



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE OCEANOGRAFIA**

ROBSON CARNEIRO SANTANA

**O MÉTODO DA BIORREMEDIAÇÃO APLICADO NA LIMPEZA DE
SUBSTRATO DE MANGUEZAL IMPACTADOS POR PETRÓLEO,
NA BAÍA DE TODOS OS SANTOS - BAHIA**

Salvador
2008

ROBSON CARNEIRO SANTANA

**O MÉTODO DA BIORREMEDIAÇÃO APLICADO NA
LIMPEZA DE SUBSTRATO DE MANGUEZAL
IMPACTADOS POR PETRÓLEO, NA BAÍA DE TODOS OS
SANTOS - BAHIA**

Monografia apresentada ao Curso de Oceanografia,
Instituto de Geociências, Universidade Federal da
Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau
de Bacharel em Oceanografia.

Orientadora: Prof^a. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira
Co-orientador: Msc. Karina Santos Garcia

Salvador
2008

TERMO DE APROVAÇÃO

ROBSON CARNEIRO SANTANA

O MÉTODO DA BIORREMEDIAÇÃO APLICADO NA
LIMPEZA DE SUBSTRATO DE MANGUEZAL
IMPACTADOS POR PETRÓLEO, NA BAÍA DE TODOS OS
SANTOS - BAHIA

Monografia aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel
em Oceanografia, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca
examinadora:

Olívia Maria Cordeiro de Oliveira - Orientadora
Doutora em Geoquímica Ambiental pela Universidade Federal Fluminense
Universidade Federal da Bahia

Antônio Fernando de Souza Queiroz
Doutor em Geoquímica de Manguezais pela Universidade Louis Pasteur de
Estraburgo - França
Universidade Federal da Bahia

Ronaldo Montenegro Barbosa
Doutor em Geociências (Geoquímica e Geotectônica) pela Universidade de São
Paulo
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 15 de julho de 2008

A
Helenita (*in memoriam*), querida avó, da qual tenho as melhores lembranças da
minha vida. Aos meus pais pelo apoio moral e às minhas irmãs pela convivência.

AGRADECIMENTOS

São tantos....

A minha família que contribuiu direta e indiretamente pela formação cidadã e apoio durante toda jornada.

A Dra. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira pela orientação, dedicação e confiança.

Ao Dr. Jorge Alberto Trigüis pela colaboração nas análises geoquímicas e aos conselhos.

Ao Dr. Antônio Fernando de Souza Queiroz pelo apoio recebido desde as primeiras etapas desta jornada.

A toda equipe do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA) em especial Sarah, Karina, Irenilda, Jorge, Danúsia, Anderson, Carla, Paula, Paulo, Alex, Danilo e Juliana pela convivência e colaboração em todas as etapas deste trabalho.

Aos professores da UFBA pela contribuição na minha vida acadêmica e aos colegas de curso pela agradável convivência ao longo desses anos.

A Surya Ananda pela paciência, estímulo e compreensão nas horas difíceis.

Ao CNPq, CTPetro, FINEP, Petrobras pelo apoio recebido para a execução deste trabalho.

"A essência de toda a vida espiritual é a emoção que existe dentro de você, é a sua atitude para com os outros. Se a sua motivação é pura e sincera, todo o resto vem por si. Você pode desenvolver essa atitude correta para com seus semelhantes baseando-se na bondade, no amor, no respeito e, sobretudo na clara singularidade de cada ser humano."

RESUMO

A biorremediação é uma técnica aplicada para amenizar diversos impactos ambientais, dentre eles os gerados por derivados do petróleo, através da introdução de microorganismos no ambiente, ou criando condições ótimas para os mesmos se desenvolverem. O presente estudo objetivou monitorar os parâmetros físico-químicos não conservativos em águas do estuário do rio São Paulo, Baía de Todos os Santos (BTS) e sua interação com o substrato de manguezal presente nos aquários de simulação. Além disto, avaliar a utilização de fertilizantes agrícolas, NPK e OSMOCOTE, como bioestimulantes em procedimentos de biorremediação *in situ* de substratos de manguezais afetados por atividades petrolíferas. A metodologia utilizada e testada no experimento baseou-se no monitoramento do processo de biorremediação em aquários com água do rio São Paulo e sedimento contaminado por óleo. Os ensaios foram realizados em três etapas intituladas (primeiro “pré-teste”, segundo “pré-teste” e terceiro “pré-teste”) ocorridas entre os meses de setembro e outubro de 2007. No presente trabalho serão apresentados apenas os dados referentes ao terceiro “pré-teste”, compreendido entre os dias 10 e 24 de novembro. Os parâmetros físico-químicos foram mensurados com equipamentos portáteis devidamente calibrados. O óleo presente no sedimento foi extraído em soxlet e posteriormente analisados por cromatografia gasosa. As variações de temperatura para o canal do rio São Paulo e dos aquários durante o monitoramento tiveram uma média de 28,8°C e de 29,3°C, respectivamente. A variação média de salinidade foi 35,8 para o canal do rio São Paulo e 35,9 para os aquários. O pH teve uma faixa de variação dentro dos padrões estabelecidos para águas marinhas, com valores entre 7,0 a 8,0, tanto para os aquários, quanto para o canal. O oxigênio dissolvido apresentou uma média de 7,5 (mg.L⁻¹) nos aquários de biorremediação. Os índices geoquímicos Pristano/Fitano, nC₁₇/P e nC₁₈/F, calculados para o sedimento coletado no dia 10 de novembro, foram menores que a unidade (<1) para todos os aquários, indicando contaminação por petróleo, bem como presença de resíduos oleosos degradados. As razões MCNR/HRP para os testes realizados na presente pesquisa variaram de 6,06 a 184,33, com média de 117,84. As frações dos hidrocarbonetos saturados (n-alcenos) tiveram um aumento nas concentrações para alguns aquários. Com os dados obtidos nos cromatogramas dos HTP do presente trabalho, não é possível, até o momento, afirmar se a inibição da degradação dos hidrocarbonetos saturados tem alguma relação com aplicação do NPK ou OSMOCOTE como nutrientes. Ao processo de biorremediação, provavelmente, não houve tempo suficiente para a degradação do óleo ao longo dos 15 dias utilizados para a simulação, no período do terceiro pré-teste realizado.

Palavras-chave: BIORREMEDIAÇÃO; BIOESTIMULAÇÃO; BTS.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1- a) Antiga base de poço onde foi construído o Laboratório de Simulação, (b) vista frontal, (c) vista lateral evidenciando o Laboratório, construído e cercado e (d) vista interna evidenciando as bancadas. 18
- Figura 2 - Aquário com tubos de ensaio sustentados em barras de madeira (a) vista em planta, (b) vista em perfil. 20
- Figura 3 - Processos de intemperismo que ocorre com o óleo derramado no mar. Modificado de IPIECA (2002). 21
- Figura 4 - Mapa de situação e localização da área de estudo. a) Mapa de situação da BTS; b) Fotografia aérea da área e em destaque c) Locais de coleta. Fonte: Modificado da folha da Baía de Todos os Santos: SD-24-X-A-IV (BAHIA). 24
- Figura 6 - Equipamentos utilizados para mensurar os parâmetros físico-químicos. Da direita para a esquerda: refratômetro, condutivímetro, pH-metro e oxímetro. 27
- Figura 7 - Figura esquemática mostrando, da direita para a esquerda; as dimensões do aquário, da proveta e do suporte de madeira para as provetas. 28
- Figura 8 - a) Vista lateral de um aquário; b) Vista frontal de vários aquários. 28
- Figura 9 - Detalhe da proveta de vidro utilizada nos experimentos de biorremediação, com sedimento coletado do manguezal do rio São Paulo – BTS, BA. 29
- Figura 10 – Esquema do modelo do primeiro pré-teste evidenciando: aquário com água do manguezal, adição de 4,5g de óleo (em cada proveta), 1,5g de NPK (em cada proveta) e uma bomba de aeração para suprir a demanda de oxigênio. 30
- Figura 11 - Testemunhador de alumínio contendo sedimento do manguezal do rio São Paulo que serão transferidos para as provetas de vidro dos aquários de simulação. 32
- Figura 12 - Figura esquemática do modelo dos aquários mostrando da esquerda para direita: os três primeiros com NPK e os três últimos com OSMOCOTE. Foram adicionadas amostras de óleo em quatro dos seis aquários. 34
- Figura 13 - Coleta na etapa do 3º Pré-teste: (a) Exudação de óleo; (b) transferência do substrato do manguezal para a proveta com auxílio de testemunhador; (c) testemunhador com sedimento aparentemente sem óleo; (d) testemunhador com sedimento contaminado por óleo (parte escura). 36
- Figura 14 - Esquema do modelo experimental, onde pode-se observar da esquerda para direita: aquário controle; aquários com NPK com uma e com duas aerações; aquários com OSMOCOTE com uma e com duas aerações. 37
- Figura 15 - Esquema do modelo número 2, onde foi acrescentado óleo, NPK ou OSMOCOTE e aeração constante. 38
- Figura 16 – Variação da temperatura (°C) ao longo do terceiro pré-testes para os aquários de simulação e o canal do rio São Paulo. 41
- Figura 17 - Variação da salinidade ao longo do terceiro pré-testes para os aquários de simulação e o canal do rio São Paulo 42
- Figura 18 - Variação do pH ao longo do terceiro pré-testes para os aquários de simulação e o canal do rio São Paulo 43
- Figura 19 - Variação do oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}) ao longo do terceiro pré-testes para os aquários de simulação e o canal do rio São Paulo. 44
- Figura 20 – Fragmentograma do aquário controle no dia 10.11, indicando um *hump* acentuado da linha de base. 48

Figura 21 - Comparação entre os fragmentogramas (escala do eixo Y = 200 mVolt) das amostras dos HTP dos aquários Controle, aquários NPK1 e aquários NPK2, durante as duas semanas de simulação, compreendidas entre os dias 10/11, 17/11 e 24/11. 49

Figura 22 - Comparação entre os fragmentogramas (escala do eixo Y = 200 mVolt) das amostras dos HTP dos aquários OSMOCOTE1, aquários OSMOCOTE2, aquários NPK + ÓLEO1 e OSMOC + ÓLEO1 , durante as duas semanas de simulação, compreendidas entre os dias 10/11, 17/11 e 24/11. 51

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Parâmetros geoquímicos usados na avaliação da origem dos hidrocarbonetos (HC), envolvendo n-alcenos, pristano e fitano..... | 46 |
| Tabela 2 - Relação das razões n-C17/Pristano, n-C18/fitano, Pristano/fitano e MCNR/HRP para os aquários do terceiro pré-teste, nos dias 10 e 24 de novembro de 2007. | 47 |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 | JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA | 15 |
| 3 | OBJETIVO GERAL | 20 |
| 3.1 | OBJETIVO ESPECÍFICO | 20 |
| 4 | O MÉTODO DA BIORREMEDIAÇÃO | 21 |
| 4.1 | PROCESSOS AMBIENTAIS | 21 |
| 4.2 | PROCESSOS MICROBIOLÓGICOS | 22 |
| 4.3 | PROCESSOS QUÍMICOS | 23 |
| 5 | CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO | 23 |
| 6 | MATERIAIS E MÉTODOS | 25 |
| 6.1 | TRABALHO DE ESCRITÓRIO | 25 |
| 6.1.1 | Fase inicial | 26 |
| 6.1.2 | Fase final | 26 |
| 6.2 | TRABALHO DE CAMPO | 26 |
| 6.2.1 | Aquários de simulação | 27 |
| 6.2.2 | Primeiro pré-teste | 28 |
| 6.2.2.1 | Coleta de sedimento | 29 |
| 6.2.2.2 | Atividade no laboratório de simulação | 30 |
| 6.2.3 | Segundo pré-teste | 31 |
| 6.2.3.1 | Coleta de sedimento | 32 |
| 6.2.3.2 | Atividades no laboratórios de sumulação | 33 |
| 6.2.4 | Terceiro pré-teste | 35 |
| 6.2.4.1 | Coleta de sedimento | 35 |
| 6.2.4.2 | Atividade no laboratório de simulação | 36 |
| 6.3 | TRABALHO DE LABORATÓRIO (MÉTODOS ANALÍTICOS) | 38 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 6.3.1 | Análise de nutrientes (nitrito, nitrato e fosfato) | 38 |
| 6.3.2 | Análise das Amostras dos HTP e HPA por Cromatografia Gasosa | 39 |
| 7 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 41 |
| 7.1 | PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS | 41 |
| 7.1.1 | Temperatura | 41 |
| 7.1.2 | Salinidade | 42 |
| 7.1.3 | pH | 43 |
| 7.1.4 | Oxigênio dissolvido | 44 |
| 7.2 | ANÁLISE DA GEOQUÍMICA ORGÂNICA | 45 |
| 7.2.1 | Cromatogramas dos HTP's | 45 |
| 8 | CONCLUSÕES PRELIMINARES | 52 |
| 9 | RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 52 |

1 INTRODUÇÃO

O elevado consumo mundial de petróleo e seus derivados resultaram, nos últimos anos, na continuidade dos derramamentos de óleo inerentes as atividades associadas à exploração deste recurso. A conseqüência de alguns destes acidentes tem sido particularmente grave em termos da perda financeira e danos locais para o ambiente. Desta forma, atualmente, eles têm recebido substancial atenção devido a um aumento na consciência pública dos seus riscos (VANEM *et al.*, 2008).

O advento do uso de derivados do petróleo na Era Industrial, a partir da última metade do século XIX, tem ocasionado potenciais derramamentos destes produtos no ambiente, com subseqüente efeito para os ecossistemas e para a biota (TSENG, 1999). Na zona costeira, o óleo derramado pode impactar diversos ecossistemas resultando em dano e morte da biota e, muitas vezes, na perda do valor estético das praias (MICHEL *et al.*, 1978 apud NANSINGH & JURAWAN, 1999).

Aproximadamente 90% da produção de petróleo no mundo vem de áreas tropicais. Assim, incidentes com derramamentos de óleos são bastante freqüentes nestas regiões (NANSINGH & JURAWAN, 1999). Se considerar que o Brasil é um país tropical de dimensões continentais, possuindo uma grande variedade de ecossistemas, além de uma ampla zona costeira, pode-se inferir que esses fatores, aliados à potencialidade petrolífera de grandes bacias brasileiras e as formas de exploração e produção, geram tensões entre os setores sócio-econômicos e ambientais.

Levando-se em conta que o país, durante esta última década, passou de importador à auto-suficiência em petróleo, pode-se concluir que este fato gerou um aumento na exploração e processamento do óleo, podendo ter efeito amplificador sobre os riscos de acidentes durante as etapas de exploração, transporte, refino e usos múltiplos dos produtos e subprodutos.

Segundo relatórios anuais da Petrobras, durante os anos de 2000 a 2006, houve um aumento crescente no volume de efluentes dispostos em corpos d'água (em milhões de m³), e uma redução do volume de óleo derramado (aumento ou avanço tecnológico). Apesar de não especificar exatamente a natureza do corpo d'água nestes relatórios, é evidente que algumas destas substâncias químicas, por

intermédio de alguma fonte (i.e. lençóis freáticos, rios, estuários e oceano), afetará em diferentes temporalidades a zona costeira.

Os danos causados pelos hidrocarbonetos em manguezais são muito diversos, destacando-se a morte das vegetações por asfixia das suas raízes e quedas das folhas. Com isso, ocorre perda de hábitat, principalmente para organismos que dependem da árvore para fixação, proteção e alimentação, podendo levar a morte direta de moluscos e crustáceos em contato com óleo e, futuramente, a redução populacional e da comunidade dos organismos de manguezal (IPIECA, 1993).

Os desastres ocorridos durante as últimas décadas mostraram como o petróleo é danoso ao ambiente. Contudo, esses desastres serviram para o desenvolvimento de técnicas para lidar com derrames de óleo no ambiente marinho e na zona costeira. Muitos desses métodos normalmente utilizados para a limpeza de áreas que sofreram impacto por óleo (i.e dispersantes químicos, queima do óleo, remoção mecânica do sedimento), tornam-se problemáticos quando aplicados a áreas de manguezais, sensíveis a qualquer distúrbio (EVENS, 2005).

Há sugestões pela não utilização das técnicas supracitadas no manguezal, pelos impactos secundários que elas acarretam a esse ecossistema, e também pelo desenvolvimento de metodologias alternativas, menos lesivas ao ambiente, como as técnicas de biorremediação (DOWTY *et al.*, 2001). Esta forma de remediação é barata, podendo ser aplicada a grandes áreas, para atenuação de um grande número de poluentes, como por exemplo, os hidrocarbonetos de petróleo (GLASS, 1999).

A biodegradação ocorre através da ação de microrganismos, como bactérias e fungos, presentes no ambiente (ATLAS, 1981; CRAPEZ, 2001). A biorremediação é a aceleração deste processo, através da adição de microrganismos específicos (bioaugmentação), nutrientes e/ou outras substâncias que acelerem a reprodução de tais microrganismos (bioestimulação). O sucesso da técnica de biorremediação em derramamento de óleo depende de habilidades para otimização das variáveis físicas, químicas e condições biológicas do ambiente contaminado (NIKOLOPOULOU *et al.*, 2007).

A biorremediação possui suas limitações e desvantagens. Alguns produtos químicos (clorados e metais) não são biodegradáveis, para outros compostos a biodegradação pode gerar subprodutos mais tóxicos ou com maior

biodisponibilidade que o contaminante original, inviabilizando sua aplicação no meio ambiente poluído (BAKER & HERSON, 1994). Contudo, a biorremediação oferece muitas vantagens sobre as outras técnicas de remediação. Frequentemente, ela é conduzida no próprio local contaminado (*in situ*), eliminando os custos de transporte e com um mínimo de interferência nas atividades que são realizadas nas proximidades. Ela também pode ser combinada com outras técnicas de descontaminação ambiental, no caso de resíduos complexos (COOKSON, 1995).

O presente trabalho está baseado na técnica de bioestimulação, ou seja, na introdução de nutrientes (fertilizantes agrícolas), onde serão testados o NPK (razão N:P:K de 10:10:10) e o OSMOCOTE (razão N:P:K de 10:10:10) nos aquários de simulação. Entretanto, esse processo pode estar limitado à disponibilidade de nutrientes, composição e abundância das comunidades microbianas, salinidade, temperatura, concentração de oxigênio dissolvido, distribuição e natureza do óleo derramado. Esses fatores devem ser levados em conta na escolha desta técnica (CUNNINGHAM *et al.*, 1996; ADAMASSU & KORUS, 1996).

A área estudada está localizada nas cercanias do rio São Paulo, o qual deságua na Baía de Todos os Santos (BTS). Está inserida politicamente no município de São Francisco do Conde e nas proximidades dos municípios de Candeias e Madre de Deus, onde encontram-se diversos segmentos da indústria de petróleo, desde o *upstream* ao *downstream*, com desenvolvimentos de atividade afins. A Brain Tecnologia (2002), Veiga (2003), BMA (2005), Celino *et al.* (2006) visando à caracterização do grau de contaminação por hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos de manguezal da zona norte da BTS, demonstraram através de estudos que a área apresenta-se comprometida. Em função deste diagnóstico surgiu a necessidade de serem desenvolvidas metodologias capazes de remediar os impactos causados na área.

2 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA

O crescimento populacional e o desenvolvimento industrial em muitas regiões do globo, ocorridos ao longo dos anos, tem elevado a quantidade de efluentes e resíduos sólidos gerados, e estes invariavelmente, são lançados nos corpos d'água. O aumento demográfico tem sido especialmente rápido nas zonas costeiras, isso se

deve a alguns fatores, tais com: facilidade de acesso, bens, serviços e uso dos recursos oferecidos pelos diversos ecossistemas nestas áreas (manguezais, marismas, restingas). Segundo Keninsh (2002) este crescimento tem provocado resultado numa significativa magnitude de estresse ecológico sobre sistemas aquáticos.

O conhecimento científico, com o objetivo de compreender como esses complexos sistemas funcionam, é de fundamental importância para o manejo dos ecossistemas costeiros. Segundo Miranda *et al.* (2002) somente nos últimos cinquenta anos o estudo do ambiente estuarino, o qual comporta ecossistemas muito vulneráveis à influência do homem, passou a ser pesquisado mais intensamente. Dentre estes ecossistemas estão os manguezais que desempenham papel ecológico chave, à medida que abrigam, além de suas espécies características, aquelas que migram para a costa durante a fase reprodutiva (SCHAEFFER–NOVELLI, 1999).

O estudo do comportamento geoquímico do sedimento de manguezais é fundamental para as técnicas de biorremediação. A geoquímica orgânica é útil na avaliação e monitoramento dos efeitos do intemperismo e do processo de biodegradação, sobre a composição química do petróleo derramado nos mais diversos ecossistemas e de sua interação com o substrato do manguezal (WANG & FINGAS, 1995; WANG *et al.*,1998), além da distinção entre as diferentes contribuições dos hidrocarbonetos de origem biogênica, pirogênica e petrogênica, ao meio ambiente (BOEHM *et al.*,1997).

