

Mestrado em Química  
Análise Química Ambiental



Monitorização do Meio Marinho

Carla Palma  
18 de outubro de 2019



## 1. Monitorização do Meio Marinho

- 1. Monitorização do Meio Marinho; relevância ambiental e socioeconómica da monitorização**
2. Legislação existente
3. Técnicas de amostragem
4. Procedimentos de análise: Descrição dos métodos de análise e informação sobre o seu desempenho
5. Apresentação de dados de monitorização



Conhecer o mar para que  
todos o possam usar

Programa de monitorização –

Envolve a medição repetida de parâmetros físico-químicos para detetar alterações imediatas ou a longo prazo

Comparar com padrões de qualidade ambiental

Contribuir para o acionamento de medidas corretivas à reposição da qualidade ambiental

Disponibiliza um conjunto de dados que constituem uma fonte de informação relevante

- identifica e define limites de variabilidade natural
- fornece dados que permitem avaliar o estado de saúde do meio aquático
- dá tendências da qualidade da água/sedimentos e valores anormais que possam danificar o ambiente aquático e espécies associadas
- identifica potenciais agentes de alterações anormais que possam ser detetadas
- identifica locais que sejam mais sensíveis a alterações
- Permite estabelecer uma situação de referência para comparação futura e para planeamento ambiental de longo prazo

### Desenvolvimento de planos de monitorização:

- Definição de objetivos
- Seleção dos tipos de planos de monitorização
- Implementação de controlo de qualidade
- Avaliação do sucesso da monitorização
- Resultados

### Monitorização de vigilância

- Definir uma programa de monitorização para avaliar tendências ou alterações de longo termo, de modo a poder distinguir alterações naturais e não naturais no ecossistema;
- Pretende-se efetuar uma avaliação de mudanças causadas por atividade antropogénica diversa.

### Monitorização operacional

- Definir o estado dos sistemas identificados como estando em risco;
- Avalia alterações no estado desses sistemas resultantes de medidas tomadas.

### Monitorização de investigação

- Quando não se conhecem a razão de determinadas falhas no ambiente;
- Quando a monitorização de vigilância indica que os objetivos ambientais podem não ser atingidos e a monitorização operacional não está estabelecida;
- permite estabelecer a magnitude e consequências de uma determinada poluição acidental.

Qual a informação já existente?  
Quais os parâmetros a determinar?  
Quantas amostras se vão colher?  
Em que pontos se vão colher amostras?  
Qual a frequência da amostragem?  
A que profundidade se vão colher amostras?  
Qual a informação auxiliar que deve ser recolhida?  
Quais as amostras que necessitam de tratamento prévio?

### Fatores que causam variabilidade nos dados ambientais:

Grande diversidade de seres vivos  
Processos de acumulação/degradação de poluentes ao longo do tempo  
Variação natural dos meios ambientais ao longo do tempo e do espaço

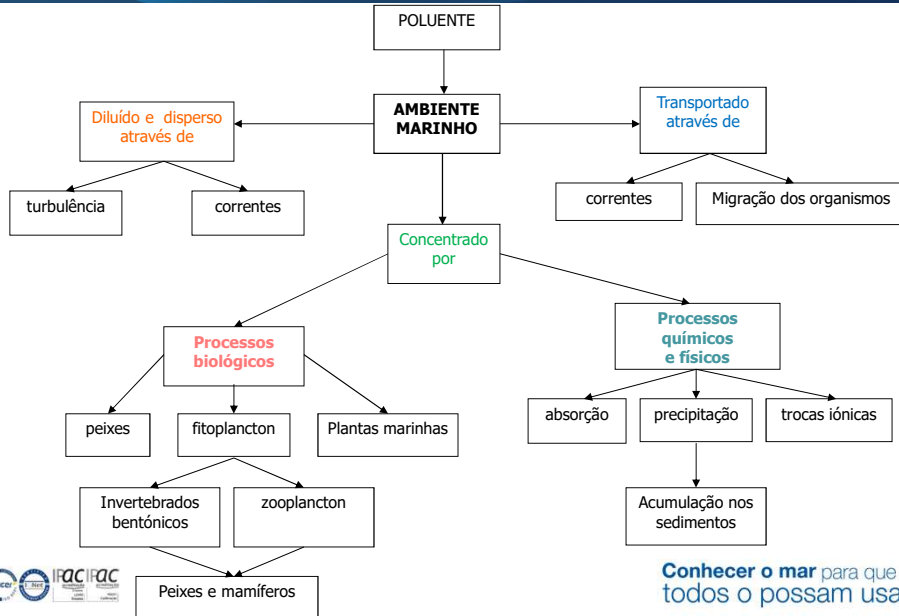
O meio ambiente marinho e os organismos vivos que nele existem são vitais para a humanidade

Deve ser assegurada a sua utilização de modo a não prejudicar as suas qualidades e recursos

A capacidade do mar para assimilar detritos e para os tornar inofensivos e as suas capacidades para regenerar os recursos naturais não são ilimitadas

O plâncton ocupa uma posição chave no ecossistema dos Oceanos, pois é o primeiro elo da cadeia alimentar





Conhecer o mar para que todos o possam usar

### • Fontes terrestres:

- Escoamento e descargas terrestres **44%**
- Emissões para a atmosfera **33%**
- Subtotal 77%**

### • Fontes no oceano:

- Prospecção, avaliação ou exploração off-shore **1%**
- Transportes marítimos **12%**
- Despejos no mar **10%**
- Subtotal 23%**

- . Águas de lastro
- . Lavagem de tanques e porões
- . Descargas deliberadas de porões das casas das máquinas
- . Grandes derrames resultantes de acidentes

**Total 100%**

### Recolha e Tratamento

- **Esgotos domésticos**
  - Excrementos, detergentes, papel, sabão, organismos patogénicos
  - Causam mau cheiro, afecções cutâneas, intestinais e outras
- **Efluentes industriais**
  - Matéria orgânica oxidável, espumas, metais pesados
  - Causam toxicidade para plantas e animais, desoxigenação de solos, lagos e estuários, extinção da fauna e flora
- **Efluentes agrícolas (águas de rega e chuvas)**
  - Adubos (nitratos e fosfatos), insecticidas, pesticidas, etc.
  - Causam toxicidade para peixes e vegetação, problemas de eutrofização
- **Argilas e lodos**
  - Natureza variável
  - Causam opacidade da água, inibição da fotossíntese
- **Emissões para atmosfera**
  - Industrias
  - Tráfego automóvel

- **Tráfego marítimo;**
- **Derrame de petróleo/produtos petrolíferos:**
  - Hidrocarbonetos pesados
  - Causam as marés negras, morte de peixes e aves
- **Armazenamento de produtos tóxicos e radioactivos:**
  - Natureza variável
  - Causam riscos de toxicidade e radioactividade a níveis perigosos



hidrográfico  
marinha-portugal

## 1. Monitorização do Meio Marinho

### Contaminantes no Meio Marinho

Agentes físicos

Energia

Radioactividade

Agentes químicos

Hidrocarbonetos

Poluentes persistentes \*

IH

Lixo

Agentes biológicos

Patogénicos

\* Metais pesados, PCBs, pesticidas, PAHs...

20 de Abril de 2014

Conhecer o mar para que todos o possam usar

hidrográfico  
marinha-portugal

## 1. Monitorização do Meio Marinho

### Tipo de poluentes químicos

- Compostos inorgânicos
  - Nutrientes
  - Metais pesados
- Compostos orgânicos
  - Halogenados
  - Hidrocarbonetos

Conhecer o mar para que todos o possam usar

**Fontes:** Efluentes de esgotos, agricultura e silvicultura, emissões de centrais eléctricas e de automóveis

➤ **Azoto:**

- Nitrato.....  $\text{NO}_3^-$
- Nitrito.....  $\text{NO}_2^-$
- Iões amónio.....  $\text{NH}_4^+$
- Compostos orgânicos (ureia)

➤ **Fósforo**

- Fosfato .....  $\text{PO}_4^{3-}$

➤ **Sílica**

- Silicatos .....  $\text{SiO}_2$



Conhecer o mar para que todos o possam usar

**The Eutrophication Process**



- Entrada de nutrientes por descargas ou lixiviação;
- Desenvolvimento de algas, cianobactérias e bactérias aeróbias na camada superficial da coluna de água;
- Camada de organismos à superfície da água impede a penetração da luz na água causando mortalidade de organismos fotossintéticos;
- Bactérias aeróbias consomem as reservas de oxigénio levando à mortalidade de outros organismos.



Conhecer o mar para que todos o possam usar



**Mercúrio**

Amálgama odontológica:  
Hg + Ag + Sn + Cu + Zn



Indústrias de cloro e de soda caustica produção de plásticos, tintas, equipamento eléctrico, revestimentos anti-fúngicos, produtos farmacêuticos; bastante tóxico em baixas concentrações afetando o sistema nervoso (causa perturbações nervosas, instabilidade mental, perda de memória e até paranóia).

**Cádmio**

Liga metal fusível: Bi + Pb + Sn + Cd



Baterias, várias ligas metálicas, plásticos; minas; galvanização de metais por zinco; Lixiviação dos solos (fertilizantes fosfatados); lamas de estações de tratamento; bastante tóxico em baixas concentrações.

**Cobre**

Latão: Cu + Zn | Bronze: Cu + Sn



Equipamento eléctrico, ligas diversas, tintas, catalisador químico, para proteger a madeira; esgotos urbanos; lamas de estações de tratamento; erosão de rochas; escorrências dulçaquícolas; Essencial à vida ajudando na fixação do ferro à hemoglobina.

**Zinco**

Latão: Cu + Zn



Galvanização, ligas metálicas, como catalisador no fabrico de borracha, construção civil e fabrico de pilhas eléctricas; esgotos urbanos e lamas de estações de tratamento; Essencial à vida auxiliando o metabolismo das proteínas e ácidos nucleicos.

**Chumbo**

Solda: Pb + Sn



Baterias (reciclado), munições, aditivo de petróleo e pigmentos, ligas metálicas; escorrências dulçaquícolas; esgotos urbanos; emissões para atmosfera. Bastante tóxico em baixas concentrações

**Estanho**

Solda: Pb + Sn | Bronze: Sn + Cu

Biocida (conservante) e estabilizante de polímeros de cloro de vinilo (PVC); A contaminação litoral é feita pelos tributilestanho (TBT) e trifenilestanho (TPT) usado nas tintas anti-incrustantes usadas nos navios.

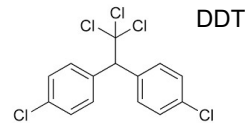
Efeitos dramáticos em espécies aquáticas sendo os moluscos os mais sensíveis – indução de imposexo (desenvolvimento de características sexuais masculinas nas fêmeas).

Conhecer o mar para que todos o possam usar



**Fontes:** Despejos industriais, águas residuais, escoamentos de campos agrícolas

- Ao contrário dos hidrocarbonetos constituintes do petróleo, os compostos halogenados contêm fluor, cloro, bromo ou iodo;



**Halogénios**

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	+	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	+	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Lus	Jua
+ La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																	
+ Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr																	

- São considerados poluentes orgânicos persistentes (POPs) pois não são degradáveis por oxidação química ou bacteriana.



Conhecer o mar para que todos o possam usar



**Compostos Baixo  
Peso Molecular**

Compostos clorados; Compostos clorados e fluorados: agentes de refrigeração, aerossóis, espumas de plástico

Acumulam-se no biota e nos solos/sedimentos

Utilizados no controlo de pragas (fungos, bactérias, ervas daninhas, insectos...)

O DDT comercial é uma mistura de DDT, DDE e DDD.

DDT (dicloro-difenil-tricloroetano); DDE (dicloro-difenil-etano); DDD (dicloro-difenil-dicloroetano)

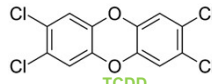
Drinas, Lindano, Toxafeno,

**Pesticidas**

**Bifenilos Policlorados**

Mistura de isómeros (209), quimicamente muito estáveis e bioacumuláveis; Usados em equipamento eléctrico, no fabrico de tintas e de plásticos, de compostos usados para revestimentos e podem ser adicionados a pesticidas. Escorrências de terrenos agrícolas, eliminação inadequada de resíduos industriais e produtos de consumo, derramamentos durante o seu transporte

**Dioxinas**



tetraclorodibenzoparadióxina

As dioxinas física e biologicamente são estáveis; insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos, gorduras e óleos. Incineração de desperdício clorinados, manufactura e uso de clorofenóis, indústrias de processamento e tratamento de madeiras e papel

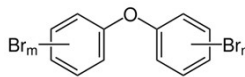
**Hexaclorobenzeno**

Utilizado como reagente químico na manufactura de produtos orgânicos; Subproduto de processos industriais sendo a contaminação do meio ambiente por esta via; Extremamente tóxico, estável e bioacumulável.

\*Produzido por cloração térmica de clorobutanos.

\*Foi utilizado como agente para controlar pragas em vinhas; usado como solvente para outros compostos clorados.

**Hexaclorobutadieno**



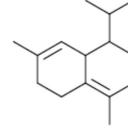
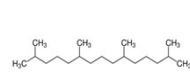
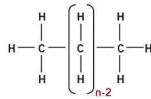
Difeniléteres polibromados (PBDE); São usados em polímeros e têxteis aplicados em material de construção, mobiliário e equipamentos eléctricos; São persistentes e de baixa biodegradabilidade e acumuláveis no biota e cadeia alimentar.

**Retardantes de Chama**

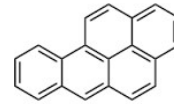
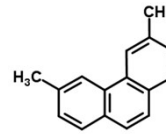
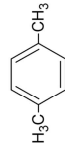
Conhecer o mar para que todos o possam usar

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos: moléculas com carbono, hidrogénio e em menores quantidades azoto e metais, ligados em diferentes proporções e em estruturas moleculares diferentes. A sua composição exacta depende da sua história geológica e da sua localização.

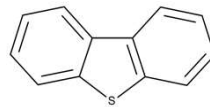
- Hidrocarbonetos alifáticos



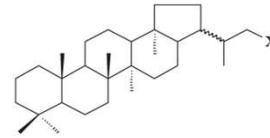
- Hidrocarbonetos aromáticos e poliaromáticos



- Compostos ternários



- Compostos de elevado peso molecular



**Origem Natural:**

- **Biogénicos/diagenéticos:** produzidos por plantas/bactérias ou resultado de transformações da matéria orgânica;

- **Petrogénicos:** exsudações de jazidas de petróleo;

- **Pirogénicos:** incêndios, atividade vulcânica;

**Origem Antropogénica:**

- **Petrogénicos:** derrames de petróleo;

- **Pirogénicos:** tráfego automóvel, processos industriais;

Identificação de Fonte	Proveniência	Características
<b>Biogénicos</b>	Origem natural ou resultantes de processos biológicos	- n-alcacos de nº impar são mais abundantes. - Pristano geralmente mais abundante que fitano. - Existência de perileno.
<b>Pirogénicos</b>	Processos de Combustão	- Predominância dos PAHs* não substituídos. - Predominância dos PAHs* de 4-6 anéis.
<b>Petrogénicos</b>	Petróleo	- Predominância dos PAHs* alquilados (ramificados).

