

**PLANO DE EMERGÊNCIA A
DERRAMES DE HIDROCARBONETOS
E OUTRAS SUBSTÂNCIAS NOCIVAS
DO PORTO DO FORNO**

**ANEXO 08
COMPORTAMENTO E EVOLUÇÃO NO
MAR DE DERRAMES ACIDENTAIS DE
HIDROCARBONETOS E DE OUTRAS
SUBSTÂNCIAS PERIGOSAS A
GRANEL E DE VOLUMES CONTENDO
MERCADORIAS DO CÓDIGO IMDG**

ÍNDICE

1.	COMPORTAMENTO E EVOLUÇÃO DE DERRAMES ACIDENTAIS DE HIDROCARBONETOS NO MAR.....	3
1.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS DERRAMES.....	3
1.2.	PROCESSOS DE ALTERAÇÕES DOS HIDROCARBONETOS NO SEGUIMENTO DOS DERRAMES.....	4
1.3.	COMPORTAMENTO DOS HIDROCARBONETOS NO LITORAL	10
2.	COMPORTAMENTO E EVOLUÇÃO DE DERRAMES ACIDENTAIS DE OUTRAS SUBSTÂNCIAS PERIGOSAS A GRANEL NO MAR	14
3.	COMPORTAMENTO E EVOLUÇÃO DE VOLUMES PERDIDOS NO MAR CONTENDO MERCADORIAS DO CÓDIGO IMDG	19
3.1.	TIPOS DE VOLUMES.....	19
3.2.	PROCESSOS PELOS QUAIS OS CONTÊINERES/EMBALAGENS PODEM SER PERDIDOS NO MAR	19
3.3.	DESTINO DOS CONTÊINERES/EMBALAGENS	20
3.4.	COMPORTAMENTO DOS CONTÊINERES OU EMBALAGENS	22
3.4.1.	FLUTUABILIDADE.....	22
3.4.2.	EFEITOS CAUSADOS POR CHOQUES NA SUPERFÍCIE DA ÁGUA	24
3.4.3.	COMPORTAMENTO EM PRESSÃO.....	25
3.4.4.	CORROSÃO	25
3.4.5.	DERIVA DE CONTÊINERES OU EMBALAGENS PERDIDOS	25
4.	BIBLIOGRAFIA	27

1. COMPORTAMENTO E EVOLUÇÃO DE DERRAMES ACIDENTAIS DE HIDROCARBONETOS NO MAR

1.1. CARACTERIZAÇÃO DOS DERRAMES

Os hidrocarbonetos derramados na superfície do mar são submetidos a um certo número de alterações físicas e químicas que conduzem, de acordo com a natureza do produto, ao seu desaparecimento à prazo ou, pelo contrário, à sua persistência.

O tempo necessário para o desenvolvimento destas alterações depende, principalmente, dos seguintes fatores:

- Características físicas e químicas dos hidrocarbonetos;
- Dimensão do derrame;
- Condições meteorológicas e estado do mar;
- Local onde se localiza o derrame (mar aberto ou litoral).

Por outro lado, ao analisar um derrame de hidrocarbonetos no mar é importante distinguir entre:

- Os hidrocarbonetos não persistentes, os quais, regra geral, desaparecem rapidamente da superfície do mar (por ex.: gasolina e gasóleo);
- Os hidrocarbonetos persistentes, que desaparecem lentamente e que geralmente requerem ações de recuperação (por ex.: a maior parte dos petróleos brutos e hidrocarbonetos residuais).

As principais propriedades físicas dos hidrocarbonetos que mais influenciam as alterações acima citadas são as seguintes:

DENSIDADE

Em função da densidade os petróleos brutos são divididos em petróleos pesados e leves.

Quando os hidrocarbonetos são derramados no mar a sua densidade aumenta a medida que o tempo passa. Uma das razões que contribui para este fenómeno é a evaporação dos componentes leves.

Uma vez que a densidade dos hidrocarbonetos excede a da água eles ficam suspensos na coluna de água ou afundam.

A maior parte dos hidrocarbonetos são mais leves que a água ($d < 1$) e a sua densidade irá determinar a sua capacidade de flutuação, tendência para se volatilizarem e fluidez. Os produtos refinados de baixa densidade são em geral menos viscosos e mais voláteis.

VISCOSIDADE

A viscosidade de uma substância traduz-se na sua resistência à deformação/vertimento/derramamento.

Os hidrocarbonetos de elevada viscosidade escorrem com dificuldade enquanto que os de baixa viscosidade são muito fluidos.

A viscosidade decresce com o aumento da temperatura (temperatura da água do mar e capacidade de absorção de calor dos hidrocarbonetos).

CARACTERÍSTICAS DE DESTILAÇÃO

Uma vez que o petróleo bruto engloba um elevado número de constituintes com diferentes pontos de ebulição, considera-se não só um único ponto de ebulição, mas sim um espectro de pontos de ebulição. Os constituintes leves evaporam-se rapidamente enquanto os pesados permanecem na superfície do mar por um período de tempo maior.

As características de destilação dependem da volatilidade dos hidrocarbonetos. Quando a temperatura dos hidrocarbonetos aumenta alguns compostos atingem os seus pontos de ebulição iniciando-se assim, os seus processos de destilação.

PONTO DE ESCOAMENTO OU DE FLUIDEZ

Define-se como a temperatura abaixo da qual os hidrocarbonetos brutos deixam de escoar/fluir. Se a temperatura do produto derramado na superfície do mar for inferior ao ponto de escoamento ele começa a solidificar passando a comportar-se como um produto semi-sólido.

Levando em conta que os hidrocarbonetos na superfície do mar, se deslocam com uma velocidade equivalente a cerca de 3 % da velocidade do vento e à velocidade da corrente de superfície, a partir do momento em que se tenha conhecimento dos ventos e correntes, presentes na altura de um derrame accidental, será relativamente fácil estimar qual a sua deriva bem como o aspecto da poluição, em função da natureza dos hidrocarbonetos, da quantidade derramada e do tipo de litoral (exposto ao mar e rochoso, praias de areia ou de pedras, zonas lodosas, etc.).

A camada na superfície fraciona-se em estrias longilíneas orientadas no sentido do vento, e junto à costa a película tende a reagrupar-se conduzindo à formação de espessuras muito elevadas. (Para determinar esta deriva ver [ANEXO 9](#))

1.2. PROCESSOS DE ALTERAÇÕES DOS HIDROCARBONETOS NO SEGUIMENTO DOS DERRAMES

Os hidrocarbonetos espalhados na superfície do mar estão sujeitos, na zona de interface ar/água e na coluna de água, aos múltiplos efeitos do meio ambiente que conduzem a alterações importantes do seu estado físico e características químicas e que se podem agrupar em duas fases distintas:

- Uma evolução primária, preponderante no decurso dos primeiros dias, devido ao espalhamento do produto e à evaporação das suas frações

leves sob a ação dos ventos, à dissolução dos compostos mais solúveis, à formação de emulsões sob o efeito da agitação das águas e à sedimentação por fixação de partículas em suspensão na coluna de água.

Esta evolução primária afeta principalmente as características do produto (densidade, viscosidade, ponto de escoamento, teor em água) sem modificar a natureza química dos seus constituintes.

- Uma evolução secundária que se pode estender de vários meses a vários anos sobre o produto já envelhecido e que conduz à transformação das suas moléculas por oxidação química ou fotoquímica microbiana.

Os diferentes processos que se observam no seguimento de um derrame podem ser descritos muito resumidamente como segue:

ESPALHAMENTO

Este processo, que acontece ao longo de vários dias, regista-se com grande rapidez nas primeiras horas (algumas centenas de metros/hora, sendo a relação volume/peso dos hidrocarbonetos o que mais influencia), e mais lentamente a seguir (alguns metros/hora). Depende da natureza do produto, quantidades presentes e condições meteorológicas predominantes (correntes de superfície, vento e temperatura da água).

