



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

RAMILLA VIEIRA DE ASSUNÇÃO

**INVESTIGAÇÃO LABORATORIAL DA FORMAÇÃO DO AGREGADO ÓLEO-MATERIAL
PARTICULADO EM SUSPENSÃO DO NORTE DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BA,
BRASIL**

**SALVADOR
2014**

RAMILLA VIEIRA DE ASSUNÇÃO

**INVESTIGAÇÃO LABORATORIAL DA FORMAÇÃO DO AGREGADO ÓLEO-MATERIAL
PARTICULADO EM SUSPENSÃO DO NORTE DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BA,
BRASIL**

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. Dr^a. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira

SALVADOR

2014

TERMO DE APROVAÇÃO

RAMILLA VIEIRA DE ASSUNÇÃO

**INVESTIGAÇÃO LABORATORIAL DA FORMAÇÃO DO AGREGADO ÓLEO-MATERIAL
PARTICULADO EM SUSPENSÃO DO NORTE DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BA,
BRASIL**

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

Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira – Coorientador

Doutor em Geologia Ambiental e dos Recursos Hídricos pela Universidade Federal da Bahia.
Universidade Salvador.

Dr^a. Ana Cecília Rizzatti de Albergaria-Barbosa

Doutora em Oceanografia Química e Geológica pelo Instituto Oceanográfico – USP.
Universidade Federal da Bahia.

Msc. Carine Santana Silva

Mestre em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente pela Universidade Federal da Bahia.
Faculdade Área 1.

Salvador, 12 de dezembro de 2014

A Deus que sempre colocou em minhas
mãos o que me era suportado...
Sua benção já chegou
Já deu tudo certo
Você muito a Deus buscou, pra dar tudo
certo
Deus contigo caminhou, por isso deu certo...

AGRADECIMENTOS

Direi do Senhor: Ele é meu refúgio, a minha fortaleza e nele confiarei. (Sl. 91). Nele confiei e nele confiarei por todos os meus dias. Agradeço primeiramente a Deus por ser a Alma do Mundo e me fazer parte desse mundo me guiado por mais uma etapa finalizada, e que assim seja pelas próximas.

Aos meus pais, Edilton e Irenilda, por serem minha base, por todo esforço em me manter longe de casa, por todo apoio, mesmo não compreendendo, mas entendendo e aceitando minhas escolhas. Serei eternamente grata a vocês.

As minhas irmãs e amigas, Priscilla e Tíscilla, por toda amizade, apoio e confiança que me passam. A Tí em especial por ter me suportado nas piores fases, piores estresses e piores finais de semestre (risos), mas sempre me apoiando. Eu amo vocês.

Aos meus amigos e colegas, pela atenção, pelas aprendizagens, noites de estudos e noites de farras. Pelas dinâmicas e pelas químicas compartilhadas. Ao SIMBONEA, Ana, Clara, Mari, Marcão, Tita, Deco, Jel Beatriz e Jel Verâne, pelo companheirismo, pelas experiências, pelos desesperos e pelas soluções, pelas risadas e pelas viagens.

Aos meus professores e colaboradores. Aos técnicos do NEA, em especial a Gi (a modelo), a Sarinha e Cláudia (Fofinha) por toda ajuda e dúvidas retiradas, sem vocês os dias seriam muito mais difíceis e desesperadores (risos).

Ao meu conterrâneo Netinho, pelo auxílio quando precisei.

Ao meu co-orientador Ícaro, pela paciência e condução nessa etapa final. Além de compartilhar comigo seu conhecimento sobre o OSA, bem como a minha orientadora Olívia.

Ao Permanecer, pela bolsa de Iniciação Científica.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente são responsáveis por mim, pela minha formação de pensamento científico, social e pessoal durante esses quatro anos de graduação e por toda a minha vida.

E ao mar, esse imenso e eterno MISTÉRIO DO PLANETA!!!

A vocês todo meu carinho e agradecimento.

Obrigada!

Eu deixo e recebo um tanto
Passo aos olhos nus
Ou vestidos de lunetas
Passado, presente
Participo sendo o mistério do planeta...

Mistério do Planeta (Novos Baianos)

RESUMO

Os danos ambientais de um derramamento de óleo em ecossistemas marinhos são largamente minimizados por processos intempéricos naturais que determinam uma série de transformações físico-químicas no óleo, sua velocidade de degradação e persistência no meio. Estudos vêm mostrando que na presença de uma turbulência o óleo derramado interage com o material particulado em suspensão (MPS) formando micro agregados estáveis durante semanas denominados OSAs ou Agregados de Óleo-Material Particulado em Suspensão. Esses agregados são um dos responsáveis pelo destino tanto vertical quanto horizontal das gotículas de óleo, além de acentuar a disponibilização do óleo à ação microbiana. Neste estudo objetivou-se realizar uma avaliação em escala laboratorial do destino do óleo na coluna d'água como consequência da formação do OSA, utilizando as matrizes água e MPS da foz do Rio Subaé. Foram realizadas amostragens de água na área de interesse, com o objetivo de caracterizar geoquimicamente a área e concentrar o MPS a ser utilizado no experimento do OSA. Os resultados mostraram que apesar da formação do OSA negativamente flutuante promover um maior transporte do óleo para o fundo, a formação do OSA com flutuabilidade neutra proporciona maiores tempos de disponibilização do óleo na coluna d'água atribuindo ao ambiente maior capacidade de biodegradação do óleo. Um aumento da concentração de MPS potencializa a formação do OSA com flutuabilidade neutra até uma razão de 1:4 de óleo para MPS. A razão de 1:6 diminui a quantidade de OSA na coluna d'água como reflexo do aumento da densidade do agregado, refletindo em um acréscimo de OSAs no fundo. A flutuabilidade negativa do agregado merece maior atenção devido ao potencial risco de toxicidade aos organismos bentônicos. Reconhecendo o OSA como um fator que contribui para a degradação, dispersão e remoção do óleo no ambiente marinho é relevante que esse processo seja levado em conta em futuras investigações a respeito do destino e da persistência do óleo no ambiente costeiro.

Palavras-chave: Petróleo, intemperismo, OSA, rio Subaé, baía de Todos os Santos.

ABSTRACT

Environmental damage caused by an oil spill in marine ecosystems are broadly minimized by natural weathering processes that determine a series of physic-chemical transformations in the oil, as well as its degradation rate and persistence in the environment. Studies have shown that in the presence of turbulence the spilled oil interacts with the suspended particulate matter (SPM) forming micro aggregates stable for weeks called OSAs or Oil-Suspended Particulate Matter Aggregation. Those aggregates are responsible for the oil droplets destiny, vertically and horizontally, in addition to enhance the oil availability to the microbial action. This study aimed to conduct an evaluation in laboratory scale about the oil destiny in the water column as a consequence of the OSA formation using the water and SPM matrices on the Subaé River mouth. Water sampling were held in the area of interest, with the purpose of characterizing the area geochemically and concentrate the SPM to be used in the OSA experiment. The results showed that despite the formation of the negatively buoyant OSA promote the transport of oil to the bottom, the formation of neutral buoyancy OSA provides longes times of oil availability in the water column, giving greater capacity to biodegrade the oil to the environment. An increase in the SPM concentrations potentiates the neutral buoyancy OSA formation to a 1:4 ratio of SPM of oil. The 1:6 ratio decreases the amount of OSA in the water column because of the density increases of the aggregate, reflecting an addition of OSA in the bottom. The aggregate negative buoyancy deserves greater attention because of the potential risk of toxicity to benthic organisms. Recognizing the OSA as a contributing factor to the degradation, dispersion and removal of oil in the marine environment, is relevant that this process is taken into account in future investigations concerning the destiny and persistence of the oil in the coastal environment.

Keywords: Oil, weathering, OSA, Subaé river, Todos os Santos bay.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
INDICE DE TABELAS	xii
1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO	15
2.2. ÓLEO NO AMBIENTE MARINHO	15
2.3. AGREGADO ÓLEO-MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO	17
3. OBJETIVOS	23
3.1. GERAL	23
3.2. ESPECÍFICOS	23
4. ÁREA DE COLETA	24
4.1. LOCALIZAÇÃO	24
4.2. CARACTERIZAÇÃO	24
5. MATERIAIS E MÉTODOS	27
5.1. ETAPA 1: CAMPO	27
5.2. ETAPA 2: LABORATÓRIO	28
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
6.1. CARACTERIZAÇÃO	38
6.2. DISPERSÃO DE ÓLEO ASSOCIADA AO AGREGADO ÓLEO-MPS	41
7. CONCLUSÃO	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
ANEXO	58

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	Processos intempéricos sofridos pelo óleo ao ser disponibilizado no ambiente marinho. Adaptado de Yapa & Xie (2002).....	16
FIGURA 2	Modelo conceitual de formação do OSA. Adaptado de Lee 2011.....	18
FIGURA 3	Três tipos de OSA até hoje identificado. (A) Tipo gotícula; (B) Tipo sólido; e (C) Tipo flocos. (STOFFYN-EGLI; LEE, 2002).....	19
FIGURA 4	Formação e movimentação dos vários tipos de OSA no oceano. Adaptado de Gong et al., 2014.....	21
FIGURA 5	Mapa de Localização da área de coleta. Seta vermelha indicando o local. (Adaptado de Hadlich et al., 2010).....	25
FIGURA 6	Coleta da água. (A) Coleta de garrafa âmbar; (B) Medição dos parâmetros não conservativos; (C) Recipientes sendo lacrados; e (D) Coleta de água para o experimento.....	27
FIGURA 7	Acodicionamento e pré-tratamento das amostras.....	29
FIGURA 8	Etapas de preparação da mistura: A e B mostram a adição do MPS; e C e D representam a adição do óleo.....	33
FIGURA 9	Mesa agitadora onde a mistura permanece por 3 horas a 126ciclos/min. Exemplo do teste 1 (50mg/L).....	34
FIGURA 10	Erlenmeyers depois do overnight pós agitação: teste com óleo de Campos e MPS da BTS, concentração de 200mg/L.....	35
FIGURA 11	Exemplo do sedimento no OSA após o processo de filtração no teste com 50mg/L.....	37
FIGURA 12	Valores médios da distribuição das frações granulométricas no material particulado da foz do rio Subaé, Ba.....	41
FIGURA 13	Variação de dispersão do óleo (mg) entre as camada, coluna e fundo, para cada concentração, 50, 200 e 300mg/L.....	42
FIGURA 14	Variação do percentual de agregação para a camada de fundo, como resposta da variação da concentração de MPS.....	43
FIGURA 15	Variação do percentual de agregação para a coluna de água, como resposta da variação da concentração de MPS.	44
FIGURA 16	Distribuição do material particulado após o período de overnight, para os testes 1, 2 e 3, com 50, 200 e 300 mg de MPS por litro de água.....	45
FIGURA 17	Exemplo de cromatogramas em mesma escala, resultantes da análise por GC-FID das amostras de OSA de coluna nos testes 1, 2 e 3, com concentrações de MPS de 50, 200 e 300mg/L.....	47