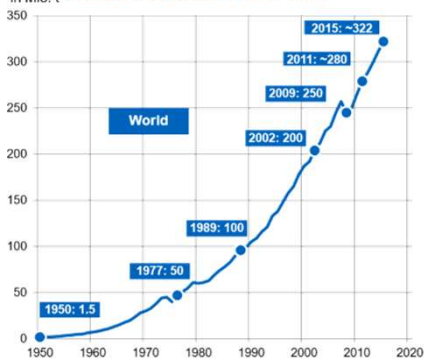
\* PAHs – Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

- Impactos socioeconómicos :
  - Turismo (e.g. poluição de praias);
  - Pesca e náutica de recreio;
  - Danos em embarcações;
  - Risco na navegação;
- Impactos nos ecossistemas marinhos:
  - Deterioração dos habitats (e.g. recifes de corais);
  - Prejudicam fauna dos ecossistemas
    - emaranhamento (diminui a condição corporal e de locomoção);
    - ingestão pelos animais (toxicidade devido à bioacumulação de contaminantes);
  - Transporte de espécies entre ecossistemas (espécies invulgares nos ecossistemas de destino que podem causar alteração do equilíbrio desse ecossistema);
  - Transporte e deposição em outros locais, de pedaços de plástico ingeridos;
  - Fonte primária de contaminantes (e.g. aditivos);
  - Podem funcionar como "reservatório de contaminantes"

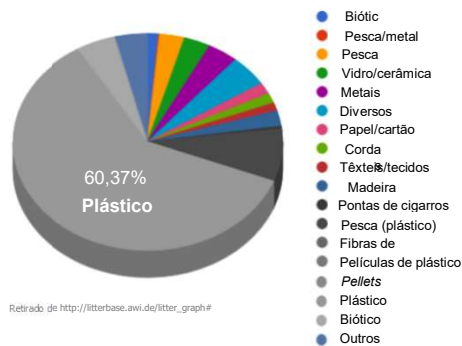


Qualquer material sólido persistente, manufacturado ou processado, que foi eliminado, abandonado ou perdido no ambiente aquático (NOAA, 2015)

Produção de plásticos 1950 - 2015



Composição global de lixo marinho

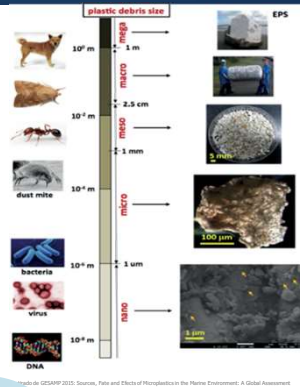


Retirado de [http://litterbase.awi.de/litter\\_graph#](http://litterbase.awi.de/litter_graph#)

### Plásticos

- Polímeros utilizados no dia-a-dia, com inúmeras aplicações, o que propicia a presença de desperdícios de plásticos no meio ambiente
- Não biodegradáveis;
- Estima-se que mais de 8 milhões de ton de plástico é anualmente descarregado no ambiente aquático.

### Microplásticos



Dimensões de plásticos observados no ambiente marinho e comparação com o nosso dia a dia

### Microplásticos Primários



São diretamente libertados no meio marinho na forma de pequenas partículas. Podem ser:

- *Pellets* – partículas de plástico que servem de matéria prima para a manufatura de produtos de plástico;
- Partículas adicionadas voluntariamente a produtos - agentes de limpeza (higiene pessoal e cosmética);
- Abrasivos de peças de plásticos durante a manufatura, utilização ou manutenção (erosão de pneus ou têxteis sintéticos durante a lavagem).

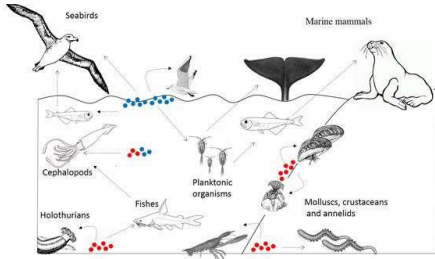
### Microplásticos Secundários



São consequência de uma gestão errada de lixo ou perdas não intencionais (redes de pesca);

Resultam da degradação de plásticos de maiores dimensões quando expostos ao ambiente marinho por:

- influência das radiações UV solares (fotodegradação), elevadas temperaturas (agentes físico-químicos), fricção das ondas e do ar (agentes mecânicos);

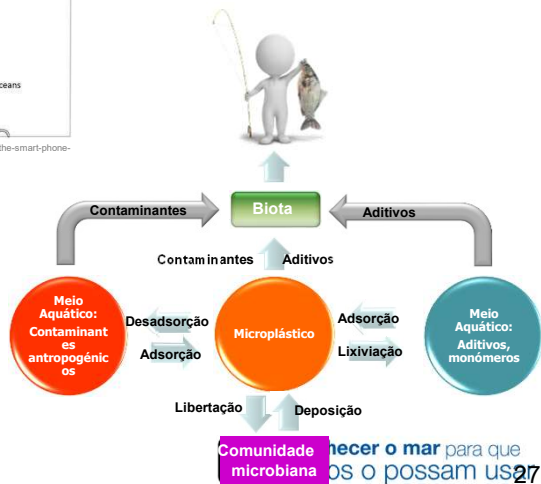


Retirado de: <http://moocs.southampton.ac.uk/oceans/2015/10/11/microplastics-and-the-smart-phone-revolution/>

Contaminantes persistentes ocorrem universalmente no meio aquático em baixas concentrações.

Coefficientes de partição e as características hidrofóbicas dos contaminantes facilitam a sua concentração no lixo marinho em concentrações superiores às das águas.

Contaminantes ingeridos pelo biota podem ser bioacumulados e propagarem-se ao longo da cadeia trófica.



Conhecer o mar para que todos o possam usar

Efeito imediatos:

- Consequências ambientais,
- Consequências socio-económicas.

Efeitos a longo prazo → monitorização



Conhecer o mar para que todos o possam usar

- água
- seres vivos
- sedimento
  - distribuição atual
  - historial da deposição
  - concentrações elevadas
  - menos suscetíveis a contaminações

1. Monitorização do Meio Marinho; relevância ambiental e socioeconómica da monitorização
- 2. Legislação existente**
3. Técnicas de amostragem
4. Procedimentos de análise: Descrição dos métodos de análise e informação sobre o seu desempenho
5. Apresentação de dados de monitorização

**Directiva 2000/60/CE: estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água (DQA)**

“(19) A presente directiva tem por objectivo conservar e melhorar o ambiente aquático na Comunidade. Esse objectivo diz respeito, antes de mais, à qualidade das águas em questão...”

“(22) A execução da presente directiva contribuirá para a diminuição gradual das emissões de substâncias perigosas para as águas.”

Artigo 2º:

Águas de superfície; Águas subterrâneas; Águas interiores; rio; Lago; Águas de transição  
Define a classificação dos estados ecológicos



Conhecer o mar para que  
todos o possam usar

**Directiva 2008/56/CE de 17 junho: estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política para o meio marinho (DQEM)**

“(5) O desenvolvimento e aplicação de estratégia temática deverão ter por objetivo a conservação dos ecossistemas marinhos. Esta abordagem deverá incluir as áreas protegidas e contemplar todas as atividades humanas com impacto no meio marinho.”

“(29) Os estados membros deverão tomar as medidas necessárias para alcançar ou manter um bom estado ambiental no meio marinho...”

**Anexo I:**

**Descritores qualitativos para a definição do bom estado ambiental**

Descritor 5 – Eutrofização antropogénica é reduzida ao mínimo, os seus efeitos negativos, designadamente as perdas na biodiversidade, a degradação do ecossistema, o desenvolvimento explosivo de algas perniciosas e a falta de oxigénio nas águas de profundidade.”

Descritor 8 – Os níveis das concentrações de contaminantes não dão origem a efeitos de poluição.”



Conhecer o mar para que  
todos o possam usar



### Diretiva 2008/105/CE: Normas de qualidade ambiental no domínio da política da água

A presente directiva estabelece normas de qualidade ambiental (NQA) para substâncias prioritárias e para outros poluentes, como previsto no artigo 16.o da Directiva 2000/60/CE, a fim de alcançar um bom estado químico das águas de superfície e em conformidade com as disposições e objectivos do artigo 4.o dessa directiva.

### Decreto-Lei n.º 218/2015 de 7 de outubro

Define as normas de qualidade ambiental (NQA) no âmbito da política da água e têm como objetivo o controlo da poluição em massas de água.

Anexo II – Normas de qualidade ambiental e outros poluentes (águas superficiais interiores, outras águas superficiais e biota)



Conhecer o mar para que todos o possam usar



Elemento (mg kg <sup>-1</sup> )	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Classe 5
<b>Arsénio</b>	< 20	20 – 50	50 – 100	100 – 150	> 500
<b>Cádmio</b>	< 1	1 – 3	3 – 5	5 – 10	> 10
<b>Chumbo</b>	< 50	50 – 150	150 – 500	500 – 1000	> 1000
<b>Níquel</b>	< 30	30 – 75	75 – 125	125 – 250	> 250



PORTUGAL, Portaria n.º 1450/2007 de 12 de novembro do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, *Diário da República*, 1.ª série - n.º 217/2007.

Conhecer o mar para que todos o possam usar

Portaria n.º1450/2007 de 12 de novembro: estabelece regras técnicas de avaliação e gestão do material dragado e de elaboração e execução de programas de monitorização dos locais de deposição de dragados

Direcção Geral de Portos, Navegação e Transportes Marítimos desempenha as funções de autorização, registo, controlo e comunicação relativas à imersão de material dragado.

**Classe 1 Material dragado limpo** – pode ser depositado no meio aquático ou repostado em locais sujeitos a erosão ou utilizado para alimentação de praias sem normas restritivas.

**Classe 2 Material dragado com contaminação vestigiária** – pode ser imerso no meio aquático tendo em atenção as características do meio receptor e o uso legítimo do mesmo.

**Classe 3 Material dragado ligeiramente contaminado** – pode ser utilizado para terraplenos ou no caso de imersão necessita de estudo aprofundado do local de deposição e monitorização posterior do mesmo.

**Classe 4 Material dragado contaminado** – deposição em terra, em local impermeabilizado, com a recomendação de posterior cobertura de solos impermeáveis.

**Classe 5 Material muito contaminado** –idealmente não deve ser dragado; em caso imperativo os dragados devem ser tratados como resíduos industriais, sendo proibida a sua imersão e a sua deposição em terra.



Conhecer o mar para que  
todos o possam usar

## Convenção de OSPAR (foi aprovada para ratificação em 1997)

- Convenção **Oslo-Paris** iniciada na década de 70;
- 15 países envolvidos: Bélgica, Dinamarca, Finlândia, França, Alemanha, Islândia, Irlanda, Luxemburgo, Países Baixos, Noruega, Portugal, Espanha, Suécia, Suíça e Reino Unido;
- Aprovada para ratificação a Convenção para a Protecção do Meio Marinho do Atlântico Nordeste – engloba todas as fontes de poluição do meio marinho, bem como os efeitos prejudiciais que as actividades humanas exercem sobre este.



**OSPAR  
COMMISSION**

Protecting and conserving the  
North-East Atlantic and its resources



Conhecer o mar para que  
todos o possam usar

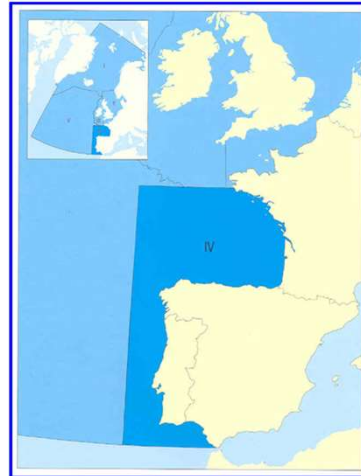
Região I – Oceano Ártico “alargado”

Região II – Mar do Norte

Região III – Mar da Irlanda e zona costeira irlandesa

Região IV – Golfo da Biscaia e costa Ibérica

Região V – Oceano Atlântico a sul da “fronteira” do Ártico e até aos limites da área da Convenção



- Convenção **Marine Pollution** iniciada na década de 70;
- 136 países envolvidos, dos 5 continentes, incluindo Portugal.
- Pretende minimizar a poluição do meio marinho pela eliminação da poluição por hidrocarbonetos e outras substâncias nocivas decorrentes de derrames e da combustão de combustíveis durante o tráfego marítimo.

Diretiva Quadro da Estratégia Marinha e a Estratégia Nacional para o Mar 2013-2020

- Conhecimento das diversas atividades e o seu impacto no meio marinho
- Programas de monitorização



Eutrofização antropogénica



Contaminantes no meio marinho



Contaminantes nos peixes e mariscos para consumo humano



Lixo Marinho

- OSPAR (*Guidelines for Monitoring Marine Litter on the Beaches in the OSPAR Maritime Area, 2005*);  
- Plano de Ação para o Lixo Marinho – 2014
- HELCOM (*Regional Action Plan for Marine Litter in the Baltic Sea, 2015*);
- MARPOL 73/78 proibição de lixo plástico no mar.

1. Monitorização do Meio Marinho; relevância ambiental e socioeconómica da monitorização
2. Legislação existente
- 3. Técnicas de amostragem**
4. Procedimentos de análise: Descrição dos métodos de análise e informação sobre o seu desempenho
5. Apresentação de dados de monitorização

**Águas costeiras e oceânicas**

Navios hidro-oceanográficos

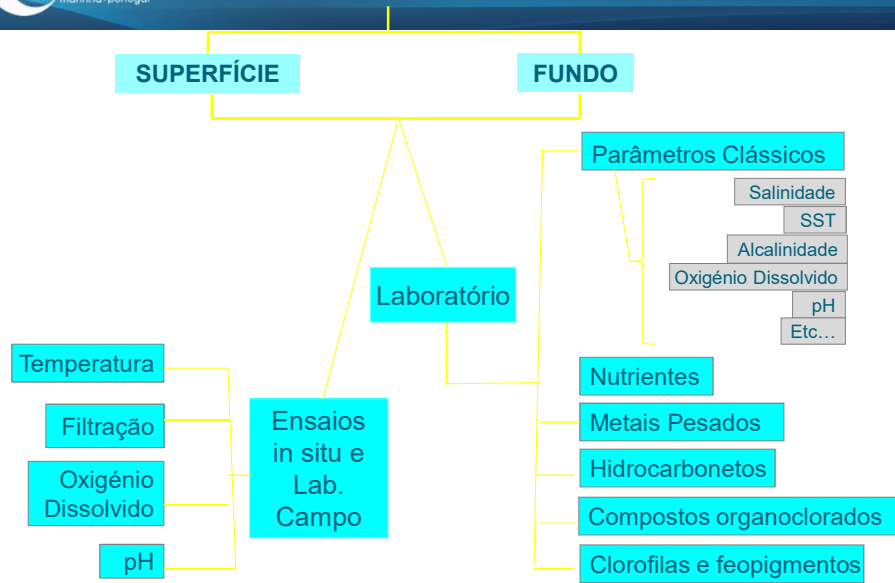


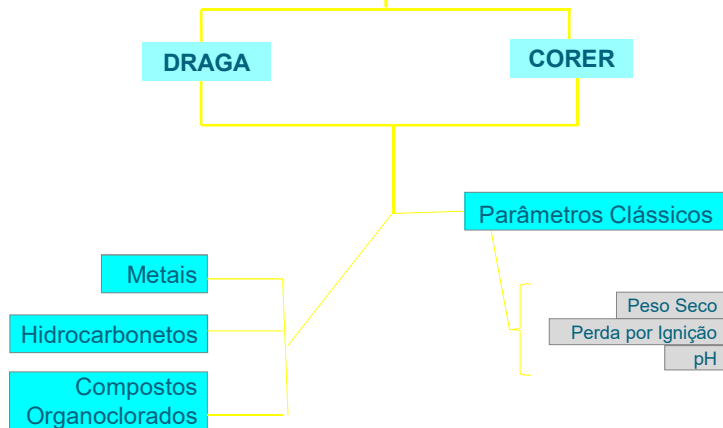
**Águas Interiores:** embarcações



**Equipamento de amostragem**

- **Água:** garrafas de Niskin
- **Sedimentos:** Dragas Petit Ponar e Smith McIntyre; Cores