Inicialmente a ação da gravidade e por fim a tensão superficial têm grande influência no processo. O grau de espalhamento é inversamente proporcional à viscosidade dos hidrocarbonetos e processa-se com maior dificuldade para aqueles que são derramados a uma temperatura inferior ao do seu ponto de escoamento.

Regra geral uma hora após um derrame de petróleo bruto a camada do produto à superfície apresenta uma espessura de cerca de 3 mm; passadas algumas horas/dia a espessura ficará reduzida a cerca de 0,3 - 0,1 mm. O espalhamento se processa desde o momento do derrame até 1 a 10 dias.

Para realçar a importância do fenómeno basta referir que 1 m³ de petróleo bruto espalhado à superfície do mar, e constituindo uma película com espessura uniforme de 0,1 mm, cobre cerca de 10.000 m².

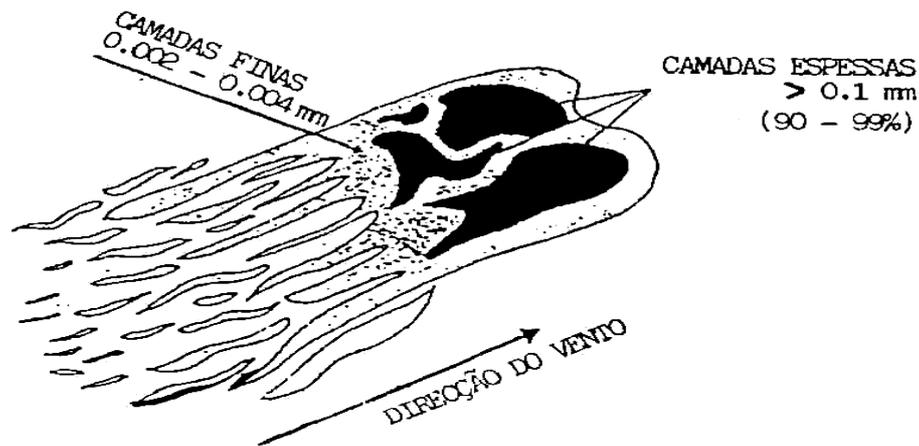
Um derrame instantâneo espalha-se mais rapidamente do que aquele que se processa lentamente.

Os hidrocarbonetos mais viscosos espalham-se mais lentamente do que os menos viscosos.

Se a temperatura do mar for inferior ao ponto de escoamento dos hidrocarbonetos eles dificilmente se espalham.

Regra geral o espalhamento do produto não se faz de uma maneira uniforme, verificando-se que, decorridas algumas horas após o derrame, a camada começa a dividir-se em seções com variação da sua espessura ao longo da área de espalhamento (maior espessura na frente do avanço da camada seguindo-se

uma zona de estrias com menor espessura, orientadas segundo a direção do vento).



EVAPORAÇÃO

Trata-se do processo mais importante no início de um derrame de petróleo bruto, com a liberação dos compostos saturados e aromáticos, grande parte dos quais são produtos muito tóxicos. O produto remanescente aumenta de densidade e de viscosidade.

A evaporação depende essencialmente do ponto de ebulição dos hidrocarbonetos, sendo o vento, o estado do mar e a temperatura os fatores ambientais que mais a influenciam. O nível de espalhamento inicial, também influencia o grau de evaporação.

Os hidrocarbonetos leves, isto é, aqueles que possuem uma elevada percentagem de frações com baixo ponto de ebulição, tendem a perder rapidamente, por evaporação, grande parte do volume derramado. Os hidrocarbonetos pesados tendem a perder do mesmo modo os componentes leves, mas em menor volume.

Os hidrocarbonetos com ponto de ebulição na ordem dos 250°C , em condições atmosféricas médias, evaporam-se num período de 10 dias.

Com base em ensaios em tanque exposto à condições atmosféricas médias, constatou-se que nas películas de hidrocarbonetos derramados, aqueles que têm ponto de ebulição inferior a 200°C evaporam-se em 24 a 48 horas; os que destilam até à temperatura de 350°C evaporam-se parcialmente num período de vários dias a várias semanas; os hidrocarbonetos mais pesados apenas perdem por evaporação 5 a 20% do seu volume, enquanto os mais leves podem perder 50% a 60% em 24 horas; a gasolina evapora-se completamente em algumas horas e o gasóleo e querosene, em mar aberto, após 24 horas.

Em áreas confinadas, estuários e em zonas lodosas os hidrocarbonetos levam mais tempo para evaporar.

Uma película de nonano com 0,1 mm de espessura evapora-se totalmente em 3 minutos, e com 1 mm em 30 minutos.

Derrames de produtos com viscosidade acima de 350° Redwood e os óleos lubrificantes perdem muito pouco por evaporação.

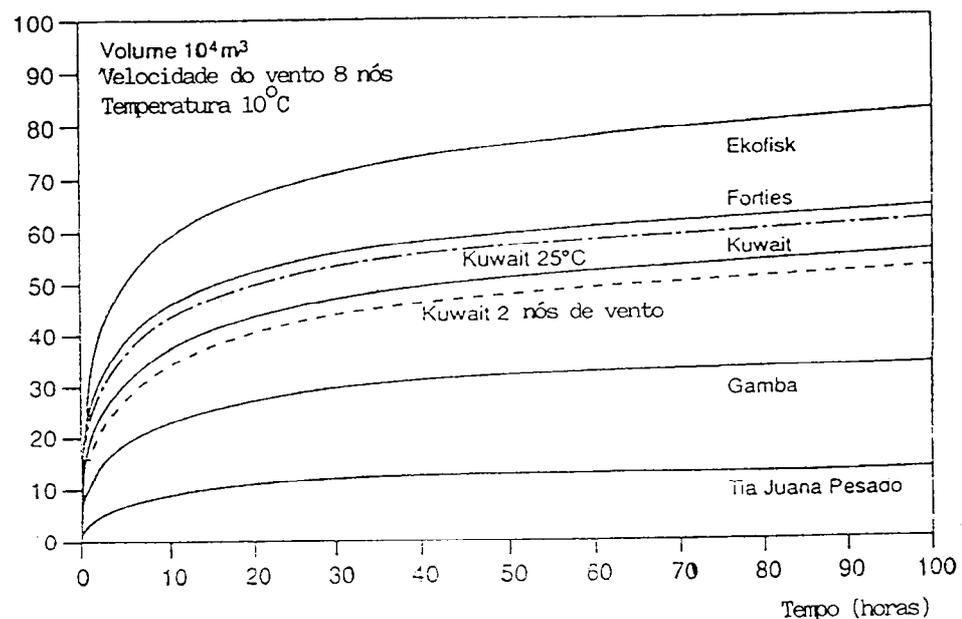
A formação de emulsões estáveis água-em-óleo, que facilmente se processa em muitos tipos de hidrocarbonetos, reduzirá a quantidade de produto a ser liberado para a atmosfera por evaporação ao mesmo tempo que fará com que os componentes voláteis se mantenham no produto derramado por longo período.

A evaporação não se torna significativa quanto à redução do volume de hidrocarbonetos quando depositados ao longo da linha de costa. Os hidrocarbonetos ao penetrarem nos sedimentos finos fazem com que as perdas por evaporação sejam amplamente diminuídas e, portanto, não eliminadas. Consequentemente os hidrocarbonetos frescos poderão persistir em certos ambientes costeiros, em particular nos locais onde a remoção natural não se verifica devido à fraca energia da ondulação ou à reduzida lavagem dos sedimentos dos substratos durante o período intermarés.

Ainda que os derrames em mar aberto de hidrocarbonetos muito leves, tais como gasolina e naftas, apresentam poucos problemas ambientais devido à rápida evaporação, eles colocam grandes dificuldades nas operações de limpeza no litoral se penetrarem nos substratos.

Nota-se, que os derrames de hidrocarbonetos voláteis constituem um risco de incêndio significativo, em especial se ocorrerem em águas interiores ou em áreas confinadas.

A figura a seguir estabelece a relação entre o tipo de petróleo bruto, temperatura e velocidade do vento e as perdas por evaporação (CONCAWE 1983).