FIGURA 18	Exemplo de cromatogramas em mesma escala, resultantes da análise por GC-FID das amostras de OSA de fundo nos testes 1, 2 e 3, com concentrações de MPS de 50, 200 e 300mg/L.....	48
FIGURA 19	Gráficos referente a distribuição das frações intermediárias e pesadas nas camadas de fundo e na coluna de água, após a formação OSA.....	59
FIGURA 20	Fotografias retiradas dos OSAs identificados na coluna de água (A e B) e no fundo (C e D). A e C OSA do tipo amorfo; B e D OSA do tipo gotícula.....	50

INDICE DE TABELAS

TABELA 1	Principais fatores que controlam a formação do OSA.....	20
TABELA 2	Condições experimentais.....	32
TABELA 3	Parâmetros físico químicos Medidos na foz do estuário do Subaé, BTS.....	38
TABELA 4	Valores em mg/L dos metais dissolvidos na água do local de coleta.....	38
TABELA 5	Concentrações de hidrocarbonetos (ng/ml), isoprenóides pristano e fitano (ng/ml) determinadas na água utilizada no experimento.....	39
TABELA 6	Percentual de matéria orgânica (MO%); carbono orgânico (CO%); Concentração em µg/g de amônio (NH ₄ ⁺); nitrito (NO ₃ ⁻); e fósforo assimilável (P).....	39
TABELA 7	Valores em ng/g dos metais analisados no particulado.....	39
TABELA 8	Concentrações de hidrocarbonetos (ng/g), isoprenóides pristano e fitano (ng/g).....	40

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda do petróleo como a matriz energética mundial faz com que cada vez mais tecnologias sejam buscadas para exploração e produção em novas áreas estando o ambiente marinho mais vulnerável. Apesar das médias de acidentes com petroleiros terem diminuído quando comparadas a décadas passadas, a quantidade total de óleo perdido para o meio ambiente ainda é acentuada. Em 2013 foi cerca de 7.000 toneladas de óleo lançadas no ambiente (ITOPF, 2014). Estes incidentes durante a exploração, produção e transporte do óleo, ilustram a imprevisibilidade e a importância de se estar preparado para responder à gama de óleos que podem ser derramados.

Em território brasileiro, o berço histórico das atividades petrolíferas é atribuído a baía de Todos os Santos (BTS), com uma complexidade, crescimento e investimentos desde 1939 com o descobrimento do petróleo no subúrbio ferroviário do Lobato. Esse vasto campo industrial em torno da BTS têm uma relevância tamanha na economia do país (VEIGA, 2003; ARAÚJO et al., 2009). No entanto, ascensão industrial e declínio ambiental tendem a estarem em associação.

No começo das buscas exploratórias por petróleo não havia preocupação ambiental. A BTS é bordejada por um ecossistema de manguezal, apresentando uma alta vulnerabilidade. Na região norte da baía está concentrada a atividade petrolífera, desde os processos de exploração/produção, refino e transporte, inserindo nesse ambiente grandes probabilidades de poluição por hidrocarbonetos (VEIGA, 2003).

O material particulado suspenso em rios, mares e oceanos é sensível às mudanças ambientais causadas por processos naturais e por atividades antrópicas (DEKOV et al., 1997), sua importância quanto dispersante horizontal e vertical de hidrocarbonetos do petróleo disponibilizado ao ambiente em derrames de óleo por naturezas diversas, tem sido amplamente reconhecida pela comunidade científica. Novos estudos têm focado na importância ecológica deste processo na recuperação natural do ambiente impactado, como uma contramedida, buscando entender como se dá tal processo.

Em 1989 no Alasca, o navio Exxon Valdez encalhou em Prince William Sound, disponibilizando ao ambiente cerca de 257 mil barris de petróleo. Os pesquisadores notaram que o óleo havia sido removido naturalmente em um ambiente de baixa energia. A causa atribuída a esse fenômeno foi um processo de floculação óleo-argila. Os resultados dos estudos em laboratório mostraram interações entre as partículas de argila e petróleo enterradas, formando uma emulsão sólida estabilizada, flocos descritos como gotículas de óleo revestidas com micropartículas e água do mar (BRAGG; OWENS, 1994, 1995).

Atualmente essas interações são definidas como OSAs (*Oil Suspendeed Particulate Matter Aggregation*), que são agregados de óleo e material particulado em suspensão (MPS) que se formam quando o óleo (tanto na forma de gotículas de óleo, adsorvido ou dissolvido na fase aquosa livre) e as partículas sólidas em suspensão aquosa colidem e associam. A formação do OSA é postulada como sendo causada por interações de carga eléctrica entre as superfícies das partículas e os compostos polares de óleo, com o intermediário de cátions, por meio de pontes eléctricas (BANDARA et al., 2011).

O processo de interação do óleo derramado com o material particulado em suspensão na coluna d'água como resultado de acidentes com óleo no ambiente costeiro, tem sido reconhecido e estudado cada vez mais para tornar claro as possibilidades de ocorrência do agregado no processo de mitigação natural da zona costeira.

Protocolos laboratoriais têm sido desenvolvidos e aperfeiçoados para a detecção, classificação e compreensão do OSA em diferentes ambientes. No hemisfério Norte, onde o campo de conhecimento a respeito do OSA é maior, a maioria dos trabalhos em laboratório sobre a compreensão do OSA foi realizado usando o material de referência padrão (sedimento NIST-1941b), que tem propriedades conhecidas e ditas ideais para a formação de OSA.

Para o ambiente tropical ao qual está inserido o Brasil, estudos e testes laboratoriais ainda estão principiando (SANTOS, 2010; RODRIGUES, 2011; TRINDADE et al., 2012; SILVA, 2014; MOREIRA, 2014), e os testes em laboratório fazem uso da fração mais fina (silte e argila) do sedimento superficial como sendo o material particulado em suspensão.

No entanto, reconhecendo o OSA como um fator que contribui para a degradação, dispersão e remoção do óleo no ambiente marinho, assim como a foto-oxidação, biodegradação, e uma série de outros processos relacionados (OWENS, 1999) é relevante que se compreenda de forma mais realista possível sob o mecanismo e consequências da sua formação para o ambiente, com objetivo que esse processo seja inserido em futuras investigações a respeito do destino e da persistência do óleo no ambiente costeiro.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão reúne um levantamento bibliográfico acerca do termo material particulado em suspensão, os processos envolvendo o óleo e o ambiente aquático, além da abordagem acerca do processo e relevância da formação do OSA, suas vantagens, limitações e uso *in situ*.

2.1. MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO

Material particulado em suspensão (MPS), também chamado de séston, compreende todo o conjunto de partículas encontradas na coluna d'água. Podendo ser subdividido em dois grupos: 1) bioséston, compostos por seres vivos minúsculos, muitas vezes unicelulares, como por exemplo, algumas algas, e; 2) abioséston ou tripton, é o material particulado não vivo que compreende detritos orgânicos e/ou inorgânicos particulados suspensos na coluna de água (WETZEL, 1993).

O material em suspensão pode ser classificado quanto às suas características físicas como particulado, coloide e dissolvido, bem como por suas características químicas, orgânicos e inorgânicos (MEGER, 2007).

Sólidos suspensos podem apresentar superfícies reativas com o meio. As reações que ocorrem entre estas partículas e o meio aquoso afetam tanto a concentração e estequiometria dos constituintes particulados como a fase em solução. A presença do MPS na água está diretamente relacionada à qualidade da água em função de suas propriedades solventes e da capacidade de transportar partículas (MEGER, 2007; WAELES et al., 2008).

2.2. ÓLEO NO AMBIENTE MARINHO

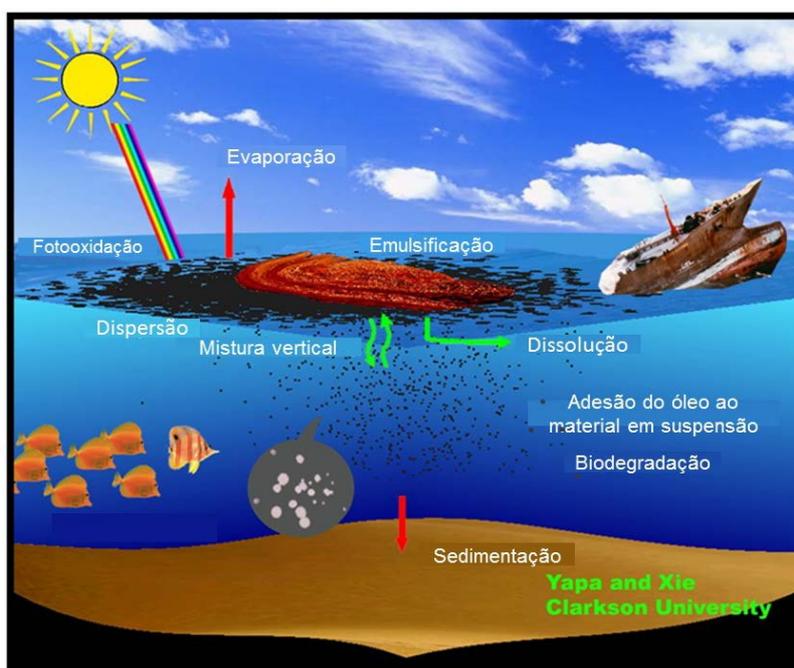
O termo “óleo” nos estudos e operações de emergência geralmente indica qualquer tipo de substância oleosa liberada no meio ambiente. De acordo com a Lei Federal 9.966 de 28/4/2000 (BRASIL, 2000), óleo é “qualquer forma de hidrocarboneto (petróleo e seus derivados), incluindo óleo cru, óleo combustível, borracha, resíduos de petróleo e produtos refinados”. A maioria dos componentes do petróleo são produtos altamente lipofílicos (afinidade com gorduras).

Quando expostos ao ambiente marinho, tendem a passar por uma série de processos naturais (Fig. 1) influenciados por características físico-químicas (composição química, densidade, viscosidade, teor de oxigênio) do produto disponibilizado, em conjunto com as características climáticas e oceanográficas do ambiente, como, a irradiação solar, variações

na temperatura ambiente e da água, ventos, pelo impacto das ondas, salinidade, pela presença de bactérias, tipo e quantidade de particulado em suspensão (CETESB, 2007; 2014).

As taxas quanti e qualitativas com que os processos intempéricos ocorrem não são constantes, sendo mais efetiva nos primeiros períodos do derramamento. A compreensão desses processos é importante como subsídio para as operações de resposta, já que os acidentes com óleo no mar podem atingir ecossistemas costeiros próximos ao local do acidente, exigindo as ações necessárias para minimizar os efeitos causados pela contaminação, e que a determinação da escolha das técnicas de limpeza que melhor se aplicam a determinado ambiente devem ser definidas antes que o acidente ocorra (CETESB, 2004).

Figura 1 - Processos intempéricos sofridos pelo óleo ao ser disponibilizado no ambiente marinho.