### Fatores a considerar:

#### Objetivo:

o que se pretende estudar e porquê

#### Matrizes a analisar:

escolhidas em função do objetivo definido

#### Análises a efetuar:

definição de procedimentos por matriz;

seleção do material para minimizar interferências;

#### Acessibilidade dos pontos de amostragem

conhecimento prévio para definição dos meios necessários;

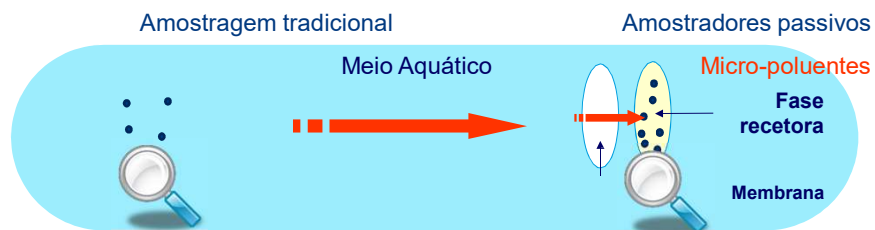
Equipamento utilizado:

- Sistemas de bombagem
- Garrafas de colheita

Situações de exceção:

- Ponto de amostragem sem condições adequadas
- Especificidade da análise a efetuar  
Ex.: Hidrocarbonetos totais

Utilização de amostradores passivos nos programas de monitorização



Amostragem pontual	← Tipo de amostragem	→ Amostragem durante um período de tempo
Volumes elevados	← Quantidade de amostra	→ <i>In situ</i>
Amostragens representativas da condição instantânea do local	← Avaliação do nível de contaminação	→ Representativo no tempo



Membranas validadas em laboratório e no meio aquático para metais e pesticidas



CTD/Rosette



Conhecer o mar para que todos o possam usar



Conhecer o mar para que todos o possam usar



### Recolha, preservação e armazenamento:

Definir a ordem de colheita;

Utilizar o contentor apropriado:

(escolha entre PP, vidro claro, vidro escuro, etc.)

Efetuar corretamente a colheita para cada análise;

Recolher o volume apropriado.



### Recolha, preservação e armazenamento

Preservar as amostras rapidamente após colheita

Recolher replicados, quando explicitado

Armazenar as amostras recolhidas:

Refrigerando;

Protegendo da luz solar e do calor.

### Equipamento utilizado:

#### Dragas

para sedimentos de superfície

#### “Corers”

para sedimentos em profundidade

### Situação de exceção (para sedimentos de superfície):

#### Ponto de amostragem sem condições adequadas

⇒ colheita efetuada diretamente, com outro material de colheita (Ex.: sedimento situado em pequenas bolsas em zonas pedregosas)

### Exemplos de Dragas

#### Petit Ponar



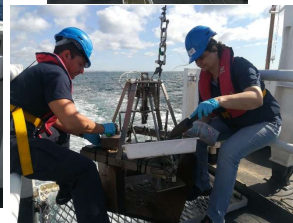
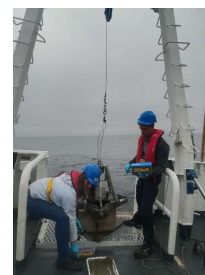
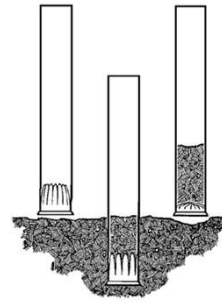
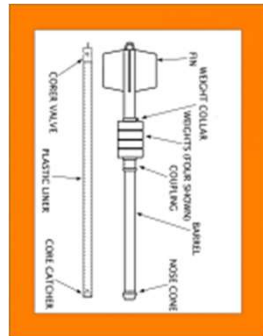
#### Smith-McIntyre



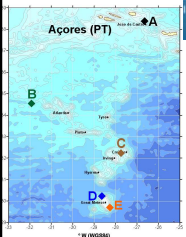
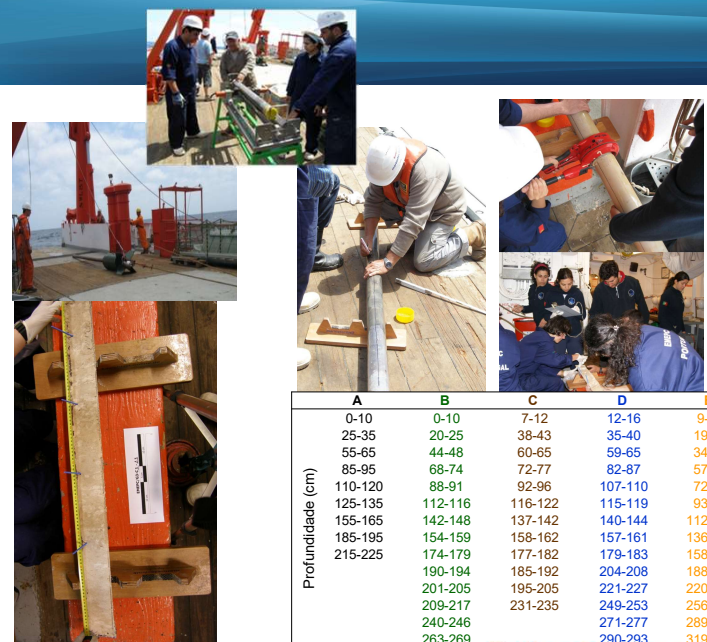
### Exemplo de "Corer"

De Gravidade

(funcionamento)



hydrográfico

	A	B	C	D	E
Profundidade (cm)	0-10	0-10	7-12	12-16	9-14
	25-35	20-25	38-43	35-40	19-24
	55-65	44-48	60-65	59-65	34-38
	85-95	68-74	72-77	82-87	57-65
	110-120	88-91	92-96	107-110	72-78
	125-135	112-116	116-122	115-119	93-99
	155-165	142-148	137-142	140-144	112-118
	185-195	154-159	158-162	157-161	136-141
	215-225	174-179	177-182	179-183	158-166
		190-194	185-192	204-208	188-195
		201-205	195-205	221-227	220-232
		209-217	231-235	249-253	256-265
		240-246		271-277	289-297
		263-269		290-293	319-328

Conhecer o mar para que todos o possam usar

hydrográfico  
marinha-portugal

### 3. Técnicas de amostragem

#### Amostragem de Sedimento

**Recolha, preservação e armazenamento:**

- Definir a ordem de colheita;
- Utilizar o contentor apropriado  
(escolha entre PP, vidro claro, vidro escuro, etc.)
- Efetuar corretamente a colheita para cada análise;
- Homogeneizar a amostra antes da sua repartição em alíquotas;

Conhecer o mar para que todos o possam usar

1. Monitorização do Meio Marinho; relevância ambiental e socioeconómica da monitorização
2. Legislação existente
3. Técnicas de amostragem
- 4. Procedimentos de análise: Descrição dos métodos de análise e informação sobre o seu desempenho**
5. Apresentação de dados de monitorização

- **Parâmetros físico-químicos clássicos**  
Temperatura; pH; oxigénio dissolvido; sólidos suspensos totais; salinidade; dureza; alcalinidade; turbidez; clorofilas.
- **Nutrientes** - Espectrometria de absorção molecular – fluxo segmentado  
Nitrato, nitrito, fosfato, sílica, azoto amoniacal, sulfatos, azoto e fósforo totais
- **Metais** - Espectrometria de absorção atómica  
Alumínio, arsénio, cádmio, chumbo, cobre, crómio, ferro, lítio, manganês, mercúrio, níquel e zinco
- **Hidrocarbonetos** - Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa  
Óleos e gorduras, hidrocarbonetos totais e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH)
- **Organoclorados** - Cromatografia gasosa com detetor de captura eletrónica  
Policlorobifenilos (PCB) e pesticidas organoclorados

### Métodos de Extração:

Clássicos

Modernos

### Métodos de Quantificação (ou Análise):

Clássicos

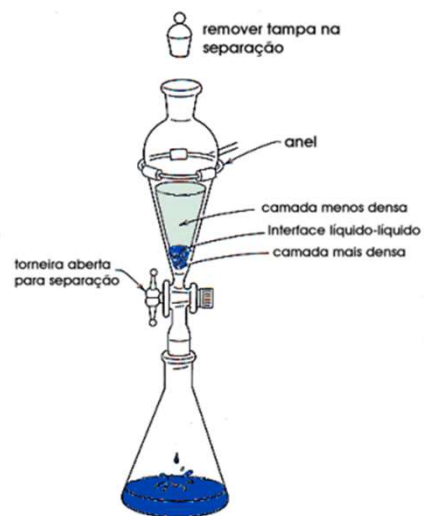
gravimetria, titulações, etc.

Espectrométricos

Cromatográficos

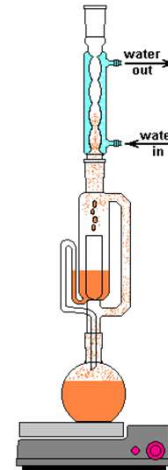
### Extração Líquido-Líquido

- Baseia-se nas diferenças de solubilidade do analito entre dois líquidos imiscíveis (fase orgânica e fase aquosa)
  - Mistura de fases em ampola de decantação
  - Agitação (geralmente, manual)
  - Separação de fases



### Extração em Soxhlet

- Baseia-se na transferência do analito de uma fase sólida para uma fase líquida com a qual terá afinidade
  - colocação de amostra em cartucho no soxhlet
  - aquecimento
  - ciclos múltiplos
  - recolha da fase líquida



### Extração Acelerada por Solventes (ASE)

Extração dos compostos por efeito de temperatura e pressão;

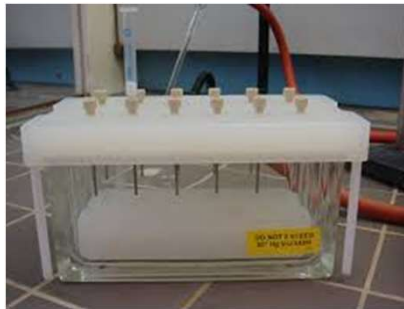
Alta recuperação de analitos



### Extração em Fase Sólida (SPE)

Amostra passa no cartucho e analitos ficam retidos

Analitos libertados por uso de solvente adequado



### Digestão por Micro-ondas (MW)

Aplicada geralmente à extração de metais em amostras sólidas contendo também compostos orgânicos

Digestão MW em sistema fechado (HCl / HNO<sub>3</sub> / HF conc.) com controlo de T, P

Aumenta a velocidade de decomposição térmica da amostra e solubilidade dos metais no meio ácido





### Métodos clássicos

Usam grandes quantidades de solventes

Poluentes (na generalidade)

Demorados

Intervenção constante do operador

Equipamentos e material comuns

Métodos manuais

### Métodos modernos

Usam pequenas quantidades de solventes

Menor impacto ambiental

Rápidos

Baixa intervenção do operador

Equipamentos e material específicos

Possibilidade de automatização

### Outros Métodos:

Digestão térmica

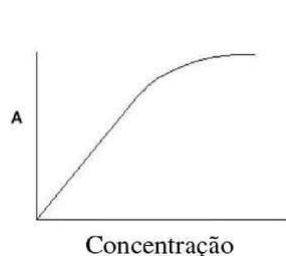
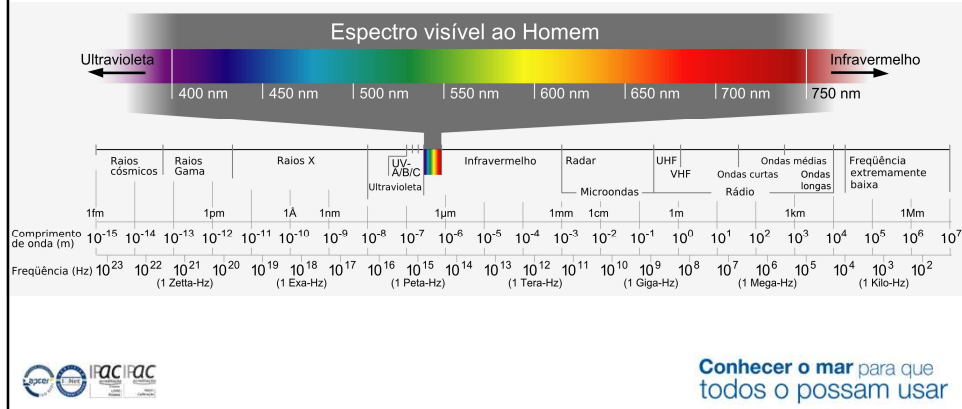
Oxidação / Redução

Ataque ácido / básico

Ultra-sons

Etc...

Medem a intensidade da radiação numa determinada gama do espectro eletromagnético



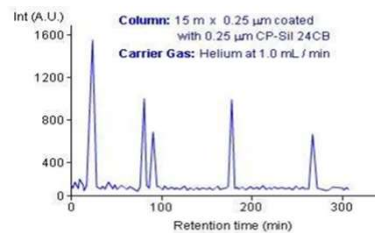
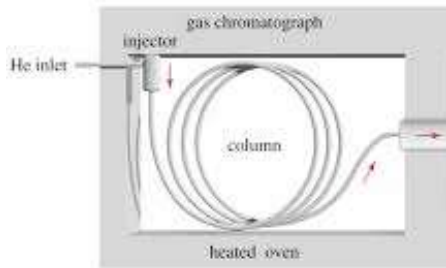
$$A = \log \left( \frac{I_0}{I_t} \right)$$

$I_0$  = Intensidade da radiação emitida pela fonte luminosa (lâmpada)

$I_t$  = Intensidade da radiação transmitida (energia não absorvida)

GC:

Técnica de separação de misturas por interação dos seus componentes entre uma fase estacionária (coluna capilar) e uma fase móvel (gás de arraste)



GC of cocaine

Conhecer o mar para que todos o possam usar



GC:

Detetores dependem do tipo de análise pretendida:

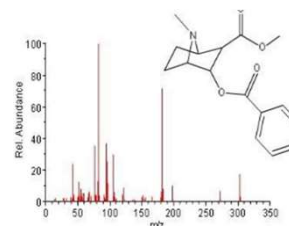
MS – deteção por Espectrometria de Massa

Deteta fragmentos dos compostos a partir da razão massa/carga (m/z)

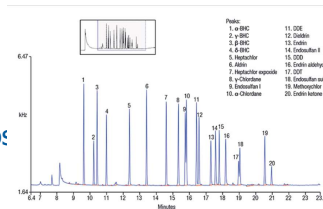
ECD – deteção por Captura de Eletrões

Deteta alterações na corrente elétrica quando os eletrões livres são capturados pelos compostos a analisar