DISPERSÃO

É um processo que consiste na incorporação de pequenas partículas de hidrocarbonetos (desde 5 microns até 5 milímetros de diâmetro) na coluna de água. As menores mantêm-se na coluna de água enquanto que as maiores voltam à superfície juntando-se à camada ou formando películas secundárias seguindo o avanço da camada.

O grau de dispersão de um produto é em função da agitação do mar, das características dos hidrocarbonetos, fundamentalmente viscosidade e ponto de escoamento, e da dimensão do derrame. As temperaturas da água e do ar também influenciam a dispersão (temperaturas inferiores às do ponto de escoamento inibem o espalhamento e dispersão dos hidrocarbonetos).

Em condições de ondulação moderada as películas de reduzida espessura dispersam-se rápida e facilmente até à profundidade de cerca de 1 metro.

A dispersão é total e muito rápida em produtos com viscosidade inferior a 100 cSt.

50% do volume de um derrame de óleo-diesel é dispersado em 30 a 60 minutos, e ao cabo de 5 a 6 horas a dispersão é totalmente consumada.

Os hidrocarbonetos viscosos ou emulsões água-em-óleo formam uma camada espessa na superfície, resistente à formação de gotículas e, portanto, dispersando-se lentamente. Os hidrocarbonetos menos viscosos tendem a formar películas finas que facilmente se dispersam.

A formação de emulsões água-em-óleo torna a dispersão limitada (a partir de 2.000 cP. de viscosidade não é possível continuar a dispersão).

DISSOLUÇÃO

A percentagem de hidrocarbonetos dissolvidos na água do mar é muito reduzida e limita-se principalmente aos componentes mais leves e, em particular, aos aromáticos que são os mais tóxicos.

Para dar uma ordem de grandeza do reduzido grau de dissolução, estima-se que a velocidade de evaporação é superior à de dissolução num fator 100 para os produtos aromáticos e 10.000 para os alifáticos.

A quantidade dissolvida depende da composição e propriedades físicas dos hidrocarbonetos, da extensão do derrame, da temperatura e agitação das águas e grau de dispersão do produto. O grau de dissolução depende também da localização da fonte de descarga, aumentando com a sua profundidade.

Os hidrocarbonetos mais susceptíveis de se dissolverem incluem os compostos aromáticos, tais como benzeno, tolueno e etilbenzeno. No entanto, sendo também os mais voláteis as perdas por dissolução são em geral substancialmente menores que as perdas por evaporação. Este fato, em conjunto com a tendência para se espalharem ao longo de uma área extensa, significa que os níveis de hidrocarbonetos dissolvidos na água abaixo da camada, raramente atingem valores acima de algumas partes por milhão.

O fenômeno da dissolução, ainda que de menor importância em termos do balanço mássico global de um derrame, poderá ter consequências biológicas importantes. O pico da dissolução ocorre 8 a 12 horas após o derrame.

EMULSIFICAÇÃO

Constitui o principal processo que provoca a persistência dos hidrocarbonetos à superfície do mar, reduzindo a tendência para a dispersão. É um fator negativo para a recuperação do produto derramado, impedindo ou dificultando as técnicas de combate, seja por meios mecânicos, seja pelo uso de dispersantes, além de inibir a biodegradação devido à redução das áreas expostas à água e ao ar.

A perda dos compostos voláteis por evaporação nas primeiras horas após o derrame e o subsequente aumento de densidade e viscosidade conduzem à formação de emulsões água-em-óleo, que podem conter entre 30% e 80% em água, apresentando uma coloração castanha/laranja/vermelha. Este fato aumenta até 4 vezes o volume do produto derramado.

O fenômeno, que aumenta progressivamente a partir de cerca de 10 horas após o derrame até cerca de aproximadamente 100 horas, é função da densidade e viscosidade dos hidrocarbonetos e, sobretudo, é influenciado pela agitação e temperatura das águas.

Alguns hidrocarbonetos têm tendência a formar uma emulsão estável, em função do conteúdo em parafina e asfalto (teor em asfalto > 0,5%).

Em condições de mar calmo, algumas das emulsões formadas tendem a desagregar-se e os hidrocarbonetos juntam-se à camada na superfície.

SEDIMENTAÇÃO

É um processo pelo qual as partículas de hidrocarbonetos provenientes de um derrame, inicialmente na superfície e depois na coluna de água, afundam, uma vez que se verifica um aumento de densidade por evaporação dos componentes mais leves e, principalmente, pela agregação de partículas de materiais em suspensão na coluna de água.

Este processo, mais propício de ocorrer com hidrocarbonetos pesados ou degradados em águas de pouca profundidade e agitadas, é de grande importância nas áreas do litoral e estuários onde as matérias em suspensão são mais abundantes.

Embora este fenômeno promova a remoção dos hidrocarbonetos à superfície do mar, reduzindo, portanto, os riscos para as aves marinhas e linhas de costa, tem, por outro lado, efeitos adversos sobre as comunidades bentônicas além de constituir uma fonte de contaminação a longo prazo.

BIODEGRADAÇÃO

É um processo que consiste na transformação dos hidrocarbonetos, pela ação dos microrganismos, essencialmente as bactérias e fungos, em compostos mais simples susceptíveis de serem integrados nos ciclos naturais.

O grau de ação destes microrganismos (alguns dias a várias semanas) depende de vários fatores, entre os quais se destaca a extensão da superfície do derrame em contato com a água e com as bactérias, a disponibilidade de outros nutrientes na água ou sedimentos, a composição dos hidrocarbonetos, temperatura da água, dos hidrocarbonetos e dos sedimentos e o oxigênio disponível.

O processo, que atua apenas em alguns componentes, principalmente nas frações leves, é facilitado pelo espalhamento, dispersão e dissolução e, em certas situações, poderá ser acelerado com a utilização de dispersantes (técnica muito controversa e longe de ser universalmente aceita).

Admite-se que os petróleos brutos mais comuns contêm em média cerca de 40% de hidrocarbonetos dificilmente biodegradáveis e se classificam entre os mais nocivos.

FOTO-OXIDAÇÃO

Alguns hidrocarbonetos derramados na superfície do mar podem ser afetados quimicamente por ação das radiações ultravioletas da luz solar, provocando a sua reação com o oxigênio para formar compostos oxidados mais solúveis na água.

Trata-se de um fenômeno insignificante para a recuperação de derrames de hidrocarbonetos no mar.

Apresenta-se a seguir um ESBOÇO dos processos descritos.