Ao longo dos anos, estudos realizados na região norte da BTS têm mostrado sensíveis alterações nas condições ambientais. Dentre estes, podemos citar o trabalho realizado por Martins (2001), que avaliou a ocorrência de impactos ambientais crônicos na região norte da BTS em decorrência da presença do complexo petrolífero, relacionando níveis de hidrocarbonetos em sedimentos e as respostas induzidas pela toxicidade em moluscos. Silva (2002) avaliou o grau de contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) em sedimento de meso-litoral da BTS e suas possíveis fontes. Outro estudo relevante foi feito por Veiga (2003) que avaliou a origem e os níveis de contaminação de sedimentos superficiais de manguezais da porção norte BTS, encontrando valores médios de HTP (285.688 ng.g⁻¹) principalmente em região de produção de petróleo. Também deve ser destacado o trabalho realizado por Celino *et al.* (2007), que avaliou as

fontes de matéria orgânica e o grau de contaminação por hidrocarbonetos totais na parte norte da BTS.

Porém, não existem, na literatura, estudos em nível de biorremediação para regiões da BTS, principalmente para a parte norte desta Baía. Um dos Projetos em desenvolvimento por pesquisadores do Instituto de Geociências da UFBA, em parceria com demais Instituições do Nordeste brasileiro, no âmbito da Rede Cooperativa em Recuperação de Áreas Contaminadas por Atividades Petrolíferas – RECUPETRO e do Projeto Cooperativo PROAMB, é o Projeto Intitulado “Processos de Biorremediação de áreas de Manguezal sob Influência de Atividades Petrolíferas – NO”, apoiado pela FINEP – CTPetro – CNPq – Petrobras. Este projeto tem como objetivo principal desenvolver testes de biorremediação em níveis laboratorial e de bancada com vistas a promover processos de recuperação de áreas de manguezais afetadas por derramamentos de petróleo e/ou seus derivados, para aplicação *in situ* (a nível piloto) e permitir em projetos futuros, determinar a melhor técnica de biorremediação, avaliada no experimento em bancada.

No escopo desse Projeto NO, com o propósito de se realizar experimentos de simulação dos derrames de óleos em sedimentos de manguezal, implantou-se um laboratório *in situ*, ou seja, nas proximidades do estuário do rio São Paulo, intitulado “Laboratório de Simulação de Processos de Biorremediação”. A área estabelecida para construção do laboratório foi escolhida em função: i) de sua proximidade com a região onde serão realizados os testes; ii) de apresentar um piso já construído em cimento, sendo antiga base de poço de perfuração da Petrobras (Figura 1). A referida área obteve devida aprovação prévia junto a Petrobras (CENPES e UN-BA).

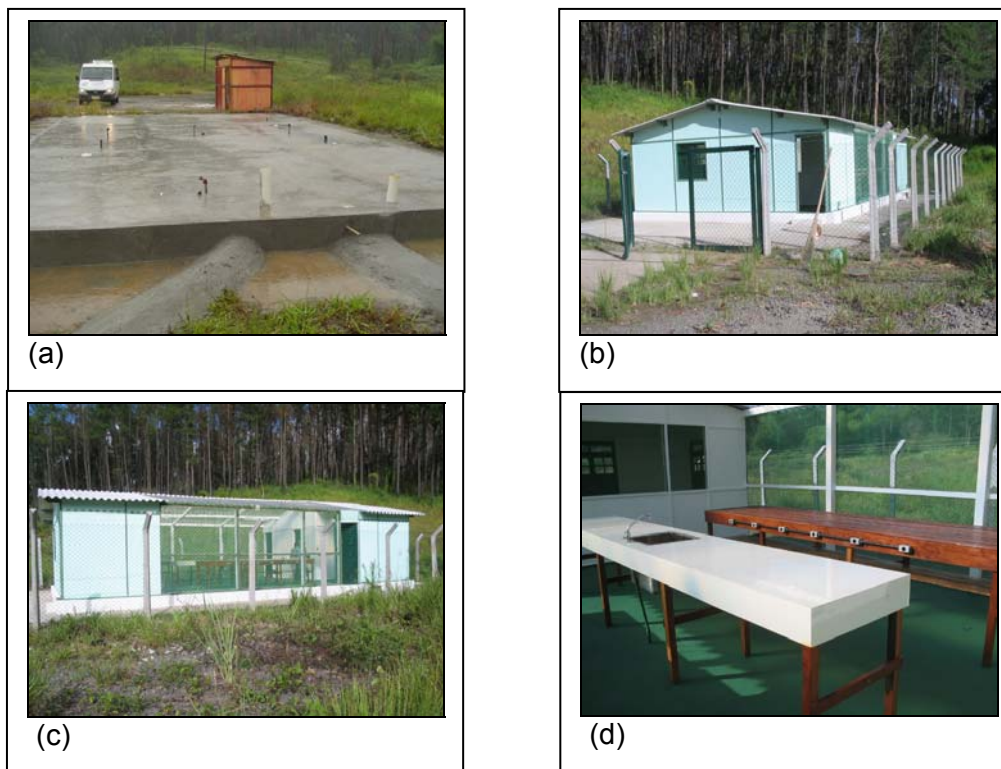


Figura 1- a) Antiga base de poço onde foi construído o Laboratório de Simulação, (b) vista frontal, (c) vista lateral evidenciando o Laboratório, construído e cercado e (d) vista interna evidenciando as bancadas.

O Laboratório de Simulação foi construído de forma a ter possibilidade de desmonte e transferência, e a madeira utilizada resistente o suficiente para durar não menos que 2 anos e à desmontagem, se por ventura se fizer necessário a sua transferência. Esse ambiente de pesquisa apresenta as seguintes especificações:

- ✓ Sala de reuniões, quarto, banheiro, área para trabalho com 12 x 6,5m;
- ✓ Pé direito lateral 2,40m, suspenso 30cm do chão;
- ✓ Telhado transparente (na área do quarto, metade do banheiro e toda a sala de reuniões com teto opaco);
- ✓ Área fechada com madeira nas imediações do banheiro, da sala de reuniões, do quarto e da cozinha e, com tela verde fina na área central onde estão as bancadas;
- ✓ Basculantes para ventilação com vidro e tela (banheiro, quarto e sala de reuniões);
- ✓ Piso de madeira forrado com borracha para facilitar a limpeza;
- ✓ Iluminação típica de galpão;
- ✓ 25 tomadas elétricas;

- ✓ Tomada para telefone;
- ✓ Tomada para internet;
- ✓ 7 pontos de água;
- ✓ 1 Bacia sanitária;
- ✓ 1 pia de laboratório 90x40x40cm;
- ✓ 1 pia de banheiro com fossa;
- ✓ 1 Chuveiro;
- ✓ 1 caixa d'água 2000L (para abastecer pias, banheiro e bancadas);
- ✓ 1 balcão de cozinha 1,40m;
- ✓ 2 bancadas laterais, em madeira 4,20x0,90x0,80m (tipo lastro de cama), com uma prateleira de 4,20x50x40;
- ✓ 1 bancada central, em madeira 4,20x0,70x0,90m (fornada com fórmica), com uma prateleira de 4,20x0,50x0,40m;
- ✓ Uma tábua (2,00x1,00x0,75m) com 2 cavaletes para compor a mesa da sala de reuniões;
- ✓ 1 visor na parede interna da sala de reuniões 1,00x0,80m.

Também foram confeccionados os seguintes acessórios necessários para os procedimentos de biorremediação (Figura 2):

- ✓ 30 Aquários para acondicionar os tubos de ensaio (provetas);
- ✓ 240 tubos de ensaio (provetas) vazados no topo e base (confeccionado especialmente para este fim);
- ✓ 60 barras de madeira para sustentação dos tubos de ensaio;

Foram adquiridas ainda, bombas típicas de aquário, necessárias para a aeração, a serem introduzidas em cada aquário, em quantidades pré-estabelecidas.



Figura 2 - Aquário com tubos de ensaio sustentados em barras de madeira (a) vista em planta, (b) vista em perfil.

3 OBJETIVO GERAL

Monitorar os processos e os parâmetros físico-químicos não conservativos em águas do estuário do rio São Paulo, e verificar sua interação com o substrato de manguezal presente nos aquários de simulação. Avaliar a utilização de produtos contendo Nitrogênio, Fósforo e Potássio como bioestimulantes ou aceleradores, utilizados em procedimentos de biorremediação, e verificar a reação desses com os processos de biodegradação de componentes do petróleo.

3.1 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Testar metodologias de coleta, replicatas de amostras e procedimentos laboratoriais, não convencionalmente utilizados em processos de biorremediação.
- Monitorar os parâmetros físico-químicos não conservativos que caracterizam as águas estuarinas – temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido (OD), e potencial hidrogeniônico (pH);
- Analisar de forma qualitativa a eficiência dos fertilizantes agrícolas NPK e OSMOCOTE no processo de bioestimulação utilizados na aceleração da biodegradação de petróleo, sob condições experimentais.
- Avaliar qualitativamente os resultados dos compostos orgânicos (HTP_s, HPA_s) a fim de verificar possível degradação de óleo no ambiente estudado.

4 O MÉTODO DA BIORREMEDIAÇÃO

4.1 PROCESSOS AMBIENTAIS

Após um derramamento de óleo no mar inicia-se uma série de processos associados à degradação, sendo os principais: evaporação, dissolução, espalhamento, oxidação, emulsificação, sedimentação e biodegradação (Figura 3). Esses parâmetros são dependentes da condição de vento, tipos de ambientes, topografia e localização. A combinação desses fatores contribuirá para um maior ou menor intemperismo sobre o óleo (ITOPF, 2002). Os impactos causados por um derramamento de óleo são dependentes do tipo de hidrocarboneto, volume derramado, clima, tempo, estações do ano, fatores biológicos, atividades de limpeza e reabilitação (IPIECA, 1993).

Em um estágio inicial, os processos mais importantes que alteram a composição e o comportamento de um derrame de óleo no mar são: evaporação dos componentes mais voláteis do óleo, formação de emulsão óleo em água e dispersão natural (SOUZA, 2003).

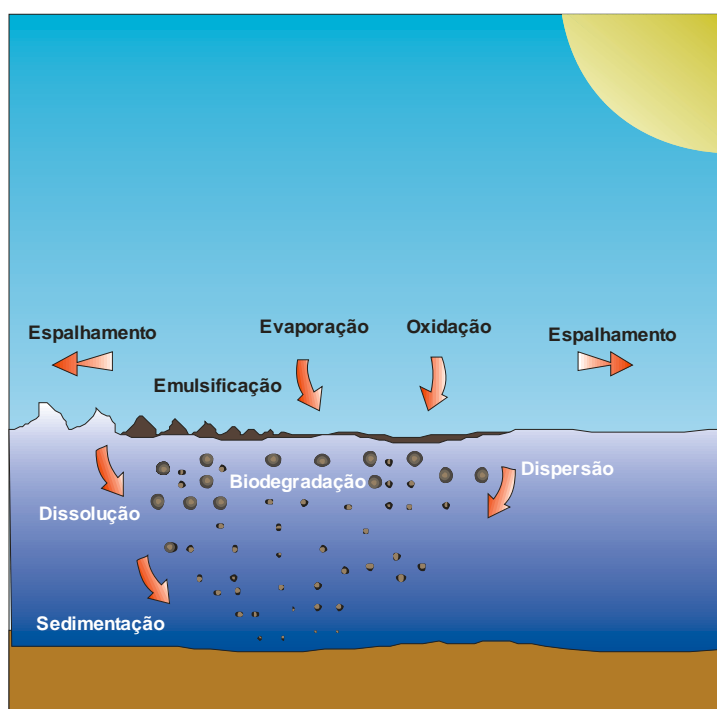


Figura 3 - Processos de intemperismo que ocorre com o óleo derramado no mar. Fonte: Modificado de IPIECA (2002).

Nos ambientes tropicais, as temperaturas elevadas fazem com que a perda por evaporação dos componentes voláteis do petróleo seja mais rápida, diminuindo seus efeitos tóxicos sobre a microflora local (FINGAS, 1998). A evaporação acelera o processo de sedimentação precipitando compostos de pesos moleculares elevados; a dispersão natural é caracterizada pelo movimento de gotas de óleo na coluna d'água, intensificado pela turbulência das ondas. O processo de dissolução é considerado um parâmetro importante, pois envolve a solubilização parcial dos compostos aromáticos de baixos pesos moleculares (ITOPF, 2002). Outros fatores como foto-oxidação e a dissolução também contribuem para alterações químicas do óleo.

4.2 PROCESSOS MICROBIOLÓGICOS

Os microrganismos envolvidos no processo de biodegradação do petróleo devem possuir características, tais como: a presença de um grupo específico de enzimas oxigenases ligadas à membrana citoplasmática e mecanismos para a otimização do contato com os hidrocarbonetos insolúveis em água (SOUZA, 2003). A transformação dos hidrocarbonetos pelos microrganismos pode ser facilitada através da produção de enzimas como catalisadores biológicos (UNA & GARCIA, 1983).

A biodegradação de componentes do petróleo, nos mais variados ambientes naturais, é mediada primariamente por microrganismos dos grupos das bactérias e dos fungos; esses microrganismos possuem a habilidade de utilizar hidrocarbonetos como única fonte de carbono e energia. A degradação do petróleo por microrganismos é bastante conhecida, podendo ser comprovada pela ocorrência de reservatórios de óleos biodegradados, resultantes do contato do óleo com água enriquecida em microrganismos degradadores de hidrocarbonetos (MORGAN & WATKINSON, 1994). Porém os processos de biorremediação são dependentes de fatores abióticos tais como: temperatura, salinidade, pH do ambiente, quantidade de oxigênio dissolvido e nutriente (ADAMASSU & KORUS, 1996).

4.3 PROCESSOS QUÍMICOS

Alguns estudos (PETERS & MOLDOWAN, 1993; WANG *et al.*, 1998) têm mostrado que os hidrocarbonetos saturados e aromáticos e as frações de resinas e asfaltenos, diferem em relação à suscetibilidade ao ataque microbiano, seguindo uma ordem de biodegradação, na qual os *n*-alcanos são os primeiros; seguidos pelos *iso*-alcanos e aromáticos de baixo peso molecular; e os demais compostos (alcanos cíclicos, aromáticos de elevado peso molecular, resinas e asfaltenos), são mais difíceis de serem biodegradados. A degradação dos constituintes do óleo é muito complexa e envolve muitas etapas, algumas mais rápidas; outras mais lentas.

5 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área escolhida como foco das atenções durante a realização deste projeto (área piloto), é representativa do ecossistema manguezal. Está localizada na região da BTS, onde estão instaladas desde a década de 1950, diversas atividades ligadas à indústria petrolífera (campo de produção, refinaria, porto), mais especificamente nas proximidades da Estação de Produção da UN-BA (Petrobras) denominada “*Estação Pedra Branca*”, município de São Francisco do Conde-BA. Está compreendida por uma região de aproximadamente 10km² a NW de Salvador (Figuras 4 e 5). O acesso à área se dá através da BR 324, onde no entroncamento com a BA-592 se toma à direção para Candeias e em seguida a direção para a Refinaria Landulfo Alves (RLAM). Nas proximidades da RLAM deve-se seguir até as imediações da Estação Pedra Branca, e a exata situação da área onde se realiza o experimento está sinalizada por uma placa indicativa, localmente.

As localidades em destaque na Figura 4b foram aproximadamente georeferenciada, visto que a base cartográfica disponível (em escala 1:25.000) não apresenta detalhamento suficiente para georeferenciar fotografias de escala grande (1:8.000). O pier, em destaque (Figuras 4b e 5), foi o local das coletas de água para os aquários durante o período de simulação do primeiro e segundo pré-testes.

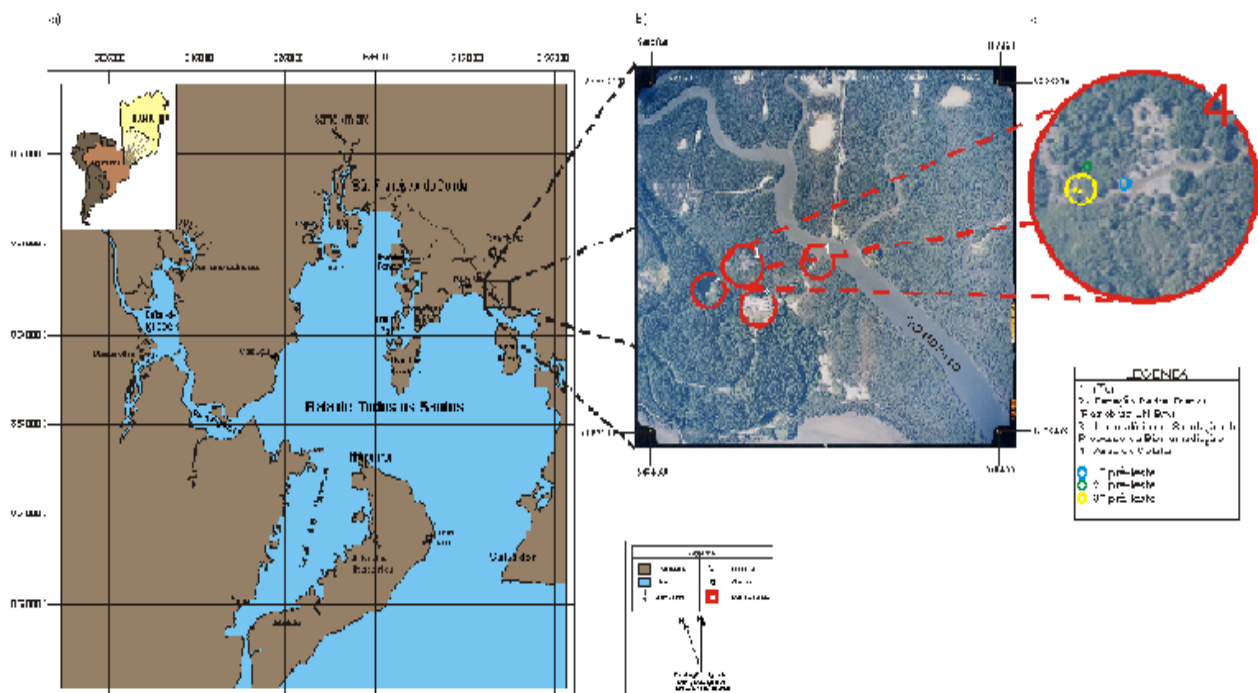


Figura 4 - Mapa de situação e localização da área de estudo. a) Mapa de situação da BTS; b) Fotografia aérea da área e em destaque c) Locais de coleta. Fonte: Modificado da folha da Baía de Todos os Santos: SD-24-X-A-IV (BAHIA).

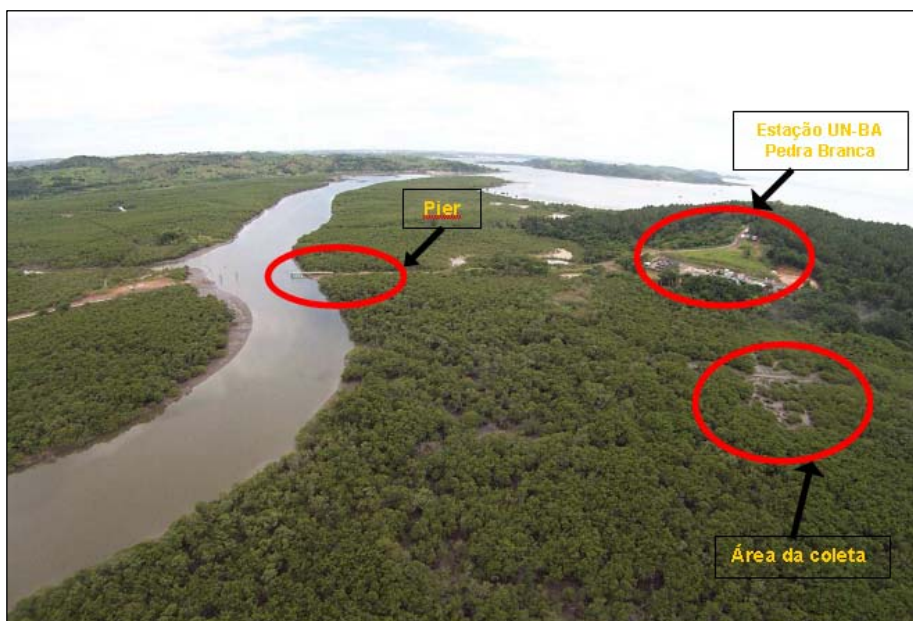


Figura 5 - Fotografia aérea da foz do rio São Paulo localizado no município de São Francisco do Conde-BA desaguando na BTS, mostrando em destaque a localização do pier, da estação Pedra Branca e área das coletas (Fonte: modificado de BMA, 2005).