Aplicado a compostos com cloro



MS spectrum of cocaine

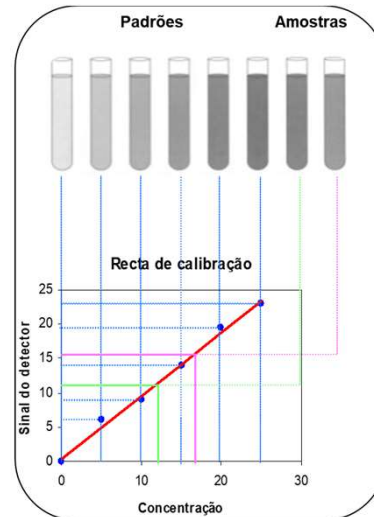


Conhecer o mar para que todos o possam usar



### Calibração

- A concentração dos analitos em estudo é geralmente efetuada com base numa reta de calibração.
- Pressupõe:
  - **Análise de padrões** – traçado da reta de calibração
  - **Análise da amostra** – obtenção do sinal do detetor para a concentração desconhecida do analito
  - **Interpolação** – determinação da concentração do analito por aplicação da equação da reta de calibração e do sinal do detetor obtido para a amostra



Conhecer o mar para que todos o possam usar

Quantificação:  
Método dos Mínimos Quadrados  
Equação da Reta:

$$y = mx + b$$

y – sinal analítico  
m – declive da reta  
x – concentração  
b – ordenada na origem

Sabendo que a reta de calibração de um determinado método é  $y = 3x + 4$ , calcule a concentração de uma amostra cujo sinal analítico é 10

Resultado:  $x = 2$

Conhecer o mar para que todos o possam usar

## Parâmetros físico-químicos clássicos

## Métodos Gravimétricos

É determinada a diferença em massa (**perda** ou ganho) após uma operação (ou mais)

**SST** – filtração/secagem

Quantidade de matéria em suspensão na água (mg/L)

Implica medição de volume e indicação de características de filtro usado

**Peso Seco** – secagem (% de água no sedimento)

**Perda por Ignição** – queima (% de matéria orgânica no sedimento)

**In Situ**

1 ml  
Solução de  
Manganês

**Amostra de Água**  
(frasco de vidro de 250 ml)

1 ml  
Solução Alcalina  
de Iodeto

Fixação do oxigénio  
com formação de precipitado

**em Laboratório**

Dissolução do precipitado

1 ml  
Ácido sulfúrico

Titulação da amostra  
(Solução de Tiosulfato)



Conhecer o mar para que  
todos o possam usar

$$[\text{OD (mg L}^{-1}\text{)}] = \frac{1}{2} \times \frac{V - v_b}{v - v_b} \times \frac{50}{X} \times \frac{Y}{Y - 2} \times 16$$

V – Volume gasto da solução de tiosulfato para titular a amostra  
v – Volume gasto da solução de iodato para calibrar o tiosulfato (5 mL)

X – volume de amostra (mL)

Y - Volume de frasco de colheita

**Exercício:**

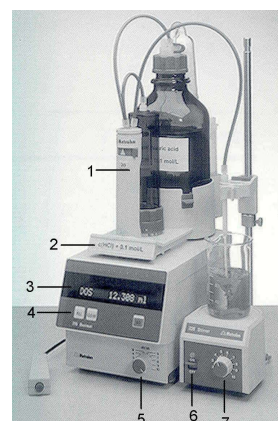
(equação simplificada, desprezando o branco, assumindo uma concentração exata de 0,010 M para o tiosulfato (v=5 mL), X=50 e Y=250)

Amostra 1 – 4,27 mL

Amostra 2 – 4,01 mL

Amostra 3 – 2,23 mL

Padrão de tiosulfato sódio  
Padrão primário iodato de potássio  
Indicador - amido



Conhecer o mar para que  
todos o possam usar

### Calibração:

Para águas marinhas abertas:  
com pH=7 e pH=9

Para outras águas:

Soluções usadas dependem das  
amostra

Ex: Águas acídicas, pH=2 e pH=4

Leitura de pH da amostra

Dependente da temperatura

Sedimentos:

Implica extração prévia



Conhecer o mar para que  
todos o possam usar

### Calibração:

Efetuada com amostras padrão de água do  
mar de salinidade bem conhecida

Salinómetro ajustado ao valor da amostra  
padrão de salinidade 35

Amostras:

Mede-se a condutividade da amostra  
relativamente à amostra padrão -  $R_t$

Aplica-se a expressão para calcular a salinidade  
em PSU (*Practical Salinity Units*)

Conhecer o mar para que  
todos o possam usar

## Nutrientes

## Nutrientes

$\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{N}_{\text{tot.,diss.}}$ ,  $\text{P}_{\text{tot.,diss.}}$ ,  $\text{SO}_4$

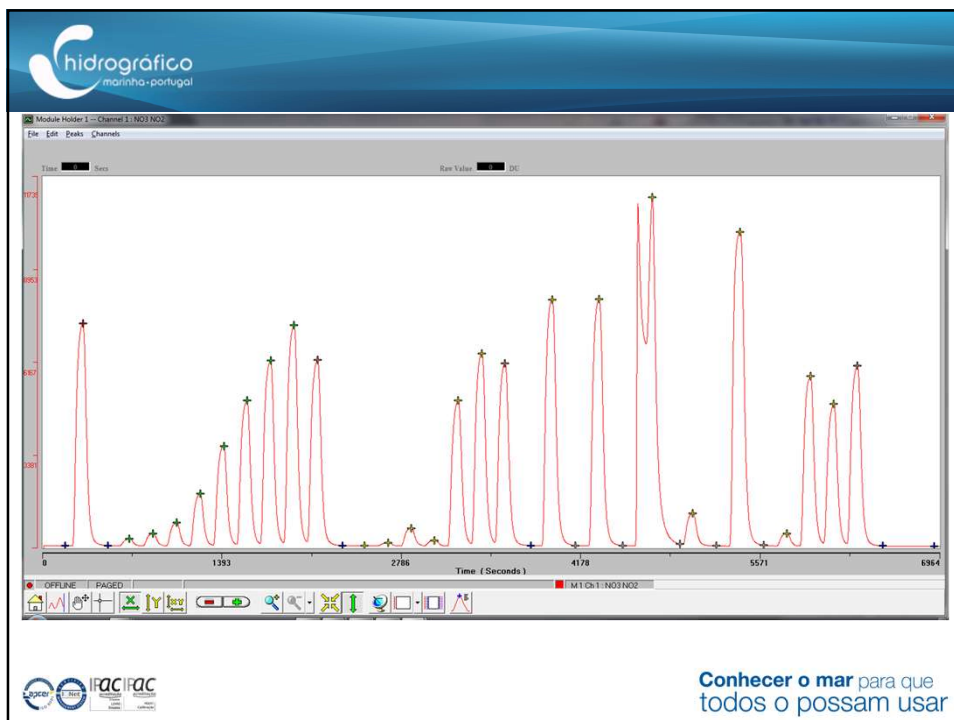
Adição de reagentes de modo automático

Medição da absorvância de uma solução corada por Espectrometria de Absorção Molecular

System configuration for automation:







**hidrográfico**  
marinha-portugal

## Reações químicas

### Nitrito - NO<sub>2</sub>

Reação do nitrito com 2 aminas aromáticas de modo a formar um composto azóico fortemente corado de cor púrpura avermelhada

### Nitrato - NO<sub>3</sub>

Nitrato é reduzido a nitrito com cádmio e procedimento igual ao nitrito

$$\text{NO}_3^- + \text{Cd (s)} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{NO}_2^- + \text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$$

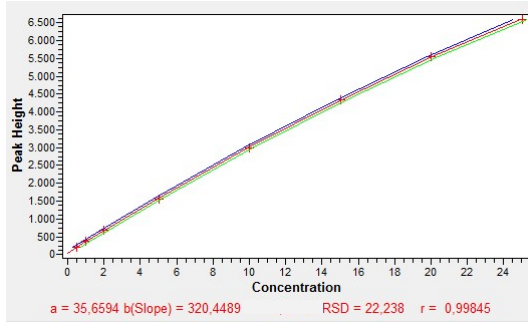
**Medição da absorvância ao comprimento de onda de 540 nm**

$$[\text{NO}_3] = [\text{NO}_x] - [\text{NO}_2]$$

[NO<sub>x</sub>] - nitrato+nitrito

Conhecer o mar para que todos o possam usar

[NO<sub>x</sub>]: nitrato+nitrito (= [NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>])



Position	Type1	Identity1	NO3 NO2	Corr.Ht NO3
WT	W	Initial Wash	-0.111	0
ST8	T	Tracer	25.220	6655
Wt	W	Wash	-0.111	0
ST1	S1	Padrão 1	0.502	196
ST2	S2	Padrão 2	1.020	360
ST3	S3	Padrão 3	2.047	662
ST4	S4	Padrão 4	4.928	1559
ST5	S5	Padrão 5	9.905	2984
ST6	S6	Padrão 6	15.091	4348
ST7	S7	Padrão 7	20.079	5543
ST8	S8	Padrão 8	24.928	6595
ST7	D	Drift	20.145	5558
Wt	W	Wash	-0.111	0
A4	U	201700319-NOx+Si	30.788	1000
A5	U	201700319-NO3	436.605	9644
A6	U	201700319-NOx+Si	27.387	384
A7	U	201700319-NO3	467.045	5220
ST6	U	PCDer	15.172	4368
ST7	D	Drift	19.462	5401
Wt	W	Wash	-0.111	0

## Metais

As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn

Extração líq/líq (APDC/DDDC + Freon)

Fase orgânica

Extração SPE (resina de captação de metais)

Fase sólida

Extração líq/líq (H<sub>2</sub>O, acid. HNO<sub>3</sub>)

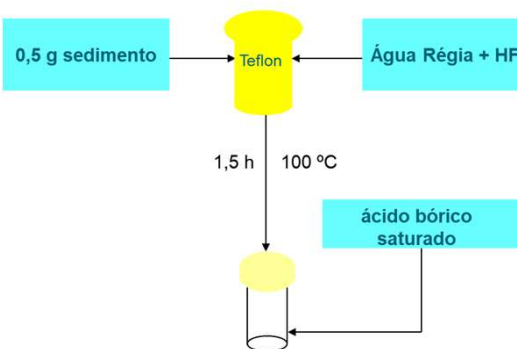
Fase aquosa

Extração com tampão (acetato)

Fase aquosa

Quantificação por AA Chama, AA Grafite ou ICP-MS

Digestão MW em sistema fechado (HCl/HNO<sub>3</sub>/HF conc.) com controlo T, P

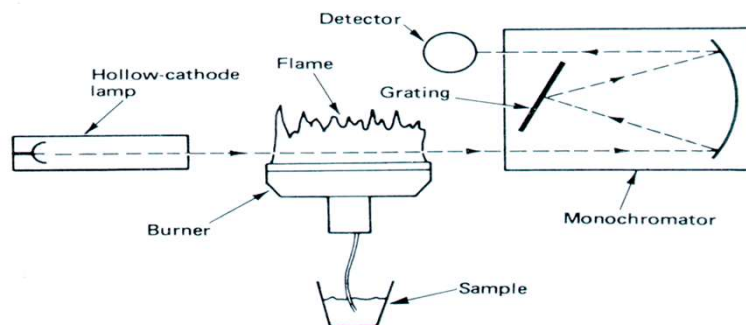


Esquema de digestão MW de metais

Quantificação por AA Chama, AA Grafite, Gerador de Hidretos

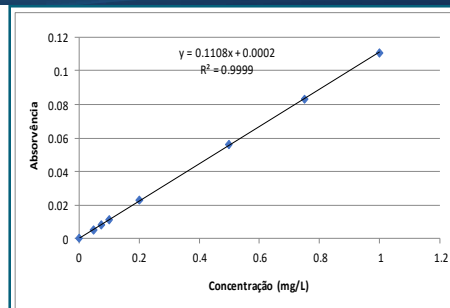
Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Zn

Processo físico que mede a absorção da radiação pelos átomos livres do elemento; a radiação absorvida possui comprimento de onda específico do elemento



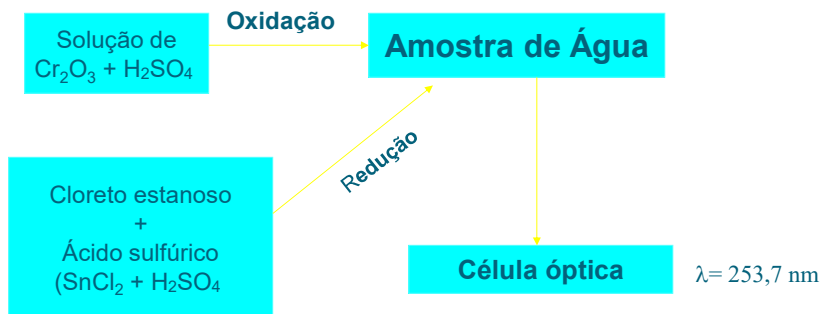
Solução mãe: 1000 mg/L  
Soluções padrão: 10 µL

mg/L	Absorv.
0	0
0,05	0,0054
0,075	0,0084
0,1	0,0112
0,2	0,0229
0,5	0,0562
0,75	0,0831
1	0,1108



Volume (mL)	massa (g)	Amostra	Absorv.	mg/L	mg/kg	Peso seco (%)	Res (mg/kg)
50	0,520	2 A-1	0,0175	0,156137	15,00742	96,23	15,8181
50	0,511	6 A-2	0,0177	0,157942	15,43611		
50	0,517	2 B	0,004	0,034296	3,315548	99,635	3,327694
50	0,529	6 C	0,014	0,124549	11,75876	98,184	11,97624

Absorção Atômica sem chama – vapor frio



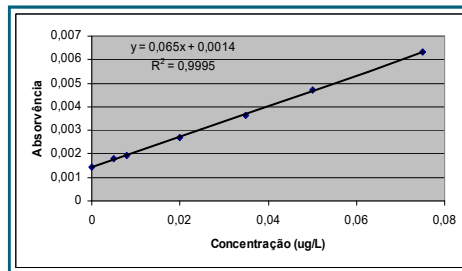
Absorvância  $\propto$  concentração Hg



Conhecer o mar para que todos o possam usar

Solução mãe: 1000 mg/L  
Solução de trabalho 1: 100 mg/L  
Solução de trabalho 2: 10 µg/L

Conc. ug/L	Absorv.
0	0,001456
0,005	0,001793
0,008	0,001944
0,02	0,002686
0,035	0,003647
0,05	0,004709
0,075	0,006325



Amostra	Absorv.	mg/L	mg/L
A-I	0,003289	0,0291	0,0294
A-II	0,003331	0,0297	
B	0,001842	0,0068	
C	0,00237	0,0149	



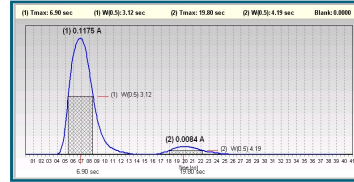
Conhecer o mar para que todos o possam usar

## Metais: Mercúrio (Hg) - Sedimento

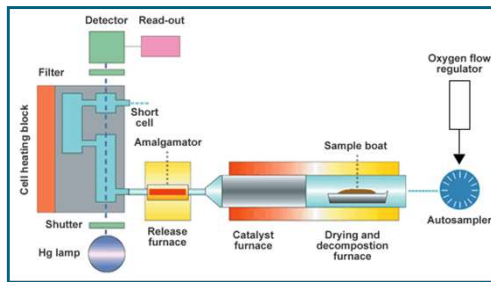
Cadinho introduzido no tubo de decomposição de quartzo  
Aquecimento em 2 fornos (de secagem e decomposição e  
o do catalisador)



Secagem e decomposição da amostra em ambiente de O<sub>2</sub>



Vapores de mercúrio  
arrastados para amálgama de ouro  
que captura o Hg  
Amálgama é aquecida e liberta o  
mercúrio na forma de vapor



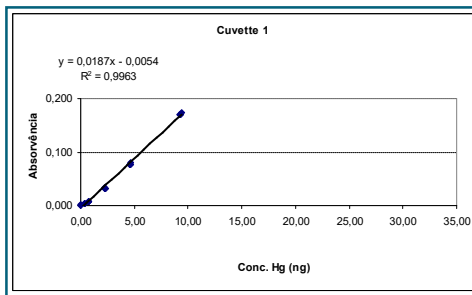
Corrente de oxigénio transporta o vapor de mercúrio para o detetor.