Fonte: Adaptado de Yapa; Xie, 2002.

2.2.1. HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (HTP)

Quimicamente falando, o petróleo é constituído por uma vasta gama de compostos diferentes, que consiste predominantemente de hidrocarbonetos, e em menores concentrações, de derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos (CLARK; BRONW, 1977; BATTELLE, 2007; CETESB, 2014). As altas concentrações de carbono e hidrogênio (82 a 87% em carbono e 11 a 15% em hidrogênio)

existente no petróleo mostram que os hidrocarbonetos são seus principais constituintes, podendo chegar a mais de 90% de sua composição (PETROBRAS, 2002; SILVA, 2004).

As concentrações relativas de diferentes hidrocarbonetos variam muito de óleo bruto, refinados e derivados de petróleo, sendo a composição residual desses alteradas quando disponibilizadas ao ambiente marinho (BATTELLE, 2007). Esses compostos são indicadores de poluição, entretanto, também são sintetizados por plantas e animais, por meio de processos de biossíntese (COIMBRA, 2006).

Diferentes classes de hidrocarbonetos respondem de maneira distinta quando disponibilizados ao meio aquático, no que diz respeito ao seu tempo de residência, estabilidade, transporte e distribuição. E a investigação sobre sua origem no ambiente pode ser realizada por razões utilizando isômeros (HOSTETTLER et al., 1999).

A estimativa de risco ecológico em amostras ambientais contaminadas com óleo, é baseada em uma metodologia que divide os hidrocarbonetos em várias classes ou grupos de compostos conhecidos como frações, com propriedades toxicológicas e químicas semelhantes (SILVA, 2004; BATTELLE, 2007).

São divididos três grupos de acordo com CETESB (2014):

- i. Componentes Leves (baixo peso molecular): C_1 - C_{10} ;
- ii. Componentes Intermediários: C_{11} - C_{22} ;
- iii. Componentes Pesados: $>C_{23}$.

A coluna d'água, bem como o sedimento são considerados os compartimentos principais constituintes do ecossistema aquático. Sendo esses ambientes alterados, pode haver um comprometimento no sistema biológico (COIMBRA, 2006). Assim sendo, investigar sobre a origem, distribuição, gradiente de dispersão e comportamento dos hidrocarbonetos no ambiente marinho é de fundamental importância.

Através da cromatografia gasosa no estudo da composição do petróleo, é possível apontar a área que corresponde às substâncias não resolvidas como componentes do óleo. Estas substâncias compõem a Mistura Complexa não Resolvida (MCNR), formada por compostos resistentes a degradação. A sua presença em amostras ambientais é vista como indicativo da existência de petróleo degradado (VOLKMAN et al., 1992).

2.3. AGREGADO ÓLEO-MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO

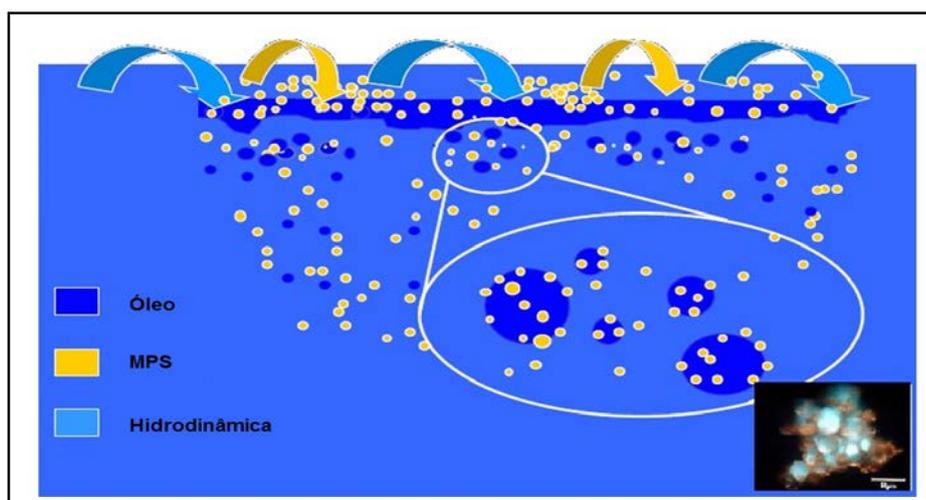
A atenuação natural de limpeza da costa por processos físicos (quebra das ondas) já era compreendida quando se tratava de ambiente de alta energia de ondas. No entanto, a atenção para a compreensão a respeito da ocorrência da mitigação natural em ambientes com ausência de energia de onda e erosão só foi dada nos anos 80, quando houve o

derramamento do petroleiro Exxon Valdez, em 1989, em Prince William Sound, no Alasca (OWENS 1999).

Bragg e colaboradores (1990) estudando em laboratório amostras de sedimento oleados de Prince William Sound, perceberam a ocorrência de um processo que envolvia a criação, na água do mar, de uma emulsão estável composta por gotículas de óleo rodeadas por sedimentos finos, argilas, com tamanho micron (Fig. 2).

Foi observado que o processo de agregação de óleo-argila reduziu a adesão do óleo para outros materiais, tais como sedimentos ou leito de rocha e, uma vez formados, os agregados foram facilmente removidos pelo mesmo movimento suave de água, explicando a limpeza natural observada no local. Postulou-se que estes agregados foram estabilizados pela interação entre compostos polares no óleo, que foram atraídos para a superfície do óleo por cátions livres da água do mar, e as cargas sobre as superfícies das partículas minerais (BRAGG 1990; OWENS 1999).

Figura 2 - Modelo conceitual de formação do OSA.



Fonte: Adaptado de Lee, 2011.

A princípio era atribuído aos argilominerais, como a caulinita, o maior potencial de sedimentar o óleo, sendo então a emulsão formada denominada de Agregados Óleo Mineral (OMA). Estudos mais atuais demonstraram que, mesmo com uma concentração relativamente baixa de mineral (100 mg/L) e uma energia hidrodinâmica moderada, o agregado é facilmente formado para diversos tipos de óleo em ambiente marinho, indicando que existem outros fatores, além da composição mineralógica do sedimento, influenciando a agregação (KHELIFA et al., 2002)

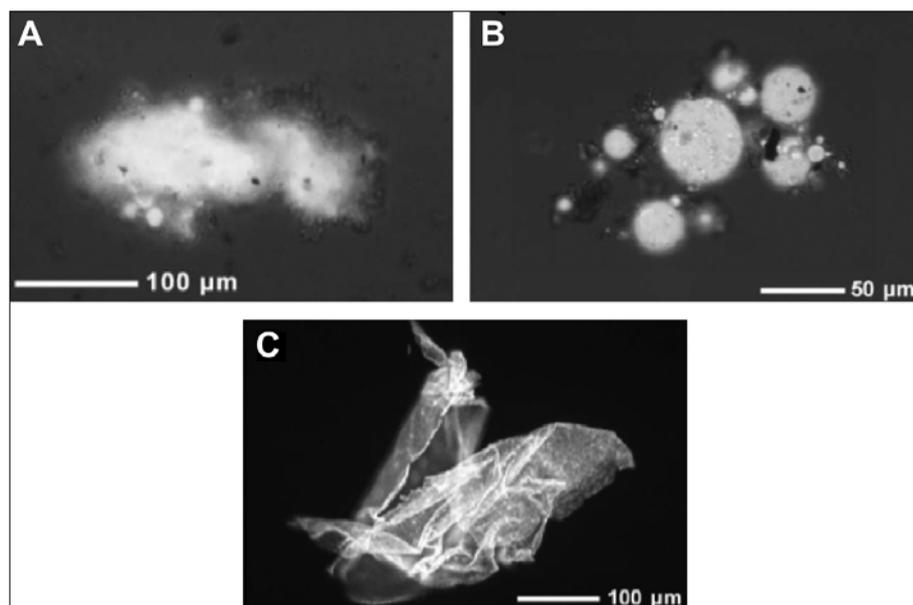
Lee e Stoffyn-Egli (2002) classificam o OSA como formações microscópicas compostas de fases distintas de óleo e materiais particulados em suspensão, que podem se

manter estáveis durante semanas na água do mar. Estudos *in situ* já foram realizados em algumas localidades mostrando a auto limpeza através dessa interação (GUENETTE et al.; SERGY et al.; LEE et al., 2003; CLOUTIER et al., 2005)

As propriedades físicas do particulado em suspensão, o tipo de óleo e as variações naturais principalmente de temperatura e salinidade e hidrodinâmica resultam em agregados com diferentes características (STOFFY-EGLI; LEE 2002). A tabela 1 discorre sobre os principais fatores influenciadores para a formação do agregado. Modelos numéricos sustentam a hipótese de que o OSA pode se formar rapidamente, desde que haja uma energia de mistura (HILL et al., 2002; KHELIFA et al., 2003; LEE et al., 2009). Bandara e colaboradores (2011), fazendo uso de um modelo matemático, mostraram que mais de 80% de um óleo derramado pode interagir com o material particulado em suspensão, e que desse total até 65% do óleo pode ser removido da coluna de água pela agregação.

São descritos na literatura três tipos de OSA: A) agregados amorfo: são compostos de petróleo e minerais mistos de várias formas, podendo chegar a escala de dezenas de microns; B) gotícula: são compostos de gotícula de óleo cercada por micropartículas de minerais individuais ou floculadas, geralmente alguns microns de diâmetro; e C) membranoso: são compostos em forma de folhas finas nas quais minerais e óleo são dispostos em uma configuração desordenada, podendo atingir a faixa de tamanho de mm (Fig. 3) (STOFFY-EGLI; LEE 2002).

Figura 3 - Três tipos de OSA até hoje identificados. (A) Tipo gotícula; (B) Tipo sólido; e (C) Tipo flocos. Essas imagens foram observadas por combinação de bright-field e UV Epi-fluorecencia. As partículas minerais são as partes escuras e o petróleo os pontos brilhantes.