6 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia aplicada no presente trabalho foi baseada na técnica de biorremediação *in situ* de substratos de manguezais afetados por ações petrolíferas, através da adição de nutrientes (bioestimulação) nos aquários do Laboratório de Simulação de Processos de Biorremediação, construído para testes a nível de bancada. Teve como suporte para as partes analíticas o LEPETRO (Laboratório de Estudos do Petróleo) vinculado ao Deptº de Geoquímica, Instituto de Geociências/Universidade Federal da Bahia (UFBA).

A metodologia utilizada e testada nestes experimentos foi baseada em trabalhos de escritório (fase inicial e final), trabalhos de campo e trabalhos de laboratório (no Laboratório de Simulação e em Laboratório na UFBA).

6.1 TRABALHO DE ESCRITÓRIO

6.1.1 Fase inicial

Para revisão literária foram utilizados trabalhos desenvolvidos local e regionalmente, disponibilizadas no acervo da UFBA e de outras Universidades. Foram utilizados ainda, artigos de *sites* governamentais e do Portal de Periódicos da CAPES relacionados com o tema do projeto. Ainda foram elaboradas fichas de campo contendo os parâmetros a serem mensuradas, assim como, datas e horas, além de outras informações necessárias.

6.1.2 Fase final

Todos os dados obtidos, sejam primários ou secundários, necessitaram de técnicas de tratamento gráfico, a fim de permitir uma melhor visualização e entendimento dos mesmos.

Os mapas que representam a área estudada no âmbito regional ou local, foram confeccionados em programa Coreldraw, em escala 1:25.000, e a fotografia aérea de escala 1:8.000 foi aproximadamente georeferenciada.

Os dados provenientes dos resultados analíticos foram agrupados e testados em diferentes tipos de software gráficos, a fim de se verificar o que melhor expressasse a distribuição analisada. Essas representações foram melhor obtidas no software Excel, do Windows.

6.2 TRABALHO DE CAMPO

As semanas que antecederam ao campo foram fundamentais para realização dos planejamentos antes das coletas, onde foram separados todos os materiais necessários, foi efetuada a descontaminação dos frascos para coletas e foi feita a calibração dos equipamentos utilizados para medir os parâmetros não conservativos.

Os locais de amostragem foram selecionados de forma a se obter a melhor representatividade possível da área de estudo, tendo como suporte para determinação das estações: equipamentos de GPS (Sistema de Posicionamento

Global); mapas topográficos para localização da área na escala de 1:25.000; e tábuas de marés.

Os parâmetros físico-químicos foram mensurados com auxílio dos seguintes equipamentos: refratômetro Hand Refractometer ATAGO modelo S/Mill-E; condutivímetro Handylab 1, com precisão de $0,05 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; pH-metro Handylab LF1, com precisão de 0,01 unidade de pH e/ou mVe; e oxímetro WTW OXI 3151, marca SCHOTT-GERATE, precisão de $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figura 6). Foram ainda feitas anotações e observações em caderno de campo. Ressalta-se que antes das atividades os equipamentos foram calibrados com padrões internacionais adequados para cada tipo de equipamento.

A etapa de campo está compartimentada em três fases assim intituladas: “Primeiro Pré-teste”, “Segundo Pré-teste” e “Terceiro Pré-teste”. Essas etapas foram estabelecidas com o objetivo geral de se tomar conhecimento das principais dificuldades encontradas no que se refere às etapas de coleta de material (sedimento e água), a infra-estrutura física (a exemplo do manuseio diário com os aquários, a recarga de água para os aquários, etc.) e as demais providências de logística.



Figura 6 - Equipamentos utilizados para mensurar os parâmetros físico-químicos. Da direita para a esquerda: refratômetro, condutivímetro, pH-metro e oxímetro.

6.2.1 Aquários de simulação

Os aquários de simulação de dimensões apresentadas esquematicamente na Figura 7, são compostos por: 08 (oito) provetas de vidros; suporte de madeira para as provetas; uma torneira na parte inferior para drenar a água e bomba para aeração. A Figura 8 mostra os aquários com provetas sustentadas em barras de madeira, com sedimento nas provetas e água do estuário do rio São Paulo.

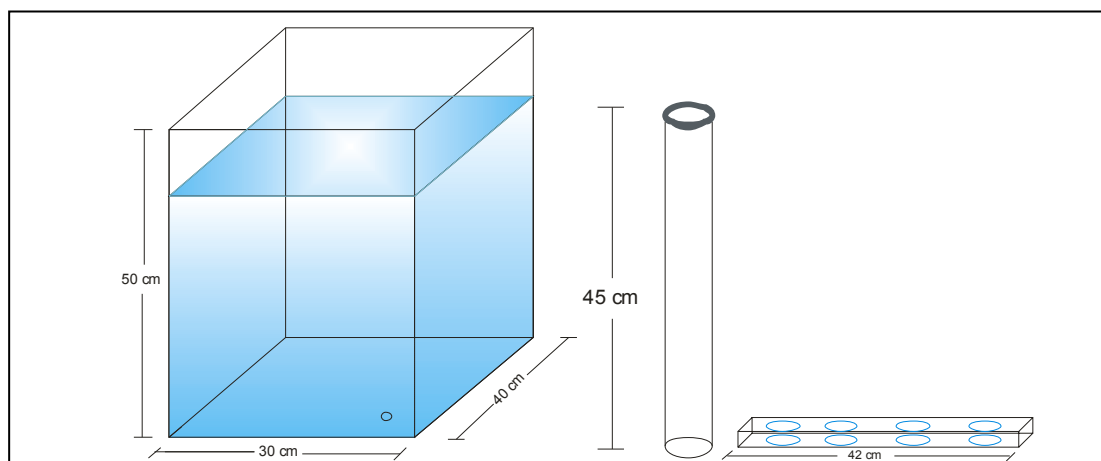


Figura 7 - Figura esquemática mostrando, da direita para a esquerda; as dimensões do aquário, da proveta e do suporte de madeira para as provetas.

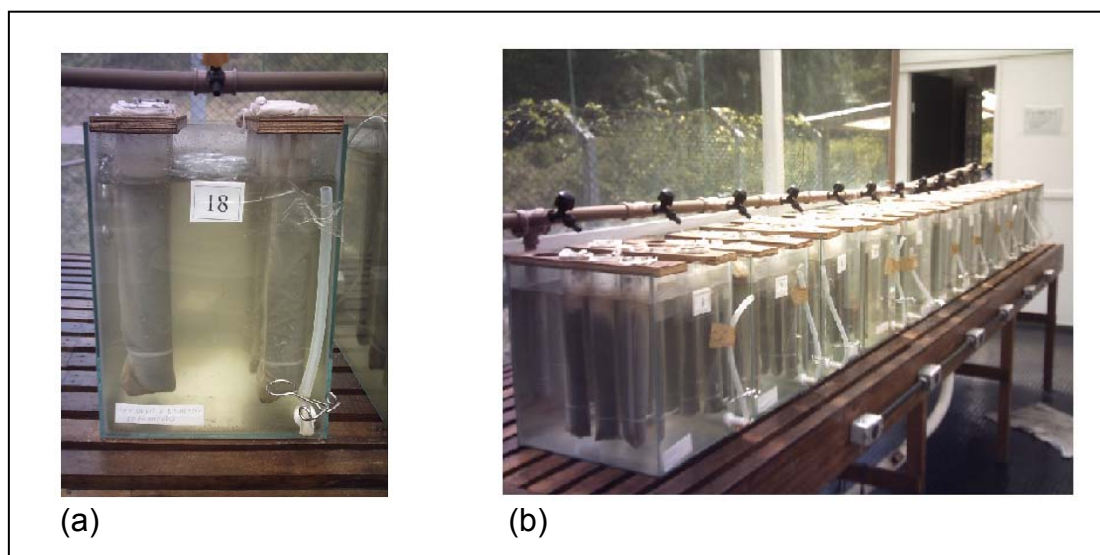


Figura 8 - a) Vista lateral de um aquário: b) Vista frontal de vários aquários.

6.2.2 Primeiro pré-teste

O experimento realizado na fase intitulada “Primeiro Pré-teste” objetivou aperfeiçoar os métodos, otimizar a rotina de bancada e a logística de campo. Este pré-teste foi composto utilizando-se um único aquário com oito provetas e uma única bomba de aeração. O período de simulação foi de setes dias, compreendido entre 27 de setembro a 03 de outubro de 2007.

6.2.2.1 Coleta de sedimento

Os sedimentos foram coletados em locais de deposição lamosa, na parte do manguezal mais próxima às zonas marginais, geralmente inundáveis. As amostras foram coletadas com a própria proveta de vidro, tendo o cuidado de se evitar raízes, que poderiam provocar a quebra da proveta (Figura 9). Foram coletados 30cm de sedimento em cada proveta e uma proteção em tecido de algodão foi colocada, presa com lacres de plásticos, na parte final de cada proveta, a fim de se evitar a descida de sedimento. A escolha da estação foi por julgamento, ou seja, local que tivesse óleo visível na superfície (exudação). Nesse sentido, foi estabelecida a estação (S 12° 43.050' W 038° 32.935') e, após isso, a forma de amostragem para as oito provetas foi aleatória, ou seja, foram testemunhadas várias provetas de sedimentos, dentro da estação, evidenciada pelo círculo azul da Figura 4c na página 24.



Figura 9 - Detalhe da proveta de vidro utilizada nos experimentos de biorremediação, com sedimento coletado do manguezal do rio São Paulo – BTS, BA.

6.2.2.2 Atividade no laboratório de simulação

As provetas com sedimentos coletados foram levadas imediatamente para o Laboratório de Simulação e introduzida no aquário teste. Na parte superficial de cada proveta acrescentou-se aproximadamente 4,5g de óleo, cedido pela Petrobras, de poço em produção nas proximidades da Estação Pedra Branca. Foi acrescentado, ainda, 1,5g de NPK, e uma bomba de aeração, conforme representação esquemática especificada na Figura 10.

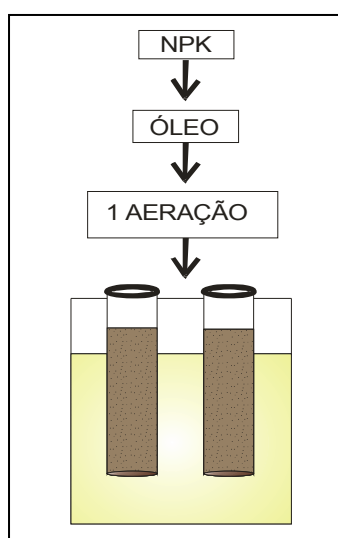


Figura 10 – Esquema do modelo do primeiro pré-teste evidenciando: aquário com água do manguezal, adição de 4,5g de óleo (em cada proveta), 1,5g de NPK (em cada proveta) e uma bomba de aeração para suprir a demanda de oxigênio.

O procedimento teve continuidade conforme os passos seguintes:

- a) coleta de água do rio São Paulo para o aquário e inserção de cerca de 16 (dezesseis) litros de água;
- b) medição dos parâmetros físico-químicos não conservativos (pH, E_H , temperatura, oxigênio dissolvido e salinidade) *in situ*;
- c) coleta de 1 (um) litro de água para nutrientes (nitrato, nitrito e fosfato).

A água trazida do canal de maré, no rio São Paulo, no período de realização do primeiro pré-teste, foi adicionada vagarosamente no aquário (e não diretamente nas provetas com sedimento), ficando em contato com o sedimento das provetas (ascensão por capilaridade), nos seguintes intervalos de tempo:

- Dia 27/09/07 – duas horas;
- Dia 28/09/07 – vinte e quatro horas;
- Dia 29/09/07 – seis horas;
- Dia 01/10/07 – duas horas;
- Dia 02/10/07 – vinte e quatro horas;

No dia 03/10/07 foi realizada a coleta de sedimento e da água do aquário. Este cronograma foi obedecido numa tentativa de simular a subida e descida de água no estuário, devido à ação das marés. Em cada data de realização do procedimento, as etapas apresentadas (a, b e c), executadas no primeiro dia do processo, foram criteriosamente obedecidas. No último dia do procedimento, nesta etapa de pré-teste, foram coletados além de água para avaliação de nutrientes, sedimento das provetas. Esse sedimento foi homogeneizado e acondicionado em recipientes tipo quentinhas de alumínio, previamente descontaminadas, para análise dos componentes orgânicos (HTP's e HPA's) e em sacos plásticos, para análise de metais (Co, Cu, Ni, Cr, Cd, Pb, Zn, Mn e Fe) e de carbono orgânico total (COT). O material sedimentar coletado e a preparação para análise de metais e carbono orgânico não serão avaliados neste trabalho de Monografia, mas serão integrados a outras avaliações no âmbito de pesquisas da Rede RECUPETRO.

Foi observado durante os dois primeiros dias do procedimento que a água colocada no aquário não cobriu todo o sedimento da proveta, então a solução para os demais dias foi aumentar de 16 (dezesesseis) para 22 (vinte e dois) litros de água, o que permitiu o contato do nutriente com a água, provocando sua dissolução completa e percolação no sedimento acondicionado na proveta.

6.2.3 Segundo pré-teste

Esta fase foi composta por 06 (seis) aquários com oito provetas, totalizando 48 (quarenta e oito) provetas e uma bomba de aeração para cada aquário de simulação. Foram testados dois tipos de nutrientes: o NPK e o OSMOCOTE. O período de realização do experimento foi compreendido entre 06 e 10 de outubro de 2007. Esta etapa serviu também, além de melhor estabelecimento de condições de infra-estrutura física, para que em laboratório, na UFBA, fosse possível estabelecer

Limites de Detecção do Método (LDM), como sendo três vezes o desvio de dez medidas do branco; Limites de Quantificação dos Métodos (LQM) que é a concentração mínima de uma substância medida e declarada com 95% ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que; zero e curvas de calibração para os métodos espectrofotométricos.

6.2.3.1 Coleta de sedimento

As amostras foram coletadas com o auxílio de um testemunhador de alumínio e os primeiros 15cm de sedimento foram transferidos para as provetas (Figura 11). A escolha da estação foi também por julgamento (S 12° 43.029' W 038° 32.908') e, após isso, a forma de amostragem para as provetas foi aleatória, ou seja, foram testemunhadas várias provetas de sedimentos, dentro da estação, evidenciada pelo círculo verde da Figura 4c na página 24. Na base de cada proveta foi colocada uma proteção de tecido, similar ao que foi feito para o primeiro pré-teste.



Figura 11 - Testemunhador de alumínio contendo sedimento do manguezal do estuário São Paulo que serão transferidos para as provetas de vidro dos aquários de simulação.

6.2.3.2 Atividades no laboratório de Simulação

Nos aquários montados para realização do processo de simulação de degradação de óleo foram testados o NPK e OSMOCOTE como nutrientes (fertilizantes agrícolas), sendo que o NPK foi macerado e utilizado em forma de pó para facilitar sua dissolução em água e o OSMOCOTE foi adicionado na forma de esfera de hidratação, que libera os nutrientes de forma lenta e contínua. O óleo (4,5g) e os nutrientes (1,5g) foram adicionados seguindo os passos abaixo e conforme o modelo apresentado esquematicamente pela Figura 12.

- 1 aquário com 1,5g de NPK adicionado em cada proveta a 7,5cm de profundidade (subsuperfície) e 1 bomba de aeração;
- 1 aquário com 1,5g de NPK adicionado em cada proveta a 7,5cm de profundidade (subsuperfície), 4,5g de óleo adicionado na parte superficial do sedimento de cada proveta e 1 bomba de aeração;
- 1 aquário com 1,5g de NPK adicionado em cada proveta a 7,5cm de profundidade (subsuperfície), 4,5g de óleo adicionado até 7,5cm do sedimento de cada proveta e 1 bomba de aeração;
- 1 aquário com 1,5g de OSMOCOTE adicionado em cada proveta a 7,5cm de profundidade (subsuperfície) e 1 bomba de aeração;
- 1 aquário com 1,5g de OSMOCOTE adicionado em cada proveta a 7,5cm de profundidade (subsuperfície), 4,5g de óleo adicionado na parte superficial do sedimento de cada proveta e 1 bomba de aeração;
- 1 aquário com 1,5g de OSMOCOTE adicionado em cada proveta a 7,5cm de profundidade (subsuperfície), 4,5g de óleo adicionado até 7,5cm do sedimento de cada proveta e 1 bomba de aeração;

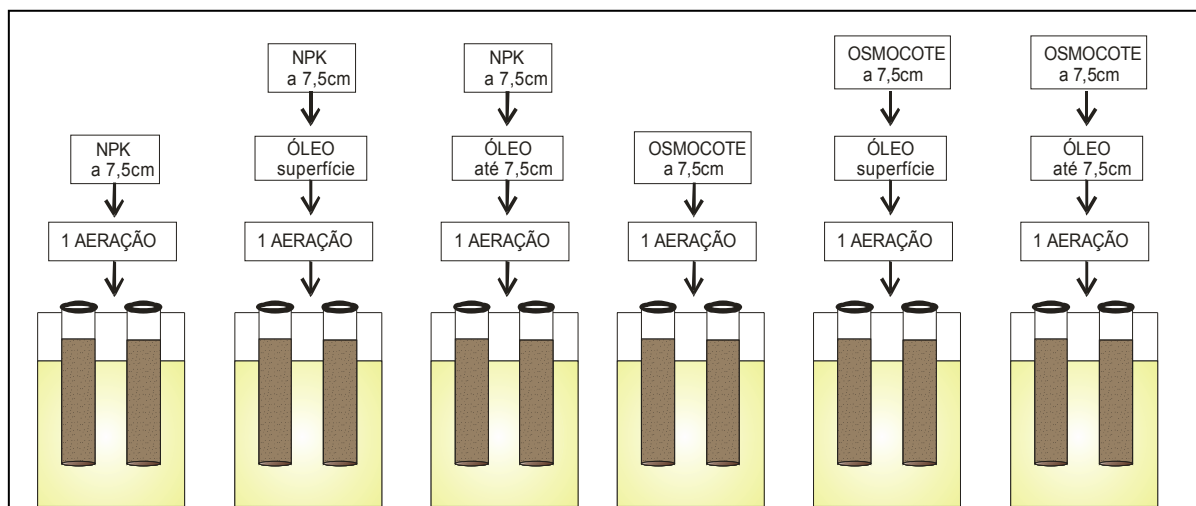


Figura 12 - Figura esquemática do modelo dos aquários mostrando da esquerda para direita: os três primeiros com NPK e os três últimos com OSMOCOTE. Foram adicionadas amostras de óleo em quatro dos seis aquários.

A água para os aquários foi coletada no próprio estuário do rio São Paulo, com auxílio de baldes. Foram medidos, *in situ*, os parâmetros físico-químicos não conservativos. O volume de água em cada aquário foi de aproximadamente 20 (vinte) litros e o tempo de contato com o sedimento das provetas oscilou entre 2h e 24h, conforme apresentado abaixo:

- Dia 06/10/07 – duas horas;
- Dia 07/10/07 – sem inserção de água por vinte e quatro horas;
- Dia 08/10/07 – vinte e quatro horas;
- Dia 09/10/07 – vinte e quatro horas.
- No dia 10/10/07 foi realizada a coleta de água e sedimento dos aquários.

Esta simulação e o modelo do experimento foram mais complexos que o realizado no procedimento anterior (intitulado “Primeiro Pré-teste”), no qual se buscou simular uma situação de óleo em profundidade e na superfície, tendo sempre a fonte de nutriente (NPK e OSMOCOTE) em profundidade. Além disso, foi deixado um período maior (24h) sem água para simular condições extremas para os microorganismos. Antes e depois de cada simulação foram medidos os parâmetros físico-químicos (pH, E_H , salinidade, condutividade, temperatura, oxigênio dissolvido), e também foram coletadas água para análise de nutrientes (nitrato, nitrito e fosfato). No último dia do procedimento (10/10/07), foram coletados além de água para nutrientes, sedimento das provetas para análise de compostos orgânicos. Todas as

oito provetas de cada aquário foram homogeneizadas e separou-se uma fração para análise de compostos orgânicos acondicionadas em recipiente de alumínio, as quais foram refrigeradas em caixas térmicas.

Durante a tentativa de colocar óleo a 7,5cm de profundidade, parte do óleo ficou na superfície e em algumas provetas o óleo migrou por fraturas geradas por raízes e biota bentônica, atingindo a parte inferior do sedimento. Como as provetas continham aproximadamente 15cm de sedimento, o volume de água dos aquários (20 litros) foi suficiente para percolar o sedimento e criar uma camada de água de aproximadamente 2cm de espessura acima do nível máximo de sedimento. Isso possibilitou o contato da água com o óleo e os nutrientes em todas as provetas.

6.2.4 Terceiro pré-teste

Este teste englobou um número maior de aquários, alcançando um total de 21 (vinte e um). Em 06 (seis) destes foram adicionados óleo (4,5g) para quantificação posterior. Este procedimento testou dois tipos de nutrientes NPK e OSMOCOTE e a influência da aeração na biorremediação (utilização de uma ou duas bombas de aquários para aeração). O período de realização do experimento foi compreendido entre 10 e 24 de novembro de 2007.