Conhecer o mar para que  
todos o possam usar

## Metais: Mercúrio (Hg) - Sedimento

MRC's	Conc. Hg	Massa	Conc. Total	Absorvância	Cuvette
	µg/kg	g	ng		
Br	0	0,1	0,00	0,002	1
Br	0	0,1	0,00	0,0005	1
MRC 73383	15	0,0272	0,41	0,0045	
MRC 73383	15	0,0265	0,40	0,0044	
MRC 73383	15	0,0265	0,40	0,0045	
MRC 73383	15	0,0504	0,76	0,007	1
MRC 73383	15	0,0525	0,79	0,007	1
MRC 73383	15	0,0503	0,75	0,0067	1
MESS 3	91	0,0241	2,19	0,0328	1
MESS 3	91	0,0251	2,28	0,0323	1
MESS 3	91	0,0246	2,24	0,0315	1
MESS 3	91				
MESS 3	91				
MESS 3	91				
MESS 3	91				
MESS 3	91				



Data Análise	Nº Amostra	D u P.	Massa (g)	Abs.	Hg (ng)	Conc. (mg/kg)	Média Conc. (mg/kg)	CA
2010-12-15	2799<63u m	I	0,1180	0,0381	2,3262	19,7136	19,8778	OK
		II	0,1158	0,0380	2,3209	20,0419		
2010-12-15	2800<63u m	I	0,1187	0,0407	2,4652	20,7687	21,3887	OK
		II	0,1159	0,0423	2,5508	22,0086		
2010-12-15	2801<63u m	I	0,1211	0,0517	3,0535	25,2145	25,5077	OK
		II	0,1227	0,0538	3,1658	25,8009		



Conhecer o mar para que  
todos o possam usar

## Compostos Orgânicos Clorados

## Pesticidas Organoclorados & PCBs

### 1) Extração

Sedimento

Extração em Soxhlet/ASE

Água

Extração Líquido-Líquido/SPE

### 2) Purificação

Cromatografia de adsorção em coluna de Alumina  
(concentração de extratos sob corrente de N<sub>2</sub> (g))

### 3) Fracionamento

Cromatografia de adsorção em coluna sílica  
(concentração de extratos sob corrente de N<sub>2</sub> (g))

### 4) Análise

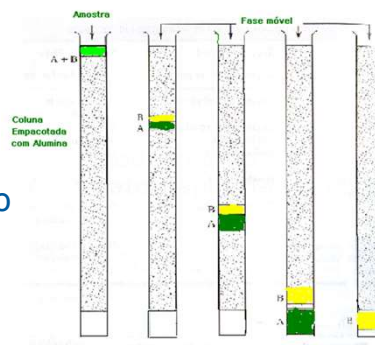
Quantificação por GC-ECD/ coluna capilar

### Cromatografia de adsorção em coluna

- Baseia-se nas diferentes afinidades dos compostos a eluir entre o adsorvente e o eluente
- Os componentes de uma mistura são transportados pelo fluxo de uma fase móvel (eluente) ao longo de uma fase estacionária (adsorvente)

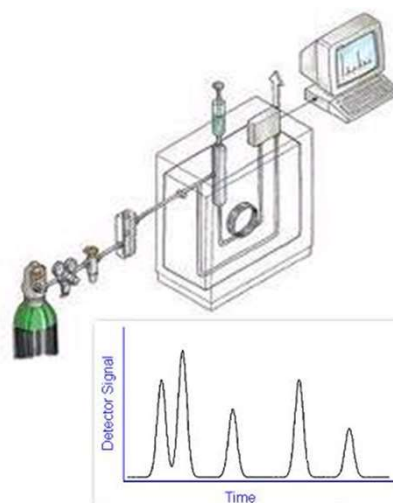
**Purificação:** processo de eliminação de interferentes à análise

**Fracionamento:** processo de separação entre diferentes classes de compostos químicos



### GC-ECD

- Separação de misturas por interação dos analitos entre a fase estacionária e a fase móvel
- Detetor gera um sinal elétrico proporcional à concentração do componente a quantificar
- Concentração dos analitos efetuada com base numa reta de calibração





## Hidrocarbonetos

## Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

### 1) Extração

Sedimento



ASE

(n-Hexano / Acetona)



### 2) Purificação

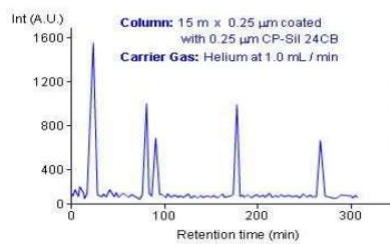
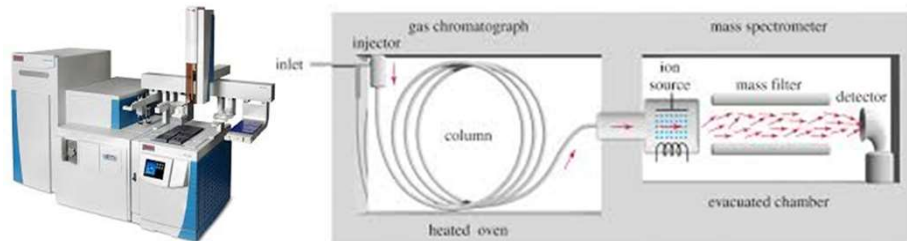
Cromatografia de adsorção  
em coluna de Silica



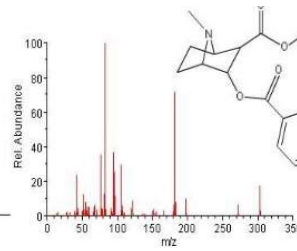
### 3) Análise

Quantificação  
por GC-MS  
(Hidrocarbonetos  
Aromáticos  
Policíclicos)





GC of cocaine



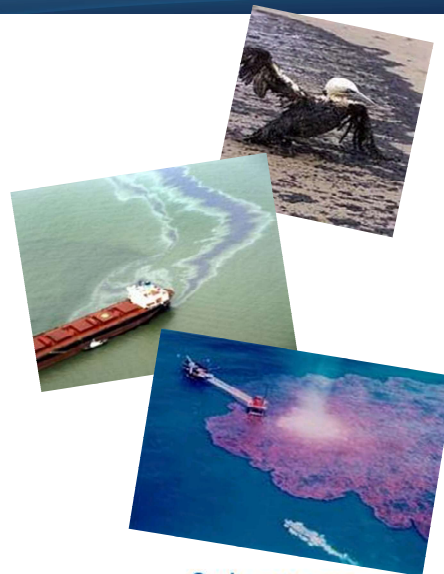
MS spectrum of cocaine

nar para que todos o possam usar

### Análise de índole forense

Imputação de responsabilidades nas entidades causadoras do derrame – coimas previstas por lei

Baseia-se na comparação entre características químicas singulares (*impressão digital* do produto petrolífero) presentes na amostra derramada e na(s) amostra(s) testemunho (recolhidas nas entidades que se consideram como sendo os prováveis suspeitos do derrame)



Conhecer o mar para que todos o possam usar

Produtos petrolíferos apresentam essencialmente a mesma composição química variando apenas as concentrações relativas dos seus componentes

As diferenças composicionais entre produtos petrolíferos são fruto:

- das inúmeras transformações geoquímicas a que os crudes foram sujeitos ao longo do tempo;
- dos processos de refinação a que estes foram submetidos para originar os produtos refinados;
- do crude de origem submetido aos processos de refinação

As diferenças composicionais relativas atribuem características singulares aos produtos petrolíferos (*fingerprinting*) permitindo a sua caracterização e diferenciação, ao nível da rama do crude ou dos seus derivados.

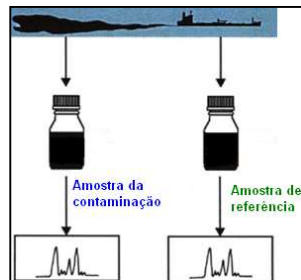


### Processo de Peritagem

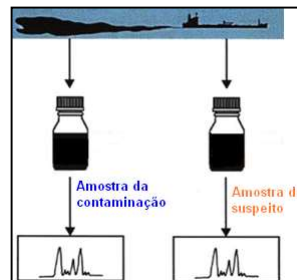
#### Metodologia de Identificação da Origem de Produto Petrolífero Derramado

- Comparação das **impressões digitais** das amostras
- Uso de técnicas analíticas que permitam a separação, identificação e quantificação dos constituintes para uma diferenciação inequívoca entre diversas fontes.

#### Prova da existência da contaminação

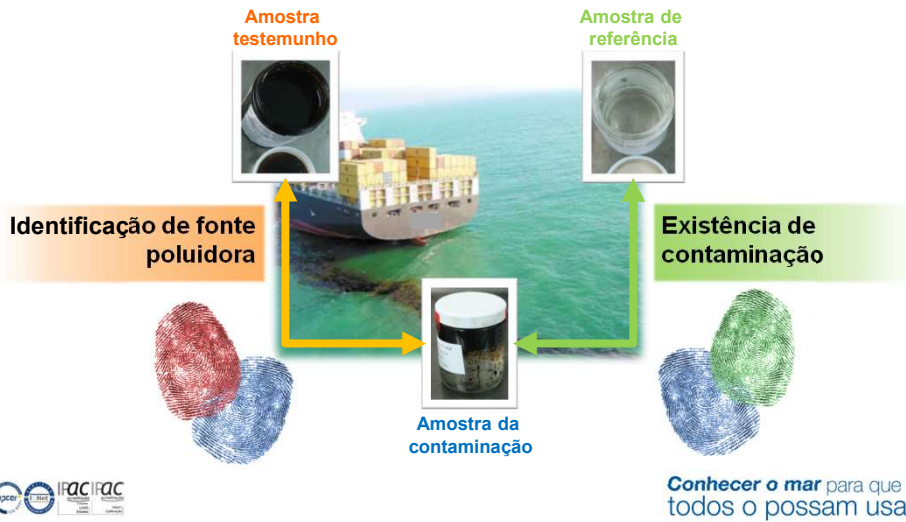


#### Identificação da fonte



## Identificação da Origem de Produto Petrolífero Derramado

### Base do Processo de Peritagem



## Amostras colhidas para cada processo

- Amostra da contaminação: representativa do produto derramado
- Amostra(s) testemunho: recolhidas nas fontes que se consideram suspeitas
- Amostra de referência/ branco de campo: amostra de água superficial limpa, recolhida na proximidade do incidente



<p>Produto petrolífero</p>	<p>Emulsão de produto petrolífero e água superficial</p>	<p>Água superficial</p>	<p>Produto petrolífero adsorvido/absorvido em material de suporte</p>
----------------------------	--	-------------------------	---

Conhecer o mar para que todos o possam usar

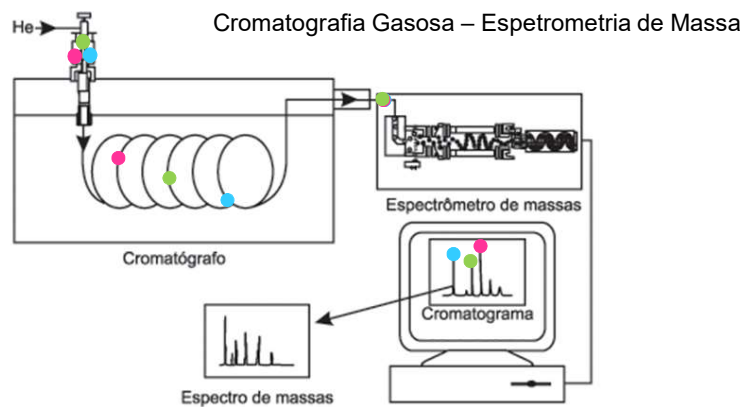
## Identificação da Origem de Produto Petrolífero Derramado

### Metodologia

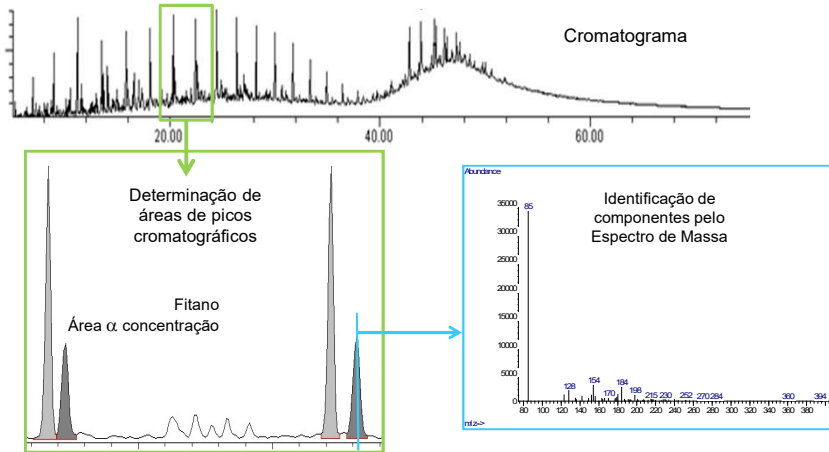


## Identificação da Origem de Produto Petrolífero Derramado

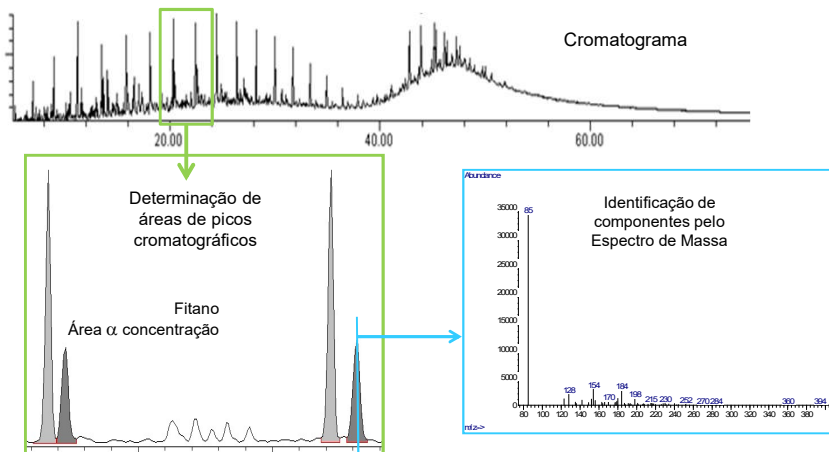
### Metodologia



## Metodologia

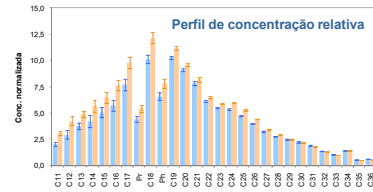


## Metodologia



### Tratamento de dados analíticos

- Determinação de concentrações relativas por normalização utilizando um componente resistente a degradação



- Determinação de razões de envelhecimento

$$RE: \% \frac{C17}{Pr} = \frac{\text{teor em heptadecano}}{\text{teor em pristano}} \times 100$$

