



Divisão de Química e Poluição do Meio Marinho

# Aplicação da Análise de Sesquiterpanos e Diamantóides em Processos Forenses de Poluição do Meio Marinho

24 – 26 Junho 2014

3<sup>as</sup> Jornadas de Engenharia Hidrográfica

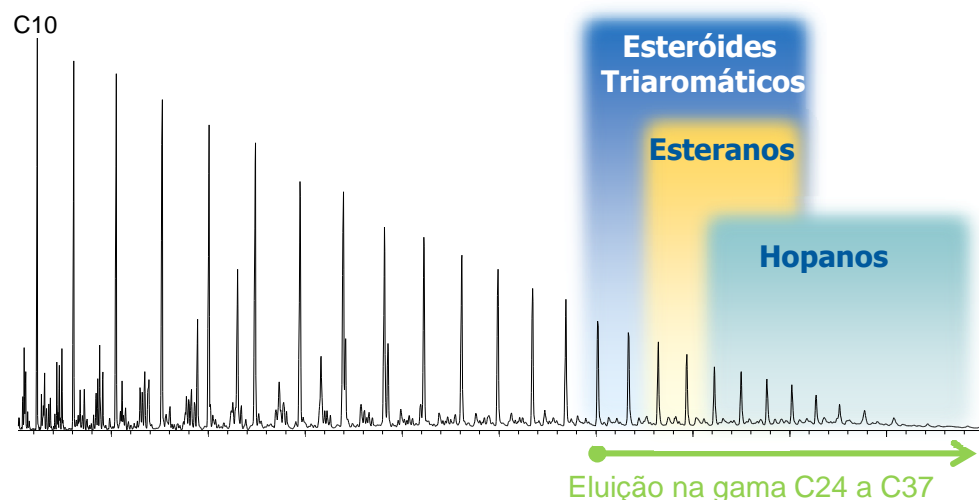
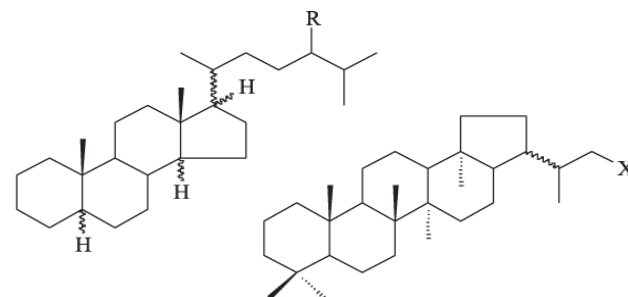
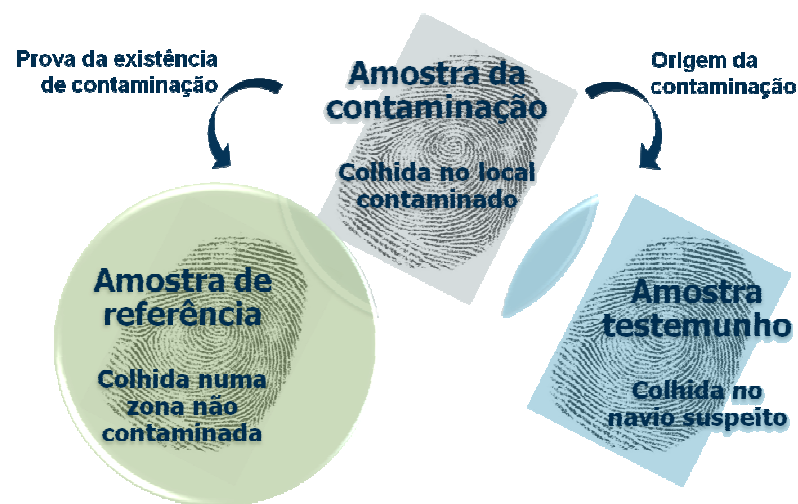
Ana Catarina Rocha - Carlos Borges - Isabel Cruz



**Conhecer o mar** para que  
todos o possam usar

## Metodologia destina à resolução de processos

- Baseada na metodologia NORDTEST – *Oil Spill Identification*



### ➤ Análise por GC-MSD de:

- n-Alcanos/Isoprenóides (Pristano e Fitano)
- PAHs/Séries homólogas alquiladas
- Hopanos, Esteranos e Esteróides Triaromáticos