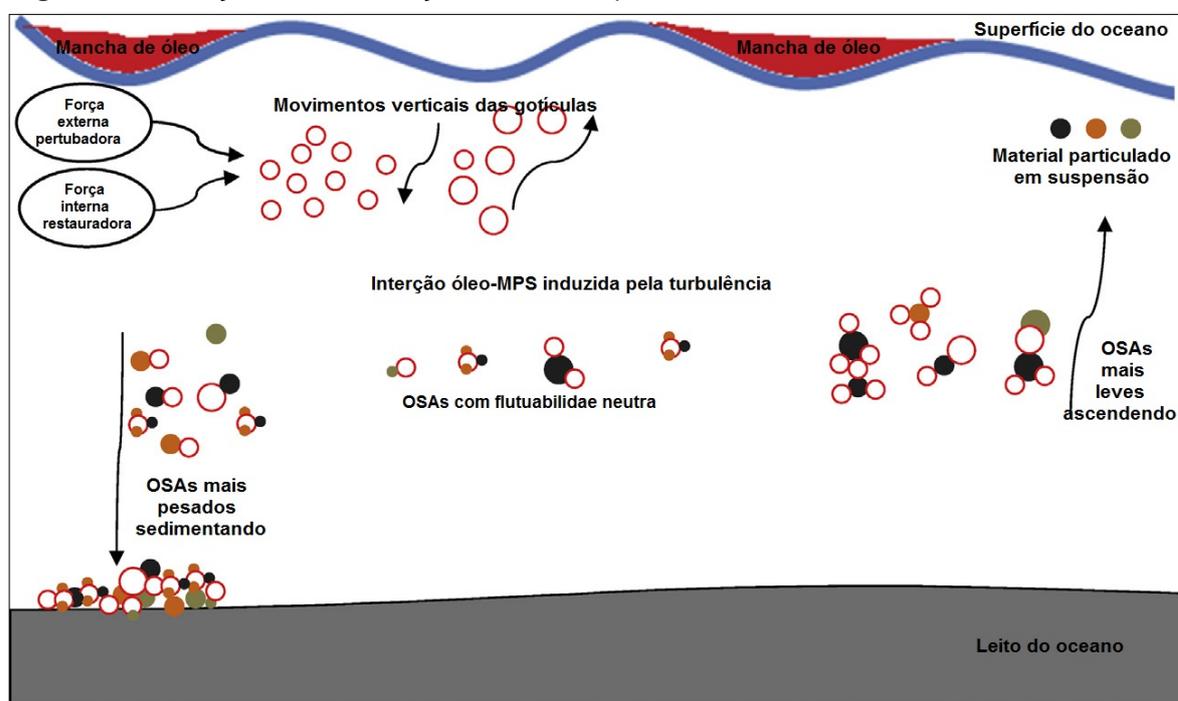
Fonte: Stoffyn-Egli; Lee, 2002.

Tabela 1 - Principais fatores que controlam a formação do OSA.

Salinidade	Interfere, através da força iônica, na capacidade de floculação das partículas sólidas, além de modificar as propriedades das gotículas de óleo, afetando a taxa de formação do OSA (LE FLOCH et al., 2002). Em água salina esse processo é mais eficiente, pois a presença de cátions livres reduz a força de repulsão eletrostática entre as partículas sedimentares (carregadas negativamente) e aumenta a força de atração molecular que se torna preponderante e possibilita a coalescência entre as partículas sólidas e os compostos polares do petróleo. Sugere-se, contudo, que há uma salinidade mínima, abaixo da qual a agregação não ocorre. Esse valor, denominado, salinidade crítica de agregação, é influenciado pelo tipo de sedimento e pelo tipo de óleo (SUN; ZHENG, 2009; SUN 2010).
MPS	A concentração e composição mineralógica do particulado em suspensão também controlam a taxa de formação e formato do OSA (AJIJOLAIYA et al.,2006). Uma maior área de superfície específica é mais eficiente, ocorrendo agregação mais frequentemente abaixo de 2 μ m (argila) (SUN; ZHENG, 2009). A assembleia mineralógica também é um fator importante na concentração e tipo de agregado. Por exemplo, os argilominerais (caulinita, montmorilonita, illita) em função do espaço apresentado entre as camadas estruturais dos cristais, podem abrigar moléculas orgânicas (STOFFYN-EGLI; LEE, 2002).
Óleo	Interfere na formação do OSA através da viscosidade, densidade e de sua composição. Os agregados se formam preferencialmente com óleos de baixa viscosidade, uma vez que a dispersão é mais intensa que em um óleo muito viscoso. O limiar da viscosidade acima do qual não ocorrerá formação de agregados óleo–material particulado em suspensão é dado como sendo 9500mPa.s. A composição do óleo interfere na agregação no sentido de que compostos polares interagem com as partículas sólidas por intermédio de um cátion (BRAGG; OWENS, 1994; LEE et al., 1997).
Turbulência	Este parâmetro determina a dispersão da mancha sobre forma de gotículas, agindo como indutor da ressuspensão do sedimento, promovendo colisões entre as gotículas de óleo e o material suspenso, aumentando assim a taxa de formação do OSA (SERGY et al., 2003; NIU et al., 2010).

A dispersão dos agregados pode ser horizontal, em função das correntes e/ou vertical, passando da coluna d'água para o sedimento. O transporte vertical é alterado não só por causa de mudanças na densidade do agregado, mas também por causa da redução da porosidade total do sedimento devido à presença do óleo (STERLING JR et al., 2004). Essas alterações se refletem na flutuabilidade do OSA (Fig. 4) que pode ser positiva (na superfície), neutra (coluna d'água) e negativa (fundo) em relação à água, de forma que essa propriedade é controlada pela relação óleo/mineral em cada agregado individual, bem como a hidrodinâmica local (LEE; STOFFYN-EGLI, 2002).

Figura 4 - Formação e movimentação dos vários tipos de OSA no oceano.



Fonte: Adaptado de Gong et al., 2014.

Como vantagens da formação do OSA podem ser citadas: 1) a flutuabilidade com grande seção transversal hidrodinâmica das partículas de OSA favorecendo a dispersão e o transporte do óleo, minimizando a acumulação de hidrocarbonetos não degradados na água; 2) reduzem as concentrações dos componentes tóxicos do petróleo; 3) a redução da capacidade adesiva do óleo para aderir ao material da linha costeira, o que facilita a remoção por ação das ondas e marés; 4) a estrutura do agregado aumenta a área interfacial por várias ordens de magnitude, tornando, assim, o óleo mais acessível a processos de degradação bacteriana; 5) rápido processo de agregação; 6) pode ser aplicado na zona costeira, regiões offshore e em áreas com geleiras (LEE et al, 2009; KHELIFA et al., 2002; HILL et al., 2002).

A formação do agregado apresenta algumas desvantagens e obstáculos ambientais, para o ambiente e para a própria formação, respectivamente, como por exemplo: 1)

inapropriados em regiões próximas a recifes de corais por aumento de carga sedimentar; 2) flutuabilidade negativa, seria motivo de preocupação em termos dos potenciais efeitos sobre organismos bentônicos; e 3) possíveis impactos negativos sobre a diversidade biológica (OWENS, 1999; KELIFA et al., 2002; LE FLOCH et al., 2002; MOREIRA, 2014).

3. OBJETIVOS

3.1. GERAL

Avaliar a formação do agregado Óleo-Material Particulado em Suspensão (OSA) sob escala laboratorial, utilizando as matrizes (água e material particulado em suspensão) da foz do rio Subaé, norte da baía de Todos os Santos.

3.2. ESPECÍFICOS

- Aprimorar o protocolo de formação do OSA em laboratório
- Verificar o potencial de formação do OSA em laboratório;
- Quantificar a dispersão do óleo consequente da formação do OSA; e
- Identificar o tipo de OSA formado.

4. ÁREA DE COLETA

4.1. LOCALIZAÇÃO

Os testes foram feitos com material coletado na cidade de São Francisco do Conde, região metropolitana de Salvador, que limita-se a noroeste com Santo Amaro, a nordeste com São Sebastião do Passé e ao Sul com a Baía de Todos os Santos (BTS). Apresenta forte influência das águas dos rios São Paulo, Ipitanga, Joanes e Subaé. É uma das cidades de maior renda per capita da Bahia em função da atividade petrolífera (FRANCO et al., 2013).

A coleta concentrou-se na margem esquerda do rio Subaé (Fig. 5), mais precisamente na foz em frente a ilha de Cajaíba. Segundo Bittencourt e colaboradores (1976), a maior parte dos sedimentos finos introduzidos na BTS é trazida em suspensão pelo rio Paraguaçu, proveniente da desagregação do embasamento cristalino. Esse material irá depositar-se preferencialmente na metade norte da baía, incluindo a área de coleta, região de baixa energia onde o sedimento argiloso deriva principalmente da erosão marginal e a desagregação das rochas sedimentares, com vazão média de 2,71 m³/s (SANTOS, 2013).

A proximidade do campo de óleo Dom João descoberto em 1947, o qual possui uma extensão de 24km de comprimento e largura de 1 a 3,5 km, e está dividido em duas porções, Dom João Terra e Dom João Mar (GHIGNONE, 1979), confere a região de estudo uma maior vulnerabilidade ambiental, principalmente pela presença de hidrocarbonetos de petróleo (Fig. 5).

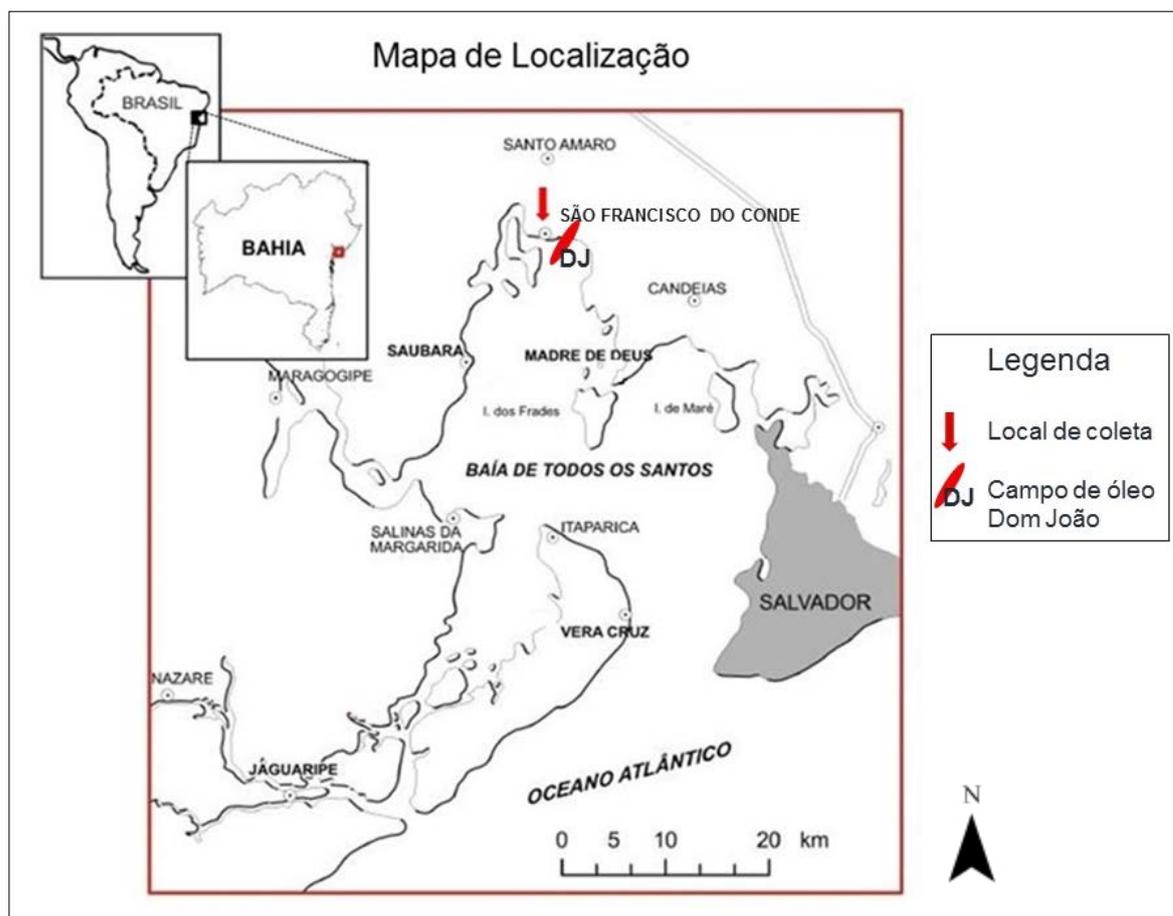
4.2. CARACTERIZAÇÃO

As características apresentadas a seguir são em sua maioria considerado a baía de Todos os Santos como um todo, quando possível, com base na literatura existente, são apontadas características locais da região de coleta do material utilizado no estudo.