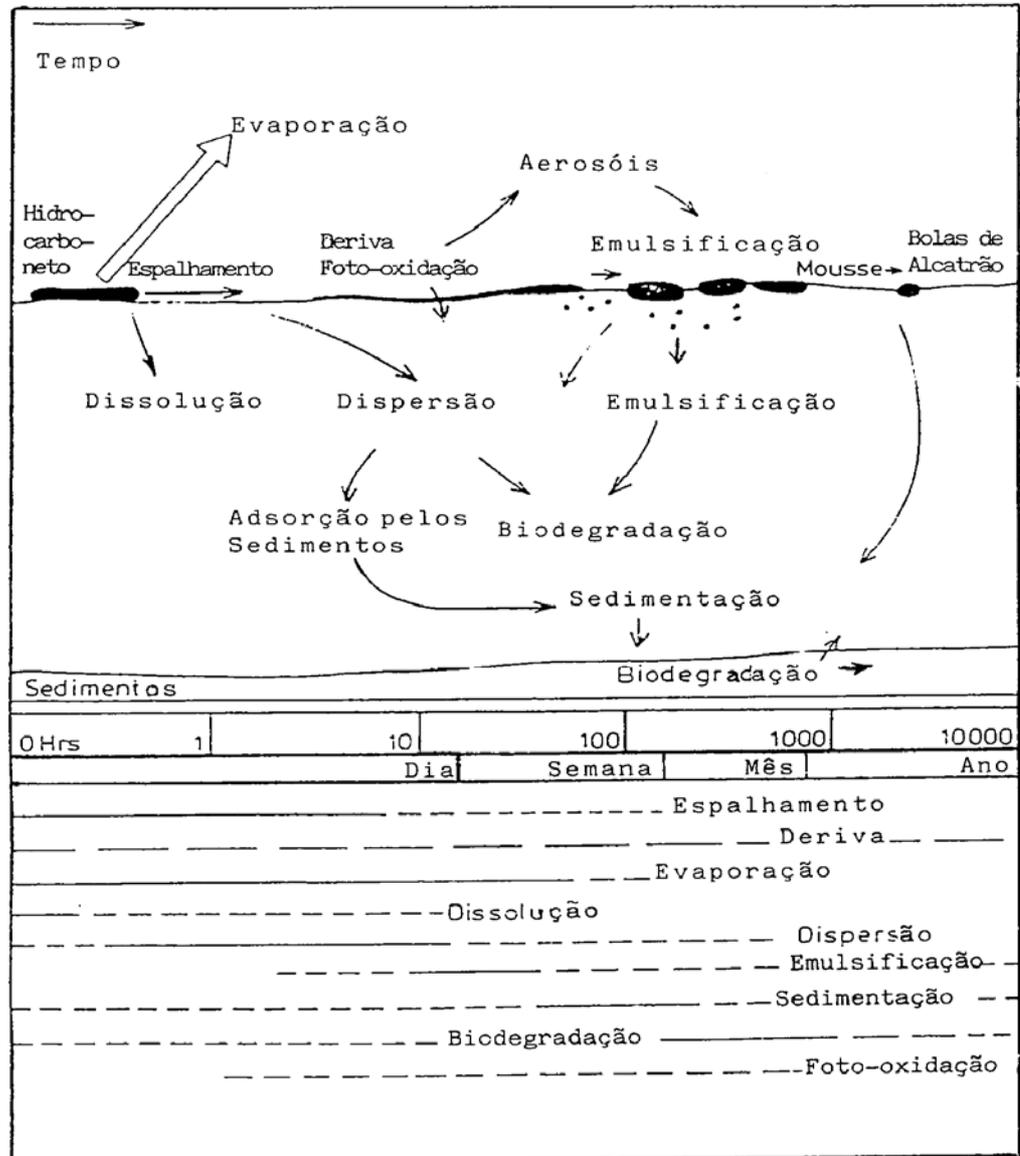
1.3. COMPORTAMENTO DOS HIDROCARBONETOS NO LITORAL

FALÉSIAS, PENHASCOS, ROCHAS, E ESTRUTURAS ARTIFICIAIS

Os hidrocarbonetos são muitas vezes transportados, pela ondulação do mar, para locais muito próximos de falésias e de zonas rochosas, podendo em algumas situações acumular-se sobre superfícies porosas ou rugosas. Nas zonas intermarés os hidrocarbonetos depositam-se nos espaços entre rochas podendo inclusive, cobri-las. Estes hidrocarbonetos, regra geral, são rápida e facilmente removidos pela ação mecânica da ondulação em zonas abertas e com maior dificuldade e mais lentamente em zonas abrigadas.

CALHAUS ROLADOS E PEDRAS

A penetração dos hidrocarbonetos aumenta com a dimensão dos calhaus e pedras. Em zonas expostas à forte ação da ondulação nas superfícies dos calhaus e pedras, fazem com que sejam rapidamente limpas por abrasão, enquanto que os hidrocarbonetos depositados entre eles podem persistir por longo período de tempo. Os hidrocarbonetos de baixa viscosidade podem ser removidos das praias pelo movimento natural das águas.



AREIA

A grande penetração dos hidrocarbonetos nas praias de areia é muitas vezes em função da granulometria da areia, da profundidade da camada freática e das características de drenagem da praia. As praias de areia grossa têm geralmente um declive mais acentuado, drenando mais as águas no período da baixa-mar, o que provoca uma certa penetração dos hidrocarbonetos, sobretudo os de baixa viscosidade. Os hidrocarbonetos são normalmente concentrados próximo do período da preamar. As areias de grão fino associam-se muitas vezes ao perfil de praias mais planas que ficam molhadas durante todo o período intermarés de tal modo que a penetração de hidrocarbonetos é relativamente pequena. Contudo, parte dos hidrocarbonetos pode penetrar na areia quando expostos, por exemplo, à rebentação das ondas durante mau tempo.

LAMAS E LODOS (MARISMAS, PÂNTANOS, PRAIAS LODOSAS)

Os ambientes de fraca energia são muitas vezes cobertos por grandes quantidades de lodos. Os hidrocarbonetos penetram muito pouco no substrato uma vez que o sedimento já se encontra normalmente bem impregnado de água. Por esse fato, os hidrocarbonetos persistem na superfície durante longos períodos. Se o derrame acontece com mau tempo, neste caso os hidrocarbonetos poderão infiltrar-se no sedimento e aí persistirem indefinidamente. As tocas dos animais e as raízes da flora podem também facilitar a penetração dos hidrocarbonetos.

MANGUES

Os hidrocarbonetos aderem facilmente às raízes, troncos e pneumatóforos. Os hidrocarbonetos pesados e emulsificados podem ficar retidos no matagal das raízes. A combinação oleosa devido aos resíduos de hidrocarbonetos que suspenderam de novo ou foram liberados pode causar ao longo do tempo um impacto adicional.

A vegetação arbórea contaminada com hidrocarbonetos começa a revelar indícios dos efeitos da poluição semanas após a ocorrência. A mortalidade das espécies poderá ser verificada após alguns meses, especialmente em presença de hidrocarbonetos pesados.

O efeito mais óbvio e imediato dos hidrocarbonetos é o desfolhamento. As folhas contaminadas tornam-se escurecidas ao fim de alguns dias, caindo no prazo de sete a quatorze dias. No caso deste fenômeno atingir grandes extensões a vegetação arbórea poderá morrer, o mesmo podendo acontecer com raízes e pneumatóforos, mas neste caso a extensão do efeito parece ser influenciada pelo tipo de hidrocarbonetos.

O maior efeito se verifica quando a extensão da contaminação é elevada, os sedimentos estão contaminados e quando as condições do mar são tais que os hidrocarbonetos não são rapidamente removidos dos sedimentos, tanto da superfície como em profundidade.

Uma vez que o oxigênio é necessário para a biodegradação dos hidrocarbonetos, a taxa de remoção por este meio deverá ser muito baixa. Sendo os sedimentos constituídos por grãos finos, compactados e com matérias orgânicas, tal fato indica que a taxa à qual os hidrocarbonetos serão liberados dos sedimentos será baixa.

Ainda que alguns estudos sugerem que as taxas de biodegradação possam ser elevadas, este fato apenas se processa em relação aos hidrocarbonetos na superfície. Mesmo no caso deste processo ocorrer rapidamente, a taxa de remoção global parece ser reduzida dada a baixa energia e consequente lavagem lenta destes locais.

O quadro seguinte permite identificar o grau de vulnerabilidade dos diferentes tipos de litoral (D'OZOUVILLE 1981).