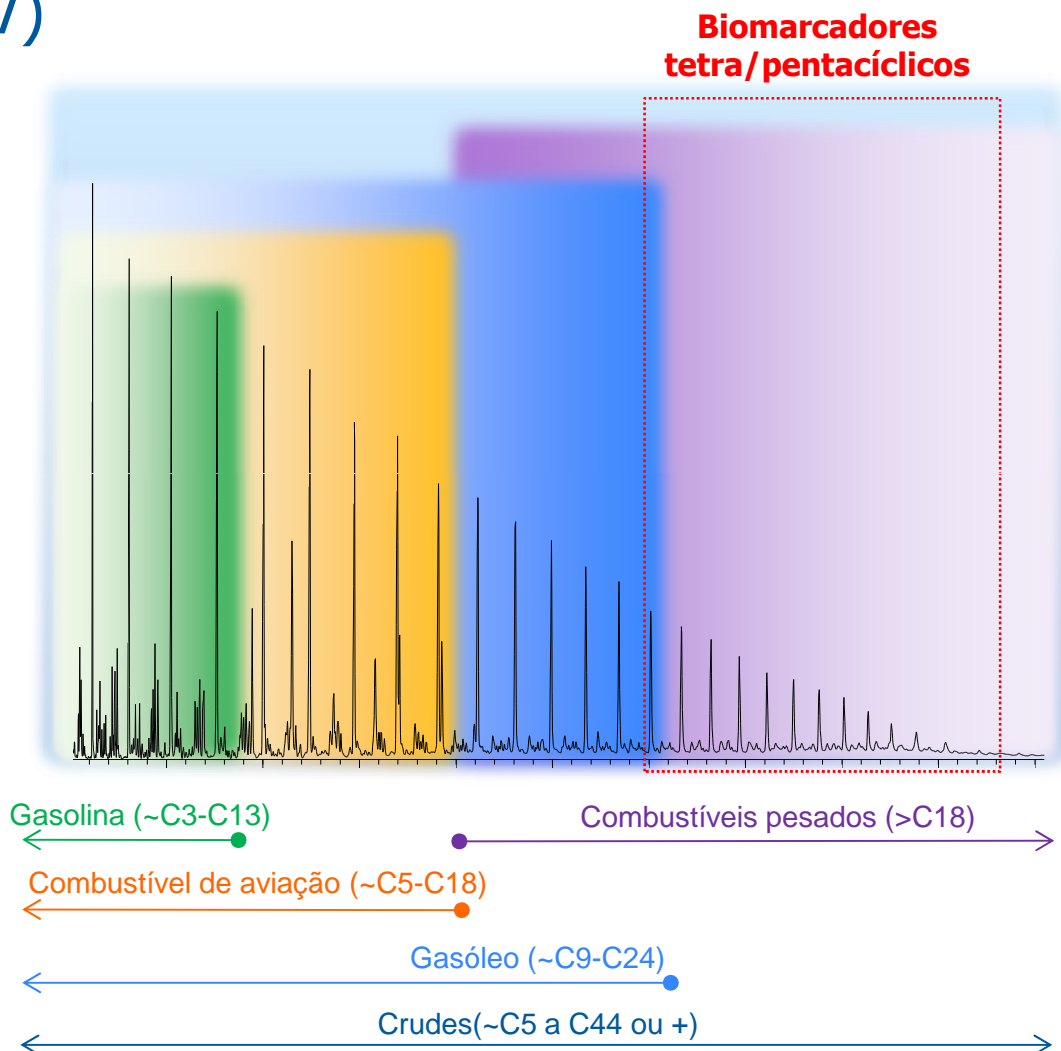
## Biomarcadores (*NORDTEST*)

### ➤ Composição dos derivados petrolíferos:

- Ausência dos biomarcadores tetra/pentacíclicos nos refinados leves/médios

### ➤ Correlação entre produtos refinados leves/médios derramados com fonte suspeita comprometida:

- Impossibilidade de cálculo de concentrações relativas e RD que envolvem biomarcadores de caráter discriminatório
- Somente a correlação entre RD determinadas a partir de componentes susceptíveis a degradação é viável