4.2.1. CARACTERÍSTICAS CLIMÁTICA E OCEANOGRÁFICAS

A BTS está inserida na bacia do Recôncavo, sendo considerada um sistema estuarino típico, ou baía de maré, apresentando salinidades que variam de marinhas a salobra. Delimitada pelas falhas geológicas de Salvador e Maragogipe, suas condições morfológicas foram condicionadas por movimentos tectônicos (LESSA et al., 2009; BONFIM, 2005).

Figura 5 - Mapa de Localização da área de coleta. Seta vermelha indicando o local.



Fonte: Adaptado de Hadlich et al., 2010.

A direção preferencial dos ventos na baía é de ENE (nordeste) no verão e ESE (sudeste) no inverno. Várias bacias de drenagem contribuem para o aporte de água doce na baía, podendo destacar as bacias dos rios Paraguaçu, Jaguaribe e Subaé. A complexidade dinâmica associada a distribuição dos pontos de vazão dos rios, às diferenças climáticas e aos distintos índices pluviométricos entre as bacias de drenagem, conferem a BTS particularidades dinâmicas de circulação de água (LESSA et al., 2009; SERVAIN et al., 1996).

A maré é caracterizada como sendo semi-diurna com número de forma $K=(O_1+k_1)(M_2+S_2)^{-1}$. Quando adentra a baía a maré tende a amplificar, apresentando intervalos de maré de 1,86 a 2,72m na foz do rio Subaé. Os fluxos de corrente de maré caracterizam-se por ser unidirecional na coluna d'água, estando os ventos influenciando no fluxo dos primeiros metros, camada de mistura. As maiores intensidades de corrente são observadas na maré vazante (CIRANO; LESSA, 2007; LESSA et al., 2001).

A área de drenagem contribuinte para a BTS correspondente a 61.110Km², onde 660Km² são pertencentes a bacia do Subaé. As vazões sólidas calculadas para o ano de 2014, do estuário do Subaé para a BTS mostraram um transporte residual de sólidos da ordem

de 10^4 Kg por ciclo de maré, apresentando uma descarga máxima em outubro (LESSA et al., 2009; BONFIM, 2005; LIMA; LESSA, 2002).

No que diz respeito à turbidez, a baía apresenta uma tendência da concentração de sedimentos em suspensão maior nos estuários, diminuindo em direção ao centro da baía, atribuindo aos estuários o título de retentor de sedimentos, explicado pela mudança rápida de salinidade propiciando a flocculação destes na baía. Existem duas composições para o MPS: restos vegetais dos bordos da baía e materiais produzidos primariamente na baía, como fitoplânctons e zooplânctons (BONFIM, 2005).

Em 2004, Bonfim e colaboradores (2005) mediram a velocidade absoluta máxima de vazão na foz do Subaé, sendo de $0,70 \text{ m s}^{-1}$ em direção ao mar e $0,60 \text{ m s}^{-1}$ em direção ao estuário. A descarga sólida máxima associada com o fluxo de maré enchente alcançou $49,22 \text{ g s}^{-1} \text{ m}^2$, e aquela associada ao fluxo de maré vazante foi de $58,60 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^2$. A maior velocidade na maré vazante tende a suspender mais sedimentos. A descarga residual calculada foi de $-62,04 \text{ kg m}^{-2}$, resultado de uma vazão de $-242,51 \text{ kg m}^{-2}$, na maré enchente e $180,47 \text{ kg m}^{-2}$, na maré vazante.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. ETAPA 1: CAMPO

O campo foi realizado no dia 26 de agosto de 2014, entre 13:25 e 14:00 horas, durante a maré enchente de sizígia, período chuvoso da BTS. No momento da coleta, o tempo encontrava-se com céu aberto e poucas nuvens. A estação de coleta foi no município São Francisco do Conde, nas coordenadas 12° 37'658" S e 38°40'640" W, região metropolitana de Salvador. O local caracteriza-se como zona intermareal na foz do estuário do rio Subaé, margem esquerda. Foram coletadas amostras de água, e durante a coleta foram aferidos parâmetros não conservativos como salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido, pH e Eh utilizando sonda multiparâmetro Horiba modelo D-54 (Fig.6).

Figura 6 - Coleta da água. (A) Coleta de garrafa âmbar; (B) Medição dos parâmetros não conservativos; (C) Recipientes sendo lacrados; e (D) Coleta de água para o experimento.



Fonte: Próprio autor.

5.1.1. COLETA E ACONDICIONAMENTO

A amostragem realizada foi do tipo composta, tanto para caracterização da área como para ser utilizada no experimento. Os recipientes utilizados foram 6 garrafas âmbar de 1L para análises de caracterização geoquímica da água e do MPS, além dos 5 recipientes de 20L, cuja água foi destinada para realização do experimento OSA. Todos os recipientes foram descontaminados e etiquetados previamente.

O tratamento dado às amostras foi de acordo com o objetivo a que eram destinadas, caracterização ou experimento. Logo após a coleta, as águas foram mantidas refrigeradas em *cooler* com gelo até a chegada ao Laboratório de Estudos do Petróleo – LEPETRO, no Instituto de Geociências, UFBA, onde as garrafas âmbar foram mantidas refrigeradas até o dia das análises.

Para os recipientes com a água a ser utilizada no experimento foi montado um esquema de refrigeração que permitisse a decantação do material em suspensão. A refrigeração foi mantida com auxílio de isopor contendo gelo, onde eles foram mantidos isolados, sob temperatura variando entre 8 e 15°C (Fig. 7A - D).

5.2. ETAPA 2: LABORATÓRIO

5.2.1. PRÉ-TRATAMENTO

As águas para análise de matéria orgânica, HTP, nutrientes e metais foram descongeladas e filtradas em membranas de 0.45µm, para análise de metais, no momento da filtração foi usada a membrana de celulose seguindo a metodologia proposta (item 5.2.2.2.). As membranas foram pesadas em balança Mettler Toledo modelo AG 285, antes e após a filtração e secagem, com objetivo de obter a razão do analito, massa do MPS e volume de água filtrado. As análises foram feitas para a matriz água e particulado.

O propósito de se manter cerca de 120 litros de água refrigerados, foi a conservação das propriedades químicas da água e do MPS para serem usados na mistura (água, particulado e óleo). O protocolo de preparação do OSA, adaptado por Moreira (2015) (item 5.2.4), utiliza quantidades específicas de material particulado em suspensão. Para quantificar esse material foi necessário concentrar e separar-lo da água.

A metodologia utilizada foi obtenção do MPS por decantação, onde os recipientes contendo a água foram mantidos ausentes de perturbações para que o material particulado pudesse decantar. A medida que o material decantava, a água sobrenadante foi sendo retirada sem que houvesse perturbação no fundo. Os dois litros mais superficiais de água

foram armazenados em garrafas âmbar e refrigerados. O processo de decantação durou 9 dias. O material particulado decantado, foi transferido para recipientes menores, por fim concentrados em béqueres (100mL) e postos para congelar. A solução concentrada de água e MPS foi posteriormente liofilizada para que toda água fosse retirada. Essa etapa durou 96 horas. Logo após, o material particulado foi desagregado e pesado em béquer limpo, para quantificação da massa (Fig. 7E – F).

Figura 7 - Acodicionamento e pré-tratamento das amostras. As imagens de A a D são referentes ao esquema de refrigeração e decantação do MPS; E e F mostram o MPS concentrado, a etapa de retirada da água e o material particulado seco e macerado.



Fonte: Próprio autor.

5.2.2. ANÁLISES GEOQUÍMICAS

As características geoquímicas foram determinadas segundo os métodos analíticos descritos abaixo.

5.2.2.1. MATRIZ ÁGUA

- i. HTP: Os hidrocarbonetos totais foram determinados com extração líquido-líquido onde o solvente utilizado foi o diclorometano (DCM) ultrapuro da Merck KGaA. As amostras foram concentradas com ajuda de um rotavapor BUCHI modelo Vacuum Pump V-710, e transferidas para vials, posteriormente sendo analisadas em cromatografia gasosa utilizando um detector de ionização de chama (sigla em inglês: GC/ FID), metodologia adaptada no LEPETRO seguindo o método EPA 3510 C.
- ii. METAIS: Os metais em água foram extraídos segundo a técnica de digestão parcial, metodologia adaptada no LEPETRO segundo a EPA 3051^a, e determinados no ICP OES de marca Agilent Technologies 700 Séries ICP OES.

5.2.2.2. MATRIZ PARTICULADO EM SUSPENSÃO

- i. HTP: Os hidrocarbonetos totais foram determinados por sistema de Soxhlet, com extração em cromatografia líquida e posterior análise em GC/FID, adaptado do método 3540C da USEPA.
- ii. METAIS: Os metais no particulado foram extraídos segundo a técnica de digestão parcial, metodologia adaptada no LEPETRO segundo a EPA 3051A, e determinados no ICP OES de marca (Agilent Technologies 700 Séries ICP OES).
- iii. AMÔNIO/NITRATO: A determinação foi realizada pelo método Kjeldahl por via úmida (EMBRAPA, 1999).
- iv. FÓSFORO ASSIMILÁVEL: O método descrito por Aspila et al. (1976) consiste na determinação de ortofosfatos, utilizando a Espectrofotometria de Absorção Molecular na região do visível.
- v. COP: Método do dicromato de potássio, descrito por Walkey (1947).
- vi. GRANULOMETRIA: Seguindo método proposto por Blott e Kenneth Pye (2001).

Para controle de qualidade foram feitos brancos em todas as análises. As quantidades foram de acordo com o número de réplicas.

5.2.3. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

O óleo utilizado no experimento foi da Formação Macabu, Bacia de Campos. As propriedades do óleo foram determinadas no *Environment Canada Laboratory*. A densidade (ρ) foi determinada usando um medidor de densidade DMA 5000 a 15°C. Foram feitas seis vezes, e a média foi 0,881423 g mL⁻¹. A viscosidade (η) foi determinada com um *Viscotester HAAKE VT 550* com o sistema de sensor NV, a 15°C. O desempenho do instrumento foi verificado usando etileno glicol oito vezes, foram feitas três réplicas resultando na média de 36,44 m Pa s.