GRAU DE VULNERABILIDADE DOS DIFERENTES TIPOS DE LITORAL (D'OZOUVILLE 1981)		
TIPOS DE LITORAL	ACUMULAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS	DURAÇÃO DA POLUIÇÃO
<i>Zonas de Elevada Energia</i>		
Costas rochosas e plataformas rugosas	- Parte superior de praias com pouco declive	Alguns meses
Praias de areia fina a média	- Interstratificação no sedimento - Migração lenta em profundidade	1 a 2 anos
Praias de areia grossa a cascalho	- Interstratificação no sedimento - Migração rápida em profundidade	1 a 3 anos
Praias de calhaus rolados, pedras e área de pedregulhos	- Migração rápida dos hidrocarbonetos em profundidade; poucos ou nenhuns sedimentos à superfície	3 a 5 anos
<i>Zonas de Fraca Energia</i>		
Costas rochosas	- Acumulação dos hidrocarbonetos nas cavidades das rochas - Rochas cobertas com uma fina película	3 a 5 anos
Praias de areia fina a média	- Percolação em profundidade - Poluição da zona de baixa-mar pelas marés (mistura dos hidrocarbonetos e dos sedimentos finos) - Formação à superfície de uma camada endurecida passado um ano	> 5 anos
Praias de areia grossa a cascalho	- Percolação rápida em profundidade - Formação de uma camada endurecida passado um ano	> 5 anos
Praias de calhaus rolados	- Percolação rápida em profundidade até ao substrato - Formação de uma crosta de calhaus rolados e de hidrocarbonetos passado um ano	> 5 anos
Estuários e charcos de maré com sedimentos lodosos	- Percolação em profundidade devido aos organismos escavadores e aos movimentos da água na zona intermarés	> 10 anos
Pântanos marítimos	- Incrustações à superfície - Migração no sedimento	> 10 anos

2. COMPORTAMENTO E EVOLUÇÃO DE DERRAMES ACIDENTAIS DE OUTRAS SUBSTÂNCIAS PERIGOSAS A GRANEL NO MAR

Quando substâncias perigosas a granel são derramadas no mar, elas dispersam-se no meio ambiente de acordo com dois fenômenos de propagação distintos:

- A substância tem tendência a se acumular onde tiver mais afinidade com o meio, devido às suas propriedades, por ex. grau de agregação, densidade em relação ao ar e água, reação com a água, etc.
- Os mecanismos de dispersão que se produzem são a ascensão, evaporação, flutuação, reação com a água e afundamento.
- Propagação das substâncias no ambiente, em função do seu grau de concentração e de fatores exteriores. A dispersão na atmosfera sob o efeito do vento e a dispersão no mar sob o efeito de correntes são dois exemplos. Este fenômeno abrange deste modo os mecanismos de degradação natural, tais como a oxidação foto-química e a biodegradação.

O comportamento e evolução das substâncias perigosas a granel derramadas no mar são determinados pelas seguintes propriedades:

- Estado físico (sólido, líquido ou gasoso).
- Reatividade das substâncias com o ar, água e sedimentos ou entre si (podem ser inertes e não reativas, podem polimerizar, decompor-se, oxidar-se ou serem absorvidas).
- Densidade em relação à água do mar (determina se flutua, se afunda ou se fica em suspensão na coluna de água).
- Densidade em relação ao ar (determina a rapidez de dispersão na atmosfera).
- Pressão de vapor e ponto de ebulição (determina o grau de volatilização).
- Solubilidade (100% completamente miscível com a água).
- Biodegradabilidade (determina se é persistente no meio ambiente e quantidade de oxigênio consumido).
- Viscosidade e ponto de escoamento (determinam a rapidez de espalhamento à superfície do mar).

As substâncias podem, portanto, ser classificadas em 4 GRUPOS de comportamento:

GRUPO 1 SUBSTÂNCIAS QUE FORMAM NUVENS DE GASES OU DE VAPOR [G - GASES E E - EVAPORANTES (EVAPORATORS)]

De um modo geral, as substâncias com ponto de ebulição inferior à temperatura ambiente são transportadas a granel sob pressão ou refrigeradas. Estas substâncias compreendem todos os gases e líquidos muito voláteis. Quando se verifica um derrame acidental destas substâncias elas passam espontaneamente ao estado gasoso à temperatura e pressão ambientais formando nuvens de gases que derivam em função dos ventos predominantes.

Um certo número de substâncias tóxicas e/ou explosivas são transportadas a granel sob pressão ou refrigeradas (gases tóxicos, tais como amoníaco, cloro, cloreto de vinilo ou gases explosivos tais como os LNG, LPG e hidrogênio).

Os líquidos com elevada pressão de vapor (superior a 150 mmHg) podem liberar rapidamente nuvens de gases quando expostos ao ar.

Os limites de explosividade da substância e a concentração do gás determinam se a nuvem é ou não explosiva. Mesmo que não sejam explosivas, as nuvens de gases tóxicos são perigosas para o ser humano e outros organismos vivos.

Em geral, dentro deste Grupo são considerados 2 Subgrupos:

Subgrupo 1a:

Gases menos densos do que o ar e que se dispersam com maior rapidez.

Subgrupo 1b:

Gases mais densos do que o ar e que se dispersam mais lentamente.

GRUPO 2 SUBSTÂNCIAS QUE FLUTUAM [F - FLUTUANTES (FLOATERS)]

Todas as substâncias sólidas ou líquidas à pressão e temperatura atmosféricas, com densidade inferior à da água do mar, normalmente flutuam sobre a água quando derramadas.

Tal como acontece nos derrames de hidrocarbonetos, para além da deriva da camada flutuante (ver [ANEXO 9](#)), verificam-se os fenômenos de espalhamento, dissolução, emulsificação e foto-oxidação.

Produtos com ponto de ebulição inferior a 150°C evaporam-se totalmente em uma hora.

A quantidade total evaporada por unidade de área é proporcional à espessura da camada, que por sua vez é dependente do grau de espalhamento do derrame.

As substâncias que possuem uma pressão de vapor parcial elevada evaporam-se rapidamente, enquanto as que possuem uma pressão de vapor parcial mais baixa evaporam-se mais lentamente e, mantendo-se mais tempo à superfície, arriscam-se a reagir com a água.

Dentro deste Grupo são considerados 4 Subgrupos:

Subgrupo 2a (FE):

Substâncias que flutuam à superfície da água e que formam uma camada acima da qual se desenvolve uma nuvem de vapor, sendo desprezível a sua interação com a água.

Subgrupo 2b (F):

Substâncias que flutuam à superfície da água formando unicamente uma camada, sendo desprezível a evaporação e a interação com a água.

Subgrupo 2c (FED):

Substâncias que flutuam à superfície da água e que formam uma camada acima da qual se desenvolve uma nuvem de vapor, ocorrendo uma interação com a água.

Subgrupo 2d (FD):

Substâncias que flutuam à superfície da água e que formam uma camada, ocorrendo uma interação com a água sem que praticamente se evaporem.

Todos os produtos químicos insolúveis que flutuam e com viscosidade inferior a 100 cSt. dispersam-se naturalmente a uma taxa adequada.

GRUPO 3 SUBSTÂNCIAS QUE SE DISSOLVEM OU SE DISPERSAM [D - SOLÚVEIS (DISSOLVERS)]

A solubilidade de uma substância indica a sua capacidade de se misturar com a água e o desenvolvimento de uma fase fisicamente homogênea. De um modo geral considera-se que uma substância é ligeiramente solúvel quando o valor de solubilidade é inferior a 1%, moderada entre 1% e 10% e parcial a completa acima de 10%. Em função da densidade as substâncias com baixa solubilidade ou flutuam ou afundam; substâncias com solubilidade acima de 10% dissolvem-se rapidamente e misturam-se com a água.

Algumas substâncias dissolvem-se ou se dispersam na água em função da natureza do produto e da sua concentração (ex.: metanol e ácido sulfúrico). A concentração é susceptível de decrescer com o tempo se existir água em quantidade suficiente.

GRUPO 4 SUBSTÂNCIAS QUE AFUNDAM [S – QUE AFUNDAM (SINKERS)]

Dentro deste Grupo são considerados 2 Subgrupos:

Subgrupo 4a:

Substâncias que não se dissolvem ou não desenvolvem reação química com a água acumulando-se no fundo.