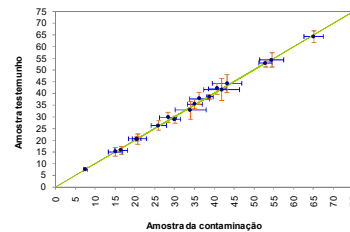
- Determinação de razões de diagnóstico

$$\%27Ts = \frac{\text{teor em 27Ts}}{\text{teor em 27Ts} + \text{teor em 27Tm}} \times 100$$

- Análise de correlação (teste t-student) entre razões de diagnóstico selecionadas (resistentes a degradação e com DPR < 5%)

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

95% (Correlação positiva)  
98% (Correlação provável)



### Avaliação de resultados

- Comparação do aspeto das amostras
- Comparação de cromatogramas
- Comparação de concentrações relativas com especial atenção para a presença/ausência de componentes específicos
- Comparação das razões de envelhecimento (nível de envelhecimento)
- Comparação e análise de correlação das razões de diagnóstico

### Classificação do processo de peritagem

- É tido em conta as avaliações de cada tratamento matemático e estatístico, segundo critérios pré-estipulados
- Conclusão final do processo reportada segundo:



**Correspondência Positiva entre Amostras**



**Provável Correspondência entre Amostras**



**Correspondência Negativa entre Amostras**



**Processo Inconclusivo**

### Classificação do processo de peritagem

Conclusão Final	Avaliação
 <b>Correspondência Positiva entre Amostras</b>	Semelhança entre aspeto, cromatogramas, perfis de concentração e RD Presença dos mesmos componentes em concentrações semelhantes Nível de envelhecimento nulo a leve Correlação positiva entre RD; todos os intervalos de confiança das RD cruzam correlação perfeita para 95% confiança
 <b>Provável Correspondência entre Amostras</b>	Aspeto, cromatogramas, perfis de concentração e RD com ligeiras semelhanças/questionável Presença dos mesmos componentes em concentrações ligeiramente diferentes/questionável Nível de envelhecimento nulo a moderado Provável correlação entre RD; todos os intervalos de confiança das RD cruzam correlação perfeita para 98% confiança



### Classificação do processo de peritagem

#### Conclusão Final



**Correspondência  
Negativa entre  
Amostras**

#### Avaliação

Aspeto, cromatogramas, perfis de concentração e RD diferentes

Presença dos mesmos componentes específicos em concentrações diferentes ou ausência de pelo menos um dos componentes numa das amostras

Nível de envelhecimento nulo a moderado; diferenças composicionais intrínsecas

Correlação negativa entre RD; pelo menos um intervalo de confiança de uma RD não cruza a correlação perfeita para 98% confiança



**Processo  
Inconclusivo**

Ausência de contaminação (contaminação semelhante à referência)

Semelhanças entre amostras exceto para diferenças dadas, por exemplo, à técnica analítica utilizada, efeitos de matriz, processos de envelhecimento.

Ausência de componentes quantificáveis; impossibilidade de cálculo de concentrações relativas e razões

Ausência de amostra testemunho (impossibilidade de atribuição da origem)

### Estudo de Caso



➤ 1 amostra da contaminação



➤ 1 amostra testemunho  
(um único suspeito da origem do derrame)



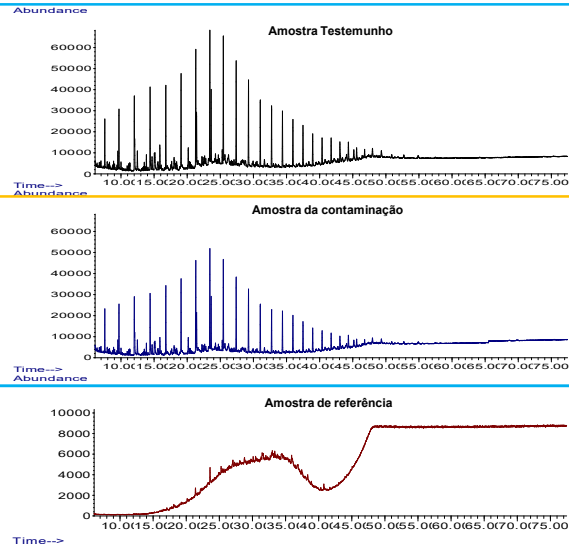
➤ 1 amostra de referência

## Identificação da Origem de Produto Petrolífero Derramado

### Comparação de Cromatogramas

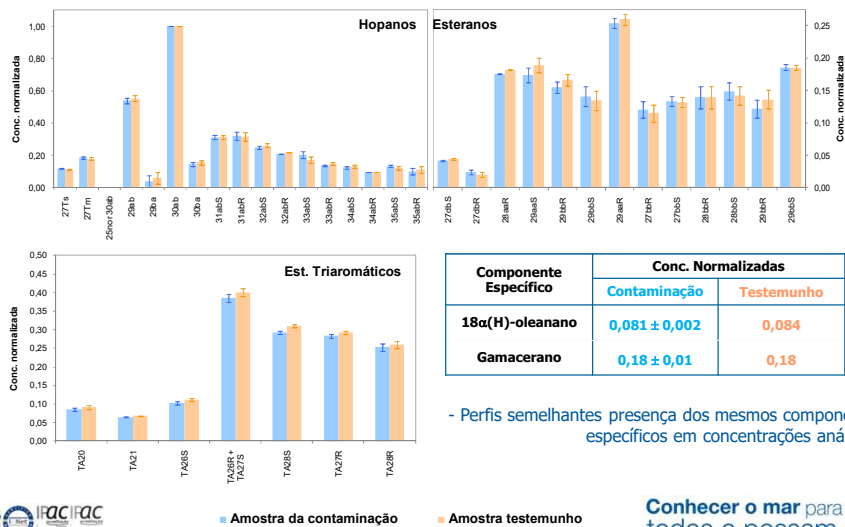
- Cromatogramas semelhantes entre as amostras da contaminação e testemunho

- Composição química da amostra da contaminação atribuída essencialmente à contaminação

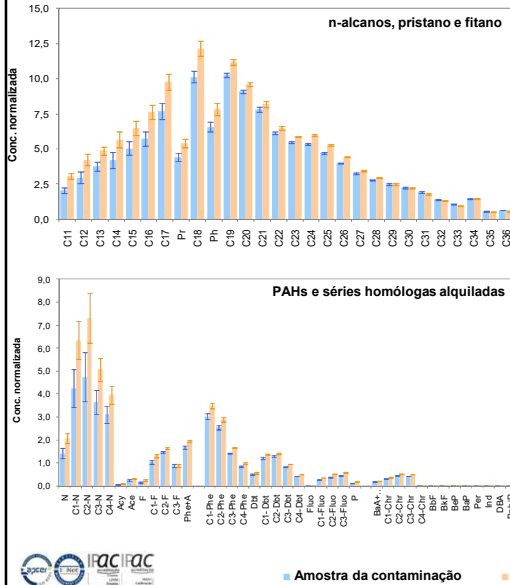


## Identificação da Origem de Produto Petrolífero Derramado

### Perfis de Biomarcadores e de Concentrações de Componentes Específicos



## Identificação da Origem de Produto Petrolífero Derramado



### Perfis de Alifáticos e PAHs e Nível de Envelhecimento

- Ligeiras diferenças para os componentes mais voláteis: **contaminação** < **amostra testemunho**
- RE semelhantes mas os perfis apontam para nível de envelhecimento ligeiro

Razões de envelhecimento	Contaminação	Testemunho
n-C17/Pr	1,74 ± 0,01	1,81
n-C18/Ph	1,54 ± 0,02	1,55
C2-N/Σ N	0,27 ± 0,02	0,30
C1-Phe/Σ Phe	0,318 ± 0,007	0,317
C1-Dbt/Σ Dbt	0,283 ± 0,004	0,286
C3-Dbt/C3-Chr	1,87 ± 0,03	1,94
Σ N/Σ Chr	13 ± 2	15
Σ Phe/Σ Chr	7,0 ± 0,2	6,8
Σ Dbt/Σ Chr	3,11 ± 0,08	2,99
Σ F/Σ Chr	2,60 ± 0,03	2,55



Conhecer o mar para que todos o possam usar

## Identificação da Origem de Produto Petrolífero Derramado

Razões de diagnóstico	Amostra da contaminação	Amostra Testemunho	DPR (%)
% Pr/n-C17	57,5 ± 0,4	55,2	0,7
% Ph/n-C18	65 ± 1	64	1,5
% Pr/Ph	67 ± 1	69	1,4
% C2-Dbt/C2-Phe	48,5 ± 0,5	48,3	0,9
% 4-MDbt/1-MDbt	232 ± 8	226	3,4
% (2+3)-MPhe	87 ± 2	101	2,5
% (1+9)-MPhe	117 ± 2	107	1,3
% 3-MPhe	22,8 ± 0,6	27,8	2,7
% 2-MPhe	65 ± 2	74	2,5
% 4-Dbt	38,2 ± 0,7	35,6	1,8
% (2+3)-Dbt	16 ± 2	14	1,3
% 1-Dbt	16,3 ± 0,7	16,6	4,0
% 3,6-MPhe	9,6 ± 0,2	11,1	1,7
% (2,6+2,7)-MPhe	19,2 ± 0,4	23,5	1,8
% (2,3+1,9+1,8)-MPhe	28,3 ± 0,9	29,9	3,0
% 3-MPhe/ (1+9)-MPhe	19,5 ± 0,5	26,0	2,4
% 2-MPhe/ (1+9)-MPhe	55 ± 2	69	2,9
% (3+2)-MDbt/ 4-MDbt	41 ± 5	35	1,2
% 1-MDbt/ 4-MDbt	43 ± 2	44	3,5
% 27Ts	38,8 ± 0,3	38,6	0,8
% 30O	7,5 ± 0,2	7,7	2,7
% 30G	15,0 ± 0,7	15,2	4,9
% 29ab	35,0 ± 0,7	35,6	2,1
% 32abS	54 ± 1	54	2,3
% C <sub>31</sub> -C <sub>35</sub>	188 ± 5	188	2,5
% 27dia	21 ± 1	21	4,3
% 29aaS	41,7 ± 0,9	42,1	2,2
% 29bb	42 ± 2	42	4,4
% 27bbSTER	30,0 ± 0,6	29,1	2,0
% 28bbSTER	34 ± 2	33	4,6
% 29bbSTER	37 ± 1	38	2,7
% TA21	20,4 ± 0,4	20,6	2,1
% TA26	25,9 ± 0,8	26,4	3,0
% TA27	52,8 ± 0,6	53,0	1,2

### Razões de diagnóstico

- RD semelhantes entre ambas as amostras

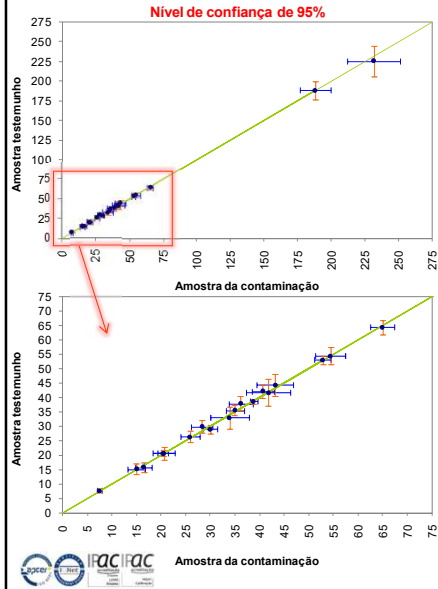
- Algumas RD ligeiramente díspares:

RD que envolvem componentes químicos instáveis (PAHs, n-alcenos / isoprenóides)

- Análise de correlação:

Eliminadas as RD díspares entre as amostras e as que apresentam DPR > 5,0 %

Conhecer o mar para que todos o possam usar



## Análise de correlação entre as RD

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

- Todos o intervalos de confiança (95% de confiança) das RD cruzam a correlação perfeita: **Correlação positiva entre RD**



Conhecer o mar para que todos o possam usar

## Conclusão final do processo

Parâmetro Analisado	Avaliação
Aspeto	Semelhante
Comparação de cromatogramas	Semelhante
Comparação de perfis de concentração relativa	Semelhante
Componentes específicos	Presença dos mesmos componentes em concentrações semelhantes
Nível de envelhecimento	Leve
Comparação de RD	Semelhantes, exceto RD entre componentes que sofreram degradação
Análise de correlação entre RD	Correlação positiva



**Correspondência Positiva entre Amostras**



Conhecer o mar para que todos o possam usar



**hidrográfico**  
marinha-portugal


## Controlo de Qualidade

**Medidas de controlo de qualidade analítica:**

- Controlo da calibração
- Padrões
- Branco
- Materiais de referência
- Análises em replicado
- Comparações inter-laboratórios