5.2.4. PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS DE FORMAÇÃO DO OSA

Todo experimento de bancada do OSA foi realizado com base em um protocolo de formação do OSA desenvolvido por Khelifa e colaboradores (2002), e adaptado por Moreira (2014) para ambientes tropicais. Neste estudo foram feitas adaptações (ANEXO), como: (1) o MPS utilizado foi natural do ambiente, obtido por decantação (item 5.2.1), antes usava-se a fração mais fina do sedimento superficial da área; e (2) a água utilizada foi do próprio ambiente, filtrada para não conter MPS que pudesse interferir na massa previamente determinada, mas a quantidade de coloides que permaneceram na água não foi quantificada.

5.2.4.1. ESTRUTURA EXPERIMENTAL

A montagem dos testes em escala de bancada, contou com a utilização de erlenmeyers de 500 mL. As simulações foram feitas com 50, 200 e 300 mg L⁻¹ de MPS, e 50 mg de óleo. O volume de óleo foi calculado com base na relação de densidade, massa e volume. Sendo então utilizado aproximadamente 60 μ L de óleo, adicionado a cada erlenmeyer com a ajuda de uma pipeta automática. Uma mesa agitadora recíprocante modelo CTA4 foi utilizada para simular a agitação do ambiente marinho, sob energia constante de aproximadamente 2,1 Hz. Weise e colaboradores (1999) descobriram que a agitação recíprocante era mais eficiente do que o movimento orbital para a formação dos agregados, estando em uma velocidade suficiente para quebrar a interface ar-líquido de forma similar ao movimento das ondas.

Foram feitos 3 testes: (1) para uma concentração de sedimento de 50 mg L⁻¹; (2) para uma concentração de 200 mg L⁻¹; e (3) para a concentração de 300 mg L⁻¹. Para todos os testes foram feitas triplicatas e um branco (contendo água e óleo). A tabela 2 ilustra o esquema de organização dos testes.

Tabela 2 - Condições experimentais.

[MPS] = 50 mg L ⁻¹	Teste 1:	MPS	≈12,5 mg		Utilizados 4 erlenmeyers de 500 mL. 50 mg L ⁻¹ R1 50 mg L ⁻¹ R2 50 mg L ⁻¹ Br1
		Água	250 mL	Salinidade: 30 Temperatura: 22±2 °C Água do ambiente	
		Óleo	≈50 mg; 60 µL	$\rho = 0,881423 \text{ g mL}^{-1}$ $\eta = 36,44 \text{ mPa s}$ Óleo da Bacia de Campos	
[MPS] = 200 mg L ⁻¹	Teste 2:	MPS	≈50 mg		Utilizados 4 erlenmeyers de 500 mL. 200 mg L ⁻¹ R1 200 mg L ⁻¹ R2 200 mg L ⁻¹ Br2
		Água	250 mL	Salinidade: 30 Temperatura: 22±2 °C Água do ambiente	
		Óleo	≈50 mg; 60 µL	$\rho = 0,881423 \text{ g mL}^{-1}$ $\eta = 36,44 \text{ m Pa s}$ Óleo da Bacia de Campos	
[MPS] = 300 mg L ⁻¹	Teste 3:	MPS	≈75 mg		Utilizados 4 erlenmeyers de 500 mL. 300 mg L ⁻¹ R1 300 mg L ⁻¹ R2 300 mg L ⁻¹ Br3
		Água	250 mL	Salinidade: 30 Temperatura: 22±2 °C Água do ambiente	
		Óleo	≈50 mg; 60 µL	$\rho = 0,881423 \text{ g mL}^{-1}$ $\eta = 36,44 \text{ m Pa s}$ Óleo da Bacia de Campos	

Aparelho de simulação de movimento: Mesa agitadora recíproca à 126 ciclos por minuto.

Fonte: Próprio autor.

5.2.4.2. PREPARAÇÃO DO OSA

A montagem do experimento (Anexo 1: Protocolo/Fluxograma) consistiu na pré descontaminação dos materiais laboratoriais a serem utilizados. Para os erlenmeyers foram transferidos 250 mL de água, medida em proveta volumétrica, e o MPS previamente pesado em copinhos plástico, lavando-se os copinhos quantas vezes necessárias para garantir que todo particulado tenha sido transferido. A lavagem foi feita com a própria água utilizada, ou seja, dos 250 mL (Fig. 8). Depois de adicionado o material particulado, foi promovida a hidratação deste material, mantendo a mistura sobre agitação máxima na mesa reciprocante por 1 min, logo após a mistura foi deixada *overnight*.

Figura 8 - Etapas de preparação da mistura: A e B mostram a adição do MPS; e C e D representam a adição do óleo.



Fonte: Próprio autor.

Antes da adição o óleo foi mantido sob agitação por trinta minutos. Depois do processo de hidratação foi adicionado o óleo com ajuda de uma pipeta automática e ponteiros apropriadas (Fig. 8). Os erlenmeyers contendo a mistura água, MPS e óleo adicionado à mesa foram submetidos a agitação recíproca por 3 horas, com aproximadamente $126 \text{ ciclos min}^{-1}$ ($2,1 \text{ Hz}$), retirados da mesa e deixados *overnight* (Fig. 9).

Figura 9 - Mesa agitadora onde a mistura permanece por 3 horas a $126 \text{ ciclos min}^{-1}$. Exemplo do teste 1 (50 mg L^{-1}).



Fonte: Próprio autor.

5.2.4.3. SEPARAÇÃO DOS OSAS COM FLUTUABILIDADES DIFERENTES

Após o período *overnight*, foi observado que o óleo inicial havia sido incorporado na mistura óleo-MPS que estava no fundo do erlenmeyer (OSAs de fluotabilidade negativa), havia óleo disperso na coluna d'água associado ao particulado (OSAs de fluotabilidade neutra), em uma quantidade menos visível, além de óleo aderido às paredes do recipiente (Fig. 10A).

Figura 10 - Erlenmeyers depois do período *overnight* pós agitação: teste com óleo de Campos e MPS da BTS, concentração de 200 mg L⁻¹.



Fonte: Próprio autor.

Promovida a agregação da mistura, a próxima fase foi a separação dos OSAs de coluna e de fundo. Essa fase foi feita em duas etapas. Primeiro, com auxílio de uma pipeta de pasteur foi retirado cerca de 50 mL da mistura dispersa na coluna d'água, e transferida para um béquer de 100 mL, previamente descontaminado e identificado. O restante de água, cerca de 150 mL, foi então retirado com auxílio de uma pipeta volumétrica, cuidadosamente para que não perturbasse a mistura de óleo-MPS de fundo. A fase que permaneceu concentrada na parte inferior do erlenmeyer, aproximadamente 50 mL da mistura, OSA de flutuabilidade negativa foi então isolado (Fig. 10).

Não foi feita a separação do OSA de flutuabilidade positiva, pois, a escala a qual o teste foi realizado é pequena fazendo com que óleo permaneça como uma camada na

superfície, em quantidade acima do que é detectado nas outras camadas, no entanto sem a interação com o MPS em sua maioria.

5.2.4.4. EXTRAÇÃO DO OSA

Feito o isolamento da mistura contendo os OSAs de fundo e da coluna, o passo seguinte foi a extração do óleo das misturas, utilizando 150 mL do solvente DCM para cada extração do tipo líquido-líquido. As misturas contendo os OSAs de coluna e de fundo, dos recipientes (béquer e erlenmeyer) foram transferidas para um funil de extração com auxílio de uma pipeta *pasteur*. Os recipientes foram lavados com a água do ambiente para garantir que todo o agregado fosse transferido para o funil. A transferência da mistura presente no erlenmeyer foi mais delicada para garantir que somente a mistura presente no fundo fosse transferida, sem que houvesse contato com as paredes do recipiente.

Para cada extração, a mistura de água, óleo, MPS e DCM foi agitada por cerca de 30 s três vezes. Ensaios anteriores feitos por Khelifa e colaboradores (2007) mostraram que nenhuma quantidade mensurável de óleo permanece na amostra, quando uma quarta extração é aplicada. O extrato foi então passado através de uma membrana de fibra de vidro de 45 µm, previamente pesada e descontaminada, sob filtração do tipo vácuo, sendo transferido para um balão de fundo redondo.

O analito transferido para o balão de fundo redondo foi concentrado em um sistema de vácuo em um Rotavapor modelo R-215 da Büchi, o qual foi transferido para *vial* com auxílio de pipeta *pasteur*. O conteúdo de hidrocarbonetos foi determinado através de um GC-FID.

5.2.4.5. FILTRAGEM DO MPS

Finalizando a terceira extração com DCM, a mistura de água e particulado restante no funil de extração, foi então passada pela membrana para captar o material em suspensão. O funil foi lavado várias vezes com a mesma água utilizada no experimento, com auxílio de um picete garantindo que todo o material passasse para o filtro. Logo após, as membranas foram postas para secar em estufa a 60 °C por 24 horas e pesadas para determinar a massa de particulado presente (Fig. 11). Não foi feita uma correção para a massa inicial da membrana devido à dissolução em DCM, durante o processo de filtração, pois estudos anteriores de Kelifa e colaboradores (2007) usando a análise por GC-FID mostrou que a massa dissolvida a partir do DCM era negligenciável.

Figura 11 - Exemplo do sedimento no OSA após o processo de filtração no teste com 50 mg L^{-1} .



Fonte: Próprio autor.

5.2.5. IDENTIFICAÇÃO DO OSA FORMADO

Após o período *overnight* foram amostrados 5 mL tanto da coluna d'água como do fundo do erlenmeyer e postos em porta filtros, para todas as amostras. Essas amostras foram observadas em microscópio Olympus CKX41 para qualificar o tipo de OSA formado. Os agregados formados foram identificados pela utilização de um filtro de luz ultravioleta, e fotografados com auxílio de uma câmera Olympus SC30 acoplada ao microscópio.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. CARACTERIZAÇÃO

A seguir são apresentados os parâmetros avaliados para a caracterização das matrizes água e material particulado em suspensão.

6.1.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA

Os parâmetros físico químicos da água da foz do estuário do rio Subaé, medidos *in situ*, são dispostos na tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros físico químicos medidos na foz do estuário do Subaé, BTS. pH; Eh, Temperatura (T); Salinidade (S); e Oxigênio dissolvido (O.D.).

pH	Eh	T (°C)	S	O.D. mgL ⁻¹
8,43	-85	30,83	30	7,68

Fonte: Próprio autor.

Os dados dos metais Ba, Cd, Cr, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn dissolvidos na água estão dispostos na tabela 4. A maioria dos resultados para metais deram abaixo do limite de quantificação do método (<LQM), apenas os elementos Fe e Mn foram detectados pelo aparelho ICP OS (Tabela 4).

Tabela 4 - Valores em mg L⁻¹ dos metais dissolvidos na água do local de coleta.