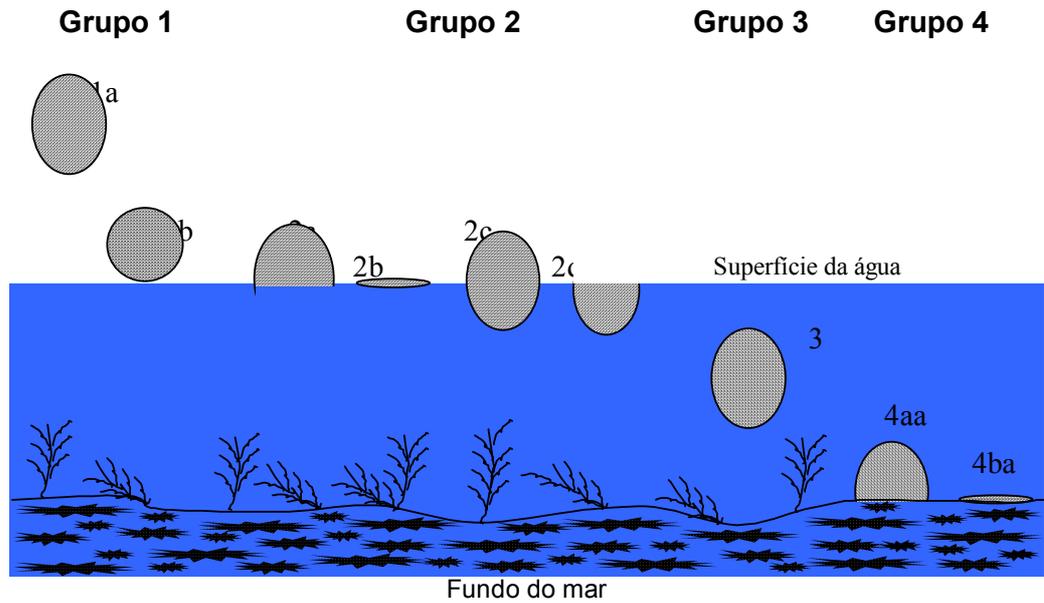
Subgrupo 4b:

Todas as substâncias sólidas ou líquidas com uma densidade superior à da água do mar deslizando na coluna de água em direção ao fundo.

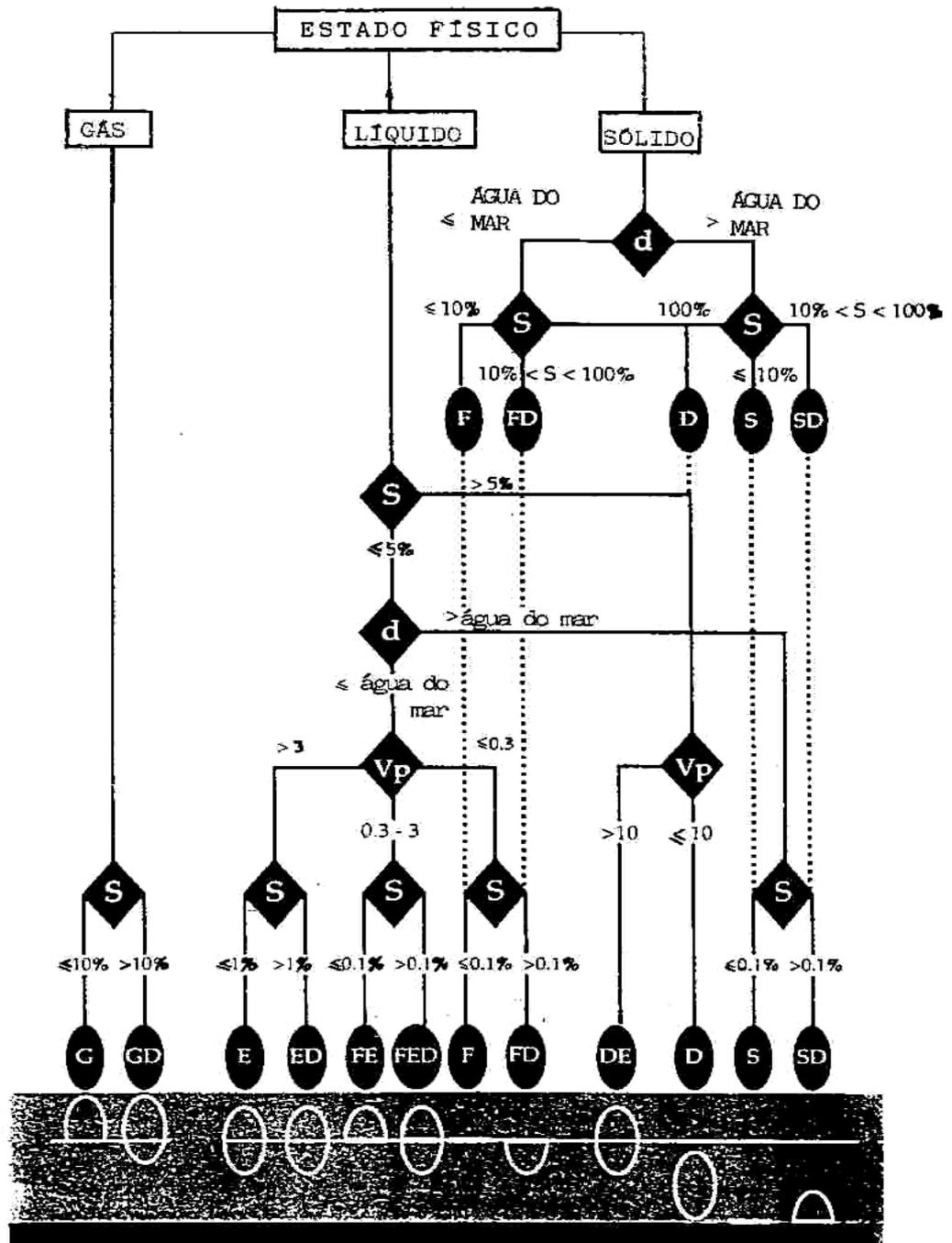
A acumulação no fundo do mar das substâncias que reagem enquanto afundam depende da sua velocidade de reação e da profundidade da água.

Segue-se um "ESQUEMA" exemplificativo do comportamento dos diferentes grupos de substâncias tal como acima citado:

GRUPO DE SUBSTÂNCIAS



O fluxograma que segue (European Classification System) descreve o comportamento de um derrame no mar distinguindo 12 grupos, com base no estado físico (gás, líquido ou sólido) e nas propriedades físicas (solubilidade, densidade, pressão de vapor) das substâncias, de acordo com a classificação por GRUPOS acima. Esta classificação constitui uma importante orientação para a escolha da estratégia de intervenção.



Temperatura do ar e da água = 10 ou 20°C
 Pressão atmosférica = 100 kPa
 s = solubilidade (%)
 d = densidade
 Vp = Pressão de vapor (kPa)

G = gás
 E = evaporante
 F = flututante
 D = solúvel
 S = afundante

3. COMPORTAMENTO E EVOLUÇÃO DE VOLUMES PERDIDOS NO MAR CONTENDO MERCADORIAS DO CÓDIGO IMDG

3.1. TIPOS DE VOLUMES

Para os fins do presente ANEXO são considerados dois tipos principais de volumes:

- Embalagens que estão em contato direto com as cargas (do tipo tambores metálicos e de plástico de diferentes capacidades até 220 litros, tambores e caixas de cartão, sacos de plástico, garrafas de vidro e cisternas).
- Contêineres de uso geral (20 e 40 pés), constituindo a unidade de transporte mais freqüente para as embalagens do tipo acima referida.

3.2. PROCESSOS PELOS QUAIS OS CONTÊINERES/EMBALAGENS PODEM SER PERDIDOS NO MAR

Existem diversos processos pelos quais os contêineres/embalagens podem ser perdidos no meio aquático: acidentalmente pela borda, deliberadamente lançado ou ficarem contidos em navios afundados ou encalhados. Os contêineres/embalagens podem igualmente ser perdidos a partir de zonas situadas no litoral e alcançarem o mar alto, ou podem ser levados de zonas de terra para o mar através dos rios.

PERDA PELA BORDA DOS NAVIOS

Os contêineres/embalagens podem ser perdidos pela borda dos navios como resultado de mau tempo, colisões, encalhes ou acidentes a bordo.

Durante a ocorrência de um incidente deste tipo, os contêineres/embalagens podem ficar intactos, evitando assim a liberação das cargas para o meio ambiente, ou podem ser danificados ou destruídos, devido a incêndio/explosão, pelos movimentos subsequentes das cargas quando expostos, por exemplo, a impactos do encalhe, a choques provocados pelas ondas ou pela pressão de água no leito do mar e ainda por deterioração gradual. Nestas ocasiões a carga pode escapar e se espalhar no meio ambiente.