6.2.4.1 Coleta de sedimento

Foram selecionadas 04 (quatro) áreas de coletas, sendo: uma para os aquários controles de coordenadas (S 12° 43.032' W 038° 32.911'); uma segunda estação para os aquários com NPK (S 12° 43.032' W 038° 32.915'); uma terceira para os aquários com OSMOCOTE (S 12° 43.052' W 038° 32.906') e outra (S 12° 43.056' W 038° 32.903') para os aquários nos quais foram adicionados óleos. Evidenciadas pelo círculo amarelo da Figura 4c na página 24.

A escolha da estação foi também por julgamento, e dentro da estação a coleta foi feita de forma aleatória, sendo que, para os aquários controles, a área escolhida foi a que não possuísse óleo visível na superfície; para os demais aquários as estações foram escolhidas em função de óleo na superfície (exudação) (Figura 13a). O sedimento foi coletado com auxílio de um testemunhador de metal inoxidável,

sendo que os 30 primeiros centímetros foram transferidos para as provetas (Figuras 13 b, c, d). Foram confeccionadas proteções de tecidos (do mesmo tecido utilizado nos outros pré-testes) para revestir totalmente as provetas a fim de evitar a descida de sedimento e a foto-oxidação das frações do sedimento com óleo em subsuperfície.

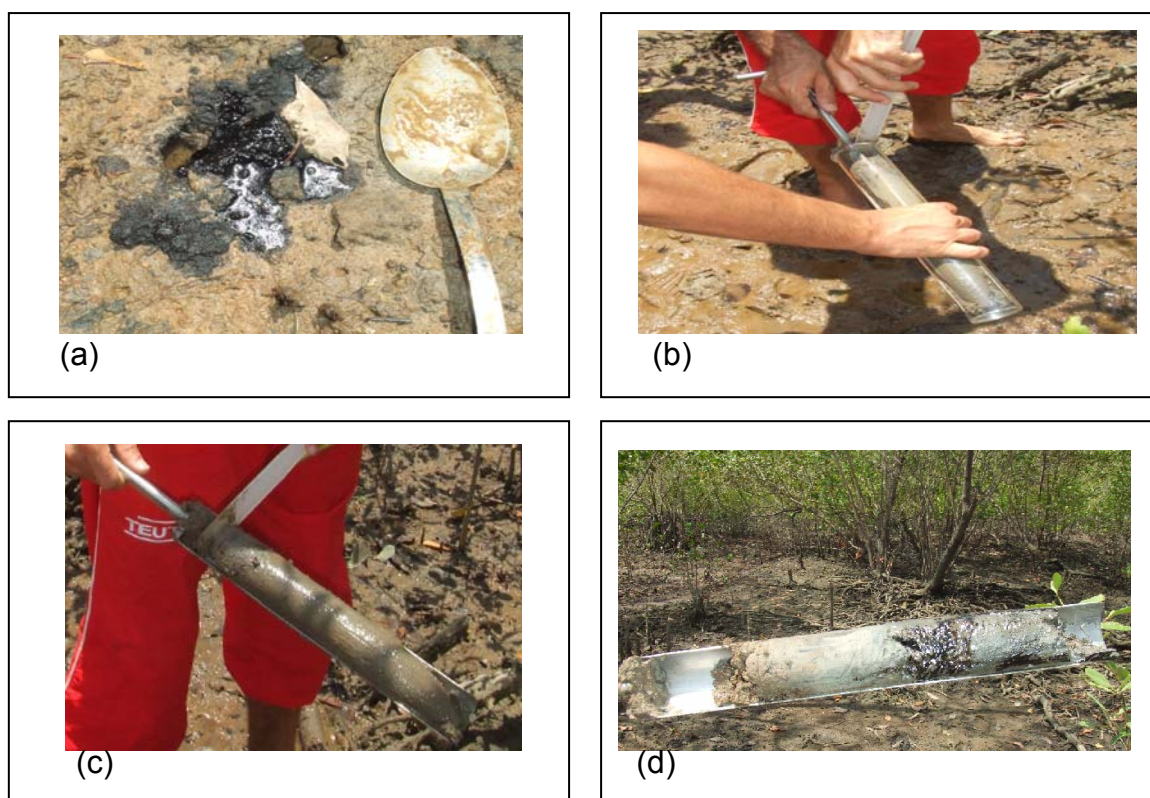


Figura 13 - Coleta na etapa do 3º Pré-teste: (a) Exudação de óleo; (b) transferência do substrato do manguezal para a proveta com auxílio de testemunhador; (c) testemunhador com sedimento aparentemente sem óleo; (d) testemunhador com sedimento contaminado por óleo (parte escura).

6.2.4.2 Atividade no laboratório de simulação

A água dos aquários foi captada do rio São Paulo através de bomba e canalizada até uma caixa de 500 litros, e a partir daí distribuída para os aquários (22 litros) através de torneiras, uma para cada aquário. O tempo de contato da água com sedimento foi de 02 (duas) horas e o período do teste foi entre os dias 10 e 24 de novembro de 2007, totalizando 15 (quinze) dias. O óleo e os nutrientes foram adicionados conforme o modelo abaixo especificado e representado esquematicamente (Figura 14).

Modelo Número 1

- a) 03 aquários contendo sedimento (controle);
- b) 03 aquários com sedimento + 1,5g nutriente (NPK) com 01 aeração;
- c) 03 aquários com sedimento + 1,5g nutriente (NPK) com 02 aerações;
- d) 03 aquários com sedimento + 1,5g nutriente (OSMOCOTE) com 01 aeração;
- e) 03 aquários com sedimento + 1,5g nutriente (OSMOCOTE) com 02 aerações.

Os aquários deste modelo serão abordados neste trabalho como sendo (a) Controle; (b) NPK1; (c) NPK2; (d) OSMOC1 e (e) OSMOC2.

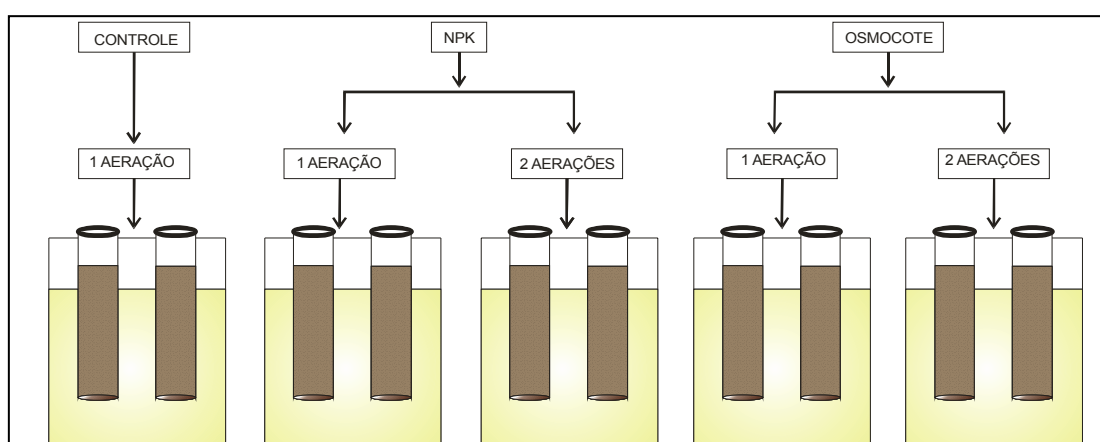


Figura 14 - Esquema do modelo experimental, onde se pode observar, da esquerda para direita: aquário controle; aquários com NPK com uma e com duas aerações; aquários com OSMOCOTE com uma e com duas aerações.

Neste primeiro modelo de delineamento (Figura 14) foram testados dois tipos de nutrientes (NPK e OSMOCOTE), além do efeito da aeração no processo de bioestimulação e sua influência na degradação do óleo do próprio ambiente (biorremediação). Isso foi feito por motivo da área possuir um histórico de contaminação por hidrocarbonetos.

Para o segundo modelo foram adicionados 4,5g de óleo e 1,5g de nutrientes (NPK ou OSMOCOTE) em cada proveta e foi feita aeração nos aquários, para se tentar obter uma resposta em termos de eficiência de degradação do óleo, conforme modelo especificado a seguir e representado esquematicamente pela Figura 15.

Modelo Número 2

- a) 03 aquários com sedimento + óleo (de poços da região) + nutriente (NPK) com 01 aeração;
- b) 03 aquários com sedimento + óleo (de poços da região) + nutriente (OSMOCOTE) com 01 aeração.

Os aquários deste modelo serão abordados neste trabalho como sendo: a) NPK ÓLEO1 e b) OSMOC ÓLEO2.

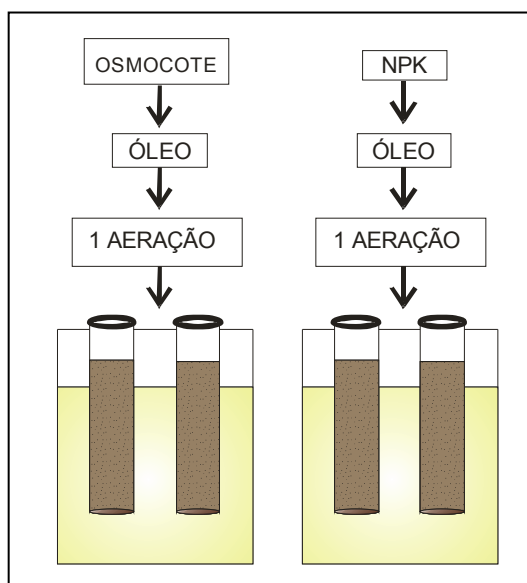


Figura 15 - Esquema do modelo número 2, onde foi acrescentado óleo, NPK ou OSMOCOTE e aeração constante.

6.3 TRABALHO DE LABORATÓRIO (MÉTODOS ANALÍTICOS)

6.3.1 Análise de nutrientes (nitrito, nitrato e fosfato)

Os nutrientes foram determinados num prazo máximo de 24 (vinte e quatro horas) para evitar oxidação das amostras. Para análise de nutrientes, as amostras de água foram filtradas com o auxílio de bomba à vácuo com filtro de acetato de celulose. O espectrofotômetro 700 PLUS – FEMTO, marca VARIAN, modelo Cary 50, foi usado para a leitura dos nutrientes.

Para as amostras reservadas à análise de nitrito (NO^{-2}), foi utilizada a metodologia proposta por Grasshoff (1999). Um método espectrofotométrico clássico

baseado na chamada reação de Griess, na qual o nitrito reage com uma diamina aromática, que conduz a formação de um composto diazônio, o qual se acopla com uma segunda diamina aromática para formar um corante azo (CARMOUZE, 1994). Os métodos espectrofotométricos são freqüentemente empregados seja pelos baixos limites de detecção, seja pela rapidez, ou pela simplicidade e versatilidade de reagentes cromogênicos (BASTOS *et al.*, 2006).

Para as análises de nitrato (NO_3^-) foi utilizado o método da Hach, com a utilização do kit NitraVer 5 WSDS. O qual foi adicionado à 10mL da amostra de água, agitando-se por 1 (um) minuto e após 5 (cinco) minutos foi feita a leitura em comprimento de onda de 400 (quatrocentos) nm. O kit possui dentre outros componentes, o cádmio, cujo papel é provocar a redução do nitrato a nitrito, que por sua vez, pode ser determinado pelo método espectrofotométrico.

A análise de fosfato seguiu-se a metodologia proposta por Grasshoff (1999). Em 10mL da amostra acrescentou-se 0,2mL de ácido ascórbico e 0,2mL da solução mista (molibdato e tartarato), aguardou-se 10 (dez) min e leu-se a absorbância em 880 (oitocentos e oitenta) nm.

Para todos esses nutrientes foram feitas curvas de calibração, cujo objetivo é obter os resultados em concentração. É importante que seja destacado ainda, que antes das leituras dos nutrientes foram feitos brancos, com água deionizada.

6.3.2 Análise das Amostras dos HTP e HPA por Cromatografia Gasosa

Uma massa de 10g de amostra, sem tratamento prévio, foi extraída com uma solução de hexano e acetona ultra-puros em soxhlet, durante 5 (cinco) horas. O extrato orgânico foi então concentrado em balão volumétrico para 5mL (rotaevaporador) e depois passado por uma coluna *clean-up* de alumina. Foi usado hexano ultra-puro para extração da fração de HTP e diclorometano para a fração de HPA. O extrato (HTP) foi concentrado em célula fechada do tipo Kuderna Danish a um volume de 1 mL.

As análises cromatográficas foram realizadas em um Cromatógrafo a gás, marca Varian - modelo CP 3800, equipado com detector de ionização por chama e injetor com divisão de fluxo a 250°C, com isoterma de 20 min (razão de split 20:1). Uma coluna de 15 m x 0,25 de diâmetro interno, com espessura de filme de 0,25 μm

de DB-1 (metil-silicone) foi utilizada. A temperatura do forno foi programada para: temperatura inicial da coluna de 50°C; isoterma por 2 min e taxa de aquecimento de 8°C/min até a temperatura final de 300°C com isoterma por 15 min. O hélio foi utilizado como gás de arraste. A quantificação e qualificação foram realizadas utilizando-se a padronização externa. A resposta linear do equipamento foi avaliada diariamente com solução padrão de n-alcenos (C10 a C40), pristano e fitano. Foram realizados brancos com solvente de extração para assegurar a ausência de contaminação (Método US EPA 8015 – B, modificado).

A fração extraída e concentrada (HPA), foi analisada em cromatógrafo VARIAN modelo CP 3800, acoplado a um detector seletivo de massas, modelo SATURN 2200. Utilizou-se injetor com divisão de fluxo a 260°C (razão de split 5:1) e coluna de 30 m x 0,25 mm de diâmetro interno, com espessura de filme de 0,25 µm de VF-5MS (5% de fenil-metil-silicone). A temperatura do forno foi programada para: temperatura inicial da coluna de 50°C; isoterma por 2 min e taxa de aquecimento de 40°C/min até a temperatura de 150°C, taxa de aquecimento de 35°C/min até a temperatura de 220°C, com isoterma por 0,1 min, taxa de aquecimento de 15°C/min até a temperatura de 310°C, com isoterma por 4,3 min. Utilizou-se o hélio como gás de arraste.

O espectrômetro de massas opera em quadrupolo com energia de ionização de 70 eV e os dados são coletados em monitoramento seletivo de íons. Foram monitorados dois íons por composto, um de quantificação e outro de qualificação. A quantificação foi realizada utilizando-se os surrogates adicionados antes da extração para avaliar possíveis perdas durante o processo de extração. A recuperação dos surrogates foi calculada com base no p-terfenil-d14 e 2-fluorbifenila. Brancos à base do solvente de extração foram analisados periodicamente para assegurar a ausência de contaminação (Método US EPA 8270 – D, modificado).

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Os parâmetros físico-químicos foram mensurados todos os dias durante as simulações. Os resultados aqui apresentados são representativos do terceiro pré-testes, compreendendo 15 dias de monitoramento e três datas de coletas: 10, 17 e 24 de novembro de 2007.

7.1.1 Temperatura

A Figura 16 permite analisar as variações de temperatura da água do canal de maré e dos aquários, ocorridas durante os dias 10, 17 e 24 de outubro de 2007. A média de temperatura no canal do rio São Paulo ficou em torno de 28,8°C, bem próximo aos valores encontrados por Carvalho (2007), que variaram em torno de 29,3°C e por Celino *et al.* (2007), que obtiveram uma média de 29,9°C.

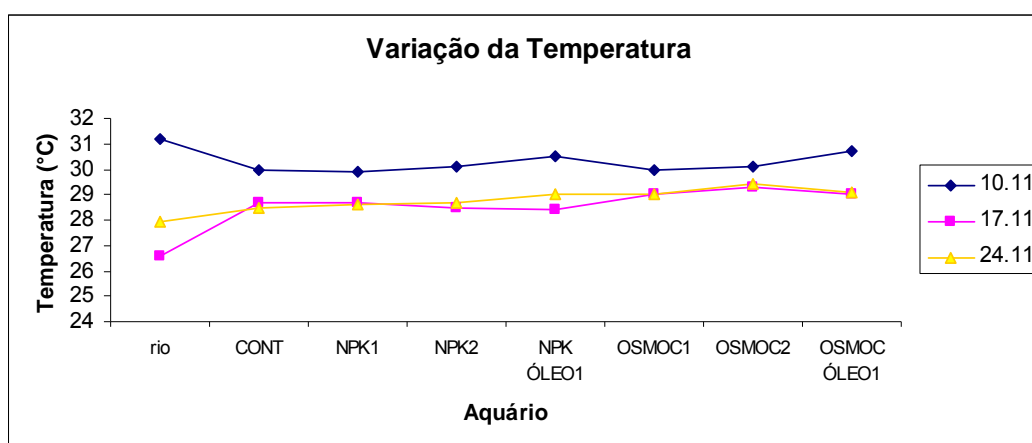


Figura 16 – Variação da temperatura (°C) ao longo do terceiro pré-testes para os aquários de simulação e o canal do rio São Paulo.

Segundo Ricklefs (2001), temperaturas como aquelas obtidas neste trabalho significam que os organismos podem se desenvolver mais rapidamente, digerir e assimilar mais alimento, apresentando, assim, efeitos positivos na produtividade biológica. Apesar de a biodegradação do óleo ocorrer numa ampla faixa de temperatura, as maiores taxas ocorrem entre 25 e 35°C, sendo que, em

temperaturas acima ou abaixo destas, há prejuízos para este processo (HAIDER, 1999).

A temperatura do dia 10 de outubro foi a maior verificada no experimento, para os aquários. O boletim de campo registrou naquela data, dia ensolarado, o que pode ter influenciado a temperatura, já que na Unidade de Simulação, em dias ensolarados, a temperatura fica mais alta que a externa. Isso pode ser justificado pelo tipo de telha utilizada (transparente) que permite a entrada da energia solar com grande intensidade e torna o ambiente semelhante a uma estufa.

7.1.2 Salinidade

A Figura 17 permite analisar as variações de salinidade da água do canal de maré e dos aquários, ocorridas durante os dias 10, 17 e 24 de outubro de 2007. A média de salinidade no canal do rio São Paulo ficou em torno de 35,8, bem próximo aos valores encontrados por Carvalho (2007), que variaram em torno de 36,6 e por Celino *et al.* (2007), que obteve uma média de 34,7. Segundo Britto, (2003) em regiões de manguezal, próximas ao mar, a salinidade é mais elevada e em regiões à montante menos elevada, onde a mistura de águas é menor.

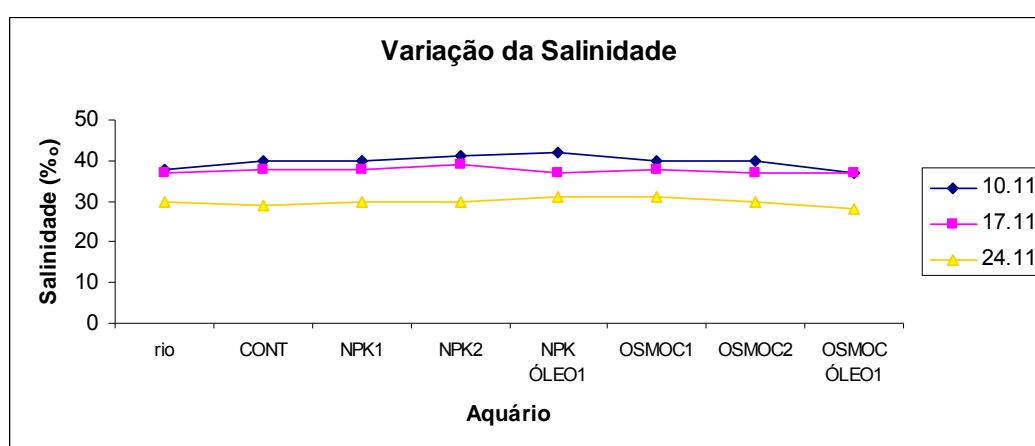


Figura 17 - Variação da salinidade ao longo do terceiro pré-testes para os aquários de simulação e o canal do rio São Paulo

Os valores de salinidade dos dias 10 e 17 de novembro estão compatíveis com os valores de temperatura, ou seja, uma maior temperatura provoca o aumento da evaporação e um aumento na salinidade (maior concentração de sais). Isso não foi verificado para o dia 24 de novembro, o qual teve uma temperatura semelhante ao

dia 17, porém os valores de salinidade foram os menores, tanto para os aquários quanto para o canal do rio São Paulo. Este fato pode estar associado ao ciclo de maré que irá determinar uma maior ou menor entrada de água salina no estuário.

7.1.3 pH

Os valores de pH (Figura 18) apresentam-se compatíveis para águas marinhas, variando de 7,0 a 8,0 com uma média de 7,7. Confirmando a capacidade de tamponamento das águas marinhas, para patamares mais alcalinas (ESTEVES, 1998). Cavalho (2007) e Celino *et al.* (2007), em estudos realizados no Norte da Baía de Todos os Santos, obtiveram valores próximos, aos encontrados neste trabalho, com médias de 7,6 e 7,0 respectivamente.