Elemento	Ba	Cd	Cr	Co	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
LQM	0,10	0,01	0,01	0,01	0,10	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Resultado	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,30	0,04	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM

Fonte: Próprio autor.

Os resultados encontrados para os parâmetros descritos acima estão de acordo com os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005 para águas salinas.

Para hidrocarbonetos totais dissolvidos as concentrações encontradas foram em torno de 166,24 ng mL⁻¹ (Tabela 5), a concentração de MCNR foi muito pequena, e as concentrações de pristano e fitano deram abaixo do limite de detecção do aparelho, provavelmente esta pequena concentração dissolvida seja natural do ambiente.

Tabela 5 - Concentrações de hidrocarbonetos (ng mL^{-1}), isoprenóides pristano e fitano (ng mL^{-1}) determinadas na água utilizada no experimento.

HTP	Pristano	Fitano	MCNR
166,24	<LQM	<LQM	142,36

Fonte: Próprio autor.

6.1.2. CARACTERIZAÇÃO DO MPS

A concentração de MPS no local da coleta foi de aproximadamente 207 mg L^{-1} durante a maré vazante de sizígia. A caracterização do material particulado em suspensão foi realizada com base nos percentuais de carbono orgânico particulado (CO), matéria orgânica (MO), nutriente (amônio, nitrito e fósforo), metais e hidrocarbonetos totais de petróleo (Tabela 6, 7 e 8).

Tabela 6 – Percentual de matéria orgânica (MO%); carbono orgânico (CO%); Concentração em $\mu\text{g g}^{-1}$ de amônio (NH_4^+); nitrito (NO_3^-); e fósforo assimilável (P).

MO (%)	CO (%)	NH_4^+ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	NO_3^- ($\mu\text{g g}^{-1}$)	P ($\mu\text{g g}^{-1}$)
6,93	4,02	57,30	56,40	14,83

Fonte: Próprio autor.

O teor de matéria orgânica foi alto para o material particulado analisado, quando comparados ao MPS da foz do rio Amazonas, que foi de 2% de M.O, encontrado por Pereira e colaboradores (2006). Os dados dos metais Ba, Cd, Cr, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn no particulado estão dispostos na tabela 7. Os valores encontrados estão dentro dos limites apresentados pela Resolução CONAMA nº344/2004 para águas salinas, bem como os valores apresentados na tabela 6.

Tabela 7 - Valores em mg kg^{-1} dos metais analisados no particulado.

Elemento	Ba	Cd	Cr	Co	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Resultado	24,88	0,51	19,46	15,64	15942,64	103,35	17,69	6,92	15,21	36,77

Fonte: Próprio autor.

Em 2006, Hatje e colaboradores quantificaram as concentrações mínimas e máximas dos metais acima citados encontradas na região da área de coleta. Dos valores das concentrações encontradas neste estudo, apenas o cromo (Cr) apresentou estar em quantidade acima do valor máximo encontrado por Hatje e colaboradores (2006) que foi de $13,6 \text{ mg kg}^{-1}$. Já o chumbo (Pb) e o vanádio (V) apresentaram valores abaixo do mínimo, que foram de $30,7$ e $62,7 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente.

Para hidrocarbonetos totais dissolvidos as concentrações encontradas estão dispostas na tabela 8.

Tabela 8 - Concentrações de hidrocarbonetos (ng g^{-1}), isoprenóides pristano e fitano (ng g^{-1}) determinadas na água utilizada no experimento.

HTP	Pristano	Fitano	MCNR
2062651,34	<LQM	<LQM	960068,,2

MCNR – Mistura Complexa não Resolvida

Fonte: Próprio autor.

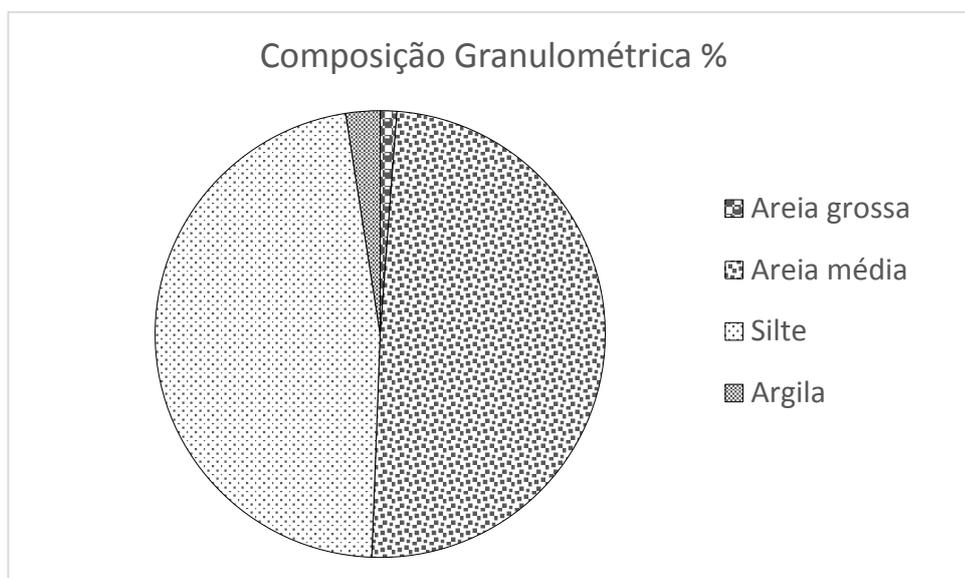
Estudos anteriores (QUEIROZ; CELINO, 2008; VEIGA, 2003) apontaram valores de HTP altos nas proximidades da área onde o material foi coletado. Os valores foram dados para HTP no sedimento superficial, não foi encontrado na literatura valores específicos para HTP no particulado em suspensão.

Apesar do valor alto de HTP encontrado, as concentrações dos isoprenóides pristano e fitano foram abaixo do limite de detecção, dificultando a indicação de uma possível fonte de hidrocarbonetos. No entanto, a presença de MCNR formada por compostos do petróleo resistentes a degradação que se acumulam no sedimento aponta a existência de petróleo degradado no ambiente (VOLKMAN et al., 1992).

Os valores de HTP no MPS analisado foram da ordem acima de 10^{-5} , sugerindo uma concentração anômala relacionada ao aporte de hidrocarbonetos fósseis (QUEIROZ; CELINO, 2008; VEIGA, 2003). Com base em Zheng e colaboradores (2000) valores de $\text{HTP} > 3,0 \times 10^{-5} \text{ ng g}^{-1}$ são consideradas áreas poluídas. Essa concentração elevada pode estar associada à proximidade da área com o campo de produção Dom João Mar, que esteve em operação durante um período de aproximadamente 50 anos, além do aporte dos resíduos industriais de produtos químicos de derivados de petróleo, serviços de transporte, fabricação de produtos metálicos, comércio de produtos químicos diversos, comércio de lubrificantes e combustíveis, comércio de gás liquefeito de petróleo, que rodeias a região (CRA, 2004).

As distribuições das frações granulométricas, apresentadas na figura 12, demonstra um predomínio da fração areia média (até $500 \mu\text{m}$) e silte ($62 \mu\text{m}$).

Figura 12 – Valores médios da distribuição das frações granulométricas no material particulado da foz do rio Subaé, Ba.



Fonte: Próprio autor.

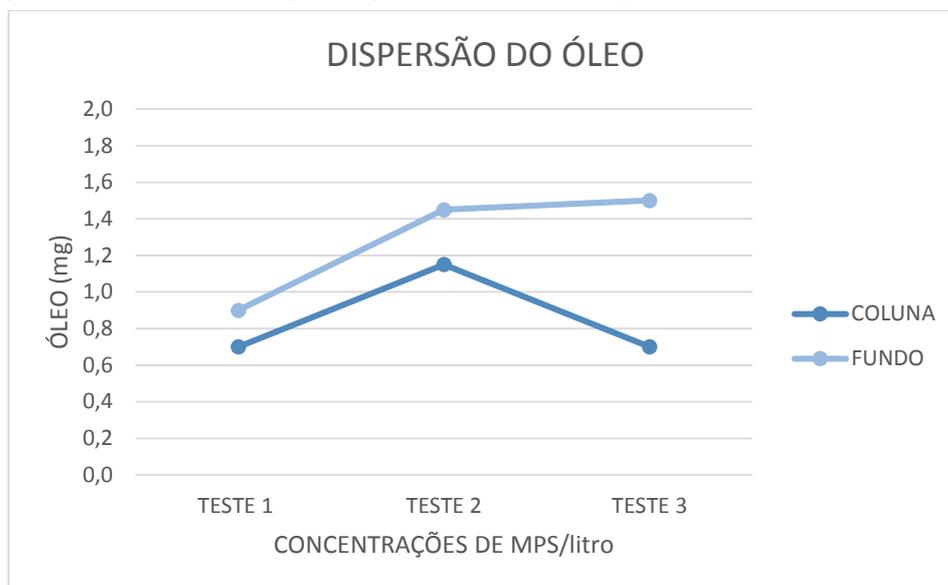
6.2. DISPERSÃO DE ÓLEO ASSOCIADA AO AGREGADO ÓLEO-MPS

Após o tempo de *overnight* todos os testes apresentaram maiores concentrações de óleo disperso para a camada de fundo, com 62, 56 e 64% de óleo disperso como OSA negativamente flutuante, para as concentrações de 50, 200 e 300 mg de MPS por litro de água, respectivamente.

O óleo disperso e que se manteve com flutuabilidade neutra, ou seja em suspensão na coluna de água após o período de *overnight* foi quantitativamente menor do que o óleo decantado. Houve uma dispersão de 38, 46 e 30% para as concentrações de 50, 200 e 300 mg de MPS por litro de óleo.

As variações observadas estão de acordo com resultados de estudos anteriores realizados em laboratório (KHELIFA et al., 2008; DANCHUK; WILLSON, 2011; MOREIRA et al., 2015), OSAs com flutuabilidade negativa prevalecendo sobre OSAs com flutuabilidade neutra (Fig.13).

FIGURA 13 – Variação de dispersão do óleo (mg) entre as camadas, coluna e fundo, para cada concentração, 50, 200 e 300 mg L⁻¹, teste 1, 2 e 3 respectivamente. Os valores correspondem a média das réplicas que foram realizadas para cada teste.