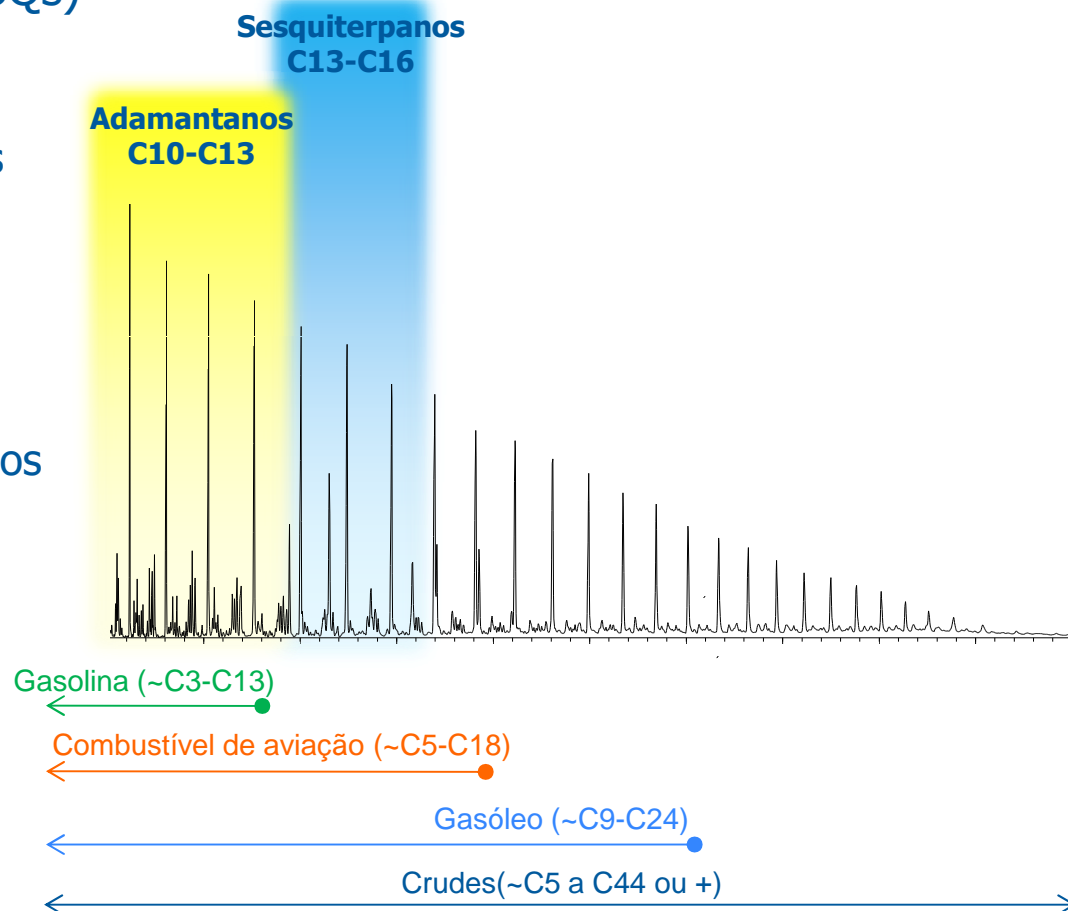
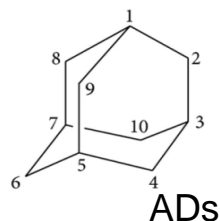
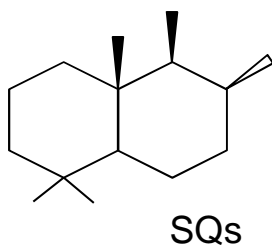


**Conhecer o mar** para que  
todos o possam usar

## Biomarcadores bicíclicos

### ➤ Determinação de Sesquiterpanos (SQs) e Adamantanos (ADs)

- Caráter discriminatório entre diferentes