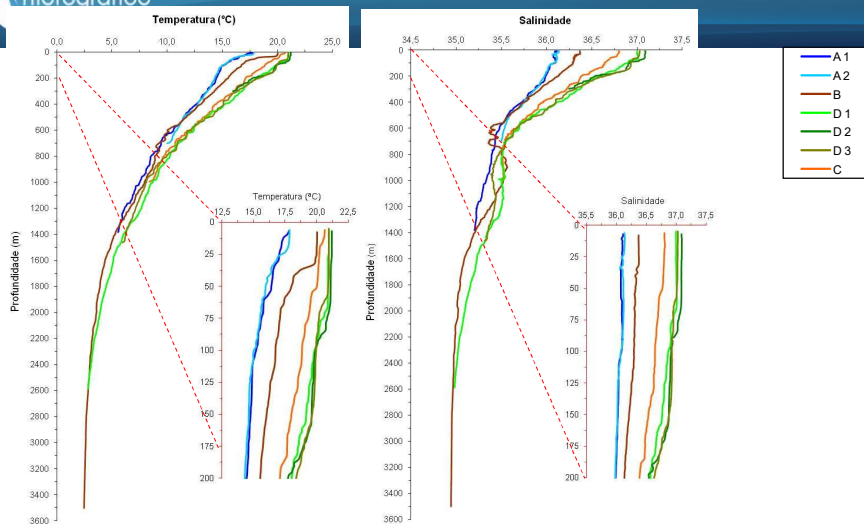
**Resultado final:**

Conhecer a incerteza associada ao resultado

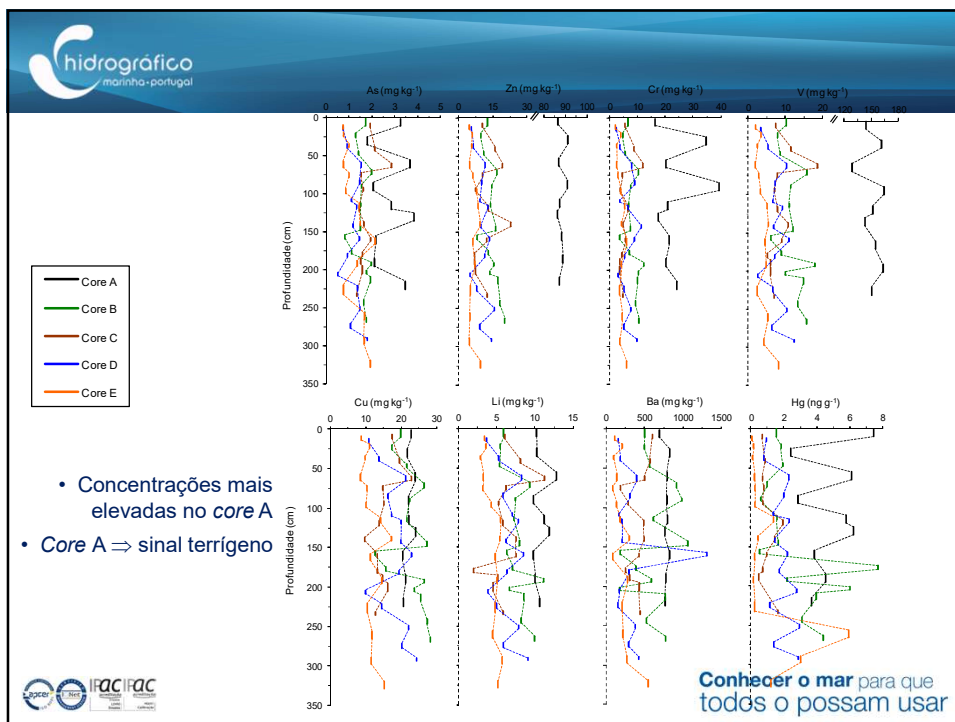
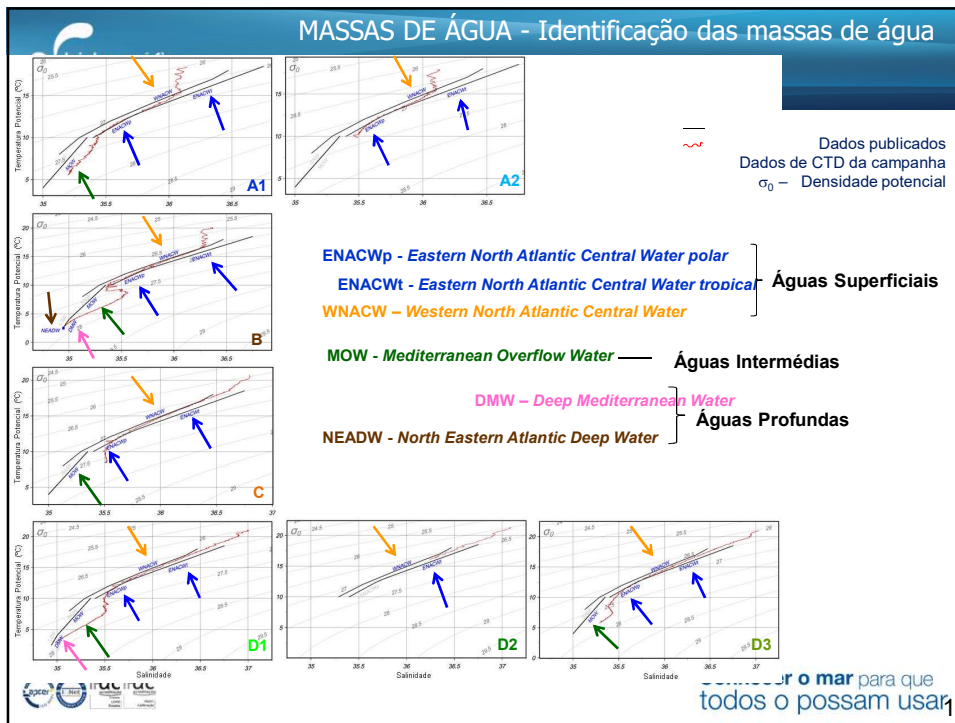


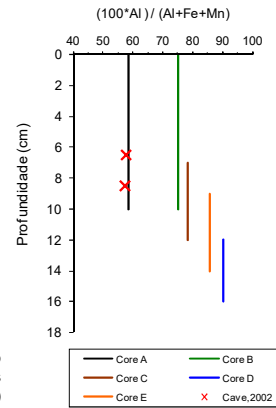
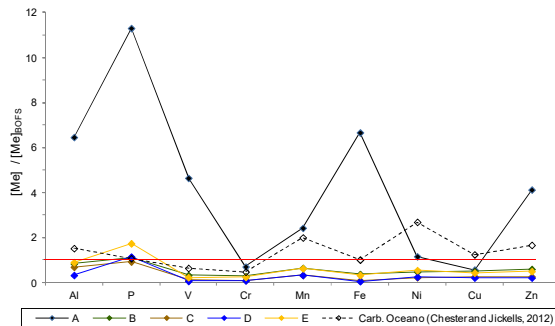
Conhecer o mar para que todos o possam usar

1. Monitorização do Meio Marinho; relevância ambiental e socioeconómica da monitorização
2. Legislação existente
3. Técnicas de amostragem
4. Procedimentos de análise: Descrição dos métodos de análise e informação sobre o seu desempenho
- 5. Apresentação de dados de monitorização**



- Gradiente meridional negativo da temperatura e da salinidade nos primeiros 200 metros





Concentrações de metal dos cores A a E e dos carbonatos de oceano profundo normalizados para a concentração média dos sedimentos *Biogeochemical Ocean Flux Study (BOFS)*

- Core A – Enriquecimento de Al, P, V, Mn, Fe, Ni e Zn ⇒ Core sujeito a componente terrígena de origem vulcânica

- Core A – **58** Material terrígeno
- Core B a E – **75 a 92** Material biogénico carbonatado sem influência de fontes continental/vulcânica

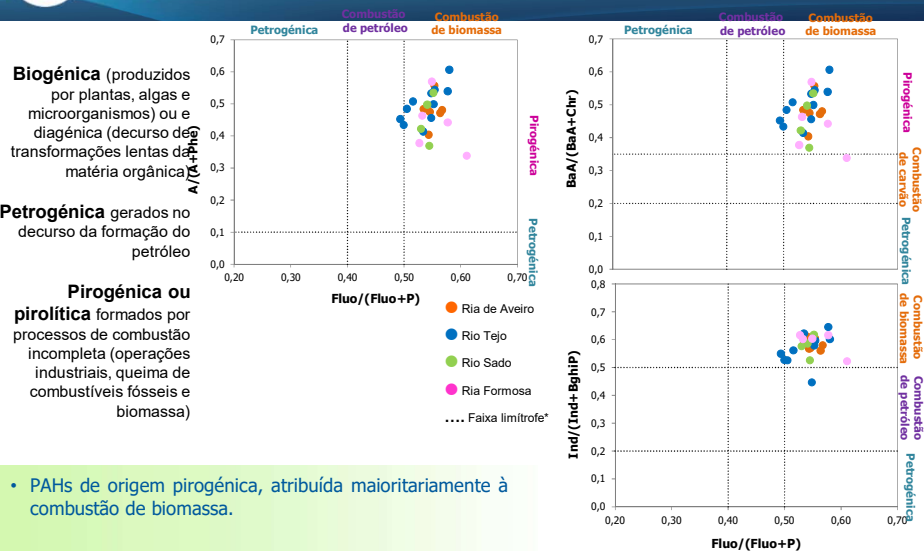
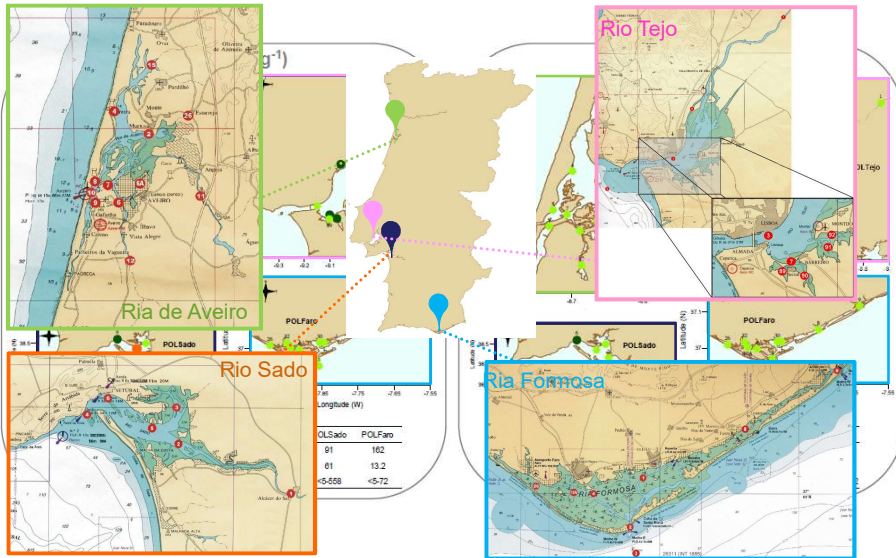
- **Comparação com os valores de Background** (OSPAR, 2008) – Os teores em metais são normalizados com o Al e recalculados para uma composição de 5% do normalizador

mg kg <sup>-1</sup>	As	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
OSPAR 2008	15	60	20	0,5	45	25	90
La1	8,73	14,2	<5	0,021	<2	17,8	49
La2	10,9	18,5	9,58	0,143	3,96	11,3	57
La3	10,5	48	19,5	0,214	10,5	24	118

- **Comparação com os Critérios de Avaliação Ambiental** (EACs) - estabelecem valores abaixo dos quais as espécies marinhas estão protegidas de efeitos crónicos (*EAC-LOW*) e valores máximos para os quais se espera que não promovam efeitos tóxicos (*EAC-High*)

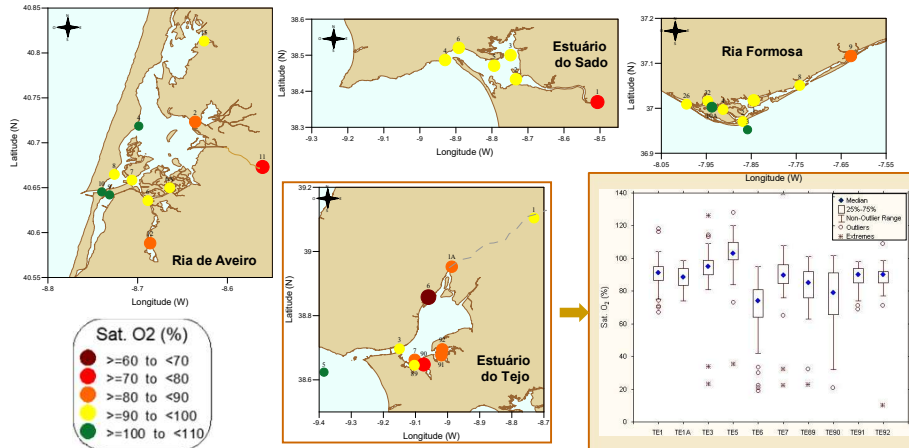
mg kg <sup>-1</sup>	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
<b>EAC-Low</b>	1	0,1	10	5	0,05	5	5	50
<b>EAC-High</b>	10	1	100	50	5	50	50	500
Mínimo	4,04	<0,3	7,79	<5	<0,0075	<2	6,28	27
Máximo	19,1	0,504	80	33	0,357	21	41	170
Média	10,1	-	31	12,5	0,147	6,22	18,0	81





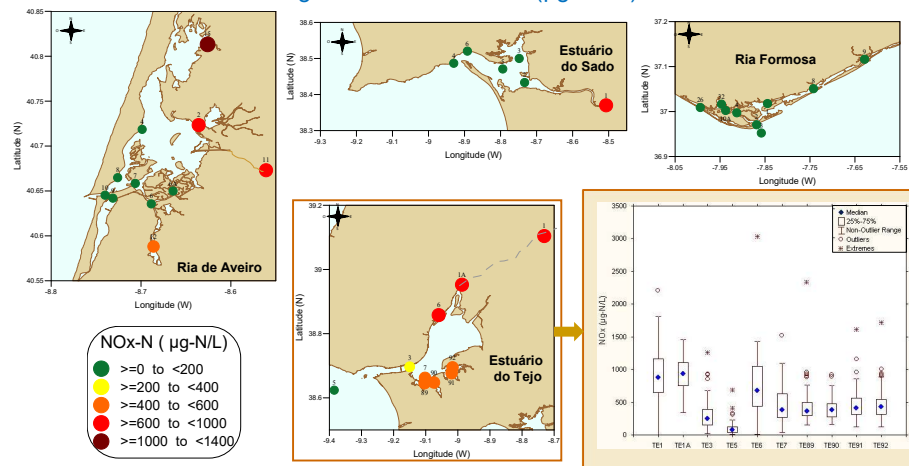
<sup>4</sup> Tobiszewski, M. e Namiesnik, J. (2012). *Environmental Pollution*, 162, 110-119

### Águas - Saturação em Oxigénio (%)



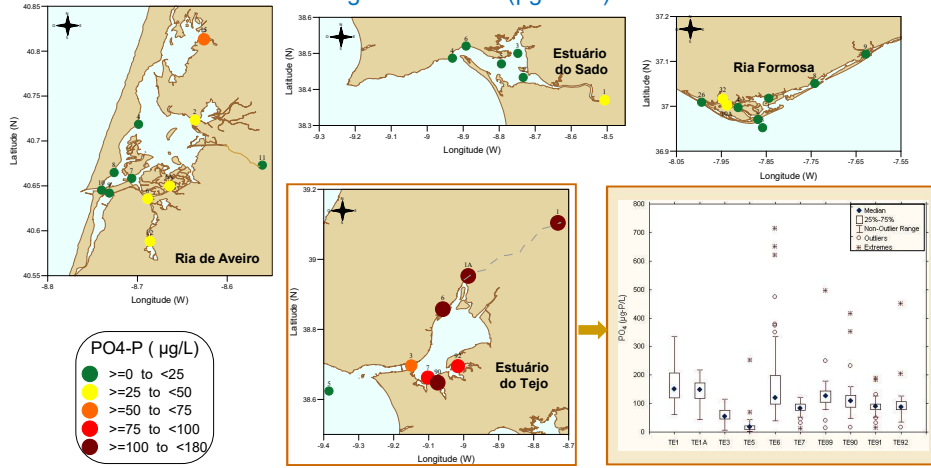
► Teores de O<sub>2</sub> mais baixos nas zonas mais confinadas e em zonas industriais

### Águas - Nitrato + nitrito ( $\mu\text{g-N L}^{-1}$ )



► Teores de NO<sub>x</sub> superiores nas zonas mais confinadas

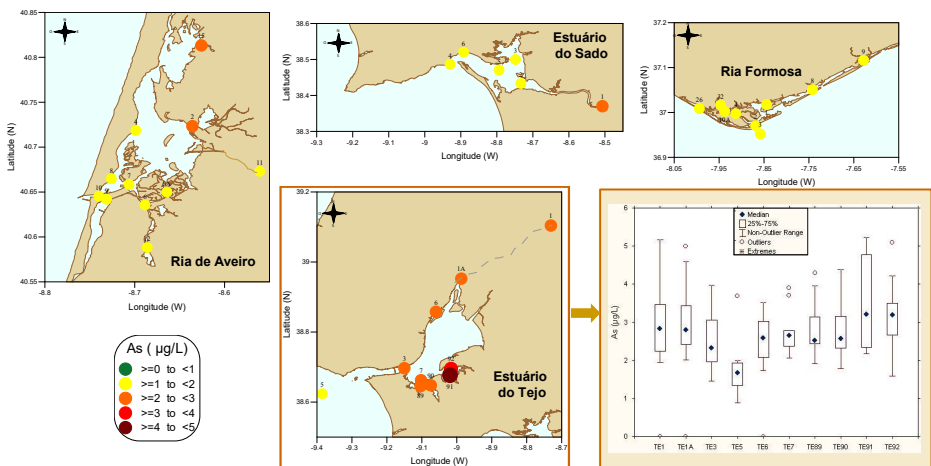
### Águas - Fósforo ( $\mu\text{g-N L}^{-1}$ )



➤ Teores de  $\text{PO}_4$  superiores no estuário do rio Tejo – Estes teores podem estar relacionados com os contributos de escoamentos urbanos não tratados ou sujeitos apenas a tratamento primário