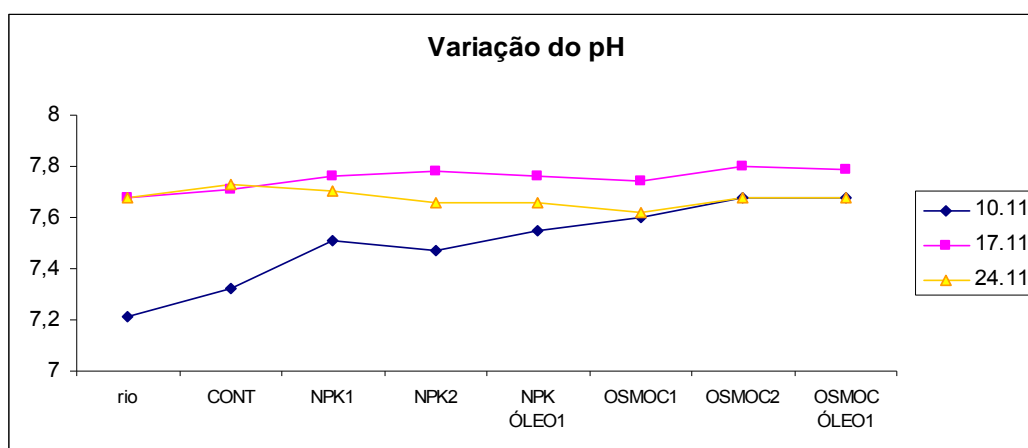


Figura 18 - Variação do pH ao longo do terceiro pré-testes para os aquários de simulação e o canal do rio São Paulo

A alcalinidade ou a acidez de uma solução é freqüentemente expressa em termos de concentrações de íons H^+ , que é denominado de pH. Segundo Esteves (1998), o pH pode ser considerado uma das variáveis mais importantes, pois é um fator limitante à colonização de diferentes organismos aos ecossistemas aquáticos, assim como interfere de diferentes maneiras no metabolismo das comunidades. O pH do solo afeta diretamente a atividade dos microrganismos, através dos efeitos dos íons H^+ na permeabilidade celular e na atividade enzimática, assim como, indiretamente, pela influência na disponibilidade de macro e micronutrientes e na

solubilidade do alumínio e de metais pesados, que podem ser tóxicos aos microrganismos (JACQUES *et al.*, 2005).

7.1.4 Oxigênio dissolvido

De acordo com a Figura 19 pode-se constatar que no dia 10/11/07 teve a menor concentração de oxigênio dissolvido, tanto para o canal do rio São Paulo, quanto para os aquários, com uma média de $7,09 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$ para os aquários naquela data. Neste dia a média de temperatura foi $30,19^\circ\text{C}$, a maior durante os dias de simulação. Não foram verificadas diferenças nas concentrações de oxigênio dissolvido para os aquários com uma e duas aerações. Isso pode estar associado ao balanço de oxigênio que é um fenômeno relacionado à temperatura. Com o aumento da temperatura a solubilidade do oxigênio na água reduz, porém essa elevação de temperatura e provoca um aumento na intensidade dos processos biológicos, acelerando o metabolismo dos organismos, provocando assim um maior consumo de oxigênio (CARMOUZE, 1994; ESTEVES, 1998; RICKLEFS, 2001).

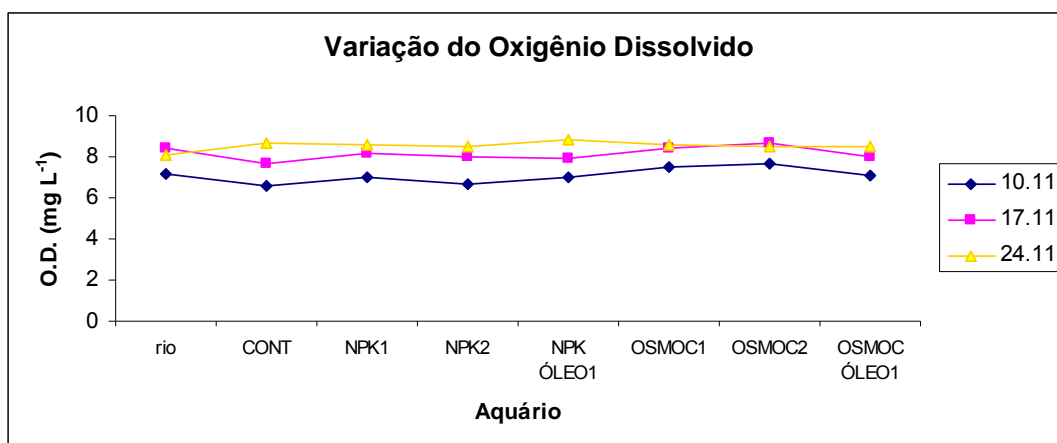


Figura 19 - Variação do oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}) ao longo do terceiro pré-testes para os aquários de simulação e o canal do rio São Paulo.

A média dos valores de oxigênio dissolvidos para os aquários foi de $7,5 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ (Figura 20). Segundo Resolução 357 do Conama (BRASIL, 2005), as concentrações de oxigênio dissolvido deverão ser superiores a $6,0 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$, em águas salinas superficiais.

As principais fontes de oxigênio para o meio aquático são provenientes da difusão exercida pela pressão atmosférica e por processos biológicos das comunidades de fitoplâncton, perifiton e fitobentos. Já as principais perdas são pelo consumo através da decomposição da matéria orgânica, oxidações de íons metálicos, perda para atmosfera, respiração dos organismos aquáticos e pelo aumento da temperatura (ESTEVES, 1998).

Segundo Mester (1995), um grande número de compostos orgânicos, incluindo o tolueno, são rapidamente degradados sob condições aeróbicas onde o oxigênio serve como acceptor de elétron durante a biodegradação. A falta de oxigênio nas reações de biorremediação é um fator impeditivo (CHAYABUTRA & JU, 2000).

7.2 ANÁLISE DA GEOQUÍMICA ORGÂNICA

7.2.1 Cromatogramas dos HTP's

A razão pristano e fitano (**P/F**) varia amplamente entre os diferentes tipos de petróleo, refletindo as características do ambiente deposicional de origem. Ela é usada para estudar a contribuição biogênica ou petrogênica (fóssil) na composição da matéria orgânica sedimentar.

As razões entre os n-alcano 17 e o pristano (**nC₁₇/P**) e o n-alcano 18 e o fitano (**nC₁₈/F**) são usadas como indicadoras do estado de biodegradação ou intemperização diferenciada de n-alcenos e iso-alcenos dos hidrocarbonetos devido à preferencial degradação dos compostos lineares com relação aos ramificados, e sugerem contaminação petrogênica (Tabela 1).

Conforme observado na Tabela 2, as relações **P/F**, **nC₁₇/P** e **nC₁₈/F** avaliadas no sedimento coletado no dia 10 de novembro, primeiro dia do experimento, apresentaram valores menores que 1 (um) para todos os aquários, indicando contaminação por petróleo, bem como presença de resíduos oleosos degradados. Após 15 dias do início dos experimentos, no dia 24/11, os aquários Controle, NPK1 e NPK2 os índices acima referidos continuaram menores que 1(um). Porém, os aquários OSMOC1 apresentaram valores de 1,14 (**P/F**) e 3,6 para a razão **nC₁₈/F**, indicativo da presença de óleo bruto recente ou matéria orgânica recente. Nos aquários NPK ÓLEO1 e OSMOC ÓLEO1, nos quais foram inseridos óleo e NPK

ou óleo e OSMOCOTE, os valores desses índices foram maiores que 1 (um), indicando contaminação por óleo recentemente derramado. Esses índices, segundo Colombo *et al.* (1989) devem, entretanto, serem usados com certas cautelas.

Tabela 1 - Parâmetros geoquímicos usados na avaliação da origem dos hidrocarbonetos (HC), envolvendo n-alcenos, pristano e fitano.

| Parâmetros Geoquímicos | Interpretação |
|--|--|
| $P / F \leq 1$ | Contaminação por petróleo (a, c) |
| $P / F \gg 1$ | Matéria orgânica recente |
| nC_{17} / P e nC_{18} / F altos | Indicativo da presença de óleo bruto recente (b) ou matéria orgânica recente (a) |
| nC_{17} / P e nC_{18} / F baixos (0 – 1) | Indicativo da presença de resíduos oleosos degradados (a, b) |
| Altos valores de nC_{23} e nC_{25} | Contribuição da matéria orgânica recente (d) |
| $HC_{Mar} / HC_{Ter} > 1$ | Predomínio de HC produzido por plâncton marinho (e, h) |
| $HC_{Mar} / HC_{Ter} < 1$ | Predomínio HC de origem terrestres (e, g, h) |

(a) Le Dréu *et al.* (1997); (b) Colombo *et al.* (1989); (c) Redman *et al.* (2002); (d) Commendatore *et al.* (2000); (e) Snedaker *et al.* (1995); (f) Tolosa *et al.* (1996); (g) Wu *et al.* (2001); (h) Gogou *et al.* (2000).

P = pristano; F= fitano;

HC Mar = (Hidrocarboneto produzido por plâncton marinho) = $nC_{15} + nC_{17} + nC_{19} + P$

HC Ter = (Hidrocarboneto de origem continental) = $nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}$

A abundância de uma mistura complexa não resolvida (MCNR) em cromatogramas de hidrocarbonetos saturados é pode ser considerada como indicativo de biodegradação ou intemperização de resíduos de petróleo, ou ainda de poluição por óleo (KILLOPS *et al.*, 1990; LE DRÉAU *et al.*, 1997; BOULOUBASSI *et al.*, 1993; BOULOUBASSI *et al.*, 1997; BOULOUBASSI *et al.*, 2001).

A ocorrência de MCNR tem sido usada por diversos autores na tentativa de identificar a origem, biogênica ou antrópica, dos hidrocarbonetos acumulados nos sedimentos marinhos. A ausência de MCNR é apontada como indicativo de origem biogênica enquanto que pequenas contribuições de MCNR ($< \mu\text{g.g}^{-1}$) podem estar relacionadas com atividades biológicas em matéria orgânica sedimentar ou intemperismo de rochas antigas (READMAN *et al.*, 2002).

A razão entre a mistura complexa não resolvida (MCNR) e hidrocarbonetos resolvidos do petróleo (HRP) tem sido usada como critério diagnóstico de contaminação por óleo em sedimentos marinhos. Uma razão **MCNR / HRP > 4** confirmaria a presença de resíduos de petróleo no ambiente, quando usada em conjunto com outros índices geoquímicos tais como: índices preferenciais de

carbono (IPC) (COLOMBO *et al.*, 1989; KILLOPS *et al.*, 1990; ABOUL-KASSIM & SIMONEIT, 1995; READMAN *et al.*, 2002 entre outros).

Tabela 2 - Relação das razões n-C17/Pristano, n-C18/Fitano, Pristano/Fitano e MCNR/HRP para os aquários do terceiro pré-teste, nos dias 10 e 24 de novembro de 2007.

| Amostras | CONTROLE | |
|-----------------|--------------------|--------|
| Datas coletas | 10/nov | 24/Nov |
| P / F | 0 | 0 |
| nC17 / P | 0 | 0 |
| nC18 / F | 0 | 0 |
| MCNR / HRP | 156,7 | 87,29 |
| Amostras | NPK1 | |
| Datas coletas | 10/nov | 24/Nov |
| P / F | 0 | 0 |
| nC17 / P | 0 | 0 |
| nC18 / F | 0 | 0 |
| MCNR / HRP | 181,91 | 130,51 |
| Amostras | NPK2 | |
| Datas coletas | 10/nov | 24/Nov |
| P / F | 0 | 0 |
| nC17 / P | 0 | 0 |
| nC18 / F | 0 | 0 |
| MCNR / HRP | 105,32 | 104,43 |
| Amostras | OSMOC1 | |
| Datas coletas | 10/nov | 24/Nov |
| P / F | 0 | 1,14 |
| nC17 / P | 0 | 0,01 |
| nC18 / F | 0 | 0 |
| MCNR / HRP | 146,07 | 60,92 |
| Amostras | OSMOC2 | |
| Datas coletas | 10/nov | 24/nov |
| P / F | 0 | 1,4 |
| nC17 / P | 0 | 0 |
| nC18 / F | 0 | 3,6 |
| MCNR / HRP | 133,12 | 125,74 |
| Amostras | NPK ÓLEO1 | |
| Datas coletas | 10/nov | 24/nov |
| P / F | 0 | 1,26 |
| nC17 / P | 0 | 2,93 |
| nC18 / F | 0 | 3,5 |
| MCNR / HRP | 185,43 | 6,06 |
| Amostras | OSMOC ÓLEO1 | |
| Datas coletas | 10/nov | 24/nov |
| P / F | 0 | 1,26 |
| nC17 / P | 0 | 3,09 |
| nC18 / F | 0 | 3,5 |
| MCNR / HRP | 184,33 | 42,03 |

O índice **MCNR / HRP** deve ser usado com cautela, sempre analisado em conjunto com outros parâmetros geoquímicos, pois em virtude da alta atividade microbiana dos ambientes marinhos, mesmo sedimentos não poluídos por hidrocarbonetos de petróleo podem apresentar uma razão **MCNR / HRP** elevada, como resultado de intensa degradação dos compostos resolvidos (BERNANRD *et al.*, 1996). Assim sendo, os autores consideram que sedimentos marinhos com relação $\text{HTP} / (\text{COT} \times 10^{-4}) < 70$, ainda que apresentem uma razão **MCNR / HRP** elevada, não devem ser classificados como poluídos.

O *hump* representa uma mistura complexa de componentes do óleo que não puderam ser separados pela coluna cromatográfica (MCNR), sendo característico de derivados de petróleo em processos de biodegradação (PETERS & MOLDOWAN, 1993). A Figura 20 mostra o *hump* da linha de base do fragmentograma do aquário controle, evidenciando estágio de degradação.

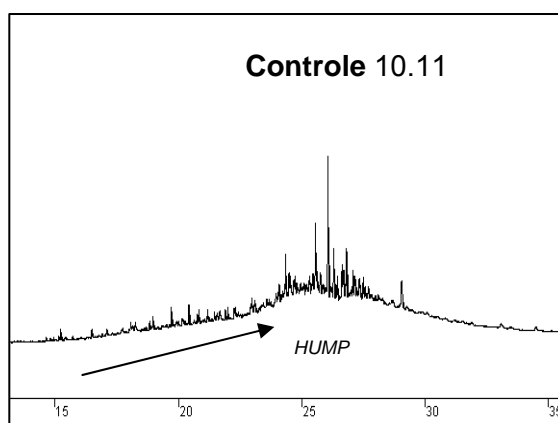


Figura 20 – Fragmentograma do aquário controle no dia 10.11, indicando um *hump* acentuado da linha de base.

As razões **MCNR / HRP** para os testes realizados na presente pesquisa variaram de 6,06 a 184,33 com média de $117,84 \text{ mg.kg}^{-1}$, conforme a Tabela 2. Os elevados valores obtidos no aquário controle podem ter prejudicado a determinação desses índices. Dessa forma, os resultados obtidos devem ser vistos com cautela, evitando assim, erros de interpretação.

A Figura 21 mostra os cromatogramas dos HTP's para os aquários de simulação, ao longo dos dias 10, 17 e 24 de novembro. Para os aquários CONTROLE, aquários NPK1 e aquários NPK2, não se percebem mudanças significativas na linha de base, além da presença de poucos n-alcenos identificados, isso pode ser reflexo do grau de degradação do óleo, encontrado no sedimento de

manguezal, possivelmente, de um derramamento ocorrido num duto da Petrobras no ano de 2002, nas proximidades da estação “UN-BA Pedra Branca”, segundo auto-dênuncia da própria empresa.

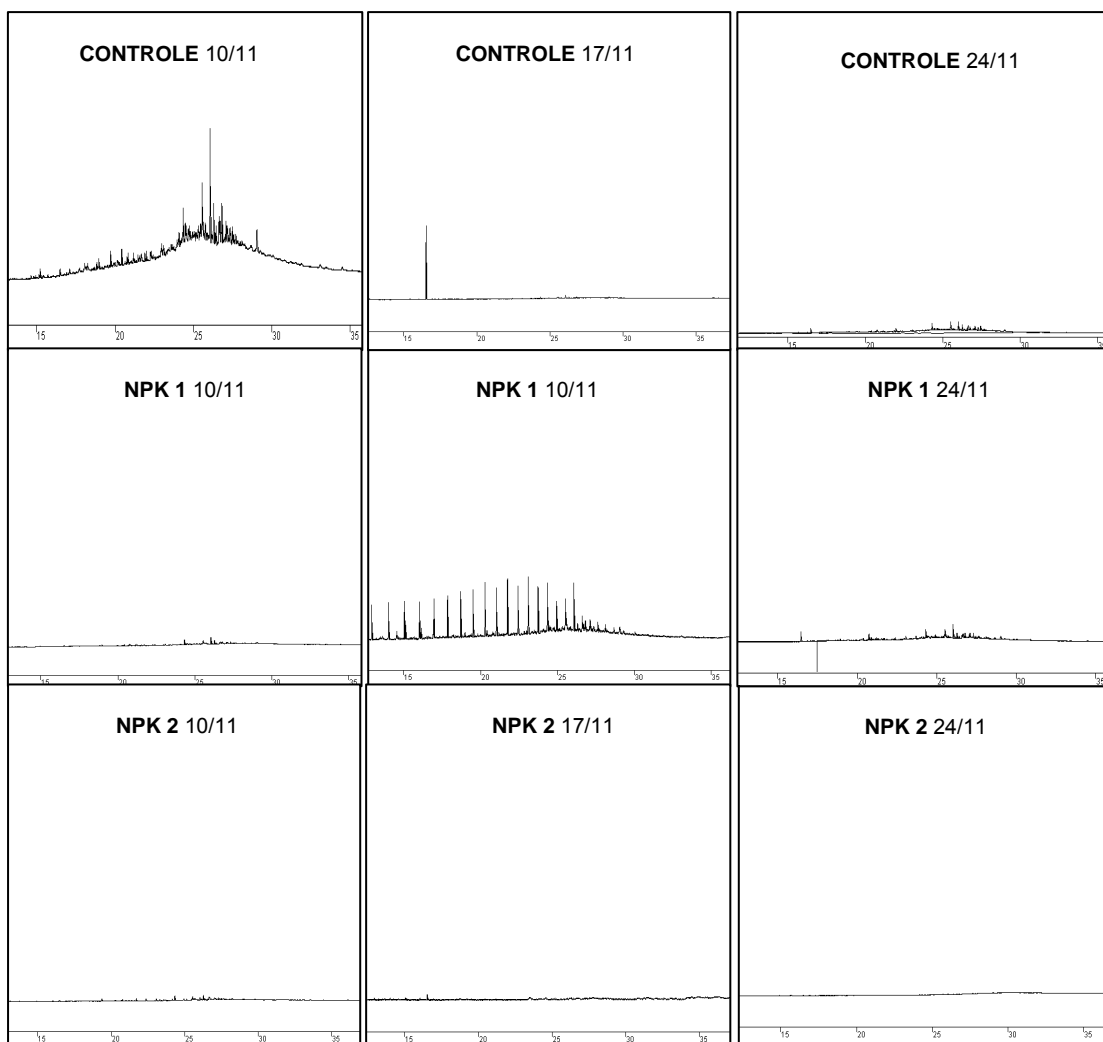


Figura 21 - Comparação entre os fragmentogramas (escala do eixo Y = 200 mVolt) das amostras dos HTP dos aquários Controle, aquários NPK1 e aquários NPK2, durante as duas semanas de simulação, compreendidas entre os dias 10/11, 17/11 e 24/11.

A Figura 22 mostra os cromatogramas das frações dos saturados (HTP) ao longo dos quinze dias de simulação. Os aquários OSMOCOTE 1 e OSMOCOTE + ÓLEO 1, essas frações dos saturados (n-alcanos), que na maioria dos ensaios a níveis de bancadas e testes reais de aplicação das técnicas de biorremediação são os primeiros a serem degradados, no atual trabalho foi evidenciado um aumento dessas frações. Essa constatação é contrária aos resultados obtidos em literaturas consultadas (PETERS & MOLDOWAN, 1993; WANG, 1996; ROSA & TRIGUIS,

2006; SOUZA, 2003), que reportam uma degradação preferencial nos primeiros estágios da biorremediação para os hidrocarbonetos saturados. Porém, a alteração da linha de base para os aquários OSMOCOTE 1 e aquários OSMOC + ÓLEO 1 são indicativos de processos de degradação do óleo (*hump*), principalmente nos aquários que foram adicionados o nutriente OSMOCOTE. Esse fato pode estar associado à liberação dos nutrientes de forma lenta e contínua, mantendo os níveis de nutrientes ao longo do experimento. Porém, o NPK foi adicionado em forma de pó e sua dissolução na água dos aquários pode ter contribuído para a eliminação de parte desses nutrientes, já que, diariamente, ao longo dos 15 dias, foram adicionados, nos aquários, água do próprio manguezal, e após o período de simulação, essa água era drenada. Isso pode ter contribuído para a retirada de parte do nutriente, prejudicando o processo de bioestimulação. Fato que, provavelmente, não deve ter ocorrido com os aquários que foram adicionados OSMOCOTE.