produtos e diferentes origens (Wang *et. al*, 2006, Yang *et. al*, 2009)
- Ponto de ebulição bastante inferior
- Abundância nos refinados leves e médios



**Conhecer o mar** para que  
todos o possam usar

## Estudo

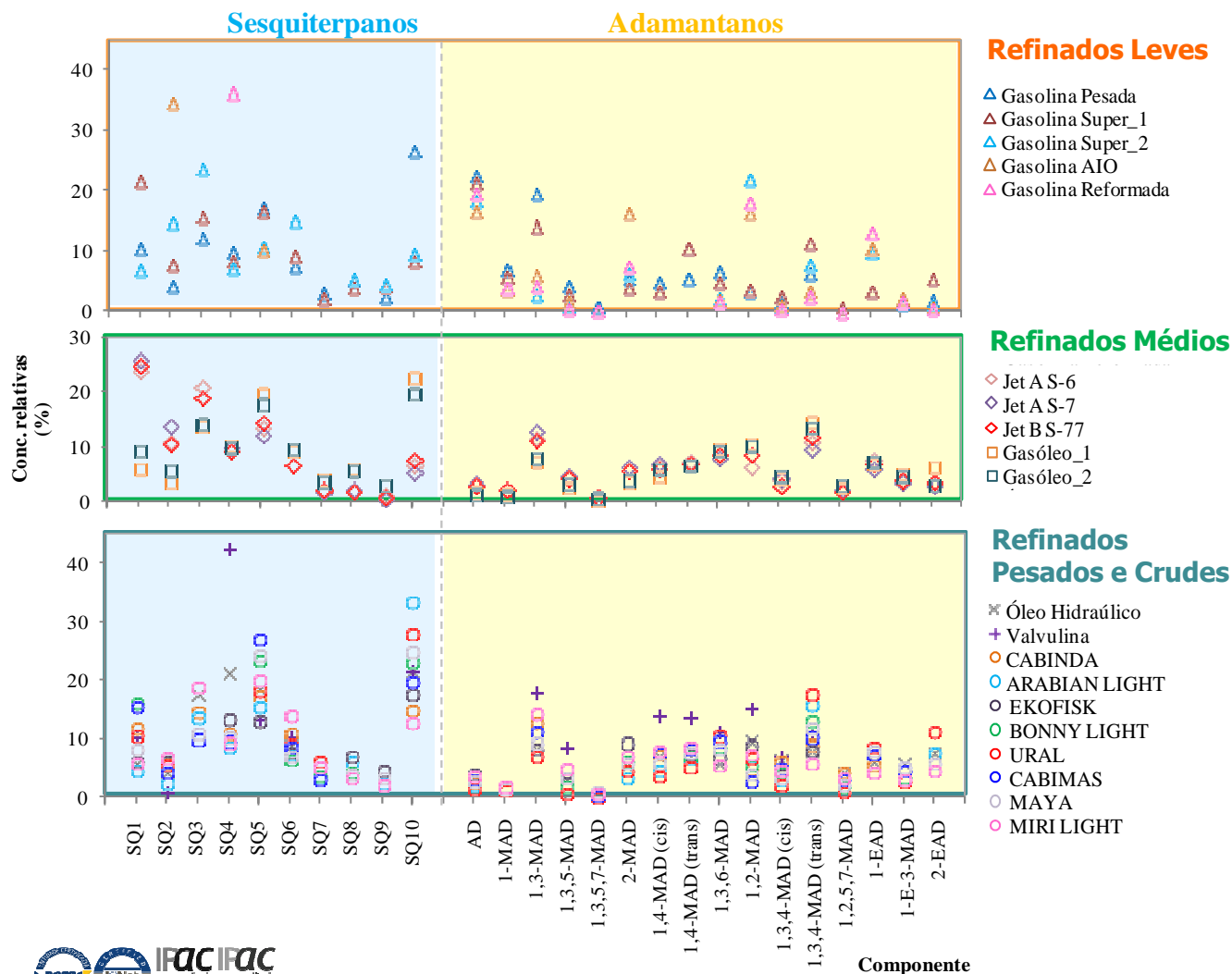
Comprovar o carácter discriminatório dos SQs e ADs