ALIJAMENTO

Em caso de uma emergência a bordo de navios, os contêineres/embalagens podem ter que ser alijados com a finalidade de garantir a salvação de vidas humanas no mar ou a segurança do navio.

Deve ser registrada a posição do alijamento e informada as autoridades competentes dos Estados costeiros afetados, com a rapidez possível.

Sempre que possível e praticável, o alijamento deve ser efetuado fora de zonas ecologicamente sensíveis, de locais vulneráveis à navegação ou de áreas populacionais.

RETENÇÃO EM NAVIOS AFUNDADOS

Os contêineres/embalagens contendo cargas perigosas podem ficar retidos no interior de um navio afundado ou, devido a avaria, serem dispersos na coluna de água ou depositados no leito do mar junto ao navio.

3.3. DESTINO DOS CONTÊINERES/EMBALAGENS

Os contêineres/embalagens perdidos no mar poderão ser transportados à distâncias consideráveis por efeitos das correntes, ventos ou marés. Em função da sua flutuabilidade poderão ficar flutuando na superfície da água, na coluna de água ou no fundo do mar. Podem também, ficar depositados ao longo da linha de costa incluindo as praias.

CONTÊINERES/EMBALAGENS QUE FLUTUAM

Alguns contêineres/embalagens contendo cargas mais leves do que a água ficarão flutuando na superfície do mar. Outros, ainda que as cargas sejam mais pesadas, permanecem na superfície devido ao seu grande volume ou ao tipo de construção, o que proporciona uma relação global peso/volume inferior à da água do mar.

Os contêineres/embalagens susceptíveis de afundarem podem, no entanto, manterem-se flutuando se ficarem parcialmente vazios e os espaços interiores cheios com ar.

Alguns poderão manter-se flutuando durante algum tempo antes de afundar. Neste caso, ou o afundamento se processa lentamente através da coluna de água ou permanecem em suspensão e são transportados à distância por correntes e danificados pela ação das ondas.

CONTÊINERES/EMBALAGENS QUE AFUNDAM

Muitos dos contêineres/embalagens transportados pelos navios e que caem ao mar, afundam.

Ainda que a densidade das cargas nelas contidas seja inferior à da água do mar (por exemplo, muitos solventes), pode acontecer que o contêiner ou a embalagem seja mais pesado (por exemplo, tambores de aço) provocando o seu afundamento.

Os contêineres/embalagens depositados no fundo do mar podem ser danificados pela ação das ondas, pressão da água ou subsequentes operações de salvamento. Os movimentos da água também podem provocar a sua mudança de posição no fundo do mar.

CONTÊINERES/EMBALAGENS RETIDOS A BORDO DE NAVIOS AFUNDADOS

Como resultado, por exemplo, de uma colisão, mau estado do mar ou de uma explosão a bordo de um navio, as avarias nele produzidas podem ser de tal modo graves, que conduzam ao seu afundamento com a totalidade ou parte da carga.

Devido ao acidente inicial ou ao embate com o fundo, o navio pode ficar mais ou menos destruído.

Em tais circunstâncias parte dos contêineres/embalagens podem se espalhar pelo fundo enquanto outra parte permanece à bordo.

Em algumas situações o navio pode permanecer no fundo do mar com todos os contêineres/embalagens à bordo.

CONTÊINERES/EMBALAGENS ARRASTADOS PARA TERRA

Os contêineres/embalagens perdidos no mar podem, em última análise, serem arrastados para terra. Ao se dar o contato com a costa, eles podem ser danificados e a sua carga escapar.

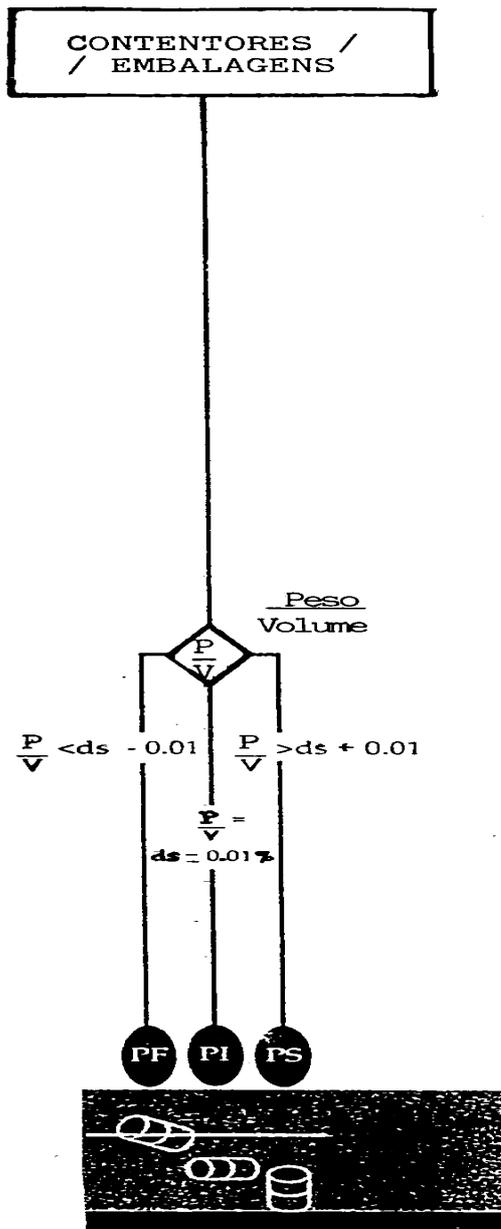
Os marítimos e outras pessoas em terra ao entrarem em contato com estes contêineres/embalagens podem ser afetados pelas cargas que podem estar derramando.

RECOLHA ACIDENTAL POR PESCADORES E OUTROS MARÍTIMOS

As embalagens perdidas ou alijadas no mar, resultantes de acontecimentos recentes ou antigos, podem acidentalmente vir a ser recolhidas por pescadores. Muitas vezes estes achados são detectados e de imediato devolvidos ao mar.

É óbvio que em tais ocasiões as cargas perigosas podem constituir um risco para os pescadores, especialmente se as embalagens estão vazando ou se são perigosas por outros motivos (por serem explosivas, venenosas, radioativas, etc.). Uma captura de peixe contaminado constitui também um risco para os consumidores.

O Fluxograma que segue (European Classification System) descreve o destino dos contêineres/embalagens perdidos no mar, distinguindo 3 grupos, em função do peso e do volume das cargas.



ds = densidade da água do mar
 F = flutuante
 S = afundante
 P = contentor / embalagem
 I = imersos

3.4. COMPORTAMENTO DOS CONTÊINERES OU EMBALAGENS

3.4.1. FLUTUABILIDADE

No caso de um acidente, saber se o contêiner/embalagem afunda ou flutua constitui o primeiro dado a ser considerado, tendo em vista organizar os métodos de resposta adequados (localização e recolha, por ex.).

TAMBORES E OUTRAS PEQUENAS EMBALAGENS

O princípio de Arquimedes, conhecido de todos, é relativamente simples de aplicar no caso de perdas para o mar deste tipo de volumes, considerando as seguintes informações:

- Volume total
- Peso bruto (tambor + conteúdo)

Um tambor metálico de 220 litros pesa entre 15 e 20 kg enquanto que um tambor de plástico não excede 10 a 12 kg.

Em geral os tambores são cheios à 90% da sua capacidade e os tambores contendo líquidos, cuja densidade é de 1.06 ou menos, são considerados como tendo uma flutuabilidade positiva. No caso de cargas sólidas (pó ou cristais) é necessário considerar a densidade aparente da substância. A densidade total do produto contido é inferior à densidade do produto em si devido à existência de ar nos espaços livres. Estima-se que esta densidade aparente é de 1.5 a 2.5 vezes inferior à densidade real do produto (granulometria, geometria, processo de embalagem).