### Resultados - Águas

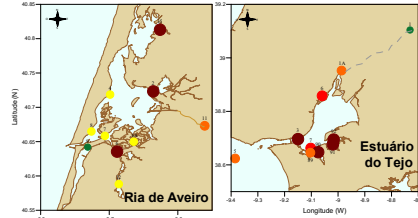
### Arsénio ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )



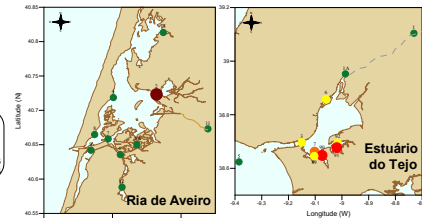
➤ Todos os teores de As estão dentro dos Critérios de Avaliação Ecotoxicológicos (OSPAR 2000)

## Resultados - Sedimentos

### As (mg kg<sup>-1</sup>)



### Hg (mg kg<sup>-1</sup>)



#### Crítérios de Avaliação Ambiental (OSPAR 2008)

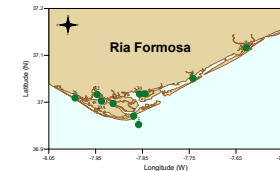
• Valores abaixo do qual as espécies marinhas estão protegidas dos efeitos crónicos - **LOWER EAC**

• Valores máximos que se espera que não causem efeitos tóxicos - **UPPER EAC**

➢ Valores máximos ultrapassados

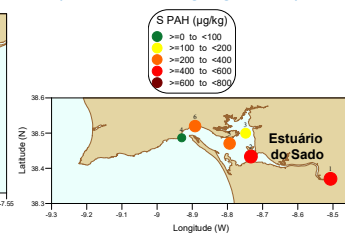
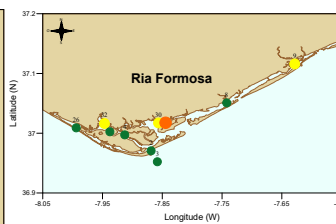
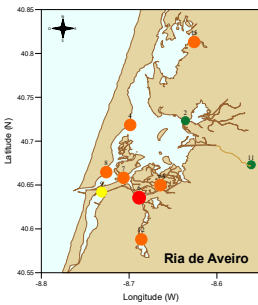
• As ⇒ no rio Tejo na margem sul do estuário est. 3 e na ria de Aveiro est. 2, 15 e 6

• Hg ⇒ est. 2 de Aveiro e na margem sul do estuário de Tejo



## Resultados - Sedimentos

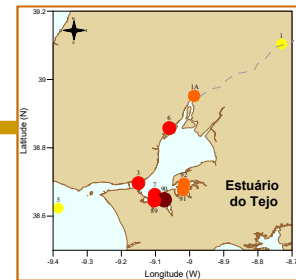
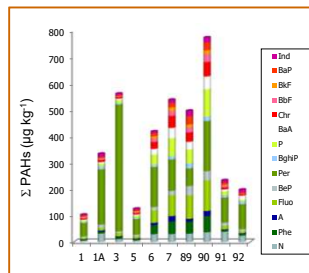
### Somatório dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (ΣPAH em µg kg<sup>-1</sup> b.s.)



#### Portaria nº1450/2007 de 12 Novembro

Classifica o material a dragar de acordo com o grau de contaminação em metais pesados e compostos orgânicos

- ✓ Material dragado limpo
- ✓ Material dragado com contaminação vestigiária



► **Concentrações de PAHs normalizadas para 2,5% de Carbono Orgânico Total (OSPAR, 2009)**

Composto	BACs	Estação									
		1	1A	3	5	6	7	89	90	91	92
Naftaleno	8	49	44	33	29	63	88	82	60	74	44
Fenantreno	32	32	10	21	23	72	140	118	100	11	12
Antraceno	5	14	6	12	11	19	60	28	32	6	5
Fluoranteno	39	48	12	40	37	99	233	230	189	26	12
Pireno	24	47	12	34	34	83	199	137	169	26	11
Benzo(a)antraceno	16	29	8	16	19	45	115	76	79	14	29
Criseno	20	44	11	19	28	57	134	92	90	15	8
Benzo(b)fluoranteno	-	43	6	8	17	26	52	49	49	13	3
Benzo(k)fluoranteno	-	21	4	4	15	20	41	29	24	6	1
Benzo(a)pireno	30	31	6	9	20	25	50	81	49	14	9
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	103	34	16	17	24	14	36	53	30	18	19
Dibenzo(a,h)antraceno	-	0,5	0,07	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,08	0,09	0,09
Benzo(g,h,i)perileno	80	37	17	17	27	18	36	49	28	18	19

\* **Background Assessment Concentration (BACs)**

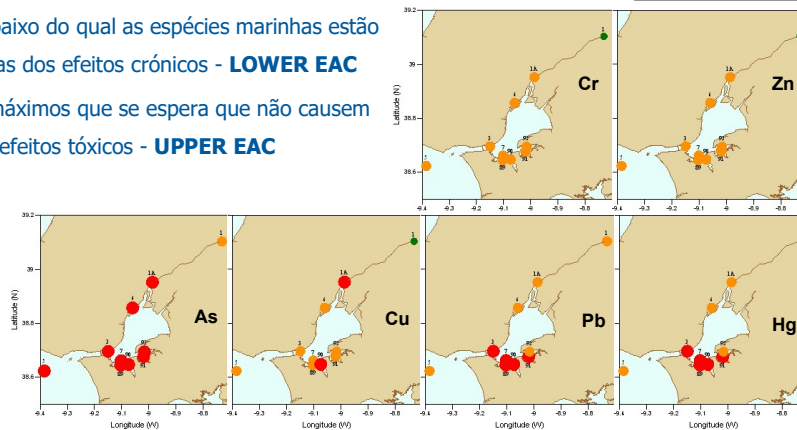
✓ Os teores de naftaleno, antraceno, pireno e benzo(a)antraceno normalizados excedem os critérios

► **Critérios de Avaliação Ambiental (OSPAR 2008)**

LOWER EAC  
LOWER EAC - UPPER EAC  
UPPER EAC

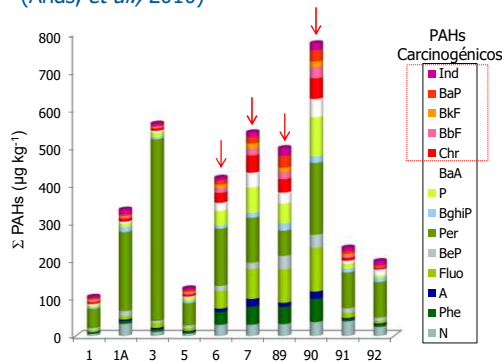
• Valores abaixo do qual as espécies marinhas estão protegidas dos efeitos crónicos - **LOWER EAC**

• Valores máximos que se espera que não causem efeitos tóxicos - **UPPER EAC**

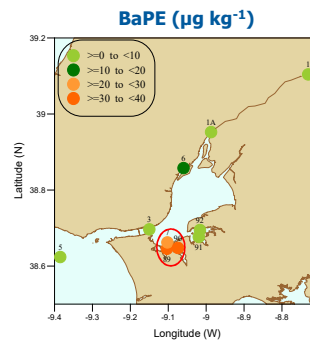


✓ Valores máximos ultrapassados ⇒ As em todo o estuário e Pb e Hg nas est. 3, 7, 89, 90 e 91

- **O Risco carcinogénico** – calculado através dos Fatores Benzo(a)pireno Equivalentes (BaPE) que resultam do somatório dos produtos das concentrações de cada PAH com evidência cancerígena/mutagénica e os respetivos Fatores de Equivalência de Toxicidade (Arias, *et al.*, 2010)



ΣPAHs carcinogénicos mais elevados ⇒ est. 6, 7, 89 e 90



BaPE mais elevados ⇒ est. 7, 89 e 90

- **Quocientes Médios de Risco (RQs)** – calculado através de 2 guias de qualidade que representam concentrações negligenciáveis (NCs) e concentrações máximas permitidas (MPCs) (Liu, *et al.*, 2010)

$$RQ_{S_{NC}} = \frac{[PAH]}{[PAH_{QV(NC)}} \quad RQ_{S_{MPC}} = \frac{[PAH]}{[PAH_{QV(MPC)}}$$

Avaliação de Riscos

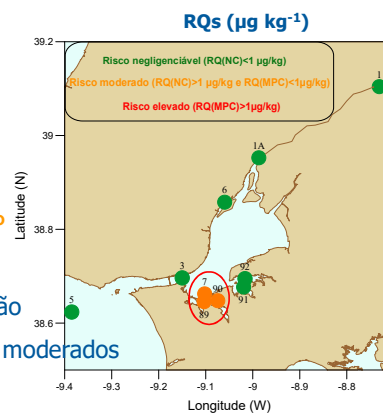
**RQNC < 1 µg kg<sup>-1</sup> ⇒ risco negligenciável**

**RQNC > 1 µg kg<sup>-1</sup> e RQMPC < 1 µg kg<sup>-1</sup> ⇒ risco moderado**

**RQMPC > 1 µg kg<sup>-1</sup> ⇒ risco elevado**

Deve-se tomar medidas de controlo e remediação do local uma vez que estão associados os riscos moderados

⇒ est. 7, 89 e 90



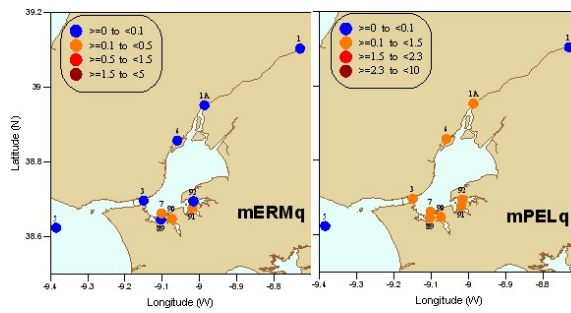
➤ **Guias de Qualidade de sedimentos - Avaliação da toxicidade combinada**

**Prioridade de Ação**

Risco	Avaliação
<b>Alto</b>	<b>mERMq &gt; 1,5</b> <b>mPELq &gt; 2,3</b>
<b>Médio-Alto</b>	<b>0,51 ≤ mERMq ≤ 1,5</b> <b>1,51 ≤ mPELq ≤ 2,3</b>
<b>Médio-Baixo</b>	<b>0,11 ≤ mERMq ≤ 0,5</b> <b>0,11 ≤ mPELq ≤ 1,5</b>
<b>Baixo</b>	<b>mERMq &lt; 0,1</b> <b>mPELq &lt; 0,1</b>

$$mERMq = \frac{\sum C_i}{n} \cdot \frac{1}{ERM_i}$$

$$mPELq = \frac{\sum C_i}{n} \cdot \frac{1}{PEL_i}$$



\* testes de toxicidade em anfípodos, Long & MacDonald, 1998

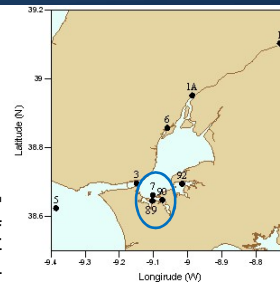


Conhecer o mar para que todos o possam usar<sup>1</sup>

➤ **Número de vezes que os valores de referência foram ultrapassados**

	1	1A	3	5	6	7	89	90	91	92
<b>V. Referência</b> (OSPAR 2006)		••	••••	••	••••	••••	••••	••••	••••	••
<b>BACs</b> (OSPAR 2008)	••••	••	••••	••••	••••	••••	••••	••••	••••	••
<b>Igeo</b> (Taylor and McLennan, 1995)	•	••••	••	•	••••	••••	••••	••••	••••	••••
<b>Igeo</b> (Vale et al., 2008)		••	•••		••	••	•	••••	••••	•
<b>FE</b> (Taylor and McLennan, 1995)	•	••••	••••	••••	••••	••••	••••	••••	••••	••••
<b>UPEER EAC</b> (OSPAR 2008)		••	•••	•	••	••••	••••	••••	••••	••
<b>BaPE e CPAHs</b> (Arias, et al., 2010)					•	•	•	•		
<b>RQs</b> (Liu, et al., 2010)					•	•	•			
<b>mErmQ</b>						•		•	•	
<b>mPELQ</b> (Long et al. 1995; MacDonald et al., 1996)		•	•		•	•	•	•	•	•

•Metais; •PAHs •Metais + PAHs



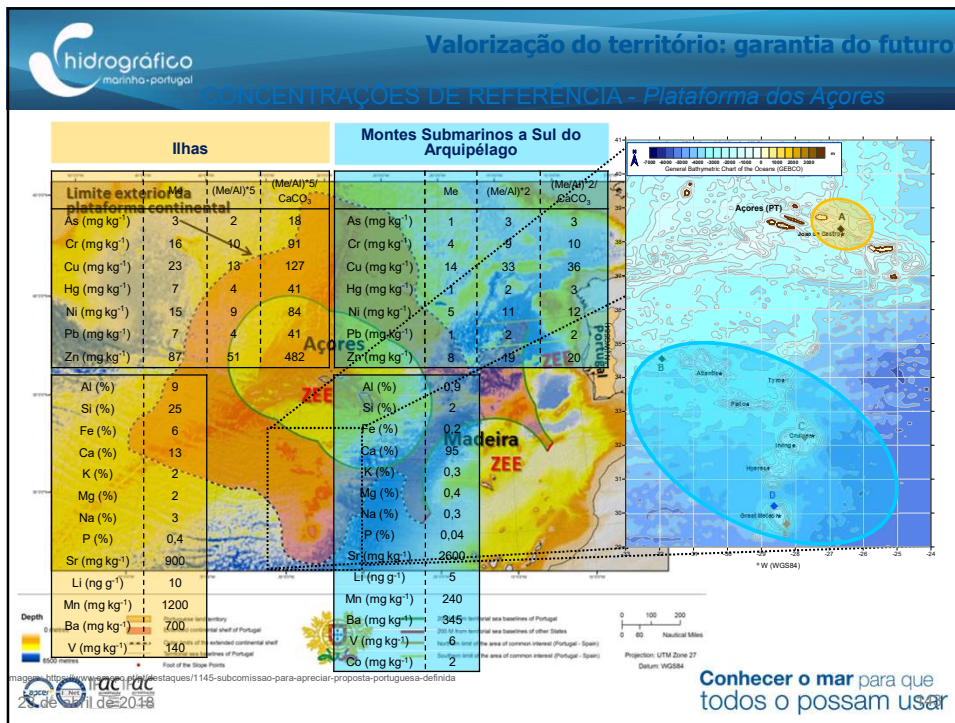
**Maior efeito antropogénico**



**estações 7, 89 e 90**



Conhecer o mar para que todos o possam usar<sup>2</sup>



**hidrográfico**  
marinha-portugal

**A Bottle's Odyssey**  
A FILM BY Nik Kleverov

OFFICIAL SELECTION  
IBCF 2014

OFFICIAL SELECTION  
IBCF 2014

OFFICIAL SELECTION  
IBCF 2014

TUCSON  
FESTIVAL  
OFFICIAL SELECTION  
2014

AD STARS

WINNER

**Carla Palma**  
Chefe de Divisão de Química e Poluição do Meio Marinho  
✉ carla.palma@hidrografico.pt  
☎ +351 210 943 110  
Divisão de Química e Poluição do Meio Marinho  
Instituto Hidrográfico  
Rua das Trinas, 49  
1249-093, Lisboa

Conhecer o mar para que todos o possam usar