No momento não é possível afirmar o que de fato ocorreu nos aquários de simulação, porém uma provável suposição a ser verificada e testada ainda em desenvolvimento em pesquisas similares no âmbito da Rede RECUPETRO é a possibilidade de ter ocorrido uma situação de favorecimento de colônias de bactérias degradadoras das primeiras frações de HPA, que por sua vez pode ter gerado subprodutos tóxicos para outras bactérias degradadoras das frações dos hidrocarbonetos saturados, inibindo a degradação dessa fração do petróleo. Segundo Souza (2003), em estudos de biorremediação com aplicação de NPK, isoladamente ou em conjunto com microorganismo bioaumentados ou com biosurfactante, produziu metabólitos tóxicos, provavelmente polifenóis, resultantes da primeira etapa de biodegradação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Outra possibilidade para observação de teores elevados da fração dos hidrocarbonetos saturados, principalmente dos n-alcanos, para alguns aquários, ao longo dos 15 dias de monitoramento (terceiro pré-teste), pode ser devido a metodologia aplicada durante a coleta dos sedimentos das provetas e sua homogeneização, uma vez que o ambiente de manguezal apresenta uma textura sedimentar muito heterogênea. Dessa forma, cada proveta pode representar uma amostra com características totalmente diferenciadas umas das outras.

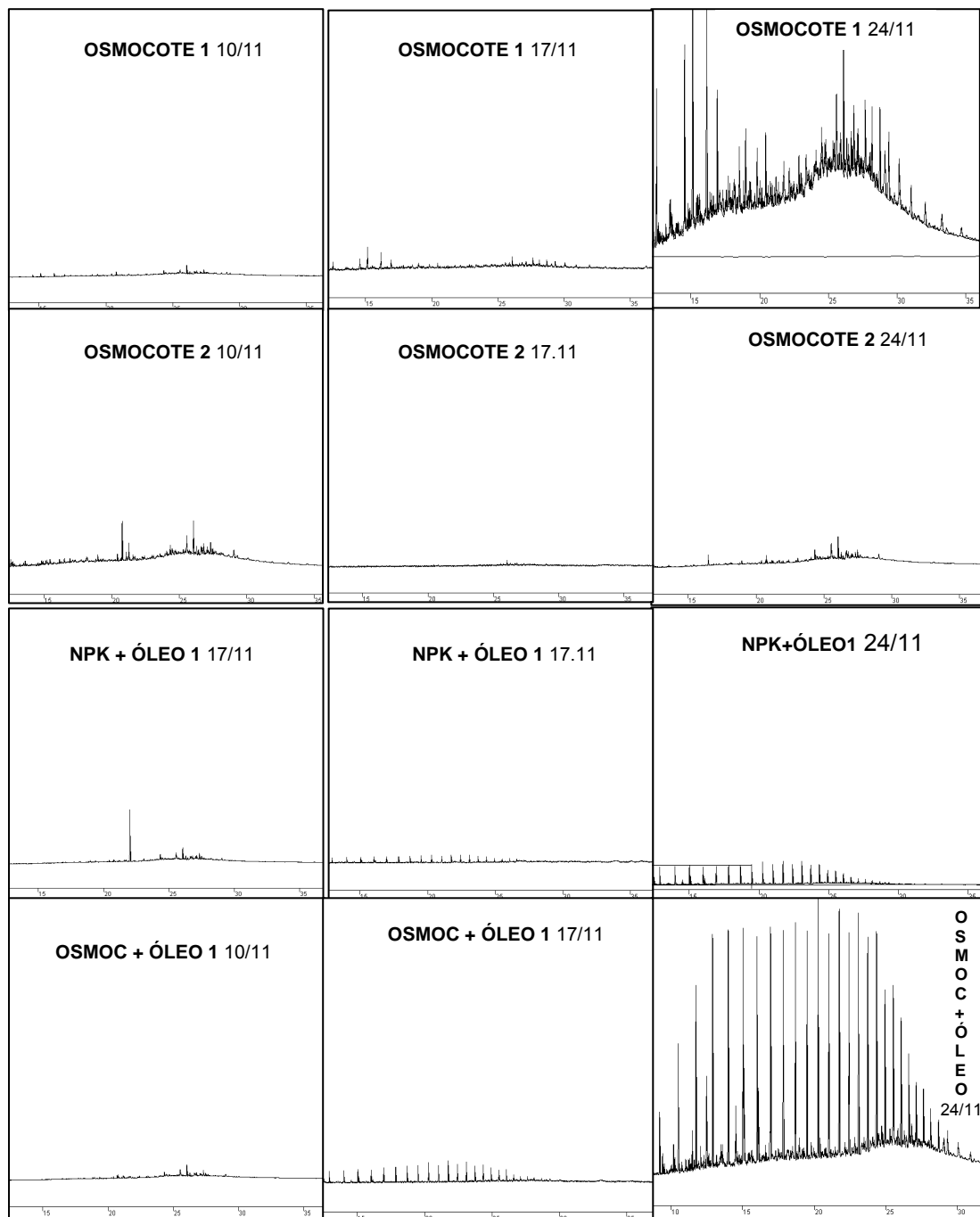


Figura 22 - Comparação entre os fragmentogramas (escala do eixo Y = 200 mVolt) das amostras dos HTP dos aquários OSMOCOTE1, aquários OSMOCOTE2, aquários NPK + ÓLEO1 e OSMOC + ÓLEO1, durante as duas semanas de simulação, compreendidas entre os dias 10/11, 17/11 e 24/11.

8 CONCLUSÕES PRELIMINARES

Os resultados dos parâmetros físico-químicos apresentaram normalidades quando comparados com a literatura consultada, sendo a média de temperatura 28,8°C para o canal do rio São Paulo. A salinidade teve uma variação maior durante os dias de simulação, mas as médias de 35,8 para o canal do rio e de 35,9 para os aquários foram compatíveis com outros estudos realizados na mesma área. Os valores de pH variaram de 7,0 a 8,0 com uma média de 7,7; confirmando a capacidade de tamponamento das águas marinhas. Para o oxigênio dissolvido verificou-se que o dia 10.11 foi aquele com a menor concentração desse parâmetro com uma média de 7,09 (mg.L⁻¹) para os aquários. Nesse dia a média de temperatura foi 30,19°C o que pode ter influenciado tais resultados. Já que, o balanço de oxigênio é dependente, dentre outros fatores, da temperatura.

Com os dados obtidos das cromatografias dos HTP, para o presente trabalho, não é possível, afirmar se a inibição da degradação dos hidrocarbonetos saturados tem alguma relação com a aplicação do NPK ou do OSMOCOTE como nutrientes. No processo de biorremediação, provavelmente não houve tempo suficiente para a degradação ao longo desses 15 dias de simulação, considerado como o período do terceiro pré-teste. Outra hipótese é que o óleo encontrado no substrato do manguezal estar em estágio avançado de degradação, evidenciado pela alteração da linha de base nos aquários CONTROLES.

9 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos, propõe-se que:

- 1) Seja dada seqüência a esta linha de pesquisa, para que possa ser avaliada a atuação de outros agentes biorremediadores, que venham a melhorar a eficiência do processo de biodegradação.
- 2) Ampliar as pesquisas por fontes de nutrientes (nitrogênio e fósforo) que sejam mais baratas e de fácil aquisição.
- 3) Realizar um delineamento amostral mais robusto, onde a escolhas das estações sejam feitas de forma aleatória. Porém os primeiros 10cm superficiais do substrato do manguezal deve ser retirado e homogeneizado

numa vasilha de metal inoxidável, depois transferido para as provetas dos aquários, repetindo o mesmo processo para as demais profundidades (10 a 20cm e 20 a 30cm). Isso minimizará as complicações da heterogeneidade ambiental.

- 4) Avaliar os efeitos de uma ou mais de uma aeração na degradação do óleo.
- 5) Utilizar a cromatografia Líquida para verificar os percentuais das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos NSO, para um acompanhamento rápido da degradação do óleo.
- 6) Avaliar o efeito da biorremediação *in situ* numa área restrita, depois da devida autorização dos órgãos ambientais competentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMASSU, W.; KORUS, R. A. Engineering of bioremediation processes: needs and limitations. In: **Bioremediation: Principles and Applications** - Biotechnology Research Series: 6. Crawford, R.; Crawford D. (Editors), Cambridge University Press: p.13-34, 1996.

ALEXANDER, M. **Biodegradation and Bioremediation**. San Diego: Academic Press, 2nd ed., 453p., 1999.

ATLAS, R. M. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. **Microbiology**, v. 45, n. 1, p. 180-209, 1981.

BAKER, K.H.; HERSON D.S. **Bioremediation**. New York: McGraw – Hill Inc., 375p., 1994.

BASTOS, L. A.; BAISCH, A. L. M.; SOUZA SOARES, L. A.; BURKET, J. F. MEDEIROS.; FURLONG, E. B. Determinação de nitrato e nitrito em chás de peles de pescados empregados para tratamento de asma brônquica na região sul do rio grande do sul. **Quim. Nova**, v. 29, n. 5, p. 895-900, 2006.

BERNANRD, D.; PASCALINE, H.; JEREMIE, J.J. Distribution and origin of hydrocarbon in sediments from lagoons with fringing mangrove communities, **Marine Pollution Bulletin**, v.32, n.10, p. 734-739, 1996.

BIOMONITORAMENTO E MEIO AMBIENTE LTDA, BMA. **Monitoramento da recuperação do manguezal adjacente a Estação Pedra Branca, Campo de Candeias – Ba - Petrobrás/ UN-BA**. Relatório Técnico. Salvador, 138p., out. 2005.

BOEHM, P.D.; DOUGLAS, G.S.; BURNS, W.A.; MANKIEWICZ, P.J.; PAGE, D.S.; BENICE, A.E. Application of petroleum hydrocarbon chemical fingerprinting and allocation techniques after the Exxon Valdez oil spill. **Marine Pollution Bulletin**, v. 34, n. 8, p. 599-613, 1997.

BRAIN TECNOLOGIA. **Relatório de diagnóstico ambiental: Técnicas GPR 2D, 3D e tomografia elétrica associadas a análises químicas e controle por sondagens – Petrobrás/ UN-BA Estação Pedra Branca**. Relatório técnico. Salvador, out. 2002.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre as classificações dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res05/res3505.pdf>>. Acesso em: 12 mar. 08.

BRITTO, C. R. **Caracterização geoquímica de substrato lamoso em zonas de manguezal da Baía de Aratu – Bahia – Brasil: subsídio a um programa de monitoramento, caracterização e gestão ambiental de zonas de manguezal do estado da Bahia**. 2003. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) – Instituto Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2003.

CARMOUZE, J. P. **O metabolismo dos ecossistemas aquáticos**: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análise químicas. São Paulo: Editora Edgard Blücher, FINESP, 1994.

CARVALHO, L.V.M. **Estudo da qualidade da água superficial em zona estuarina no Rio São Paulo – Região de Candeias- Ba.** 2007. 129 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

CELINO, J.J.; QUEIROZ, A.F. de S.; TRIGUIS, J.A.; OLIVEIRA, O.M.C.; SANTIAGO, J.S. Fonte da matéria orgânica e grau de contaminação por hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) em sedimentos de manguezais na porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia. In: 4ºPDPETRO, 2007, Campinas – São Paulo. **Anais eletrônicos...** Campinas, 2007. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_6_2_0026-1.pdf> Acesso em: 25 fev. 2008.

CELINO, J.J.; QUEIROZ, A.F.S.; TRIGUIS, J.A.; OLIVEIRA, O.M.C.; SANTIAGO, J.S. Assessment of Oil Extraction Waste in Sediments Adjacent to Pedra Branca Station, Todos os Santos Bay, Northeastern, Brazil. **Anais do: X ALAGO Congress on Organic Geochemistry**, v. 1. p. 247-250, 2006, Salvador.

CHAYABUTRA, C.; JU, L. Degradation of n-hexadecane and its metabolites by *Pseudomonas aeruginosa* under microaerobic denitrifying conditions. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 66, p. 493-498, 2000.

COLOMBO, J.C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M.; CATOGGIO, J.A. – Determination of hydrocarbon source using n – alcanos and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina – **Environmental Science and technology**, 23, p.888-894,1989

COMMENDATORE, M.G.; ESTEVES, J.L. & COLOMBO, J.C. Hydrocarbons in coastal sediments of Patagonia, Argentina: levels and probable sources. **Marine Pollution Bulletin**, v.40, p. 989-998, 2000.

COOKSON, J.T. **Bioremediation Engineering – Design and application**. New York: McGraw – Hill Inc., 524p., 1995.

CRAPEZ, M. Efeitos dos hidrocarbonetos de petróleo na biota marinha. **Efeito de poluentes em organismos marinhos**. São Paulo: Arte e Ciência, Villipress, 2001, p. 253-267.

CUNNINGHAM, S.D.; ANDERSON, T.A.; SCHWAB, A.P.; HSU, F.C. Phytoremediation of soils contaminated with organics pollutants. **Advances in Agronomy**, v.56, p. 55-114, 1996.

DOWTY, R.A.; SHAFFER, G.P.; HESTER, M.W.; CHILDERS, G.W.; CAMPO, F.M.; GREENE, M.C. Phytoremediation of small-scale oilspills in fresh marsh environments: a mesocosm simulation. **Mar. Env. Res.**, v. 52, p. 195-211, 2001.

ESTEVEES, F.A. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, FINEP, 1998.

EVENS, C.W. The effects and implications of oil pollution in mangrove forests. **International Oil Spill Conference**, IOSC, p. 2283, 2005.

FINGAS, M. F. Studies on the evaporation of crude oil and petroleum products II. Boundary layer regulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 57, p. 41- 58. 1998.

GLASS, D.J. **Journal of Phytology**, v. 1, p. 1-8, 1999.

GOGOUE, A.; BOULOUBASSI, I.; STEPHANOU, E.G. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. **Marine Chemistry**, v. 68, p.265-282, 2000.

GRASSHOFF, K.; KREMLING, K.; EHRHARDT, M. **Methods of seawater analysis**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag Gmbh, third completely revised and extended edition, p. 600, 1999.

HAIDER, K. Microbe-soil-organic contaminant interactions. In: ADRIANO, D.C. et al. (Ed). **Bioremediation of contaminated soils**. Madison: ASA/CSSA/SSSA, p. 33-51, 1999.

INTERNATIONAL PETROLEUM INDUSTRY ENVIRONMENTAL CONSERVATION ASSOCIATION (IPIECA). Impactos Biológicos de la Contaminación por Hidrocarburos: Manglares. Serie de Informe de IPIECA, v. 4, p. 1 – 24, 1993.

JACQUES, R.J.S.; BENTO, F.M.; SÁ, E. L. S. DE; PERALBA, M. C. R.; SELBACH, P. A.; CAMARGO, F.A.O. Anthracene biodegradation by *Pseudomonas* sp isolated from a Petrochemical Sludge Landfarming. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 56, n. 3, p.143 – 156, 2005.

KENNISH, M.J. Environmental Threats and Future of Estuaries. **Environmental Conservation**. Cambridge University Press, v.29, n. 1, p, 78-107, 2002.

LE DRÉAU, Y.; JACQUOT, F.; DOUMENQ, P.; GUILIANO, M.; BERTRAND, J.C.; MILLE, G. Hydrocarbon balance of a site which had been highly and chronically contaminated by petroleum wastes of a refinery (from 1956 to 1992), **Marine Pollution Bulletin** 34, n. 6, 456-468, 1997.

MARTINS, L. K. P. **Evidência de toxicidade em sedimentos associados à indústria petrolífera: uso de biomarcadores**. 2001. 151 f. Dissertação de mestrado – UFBA. 2001.

MESTER, K.G. **Field evaluation of in situ denitrification for bioremediation of contaminated soils and groundwater**. New Jersey: New Brunswick, 155p., 1995.

MICHEL, J., HAYES, M. O., BROWN, P. J., 1978. Application of an oil spill vulnerability index to the shoreline of Lower Cook Inlet, Alaska. **Environment Geology**, vol. 2, 107 – 117.

MIRANDA, L. B. de; CASTRO, B. M. de; KJERVE, B. **Princípios de Oceanografia Física de Estuário**. São Paulo: EDUSP, 2002

MORGAN, P., WATKINSON, R. J. Biodegradation of components of petroleum. In: **Biochemistry of Microbial Degradation**. Ratledge, C. (ed.) Netherlands: Kluwer Academic Publishers, p.1-31. 1994.

NANSINGH, P.; JURAWAN, S. Environmental Sensitivity of a Tropical Coastline (Trinidad, West Indies) to Oil Spills. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 5, p. 161 – 172, 1999.

NIKOLOPOULOU, M.; PASADAKIS, N.; KALOGERAKIS, N. Enhanced bioremediation of crude oil utilizing liophilic fertilizers. **Desalination**, v. 211, p. 286–295, 2007.

PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J. M. **The Biomarkers Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments**. New Jersey: Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1st ed., 363p., 1993.

PETROBRAS – Relatório de Balanço Social e Ambiental, 2006.

PETROBRAS – Relatório de Balanço Social e Ambiental, 2005.

PETROBRAS – Relatório de Balanço Social e Ambiental, 2004.

PETROBRAS – Relatório de Balanço Social, 2003.

PETROBRAS – Relatório de Responsabilidade Social, 2002.

READMAN, J.W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J.P.; CATINNI, C.; LEE, L.D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, 44, n. 1, p. 48-62, 2002.

RICKLEFS, R. E. **A Economia da Natureza**. São Paulo: Editora Guanabara Koogan, 5. ed., 503p., 2001.

ROSA, A.P. & TRIGÜIS, J. A. Processo de biorremediação usando o fertilizante NPK, em eventuais derrames de óleo – Experimentos Laboratoriais. **Revista Brasileira de Geociências**, V. 36, n. 2, p. 232 – 242, 2006.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Avaliação e ações prioritárias para conservação da biodiversidade da zona costeira e marinha.** São Paulo: USP, Instituto Oceanográfico, 1999.

SILVA, S.M.T. Avaliação da contaminação por HPAs individuais e totais em sedimentos de mesolitoral na Baía de Todos os Santos. 2002. 109 f. Dissertação de Mestrado - Química Analítica, IQ / UFBA, Salvador. 2002

SNEDAKER, S.C.; GLYNN, P.W.; RUMBOLD, D.G.; CORCORAN, E.F. Distribution of n-alkanes in marine samples from Southeast Florida. **Marine Pollution Bulletin**, 30, n. 1, p. 83-89, 1995.

SOUZA, E. S. de. **Desenvolvimento de métodos de biorremediação aplicados a derrames de petróleo em água do mar - testes laboratoriais.** 2003. 315 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Reservatório e Exploração de Petróleo) – Macaé - RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF. 2003.

THE INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED (ITOPF), 2002. Fate of Marine Oil Spill. Technical Information Paper, n. 02, p. 1-8.

TOLOSA, I.; BAYONA, J.M.; ALBAIGÉS, J. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulphur / oxygen derivatives in Northwestern Mediterranean sediments: spatial and temporal variability, fluxes and budgets. **Environmental Science and Technology**, V. 30, p. 2495-2503, 1996.

TSENG, F.S. Considerations in care for birds affected by oil spills. **Seminars in Avian and Exotic Pet Medicine**, v. 8, p.21 – 31, 1999.

UNA, G. V., GARCIA, M. P. N. Biodegradation of non-ionic dispersants in sea water. **European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology**. v.18, p.315-319. 1993.

VANEM, E.; ENDRESEN, O.; SKJONG, R. Cost-effectiveness criteria for marine oil spill preventive measures. **Reliability Engineering & System Safety**, v. 93, n. 9, p. 1354-1368, 2008

VEIGA, G.I. **Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos/BA.** 2003. 205 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Macaé - RJ, 2003.

WANG, Z., FINGAS, M. Study of the effects of weathering on the chemical composition of a light crude oil using GC/MS and GC/FID. **J. Microcolumn Separations**, v. 7, n. 6, p. 617-639, 1995.

WANG, Z.; FINGAS, M.; BLENKINSOPP, S.; SERGY, G.; LANDRIAULT, M.; SIGOUIN, L.; FOGHT, J.; SEMPLE, K.; WESTLAKE, D.W.S. Comparison of oil composition changes due to biodegradation and physical weathering in different oils. **Journal of Chromatography A**, v. 809, p. 89-107, 1998.