Nota-se que as substâncias pesadas transportadas em garrafas de vidro são protegidas por poliestireno. Assim, os hidrocarbonetos halogenados com densidades superiores a 1.3 deveriam afundar. No entanto, a densidade extremamente baixa do poliestireno provoca uma flutuabilidade positiva.

CONTÊINERES DE USO GERAL

Estes contêineres devem ser considerados mais como um processo de transporte do que como forma de embalagem. Convém lembrar que eles não são estanques à água e ainda menos se sofrerem um embate.

O princípio de Arquimedes pode ser aplicado considerando:

- O peso do contêiner vazio (2,1 a 2,3 ton para um contêiner de 20 pés e 4 ton para um de 40 pés).
- O peso da carga transportada.
- As embalagens por ele transportadas e o seu acondicionamento (tipo e quantidade de embalagens).

Pode-se determinar a flutuabilidade de um contêiner utilizando a seguinte fórmula:

$$F = \frac{d_e (T + V)}{d_a} - (T + P) \quad , \quad \text{sendo}$$

F	-	Flutuabilidade
d _e	-	Densidade da água (1,03 kg/dm ³)
d _a	-	Massa volumétrica do metal (7,8 kg/dm ³)
P	-	Massa dos produtos transportados
T	-	Peso do contêiner vazio
V	-	Volume do contêiner

CONTÊINERES-CISTERNAS

O cálculo da fluutuabilidade dependerá dos mesmos parâmetros acima citados, mas sem considerar os acondicionamentos internos.

De acordo com a classificação das categorias de contêineres - cisternas, as suas características médias são as seguintes:

	IMO 1	IMO 2	IMO 4	IMO 5
Peso vazio (kg)	4057	3136	8000	6922
Capacidade (l)	20360	21880	30000	18123
Flutuabilidade (*)	17458	18815	23956	13372

(*) dada pela fórmula acima.

Nota-se que um contêiner-cisterna será no máximo cheio até 98% da sua capacidade e que o peso bruto máximo aceitável pode variar entre os 24000 kg e os 30480 kg, que é o caso de um grande número de contêineres da classe IMO 1.

3.4.2. EFEITOS CAUSADOS POR CHOQUES NA SUPERFÍCIE DA ÁGUA

CONTÊINERES DE USO GERAL

Um contêiner pode cair na água diretamente a partir do convés ou após ter rolado uma ou mais vezes sobre o convés. Caindo de uma altura de 10 m, o contêiner toca a superfície do mar com uma velocidade de 50 km/h tornando muito difícil quantificar os efeitos desta queda devido à sua posição aleatória no momento do choque (canto, lado, fundo do contêiner).

TAMBORES

Para fins de prever o comportamento de tambores caindo ao mar, torna-se impossível extrapolar os resultados obtidos pelos testes de resistência dos tambores após uma queda sobre uma superfície de cimento, para uma altura variando entre 1,8 e 0,8 m.

Testes realizados em BREST mostraram que um tambor de 220 l, da categoria I, cheio, com 210 kg, caindo de uma altura de 8 m numa piscina mantém a sua resistência, caso se trate de um tambor fechado (polietileno de elevada densidade ou metálico). Contudo, se o tambor é de abertura total, as deformações dos diferentes componentes (corpo, tampa, juntas de estanqueidade) provocam uma perda de estanqueidade.

RESISTÊNCIA À ÁGUA

Um tambor em cartão é destruído após apenas algumas horas de permanência no mar, enquanto que um tambor resistente à água (constituído por folhas de alumínio ou de plástico em camadas entre o cartão) resiste mais, mas não é estanque.

É possível que os tambores em cartão, contidos num contêiner, percam a sua fluatuabilidade após o contato de várias horas com a água do mar.

3.4.3. COMPORTAMENTO EM PRESSÃO

Em experiências realizadas numa câmara hiperbárica com uma pressão equivalente a 200 m de profundidade, durante 48 horas, verificou-se que os tambores de abertura total perderam a sua estanqueidade, enquanto que os tambores resistentes à água se mostraram mais resistentes que os normais, mas a água penetrou nas bolsas internas.

Os contêineres - cisternas são provavelmente resistentes à pressão, uma vez que são equipados com válvulas de descompressão. Contudo os contêineres - cisternas equipados com válvulas que não funcionam como descompressor poderão ser vulneráveis, em particular sob o efeito associado dos choques.

3.4.4. CORROSÃO

A corrosão é um aspecto que deve sempre ser levado em consideração uma vez que um tambor ou um contêiner perdido permanece meses até anos no meio marinho antes de ser recolhido.

A corrosão metálica produzida pela água do mar pode ser causada por vários fatores: salinidade, oxigênio dissolvido e temperatura.

Estudos efetuados mostraram que a taxa de corrosão generalizada é de 0,05 a 0,2 mm/ano enquanto que a corrosão por picagem fica na ordem dos 1,25 a 2,25 mm/ano. Neste caso, podendo os tambores de categoria I ou II atingir uma profundidade de corrosão de 0,7 a 1,7 mm, teriam, portanto, uma margem de vários anos antes que fossem completamente destruídos.

Foi também verificado que os tambores de metal imersos, um dos quais amolgado e danificado, passados 6 meses e apesar do desaparecimento total da pintura externa, apresentaram traços de corrosão superficial e não alteraram em nada a sua resistência.

3.4.5. DERIVA DE CONTÊINERES OU EMBALAGENS PERDIDOS

A deriva de um contêiner/embalagem é devida a uma variedade de causas:

- Ação do vento sobre a parte emersa.
- Corrente de superfície por ação do vento.
- Efeito de deriva devido à difração da ondulação.
- Efeito convectivo devido à ondulação.
- Ação da maré.
- Aceleração devido à rotação da terra.
- Corrente de fundo.
- Comportamento ao escorregamento e ao rolamento sobre um sedimento.
- Peso na água (peso aparente).

DERIVA À SUPERFÍCIE

Vento

No caso da deriva de um contêiner, é estimado que cerca de 75% da velocidade do vento medida a 10 m de altitude pode interferir diretamente sobre a superfície emersa do volume.

Ondulação

A ondulação, com períodos situados na ordem de 1 a 2 segundos, produz uma força derivante significativa.

Correntes e ventos

Os valores correntemente aceitos, variam completamente com o modelo matemático e direção considerados.

DESLOCAMENTO NO FUNDO DO MAR

Os movimentos de um contêiner/embalagem assentados no fundo do mar serão afetados pelo seu peso na água, correntes de fundo e tipo do leito do mar.

Para movimentar um contêiner de 20' assentado no fundo, a uma profundidade de 100 m foi verificado ser necessária uma corrente de 0,8 m/s. De acordo com extrapolações feitas a partir de modelos reduzidos a 1/10 de um contêiner de 20' com o peso de 2 ton, o contêiner deslizará num fundo liso se a corrente for superior a 1,8 m/s e num fundo de saibro com uma corrente de 1,2 m/s.

Um tambor de 220 l deslizará sobre uma superfície livre com uma corrente de 0,84 m/s.

4. BIBLIOGRAFIA

MANUAL ON OIL POLLUTION, Section IV – Combating Oil Spills - ORGANIZAÇÃO MARÍTIMA INTERNACIONAL (IMO).

FIELD GUIDE FOR OIL SPILL RESPONSE IN TROPICAL WATERS – ORGANIZAÇÃO MARÍTIMA INTERNACIONAL (IMO).

RESPONSE TO MARINE OIL SPILLS – ITOFF.

MANUAL ON CHEMICAL POLLUTION, Section 1 – Problem Assessment and Response Arrangements – ORGANIZAÇÃO MARÍTIMA INTERNACIONAL (IMO).

W. KOOPS – Classification of Chemicals for Situation Analysis.

D. COMARCK – Emergency Response to the Release of Chemical Cargoes at Sea.

COMPORTEMENT DES COLIS PERDUS EN MER – Stage CEE/CEDRE, 23-27 Novembre 1992.

MANUAL ON CHEMICAL POLLUTION, Section 2 – Search and Recovery of Packaged Goods Lost at Sea – ORGANIZAÇÃO MARÍTIMA INTERNACIONAL (IMO).