Enquadrar a análise de SQs e ADs na metodologia destinada à resolução de processos de peritagem

- Análise por GC-MSD-SIM, em triplicado:
  - Refinados Leves: 5 Gasolinas
  - Refinados Médios: 3 combustíveis de aviação e 2 gasóleos
  - Refinados Pesados: 1 valvulina e 1 óleo lubrificante
  - Crudes: 8 origens distintas
- Determinação de concentrações relativas de cada SQ e AD, relativamente ao teor total em SQs e em ADs, respetivamente
- Determinação de razões de diagnóstico entre SQs e entre ADs (Wang *et. al*, 2005; Wang *et. al*, 2006):
  - Expressas em percentagem no formato  $[a / (a+b)]$
  - Intervalos de confiança determinados a partir do teste *t-student* para 2 g.l. e 95% confiança



## Concentrações relativas de SQs e ADs



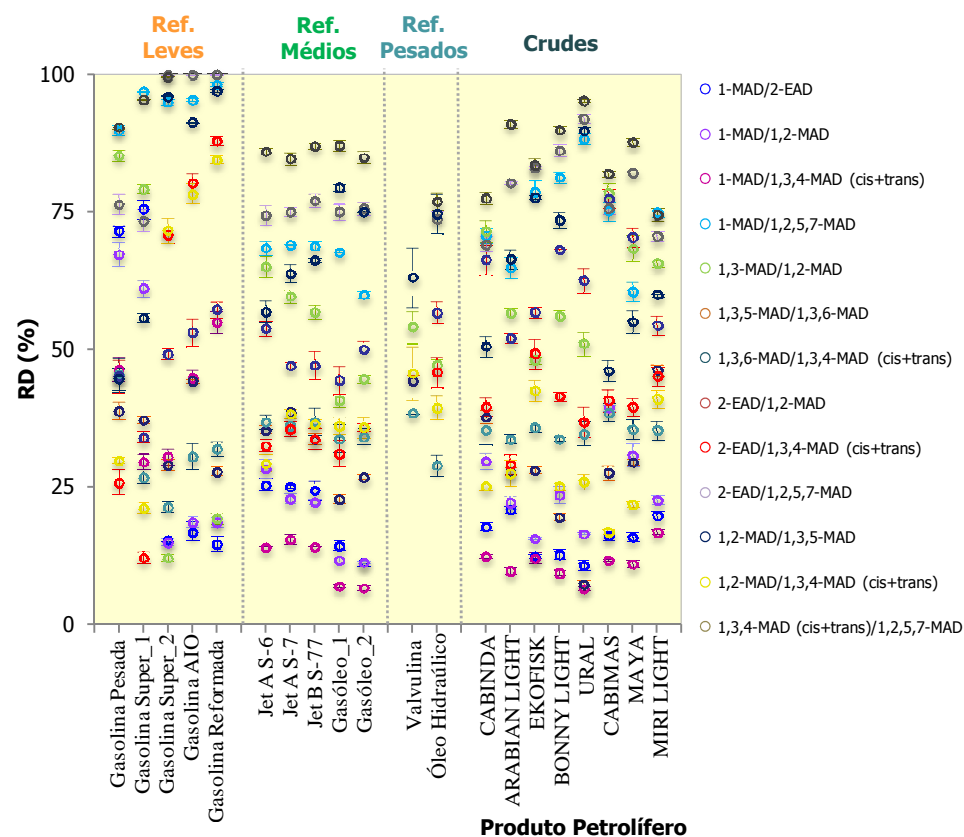
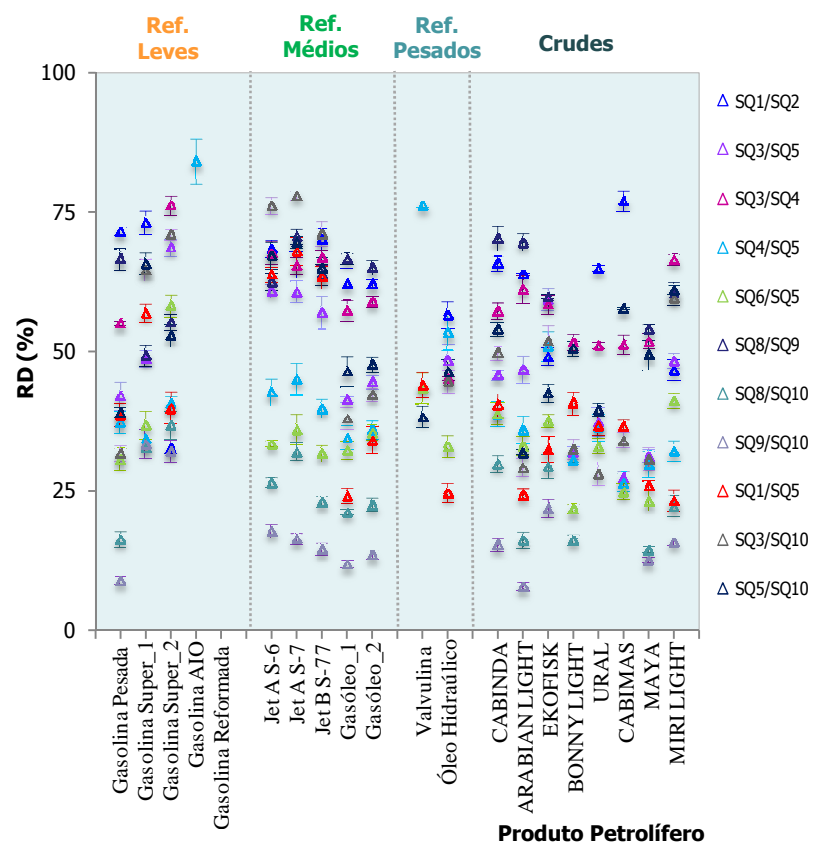
➤ Concentrações relativas de SQs e ADs distintas entre os diferentes produtos sendo mais notório para as gasolinas

➤ Concentrações de SQs mais distintas entre produtos petrolíferos do que as concentrações de ADs

➤ SQ1, SQ3, SQ5, SQ10 e 1,3-MAD, 1,2-MAD, 1,3,4-MAD(trans), 2-EAD de maior variabilidade

**Conhecer o mar** para que todos o possam usar

## Razões de Diagnóstico de SQs e ADs (Wang *et. al*, 2005; Wang *et. al*, 2006)



- Caráter discriminatório entre tipos e origens de produtos petrolíferos
- Diferenças entre RD mais notórias para os refinados leves e crudes estudados