WU, Y.; ZHANG, J.; MI, T-Z; LI, B. Occurrence of α -alkanes and PAH in the core sediments of the Yellow Sea. **Marine Chemistry**, v. 76, p. 1-15, 2001.

ANEXOS



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
 INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
 NÚCLEO DE ESTUDOS AMBIENTAIS
 LABORATÓRIO DE ESTUDOS DO PETRÓLEO-LEPETRO



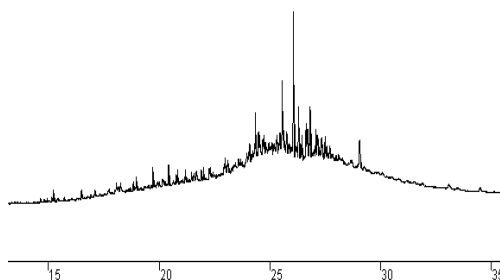
Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| Empresa: Olívia Maria C. Oliveira | | | | CGC | | |
|--|----------|-----------------|-------------|-----------------------------|--|------|
| Endereço: R. Barão de Geremoabo, s/N , Campus de Ondina | | | | | | |
| Contato(s): Olívia | | | | Tel : (71) 3283-8635 | | |
| E-mail: olivia@ufba.br | | | | Responsável: Olívia | | |
| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | Data Coleta | Data Extração | Método | LDM |
| | Aq1 1011 | Aq1 1011 | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) | 0,01 |

Hidrocarbonetos Extraíveis do Petróleo - HTP

| n Alcanos | Concentração (mg/kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | ND |
| n C11 | ND |
| n C12 | ND |
| n C13 | ND |
| n C14 | 0,06 |
| n C15 | ND |
| n C16 | ND |
| n C17 | ND |
| n C18 | ND |
| n C19 | 0,24 |
| n C20 | ND |
| n C21 | ND |
| n C22 | 0,06 |
| n C23 | ND |
| n C24 | 0,12 |
| n C25 | 0,64 |
| n C26 | ND |
| n C27 | ND |
| n C28 | 0,32 |
| n C29 | ND |
| n C30 | ND |
| n C31 | 0,63 |
| n C32 | ND |
| n C33 | ND |
| n C34 | 1,39 |
| n C35 | 0,65 |
| n C36 | ND |
| n C37 | 0,18 |
| n C38 | 0,95 |
| n C39 | ND |
| n C40 | 0,02 |
| TOTAL | 5,28 |

Cromatograma



| | |
|------------|---------|
| n-Alcanos | 5,28 |
| HRP | 48,29 |
| UCM | 7551,04 |
| HTP | 7604,61 |
| Pristano | ND |
| Fitano | ND |
| MCNR / HRP | 156,37 |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo |
| UCM: Mistura Complexa não Resolvida |
| HTP: Total de Hidrocarbonetos de Petróleo |



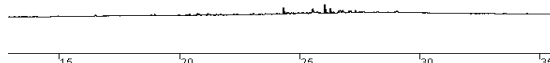
Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | DATA COLETA | DATA EXTRAÇÃO | Método | LDM |
|------------------|---------|-----------------|-------------|---------------|--------|--|
| | | Aq4 1011 | Aq4 1011 | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) |

Hidrocarbonetos Extraíveis do Petróleo - HTP

| n Alcanos | Concentração (mg/Kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | ND |
| n C11 | ND |
| n C12 | ND |
| n C13 | ND |
| n C14 | ND |
| n C15 | ND |
| n C16 | ND |
| n C17 | ND |
| n C18 | ND |
| n C19 | 0,03 |
| n C20 | 0,02 |
| n C21 | ND |
| n C22 | ND |
| n C23 | 0,02 |
| n C24 | 0,01 |
| n C25 | 0,19 |
| n C26 | 0,04 |
| n C27 | ND |
| n C28 | 0,02 |
| n C29 | ND |
| n C30 | ND |
| n C31 | ND |
| n C32 | 0,73 |
| n C33 | ND |
| n C34 | ND |
| n C35 | ND |
| n C36 | 0,02 |
| n C37 | 0,03 |
| n C38 | ND |
| n C39 | ND |
| n C40 | ND |
| TOTAL | 1,12 |

Cromatograma



| Concentração (mg/Kg) | |
|----------------------|--------|
| n-Alcanos | 1,12 |
| HRP | 3,97 |
| UCM | 722,82 |
| HTP | 727,91 |
| Pristano | ND |
| Fitano | ND |
| MCNR / HRP | 181,91 |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo |
| UCM: Mistura Complexa não Resolvida |
| HTP: Total de Hidrocarbonetos de Petróleo |





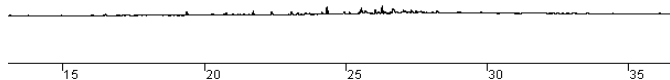
Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | DATA COLETA | DATA EXTRAÇÃO | Método | LDM |
|------------------|---------|-----------------|-------------|---------------|--------|--|
| | | Aq7 1011 | Aq7 1011 | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) |

Hidrocarbonetos Extraíveis do Petróleo - HTP

| n Alcanos | Concentração (mg/Kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | 0,06 |
| n C11 | ND |
| n C12 | ND |
| n C13 | ND |
| n C14 | 0,01 |
| n C15 | ND |
| n C16 | 0,01 |
| n C17 | ND |
| n C18 | ND |
| n C19 | ND |
| n C20 | 0,01 |
| n C21 | ND |
| n C22 | ND |
| n C23 | ND |
| n C24 | ND |
| n C25 | 0,28 |
| n C26 | 0,17 |
| n C27 | ND |
| n C28 | ND |
| n C29 | ND |
| n C30 | ND |
| n C31 | ND |
| n C32 | 0,23 |
| n C33 | ND |
| n C34 | ND |
| n C35 | ND |
| n C36 | ND |
| n C37 | 0,02 |
| n C38 | ND |
| n C39 | ND |
| n C40 | ND |
| TOTAL | 0,80 |

Cromatograma



| Concentração (mg/Kg) | |
|----------------------|---------------|
| n-Alcanos | 0,80 |
| HRP | 3,48 |
| UCM | 366,67 |
| HTP | 370,95 |
| Pristano | ND |
| Fitano | ND |
| MCNR / HRP | 105,32 |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo |
| UCM: Mistura Complexa não Resolvida |
| HTP: Total de Hidrocarbonetos de Petróleo |





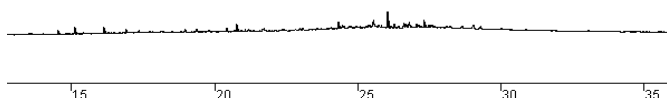
Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | DATA COLETA | DATA EXTRAÇÃO | Método | LDM |
|------------------|---------|-----------------|-------------|---------------|--------|--|
| | | Aq10 1011 | Aq10 1011 | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) |

Hidrocarbonetos Extraíveis do Petróleo - HTP

| n Alcanos | Concentração (mg/Kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | ND |
| n C11 | ND |
| n C12 | ND |
| n C13 | ND |
| n C14 | 0,05 |
| n C15 | ND |
| n C16 | 0,03 |
| n C17 | ND |
| n C18 | ND |
| n C19 | 0,08 |
| n C20 | ND |
| n C21 | ND |
| n C22 | 0,02 |
| n C23 | ND |
| n C24 | ND |
| n C25 | ND |
| n C26 | ND |
| n C27 | ND |
| n C28 | 0,03 |
| n C29 | ND |
| n C30 | ND |
| n C31 | ND |
| n C32 | ND |
| n C33 | ND |
| n C34 | ND |
| n C35 | 0,01 |
| n C36 | 0,07 |
| n C37 | 0,09 |
| n C38 | 0,11 |
| n C39 | ND |
| n C40 | ND |
| TOTAL | 0,49 |

Cromatograma



| Concentração (mg/Kg) | |
|----------------------|---------|
| n-Alcanos | 0,49 |
| HRP | 8,32 |
| UCM | 1543,56 |
| HTP | 1552,38 |
| Pristano | ND |
| Fitano | ND |
| MCNR / HRP | 185,43 |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo |
| UCM: Mistura Complexa não Resolvida |
| HTP: Total de Hidrocarbonetos de Petróleo |



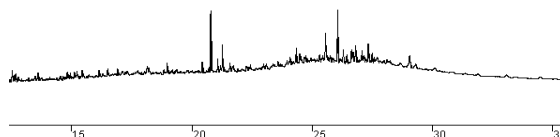


Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | DATA COLETA | DATA EXTRAÇÃO | Método | LDM |
|------------------|---------|-----------------|-------------|---------------|--------|--|
| | | Aq13 1011 | Aq13 1011 | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) |

| n Alcanos | Concentração (mg/Kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | ND |
| n C11 | ND |
| n C12 | ND |
| n C13 | ND |
| n C14 | 0,05 |
| n C15 | ND |
| n C16 | 0,03 |
| n C17 | ND |
| n C18 | 0,02 |
| n C19 | ND |
| n C20 | 0,09 |
| n C21 | ND |
| n C22 | 0,01 |
| n C23 | ND |
| n C24 | ND |
| n C25 | 0,01 |
| n C26 | ND |
| n C27 | ND |
| n C28 | 0,03 |
| n C29 | ND |
| n C30 | ND |
| n C31 | ND |
| n C32 | 1,11 |
| n C33 | ND |
| n C34 | ND |
| n C35 | ND |
| n C36 | ND |
| n C37 | ND |
| n C38 | ND |
| n C39 | ND |
| n C40 | ND |
| TOTAL | 1,35 |

Cromatograma



| Concentração (mg/Kg) | |
|----------------------|---------|
| n-Alcanos | 1,35 |
| HRP | 8,09 |
| UCM | 1181,13 |
| HTP | 1190,56 |
| Pristano | 0,47 |
| Fitano | ND |
| MCNR / HRP | 146,07 |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo |
| UCM: Mistura Complexa não Resolvida |
| HTP: Total de Hidrocarbonetos de Petróleo |

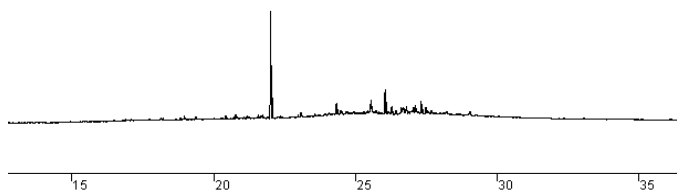


Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | DATA COLETA | DATA EXTRAÇÃO | Método | LDM |
|------------------|-----------|-----------------|-------------|---------------|--|------|
| | Aq16 1011 | Aq16 1011 | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) | 0,01 |

| n Alcanos | Concentração (mg/Kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | ND |
| n C11 | ND |
| n C12 | 0,093 |
| n C13 | 0,045 |
| n C14 | 0,225 |
| n C15 | ND |
| n C16 | 0,026 |
| n C17 | 0,019 |
| n C18 | 0,035 |
| n C19 | 0,597 |
| n C20 | ND |
| n C21 | ND |
| n C22 | ND |
| n C23 | ND |
| n C24 | ND |
| n C25 | 0,137 |
| n C26 | 0,172 |
| n C27 | ND |
| n C28 | 0,184 |
| n C29 | 0,025 |
| n C30 | ND |
| n C31 | ND |
| n C32 | ND |
| n C33 | ND |
| n C34 | 0,752 |
| n C35 | 0,323 |
| n C36 | ND |
| n C37 | ND |
| n C38 | ND |
| n C39 | 0,037 |
| n C40 | 0,013 |
| TOTAL | 2,69 |

Cromatograma



| Concentração (mg/Kg) | |
|----------------------|-------------|
| n-Alcanos | 2,69 |
| HRP | 46,06 |
| UCM | 6131,22 |
| HTP | 6179,96 |
| Pristano | 0,512012325 |
| Fitano | ND |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos |
| UCM: Mistura Complexa |
| HTP: Total de |

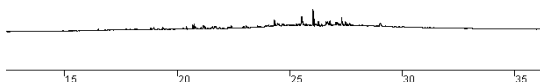


Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | DATA COLETA | DATA EXTRAÇÃO | Método | LDM |
|------------------|-----------|-----------------|-------------|---------------|--|------|
| | Aq19 1011 | Aq19 1011 | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) | 0,01 |

| n Alcanos | Concentração (mg/Kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | 0,03 |
| n C11 | ND |
| n C12 | ND |
| n C13 | ND |
| n C14 | 0,05 |
| n C15 | ND |
| n C16 | 0,04 |
| n C17 | 0,05 |
| n C18 | 0,12 |
| n C19 | ND |
| n C20 | 0,07 |
| n C21 | 0,04 |
| n C22 | 0,03 |
| n C23 | 0,07 |
| n C24 | 0,03 |
| n C25 | 0,05 |
| n C26 | 0,15 |
| n C27 | 0,22 |
| n C28 | 0,03 |
| n C29 | 0,41 |
| n C30 | ND |
| n C31 | ND |
| n C32 | 1,45 |
| n C33 | ND |
| n C34 | ND |
| n C35 | ND |
| n C36 | 0,05 |
| n C37 | 0,05 |
| n C38 | 0,16 |
| n C39 | 0,02 |
| n C40 | 0,11 |
| TOTAL | 3,19 |

Cromatograma



| Concentração (mg/Kg) | |
|----------------------|---------|
| n-Alcanos | 3,19 |
| HRP | 8,16 |
| UCM | 1503,67 |
| HTP | 1515,02 |
| Pristano | ND |
| Fítano | 0,01 |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo |
| UCM: Mistura Complexa não Resolvida |
| HTP: Total de Hidrocarbonetos de Petróleo |

Salvador, 02de Maio de 2008.

Química
Sarah Adriana do N Rocha
CRQ 07100574

Coordenadora do Laboratório
Karina Santos Garcia
CRBio 0527.927/5-D

Química
Irenilda Silva Barros



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
NÚCLEO DE ESTUDOS AMBIENTAIS
LABORATÓRIO DE ESTUDOS DO PETRÓLEO-LEPETRO



Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| | |
|--|-----------------------------|
| Empresa: Olívia Maria C. Oliveira | CGC |
| Endereço: R. Barão de Geremoabo, s/N , Campus de Ondina | |
| Contato(s): Olívia | Tel : (71) 3283-8635 |
| E-mail: olivia@ufba.br | Responsável: Olívia |

| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | Data Coleta | Data Extração | Método | LDM |
|------------------|----------|-----------------|-------------|---------------|--|------|
| | Aq1 2411 | Aq1 2411 | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) | 0,01 |

Hidrocarbonetos Extraíveis do Petróleo - HTP

| n Alcanos | Concentração (mg/kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | ND |
| n C11 | ND |
| n C12 | ND |
| n C13 | ND |
| n C14 | ND |
| n C15 | ND |
| n C16 | ND |
| n C17 | ND |
| n C18 | ND |
| n C19 | ND |
| n C20 | ND |
| n C21 | ND |
| n C22 | ND |
| n C23 | ND |
| n C24 | ND |
| n C25 | 0,02 |
| n C26 | 0,17 |
| n C27 | 0,28 |
| n C28 | ND |
| n C29 | 0,82 |
| n C30 | 0,16 |
| n C31 | ND |
| n C32 | ND |
| n C33 | 0,02 |
| n C34 | ND |
| n C35 | ND |
| n C36 | ND |
| n C37 | ND |
| n C38 | ND |
| n C39 | ND |
| n C40 | ND |
| TOTAL | 1,48 |

Cromatograma



| | |
|-----------|--------|
| n-Alcanos | 1,48 |
| HRP | 6,83 |
| UCM | 596,38 |
| HTP | 604,69 |
| Pristano | ND |
| Fitano | ND |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo |
| UCM: Mistura Complexa não Resolvida |
| HTP: Total de Hidrocarbonetos de Petróleo |



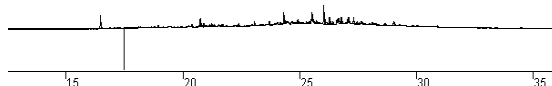
Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | DATA COLETA | DATA EXTRAÇÃO | Método | LDM |
|------------------|---------|-----------------|-------------|---------------|--------|--|
| | | Aq4 2411 | Aq4 2411 | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) |

Hidrocarbonetos Extraíveis do Petróleo - HTP

| n Alcanos | Concentração (mg/Kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | ND |
| n C11 | ND |
| n C12 | ND |
| n C13 | ND |
| n C14 | ND |
| n C15 | 0,04 |
| n C16 | ND |
| n C17 | ND |
| n C18 | 0,03 |
| n C19 | ND |
| n C20 | 0,10 |
| n C21 | 0,11 |
| n C22 | 0,13 |
| n C23 | 0,22 |
| n C24 | 0,06 |
| n C25 | 0,58 |
| n C26 | 0,43 |
| n C27 | 0,55 |
| n C28 | 0,31 |
| n C29 | 1,09 |
| n C30 | 0,33 |
| n C31 | 0,01 |
| n C32 | 2,23 |
| n C33 | 0,40 |
| n C34 | 0,47 |
| n C35 | 0,18 |
| n C36 | 0,15 |
| n C37 | 0,40 |
| n C38 | 0,28 |
| n C39 | 0,30 |
| n C40 | 0,20 |
| TOTAL | 8,61 |

Cromatograma



| Concentração (mg/Kg) | |
|----------------------|---------|
| n-Alcanos | 8,61 |
| HRP | 12,90 |
| UCM | 1683,73 |
| HTP | 1705,24 |
| Pristano | ND |
| Fitano | ND |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo |
| UCM: Mistura Complexa não Resolvida |
| HTP: Total de Hidrocarbonetos de Petróleo |



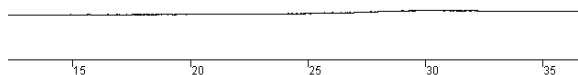
Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | DATA COLETA | DATA EXTRAÇÃO | Método | LDM |
|------------------|---------|-----------------|-------------|---------------|--------|--|
| | | Aq7 2411 | Aq7 2411 | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) |

Hidrocarbonetos Extraíveis do Petróleo - HTP

| n Alcanos | Concentração (mg/Kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | ND |
| n C11 | ND |
| n C12 | ND |
| n C13 | ND |
| n C14 | ND |
| n C15 | ND |
| n C16 | ND |
| n C17 | ND |
| n C18 | ND |
| n C19 | ND |
| n C20 | ND |
| n C21 | ND |
| n C22 | ND |
| n C23 | ND |
| n C24 | ND |
| n C25 | ND |
| n C26 | 0,06 |
| n C27 | ND |
| n C28 | ND |
| n C29 | 0,03 |
| n C30 | ND |
| n C31 | ND |
| n C32 | 0,14 |
| n C33 | ND |
| n C34 | ND |
| n C35 | ND |
| n C36 | ND |
| n C37 | ND |
| n C38 | ND |
| n C39 | ND |
| n C40 | ND |
| TOTAL | 0,23 |

Cromatograma



| Concentração (mg/Kg) | |
|----------------------|-------|
| n-Alcanos | 0,23 |
| HRP | 0,48 |
| UCM | 50,52 |
| HTP | 51,23 |
| Pristano | ND |
| Fitano | ND |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo |
| UCM: Mistura Complexa não Resolvida |
| HTP: Total de Hidrocarbonetos de Petróleo |

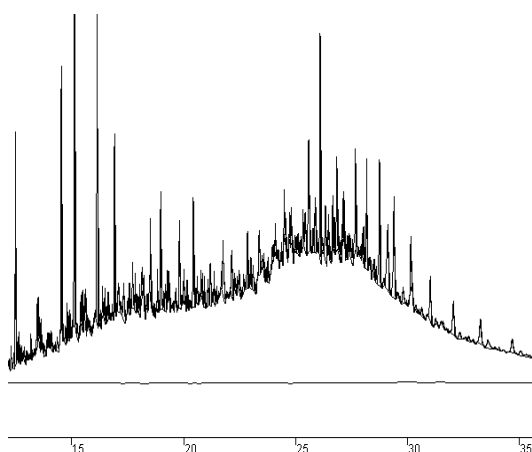


Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | DATA COLETA | DATA EXTRAÇÃO | Método | LDM |
|------------------|-----------|-----------------|-------------|---------------|--|------|
| | Aq10 2411 | Aq10 2411 | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) | 0,01 |

| n Alcanos | Concentração (mg/Kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | 21,69 |
| n C11 | 49,79 |
| n C12 | 85,86 |
| n C13 | 153,15 |
| n C14 | 208,15 |
| n C15 | 262,17 |
| n C16 | 268,57 |
| n C17 | 308,34 |
| n C18 | 290,33 |
| n C19 | 269,36 |
| n C20 | 289,50 |
| n C21 | 299,76 |
| n C22 | 299,58 |
| n C23 | 314,14 |
| n C24 | 271,14 |
| n C25 | 294,34 |
| n C26 | 278,40 |
| n C27 | 305,02 |
| n C28 | 236,77 |
| n C29 | 236,25 |
| n C30 | 166,33 |
| n C31 | 161,79 |
| n C32 | 166,95 |
| n C33 | 88,95 |
| n C34 | 63,24 |
| n C35 | 58,82 |
| n C36 | 38,94 |
| n C37 | 45,75 |
| n C38 | 32,71 |
| n C39 | 33,12 |
| n C40 | 23,38 |
| TOTAL | 5622,31 |