## Estudo

Comprovar o carácter discriminatório dos  
SQs e ADs

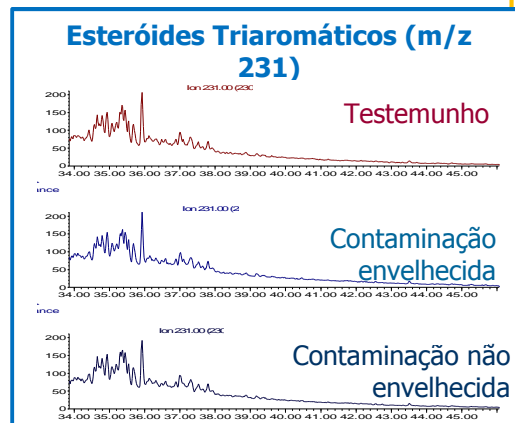
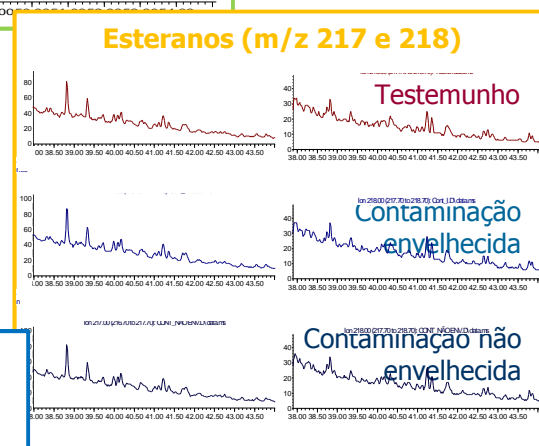
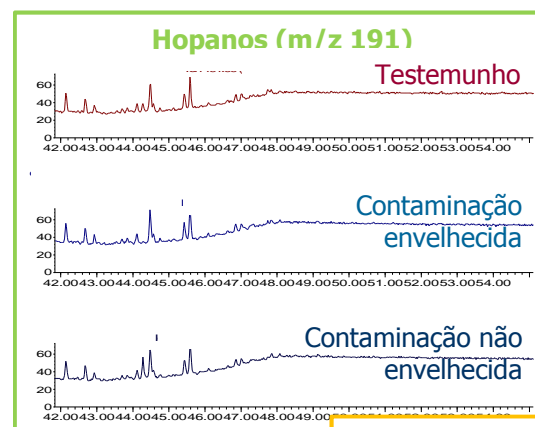
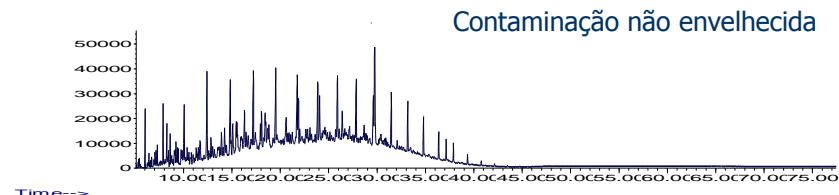
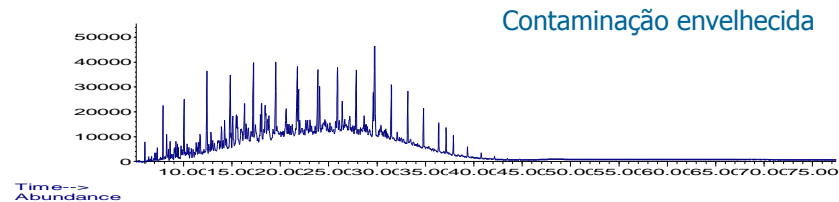
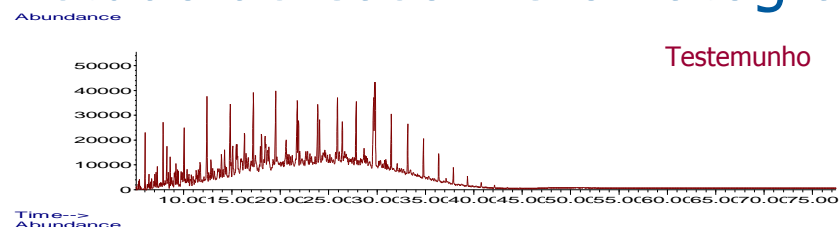
Enquadrar a análise de SQs e ADs na  
metodologia destinada à resolução de  
processos de peritagem

- Análise de um estudo de caso:
  - Amostra testemunho, recolhida na fonte suspeita do derrame
  - Amostra da contaminação não envelhecida
  - Amostra da contaminação envelhecida (exposta durante 48 h a condições ambientais, nomeadamente exposição solar, temperatura  $\sim 25^{\circ}\text{C}$ , presença de água)
  - Não foi analisada amostra de referência, representativa da distribuição de fundo em hidrocarbonetos no local, pois a análise visual às amostras da contaminação revelou a presença de produto petrolífero em grandes quantidades.



**Conhecer o mar** para que  
todos o possam usar

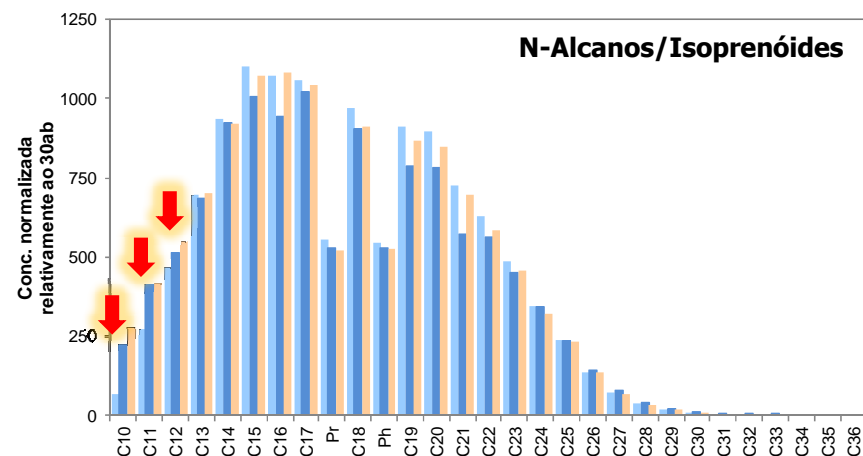
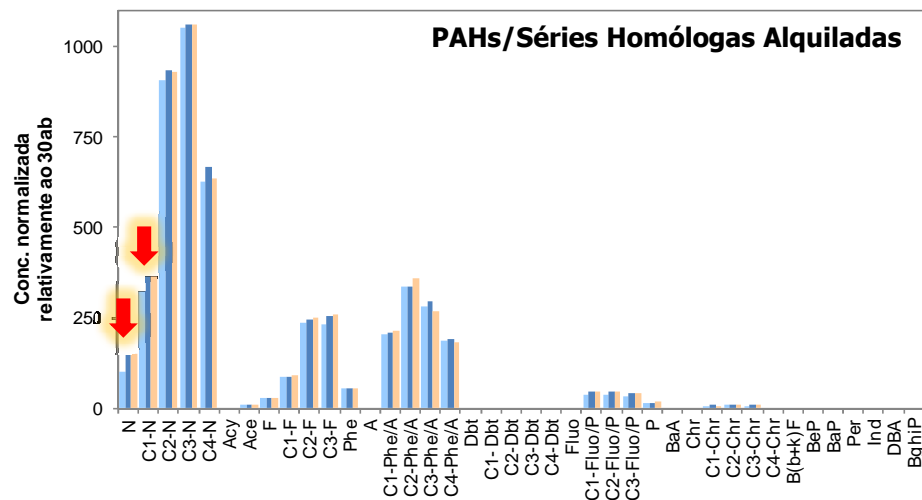
## Estudo de Caso - Cromatogramas



- TIC e cromatogramas iónicos semelhantes entre as amostras
- Ausência da maior parte dos biomarcadores tetra/pentacíclicos

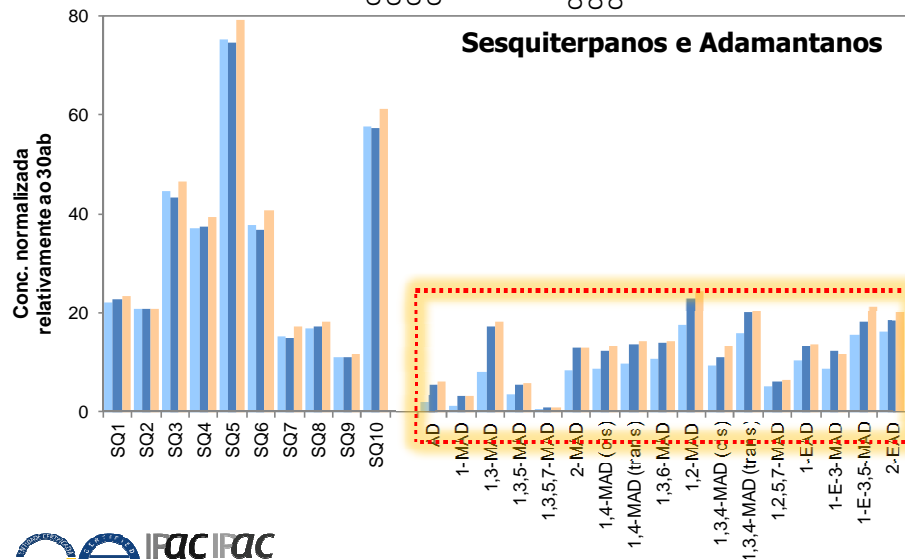
Conhecer o mar para que todos o possam usar

## Estudo de Caso – Perfis de concentração relativa



■ Contaminação - envelhecida ■ Contaminação - não envelhecida ■ Testemunho

- Concentrações relativas de alifáticos, PAHs e biomarcadores bicíclicos similares
- Ligeira deplação dos alcanos C10 a C12, do naftaleno e metilnaftalenos e em praticamente todos os adamantanos para a amostra da contaminação envelhecida



## Envelhecimento

- RE semelhantes entre as amostras da contaminação e a amostra testemunho
- Razão MAD/AD aponta para envelhecimento da amostra da contaminação – envelhecida.

Abrev.	Contaminação - envelhecida	Contaminação – não envelhecida	Testemunho
n-C17/Pr	1,91 ± 0,04	1,93	1,99
n-C18/ Ph	1,77 ± 0,04	1,72	1,74
C2-N/ Σ N	0,3015 ± 0,001	0,2939	0,2965
C1-Phe/ Σ Phe	0,193 ± 0,001	0,193	0,198
C1-Dbt/ Σ Dbt	n.d.	n.d.	n.d.
C3-Dbt/ C3-Chr	n.d.	n.d.	n.d.
C3-N/ C3-Phe	3,70 ± 0,03	3,61	3,95
Σ N/ Σ Chr	n.d.	n.d.	n.d.
Σ Phe/ Σ Chr	n.d.	n.d.	n.d.
Σ Dbt/ Σ Chr	n.d.	n.d.	n.d.
Σ F/ Σ Chr	n.d.	n.d.	n.d.
<b>MAD/AD</b>	<b>0,75 ± 0,07</b>	<b>0,56</b>	<b>0,55</b>

n.d. – não determinado por ausência na amostra de um ou mais componente(s) que participam no cálculo da razão.