Cromatograma



| Concentração (mg/Kg) | |
|----------------------|----------|
| n-Alcanos | 5622,34 |
| HRP | 1246,23 |
| UCM | 7550,71 |
| HTP | 14419,27 |
| Pristano | 105,19 |
| Fitano | 83,01 |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo |
| UCM: Mistura Complexa não Resolvida |
| HTP: Total de Hidrocarbonetos de Petróleo |

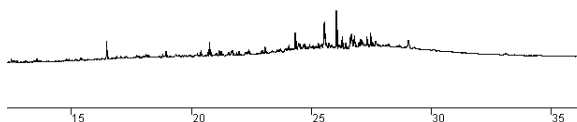


Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | DATA COLETA | DATA EXTRAÇÃO | Método | LDM |
|------------------|-----------|-----------------|-------------|---------------|--|------|
| | Aq13 2411 | Aq13 2411 | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) | 0,01 |

| n Alcanos | Concentração (mg/Kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | ND |
| n C11 | ND |
| n C12 | 0,23 |
| n C13 | ND |
| n C14 | 1,01 |
| n C15 | 1,07 |
| n C16 | 2,06 |
| n C17 | 0,92 |
| n C18 | ND |
| n C19 | 0,61 |
| n C20 | 5,57 |
| n C21 | 1,59 |
| n C22 | 0,07 |
| n C23 | 1,01 |
| n C24 | ND |
| n C25 | 6,74 |
| n C26 | 0,03 |
| n C27 | 1,35 |
| n C28 | ND |
| n C29 | 1,12 |
| n C30 | 2,99 |
| n C31 | ND |
| n C32 | ND |
| n C33 | ND |
| n C34 | ND |
| n C35 | 1,14 |
| n C36 | ND |
| n C37 | ND |
| n C38 | ND |
| n C39 | ND |
| n C40 | 0,08 |
| TOTAL | 27,58 |

Cromatograma



| Concentração (mg/Kg) | |
|----------------------|----------|
| n-Alcanos | 27,58 |
| HRP | 581,44 |
| UCM | 35424,19 |
| HTP | 36033,21 |
| Pristano | 65,80 |
| Fitano | 57,79 |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos |
| UCM: Mistura Complexa |
| HTP: Total de |

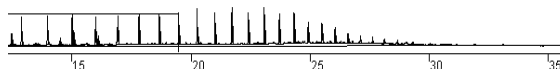


Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | DATA COLETA | DATA EXTRAÇÃO | Método | LDM |
|------------------|---------|-----------------|-------------|---------------|--------|--|
| | | Aq16 2411 | Aq16 2411 | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) |

| n Alcanos | Concentração (mg/Kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | ND |
| n C11 | ND |
| n C12 | ND |
| n C13 | ND |
| n C14 | 0,12 |
| n C15 | 0,19 |
| n C16 | 0,12 |
| n C17 | 0,08 |
| n C18 | 0,24 |
| n C19 | 0,02 |
| n C20 | 0,15 |
| n C21 | 0,16 |
| n C22 | 0,22 |
| n C23 | 0,19 |
| n C24 | 0,09 |
| n C25 | 0,26 |
| n C26 | 0,43 |
| n C27 | 0,87 |
| n C28 | 0,38 |
| n C29 | 1,60 |
| n C30 | 0,38 |
| n C31 | ND |
| n C32 | 4,23 |
| n C33 | ND |
| n C34 | 0,36 |
| n C35 | 0,07 |
| n C36 | 0,14 |
| n C37 | ND |
| n C38 | 0,59 |
| n C39 | ND |
| n C40 | ND |
| TOTAL | 10,88 |

Cromatograma



| Concentração (mg/Kg) | |
|----------------------|---------|
| n-Alcanos | 10,88 |
| HRP | 37,49 |
| UCM | 4714,07 |
| HTP | 4762,45 |
| Pristano | ND |
| Fitano | 0,07 |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo |
| UCM: Mistura Complexa não Resolvida |
| HTP: Total de Hidrocarbonetos de Petróleo |



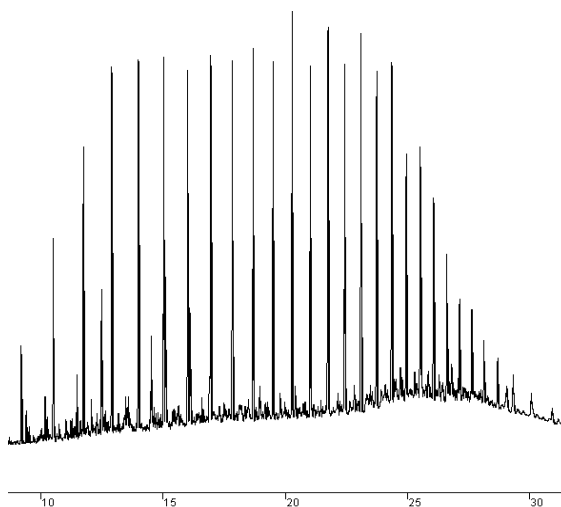
Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | DATA COLETA | DATA EXTRAÇÃO | Método | LDM |
|------------------|---------|-----------------|-------------|---------------|--------|--|
| | | Aq19 2411 | Aq19 2411 | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) |

Hidrocarbonetos Extraíveis do Petróleo - HTP

| n Alcanos | Concentração (mg/Kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | 56,98 |
| n C11 | 231,46 |
| n C12 | 750,27 |
| n C13 | 1639,36 |
| n C14 | 2942,26 |
| n C15 | 3823,20 |
| n C16 | 4129,64 |
| n C17 | 4916,64 |
| n C18 | 4406,23 |
| n C19 | 4279,34 |
| n C20 | 4404,93 |
| n C21 | 4418,69 |
| n C22 | 4317,39 |
| n C23 | 4607,44 |
| n C24 | 3780,08 |
| n C25 | 4288,16 |
| n C26 | 3741,93 |
| n C27 | 4370,56 |
| n C28 | 3576,20 |
| n C29 | 3646,56 |
| n C30 | 2609,27 |
| n C31 | 3119,82 |
| n C32 | 2733,37 |
| n C33 | 1456,90 |
| n C34 | 894,07 |
| n C35 | 832,23 |
| n C36 | 706,77 |
| n C37 | 718,21 |
| n C38 | 759,81 |
| n C39 | 278,61 |
| n C40 | 258,72 |
| TOTAL | 82695,08 |

Cromatograma



| Concentração (mg/Kg) | |
|----------------------|----------|
| n-Alcanos | 82695,08 |
| HRP | 17,21 |
| UCM | 723,30 |
| HTP | 83435,59 |
| Pristano | 1591,32 |
| Fitano | 1260,62 |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo |
| UCM: Mistura Complexa não Resolvida |
| HTP: Total de Hidrocarbonetos de Petróleo |
| UCM: Mistura Complexa não Resolvida |
| HTP: Total de Hidrocarbonetos de Petróleo |

Salvador, 02de Maio de 2008.

Química

Sarah Adriana do N Rocha
CRQ 07100574

Coordenadora do Laboratório

Karina Santos Garcia
CRBio 0527.927/5-D

Química

Irenilda Silva Barros



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
NÚCLEO DE ESTUDOS AMBIENTAIS
LABORATÓRIO DE ESTUDOS DO PETRÓLEO-LEPETRO



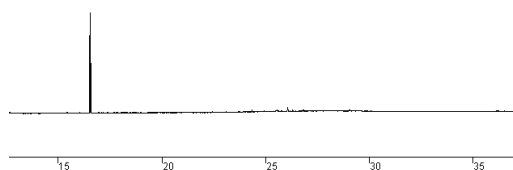
Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| Empresa: Olívia Maria C. Oliveira | | | | | CGC | |
|---|----------|-----------------|-------------|---------------|--|------|
| Endereço: R. Barão de Geremoabo, s/N , Campus de Ondina | | | | | | |
| Contato(s): Olívia | | | | | Tel : (71) 3283-8635 | |
| E-mail: olivia@ufba.br | | | | | Responsável: Olívia | |
| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | Data Coleta | Data Extração | Método | LDM |
| | Aq1 1711 | Aq1 1711 | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) | 0,01 |

Hidrocarbonetos Extraíveis do Petróleo - HTP

| n Alcanos | Concentração (mg/kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | ND |
| n C11 | ND |
| n C12 | ND |
| n C13 | ND |
| n C14 | ND |
| n C15 | ND |
| n C16 | ND |
| n C17 | ND |
| n C18 | ND |
| n C19 | ND |
| n C20 | ND |
| n C21 | ND |
| n C22 | ND |
| n C23 | ND |
| n C24 | ND |
| n C25 | ND |
| n C26 | ND |
| n C27 | 39,06 |
| n C28 | 27,39 |
| n C29 | 81,20 |
| n C30 | 32,05 |
| n C31 | ND |
| n C32 | 149,03 |
| n C33 | 60,60 |
| n C34 | 45,60 |
| n C35 | ND |
| n C36 | ND |
| n C37 | ND |
| n C38 | ND |
| n C39 | ND |
| n C40 | ND |
| TOTAL | 434,93 |

Cromatograma



| | |
|-----------|--------|
| n-Alcanos | 434,93 |
| HRP | 50,21 |
| UCM | 23,51 |
| HTP | 508,65 |
| Pristano | ND |
| Fitano | ND |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo |
| UCM: Mistura Complexa não Resolvida |
| HTP: Total de Hidrocarbonetos de Petróleo |



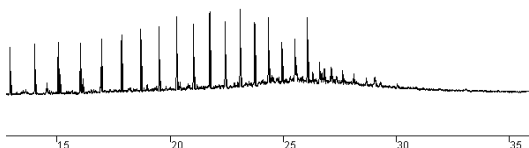
Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | DATA COLETA | DATA EXTRAÇÃO | Método | LDM |
|------------------|---------|-----------------|-------------|---------------|--------|--|
| | | Aq4 1711 | Aq4 1711 | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) |

Hidrocarbonetos Extraíveis do Petróleo - HTP

| n Alcanos | Concentração (mg/Kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | 0,34 |
| n C11 | 0,98 |
| n C12 | 2,61 |
| n C13 | 5,56 |
| n C14 | 8,63 |
| n C15 | 10,70 |
| n C16 | 11,16 |
| n C17 | 12,87 |
| n C18 | 3,02 |
| n C19 | 10,85 |
| n C20 | 11,50 |
| n C21 | 11,58 |
| n C22 | 11,40 |
| n C23 | 11,88 |
| n C24 | 9,65 |
| n C25 | 10,93 |
| n C26 | 10,42 |
| n C27 | 12,09 |
| n C28 | 9,27 |
| n C29 | 11,10 |
| n C30 | 6,62 |
| n C31 | ND |
| n C32 | 11,12 |
| n C33 | 4,07 |
| n C34 | 2,55 |
| n C35 | 1,80 |
| n C36 | 1,50 |
| n C37 | 1,67 |
| n C38 | 1,48 |
| n C39 | 0,78 |
| n C40 | 0,67 |
| TOTAL | 208,82 |

Cromatograma



| Concentração (mg/Kg) | |
|----------------------|---------|
| n-Alcanos | 208,82 |
| HRP | 68,99 |
| UCM | 6722,31 |
| HTP | 7000,11 |
| Pristano | 4,17 |
| Fitano | 3,23 |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo |
| UCM: Mistura Complexa não Resolvida |
| HTP: Total de Hidrocarbonetos de Petróleo |



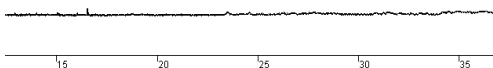
Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | DATA COLETA | DATA EXTRAÇÃO | Método | LDM |
|------------------|---------|-----------------|-------------|---------------|--------|--|
| | | Aq71711 | Aq7 1711 | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) |

Hidrocarbonetos Extraíveis do Petróleo - HTP

| n Alcanos | Concentração (mg/Kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | ND |
| n C11 | 2,75 |
| n C12 | ND |
| n C13 | ND |
| n C14 | ND |
| n C15 | ND |
| n C16 | ND |
| n C17 | ND |
| n C18 | ND |
| n C19 | ND |
| n C20 | ND |
| n C21 | ND |
| n C22 | ND |
| n C23 | ND |
| n C24 | ND |
| n C25 | ND |
| n C26 | ND |
| n C27 | ND |
| n C28 | ND |
| n C29 | 3,60 |
| n C30 | ND |
| n C31 | ND |
| n C32 | 17,40 |
| n C33 | ND |
| n C34 | ND |
| n C35 | ND |
| n C36 | ND |
| n C37 | ND |
| n C38 | ND |
| n C39 | ND |
| n C40 | ND |
| TOTAL | 23,76 |

Cromatograma



| Concentração (mg/Kg) | |
|----------------------|--------|
| n-Alcanos | 23,76 |
| HRP | 270,38 |
| UCM | 47,72 |
| HTP | 341,85 |
| Pristano | N.D. |
| Fitano | N.D. |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo |
| UCM: Mistura Complexa não Resolvida |
| HTP: Total de Hidrocarbonetos de Petróleo |



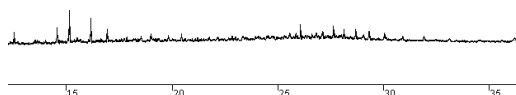
Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | DATA COLETA | DATA EXTRAÇÃO | Método | LDM |
|------------------|---------|-----------------|-------------|---------------|--------|--|
| | | Aq10 1711 | Aq10 1711 | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) |

Hidrocarbonetos Extraíveis do Petróleo - HTP

| n Alcanos | Concentração (mg/Kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | 67,69 |
| n C11 | 128,89 |
| n C12 | 121,75 |
| n C13 | 158,73 |
| n C14 | 158,02 |
| n C15 | 226,18 |
| n C16 | 241,89 |
| n C17 | 220,32 |
| n C18 | 236,41 |
| n C19 | 226,30 |
| n C20 | 270,50 |
| n C21 | 262,56 |
| n C22 | 307,14 |
| n C23 | 358,71 |
| n C24 | 308,83 |
| n C25 | 455,54 |
| n C26 | 444,46 |
| n C27 | 538,31 |
| n C28 | 465,59 |
| n C29 | 464,73 |
| n C30 | 382,36 |
| n C31 | 337,71 |
| n C32 | 282,11 |
| n C33 | 192,93 |
| n C34 | 146,68 |
| n C35 | 116,87 |
| n C36 | 103,98 |
| n C37 | 60,52 |
| n C38 | ND |
| n C39 | ND |
| n C40 | ND |
| TOTAL | 7285,68 |

Cromatograma



| Concentração (mg/Kg) | |
|----------------------|---------|
| n-Alcanos | 7285,68 |
| HRP | 335,43 |
| UCM | 57,84 |
| HTP | 7678,95 |
| Pristano | 90,62 |
| Fitano | 75,19 |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo |
| UCM: Mistura Complexa não Resolvida |
| HTP: Total de Hidrocarbonetos de Petróleo |

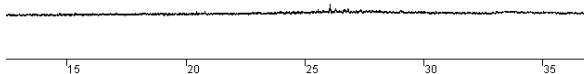


Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | DATA COLETA | DATA EXTRAÇÃO | Método | LDM |
|------------------|-----------|-----------------|-------------|---------------|--|------|
| | Aq13 1711 | Aq13 1711 | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) | 0,01 |

| n Alcanos | Concentração (mg/Kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | ND |
| n C11 | ND |
| n C12 | ND |
| n C13 | ND |
| n C14 | 21,93 |
| n C15 | 39,97 |
| n C16 | 42,26 |
| n C17 | 54,74 |
| n C18 | 36,47 |
| n C19 | 30,53 |
| n C20 | 88,22 |
| n C21 | 21,17 |
| n C22 | 2,39 |
| n C23 | 12,77 |
| n C24 | ND |
| n C25 | 67,70 |
| n C26 | ND |
| n C27 | 18,02 |
| n C28 | ND |
| n C29 | 5,55 |
| n C30 | 8,91 |
| n C31 | ND |
| n C32 | 238,01 |
| n C33 | 101,88 |
| n C34 | 66,85 |
| n C35 | 138,75 |
| n C36 | 169,80 |
| n C37 | 228,86 |
| n C38 | 236,73 |
| n C39 | 137,32 |
| n C40 | 142,34 |
| TOTAL | 1911,17 |

Cromatograma



| Concentração (mg/Kg) | |
|----------------------|----------|
| n-Alcanos | 1911,17 |
| HRP | 5113,10 |
| UCM | 3614,74 |
| HTP | 10639,01 |
| Pristano | 622,46 |
| Fitano | 517,51 |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo |
| UCM: Mistura Complexa não Resolvida |
| HTP: Total de Hidrocarbonetos de Petróleo |

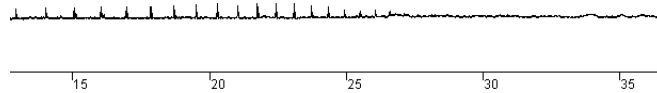


Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | DATA COLETA | DATA EXTRAÇÃO | Método | LDM |
|------------------|-----------|-----------------|-------------|---------------|--|------|
| | Aq16 1711 | | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) | 0,01 |

| n Alcanos | Concentração (mg/Kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | ND |
| n C11 | ND |
| n C12 | ND |
| n C13 | ND |
| n C14 | ND |
| n C15 | ND |
| n C16 | ND |
| n C17 | ND |
| n C18 | ND |
| n C19 | ND |
| n C20 | ND |
| n C21 | ND |
| n C22 | ND |
| n C23 | ND |
| n C24 | ND |
| n C25 | ND |
| n C26 | ND |
| n C27 | ND |
| n C28 | ND |
| n C29 | ND |
| n C30 | ND |
| n C31 | ND |
| n C32 | 148,35 |
| n C33 | ND |
| n C34 | ND |
| n C35 | ND |
| n C36 | ND |
| n C37 | ND |
| n C38 | ND |
| n C39 | ND |
| n C40 | ND |
| TOTAL | 148,35 |

Cromatograma



| Concentração (mg/Kg) | |
|----------------------|--------|
| n-Alcanos | 148,35 |
| HRP | 39,13 |
| UCM | 2,99 |
| HTP | 190,47 |
| Pristano | ND |
| Fitano | ND |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos |
| UCM: Mistura Complexa |
| HTP: Total de |

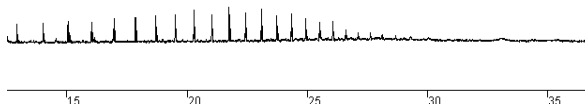


Nº BOLETIM DE ENSAIO/ANÁLISE : LEPETRO - 09/2008

| DADOS DA AMOSTRA | AMOSTRA | AMOSTRA LEPETRO | DATA COLETA | DATA EXTRAÇÃO | Método | LDM |
|------------------|-----------|-----------------|-------------|---------------|--|------|
| | Aq19 1711 | Aq19 1711 | | | LEPETRO -011 (EPA 8015B modificado) | 0,01 |

| n Alcanos | Concentração (mg/Kg) |
|-----------|----------------------|
| n C10 | 0,25 |
| n C11 | 0,62 |
| n C12 | 1,04 |
| n C13 | 1,73 |
| n C14 | 2,40 |
| n C15 | 2,96 |
| n C16 | 3,15 |
| n C17 | 3,71 |
| n C18 | 3,56 |
| n C19 | 3,28 |
| n C20 | 3,71 |
| n C21 | 3,85 |
| n C22 | 3,94 |
| n C23 | 4,12 |
| n C24 | 3,73 |
| n C25 | 4,09 |
| n C26 | 3,96 |
| n C27 | 4,17 |
| n C28 | 3,36 |
| n C29 | 3,49 |
| n C30 | 2,36 |
| n C31 | 2,79 |
| n C32 | 2,42 |
| n C33 | 1,38 |
| n C34 | 0,92 |
| n C35 | 0,85 |
| n C36 | 0,69 |
| n C37 | 0,67 |
| n C38 | 0,71 |
| n C39 | 0,35 |
| n C40 | 0,39 |
| TOTAL | 74,63 |

Cromatograma



| Concentração (mg/Kg) | |
|----------------------|---------|
| n-Alcanos | 74,63 |
| HRP | 16,56 |
| UCM | 1187,50 |
| HTP | 1278,69 |
| Pristano | 1,24 |
| Fitano | 1,03 |

DEFINIÇÕES:

| |
|--|
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| ND: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |
| n-Alcanos: Cadeias lineares |
| HRP: Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo |
| UCM: Mistura Complexa não Resolvida |
| HTP: Total de Hidrocarbonetos de Petróleo |
| LDM: Limite de Detecção do Método |
| N.D.: Não Detectado Acima do Limite de Detecção |

Salvador, 02de Maio de 2008.

Química
Sarah Adriana do N Rocha
CRQ 07100574

Coordenadora do Laboratório
Karina Santos Garcia
CRBio 0527.927/5-D

Química
Irenilda Silva Barros