## Análise de correlação entre razões de diagnóstico

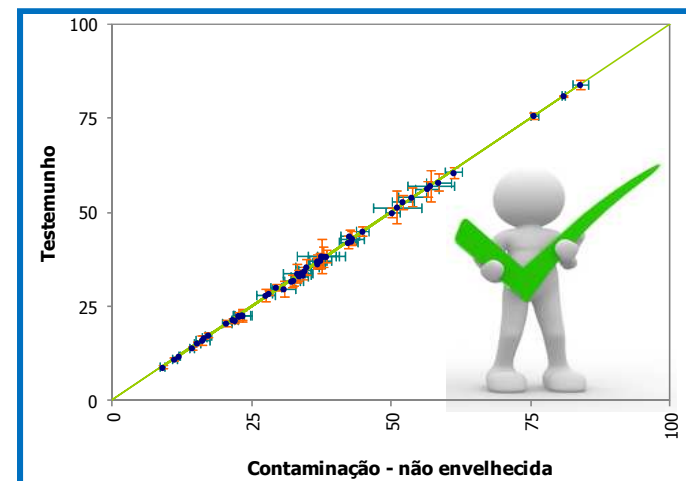
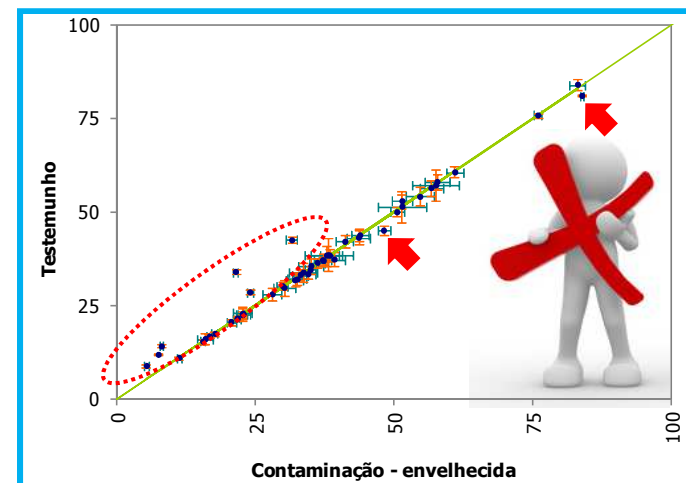
- De um total de 70 RD contempladas na metodologia, somente 50 foram determinadas.
- Análise de correlação entre as RD (Teste *t-student*)

$$\mu = \bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}}$$

- RD
- Barras erro calculadas para 95% de confiança e 2 g.l.
- Correlação perfeita ( $y = x$ )

- Para as amostras da contaminação-envelhecida e testemunho, somente as RD entre adamantanos não se correlacionam
- Todas as RD das amostras da contaminação-não envelhecida e testemunho se correlacionam

**Conclusão do processo:**  
A origem da contaminação é a mesma da amostra testemunho



**Conhecer o mar** para que todos o possam usar

## Conclusões

- Observou-se a presença de ADs e SQs nos crudes e produtos petrolíferos refinados leves e médios
- Verificou-se que os ADs e SQs subsistem nos produtos petrolíferos em concentrações relativas distintas, principalmente nos derivados leves e nos crudes
- Comprovou-se o carácter discriminatório das razões de diagnóstico entre ADs e SQs, em especial para as razões de diagnóstico que envolvem biomarcadores bicíclicos cujas concentrações relativas são mais distintas entre produtos
- Confirmou-se que a aplicabilidade da análise de ADs e SQs na resolução de processos forenses de poluição marinha por produtos petrolíferos é vantajosa sobretudo ao que concerne a derrames de produtos refinados leves/médios onde os biomarcadores de elevada massa molecular/ponto de ebulição poderão eventualmente estar ausentes.
- Após 48h de exposição a condições ambientais, verificou-se depleção de ADs o que leva a que as razões de diagnóstico determinadas a partir destes componentes não possam ser aplicadas em processos de correlação de amostras.



## Referências

- Faksness, L.G.; Weiss, H.M.; Daling, P.S. (2002). Revision of the Nordtest Methodology for Oil Spill Identification. *Nordtest Technical Report no. 498*, Norway: SINTEF Applied Chemistry, 110 p..
- Wang, Z.; Yang, C.; Fingas, M.; Hollebone, B.; Peng, X.; Hassen, A.B.; Christensen, J.H. (2005). Characterization, Weathering and Application of Sesquiterpanes to Source Identification of Spilled Lighter Petroleum Products. *Environmental Science Technology*, 39, 8700-8707.
- Wang, Z.; Yang, C.; Holleborne, B.; Fingas, M. (2006). Forensic Fingerprinting of Diamondoids for Correlation and Differentiation of Spilled Oil and Petroleum Products. *Environmental Science Technology*, 40, 5636-5646
- Yang, C.; Wang, Z. Holleborne, B.; Brown, C.; Landriault, M. (2009). Characteristics of bicyclic sesquiterpanes in crude oils and petroleum products, *Journal of Chromatography A*, 1216, 4475-4484.



**Conhecer o mar** para que  
todos o possam usar