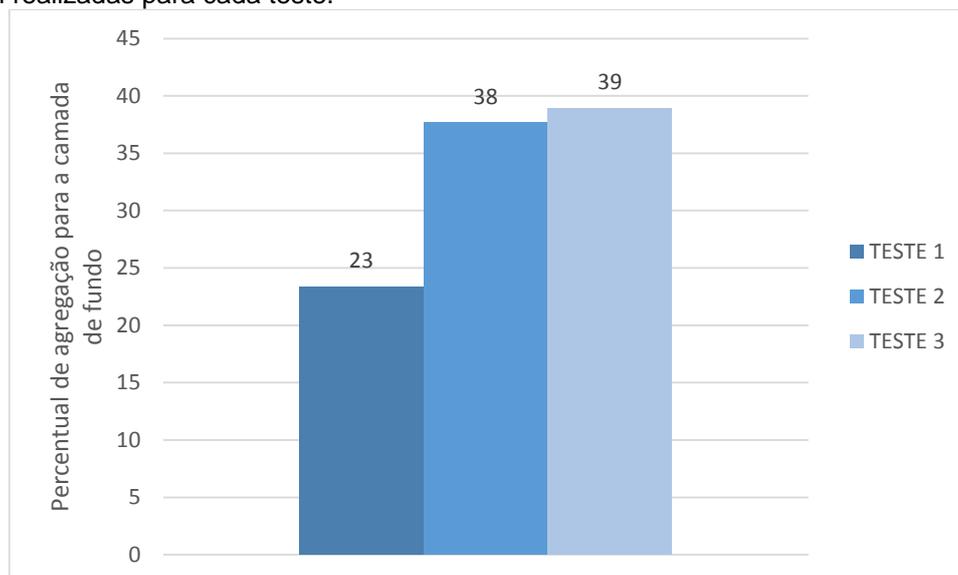
Fonte: Próprio autor.

6.2.1. COMPORTAMENTO DA DISPERSÃO – OSA DE FLUTUABILIDADE NEGATIVA

Foi observado que houve um aumento considerável da formação do agregado negativamente flutuante com acréscimo de material particulado em suspensão, de 23 para 38% de agregação, quando a concentração passou de 50 para 200 mg L⁻¹. No entanto, a variação de 200 para 300 mg L⁻¹ não apresentou a mesma intensidade, os valores passaram de 38 para apenas 39% de agregação (FIGURA 14).

Para todos os testes o volume de óleo foi mantido constante, o aumento da concentração de MPS no sistema tende a disponibilizar mais material em suspensão para estabilizar as gotículas de óleo. No entanto, esse aumento pode se tornar um excesso, o qual pode tanto se agregar ao OSA já formado, bem como ficar livre em suspensão enquanto houver energia hidrodinâmica, tendendo a decantar após o período *overnight*, estando estes sedimentos livres ou agregados, juntamente com os OSAs formados, assim como foi observado por Sun e colaboradores (2010; 2014) em estudos laboratoriais.

FIGURA 14 – Variação do percentual de agregação para a camada de fundo, como resposta da variação da concentração de MPS. Os valores correspondem a média das réplicas que foram realizadas para cada teste.



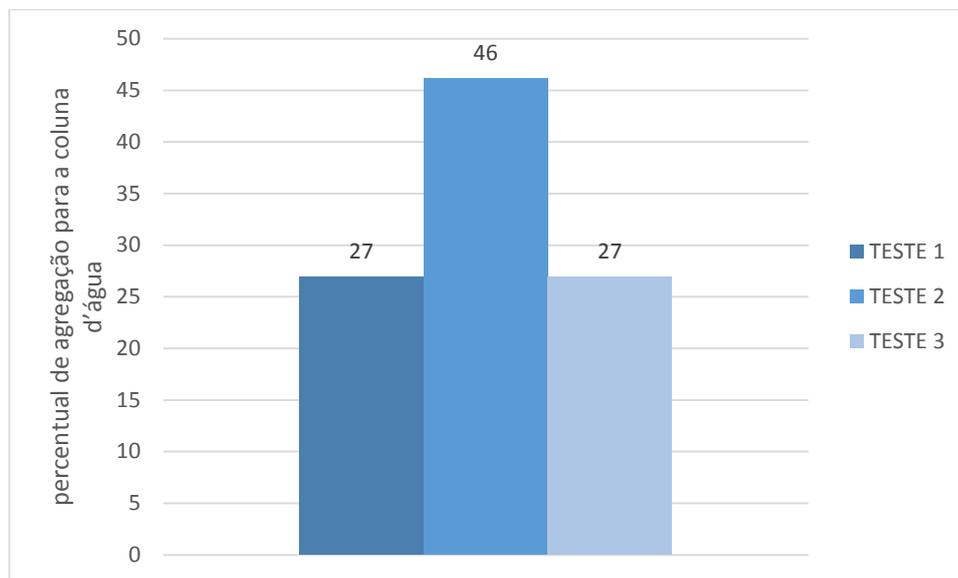
Fonte: Próprio autor.

6.2.2. COMPORTAMENTO DA DISPERSÃO – OSA DE FLUTUABILIDADE NEUTRA

A formação de OSAs com flutuabilidade neutra mostrou uma tendência diferente do comportamento na camada de fundo. Foi observado que o aumento na concentração do material particulado em suspensão de 50 para 200 mg L⁻¹ proporciona uma maior formação de OSA flutuante, variando cerca de 19%, como pode ser observado na figura 15. No teste 3, com uma concentração de 300 mg L⁻¹ a formação de OSA neutro diminui significativamente, de 46 para 27%, variando de 200 para 300 mg L⁻¹ respectivamente.

As condições às quais foram submetidos os testes foram as mesmas. O volume de óleo foi mantido constante, aumentando-se a concentração de MPS. A variação na concentração de MPS de 200 para 300 mg L⁻¹ disponibiliza mais material em suspensão apto a adsorver e estabilizar as gotículas de óleo. No entanto essa quantidade pode se tornar um excesso, o qual submetido a turbulência de 2,1 Hz tende a promover um aumento das colisões tanto entre as partículas de MPS e as gotículas de óleo, como colisões entre OSA e MPS livre, possibilitando que o material livre se agregue ao OSA já formado, conferindo a este uma maior densidade, conseqüentemente o destino final deste não será a coluna d'água após o tempo de *overnight*.

FIGURA 15 - Variação do percentual de agregação para a coluna d'água, como resposta da variação da concentração de MPS. Os valores correspondem a média das réplicas que foram realizadas para cada teste.



Fonte: Próprio autor.

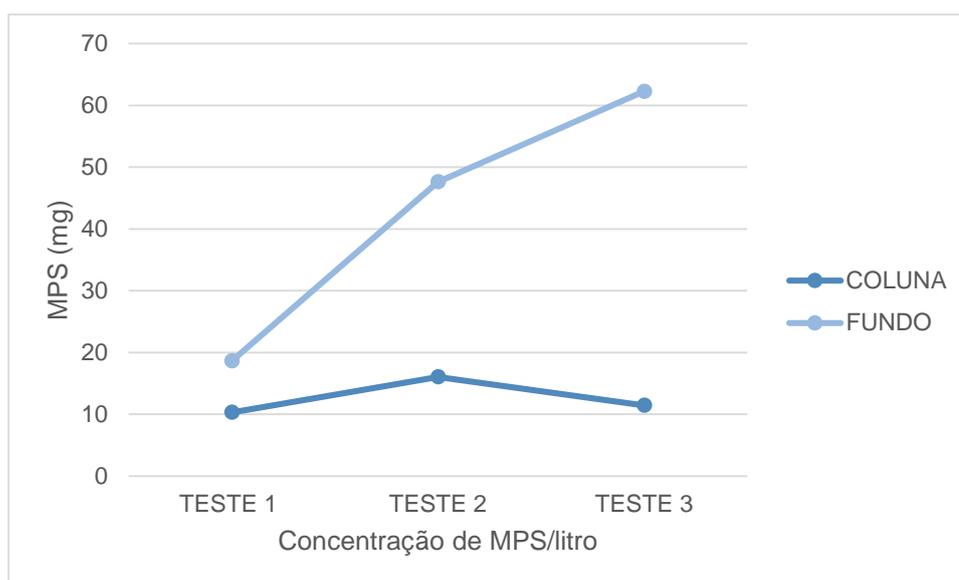
As condições às quais foram submetidos os testes foram as mesmas. O volume de óleo foi mantido constante, aumentando-se a concentração de MPS. A variação na concentração de MPS de 200 para 300 mg L⁻¹ disponibiliza mais material em suspensão apto a adsorver e estabilizar as gotículas de óleo. No entanto essa quantidade pode se tornar um excesso, o qual submetido a turbulência de 2,1 Hz tende a promover um aumento das colisões tanto entre as partículas de MPS e as gotículas de óleo, como colisões entre OSA e MPS livre, possibilitando que o material livre se agregue ao OSA já formado, conferindo a este uma maior densidade, conseqüentemente o destino final deste tende a não ser a coluna d'água após o tempo de repouso.

Como observado por Lee (2002), embora alguns estudos relacionem a interação óleo-partícula com o transporte físico do petróleo derramado da superfície do mar para o fundo do oceano, outros estudos têm atribuído a flutuabilidade adicionado como uma contribuição do óleo no OSA, o que permitiria maiores períodos de suspensão na coluna d'água, catalisando a ação bacteriana, pela disponibilização de uma maior superfície de contato. Logo, os resultados indicam a concentração de 200 mg L⁻¹ como sendo a mais satisfatória para o ambiente com um derramamento de 50 mg L⁻¹ de óleo por litro de água, resultando em uma razão de 1:4 (1 mg de óleo pra 4 mg de MPS).

6.2.3. DISTRIBUIÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO NAS FLUTUABILIDADES

Os três testes apresentaram um padrão quanto a massa de material particulado retido no filtro após a extração (item 5.2.4.5). Esse material retido reflete a quantidade de particulado que se manteve em suspensão participando da formação do OSA com fluabilidade neutra ou decantou contribuindo para a formação do OSA negativamente flutuante após o período *overnight*. A figura 16 mostra o padrão apresentado nos testes.

FIGURA 16 – Distribuição do material particulado após o período de *overnight*, para os testes 1, 2 e 3, com 50, 200 e 300 mg de MPS por litro de água respectivamente. Os valores correspondem a média das réplicas que foram realizadas para cada teste.



Fonte: Próprio autor.

Como era esperado, foi observado que quanto maior a concentração do particulado no sistema há um aumento da massa para a camada de fundo. Já na coluna d'água menores concentrações foram encontradas para o teste 1, e as maiores concentrações para o teste 2.

Estando de acordo com o padrão de óleo disperso como OSA de fluabilidade neutra, sugerindo que provavelmente todo MPS que se manteve em suspensão participou da formação do OSA. A alta massa de MPS encontrada na camada de fundo no teste com 300 mg L⁻¹ quando comparada a quantidade de óleo disperso para a mesma camada no mesmo teste, sugere que nem todo MPS foi responsável pela dispersão do óleo, podendo estar relacionado a formação de OSAs com maiores quantidades de MPS aderido.

6.2.4. DISPOSIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE HTP E MCNR

Exemplos de cromatogramas para a coluna de água e a camada de fundo são apresentados nas figuras 17 e 18, respectivamente. A área do cromatograma que representa a mistura complexa não resolvida está sendo indicada.

Os resultados da cromatografia dispostos nos gráficos da figura 19 mostram que com o aumento da concentração de material particulado em suspensão a formação do OSA resultou em uma maior adsorção tanto de hidrocarbonetos. Quanto à distribuição nas camadas, essa foi maior no fundo do que na coluna, para todas as concentrações utilizadas.

6.2.4.1. DISTRIBUIÇÃO DAS FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS

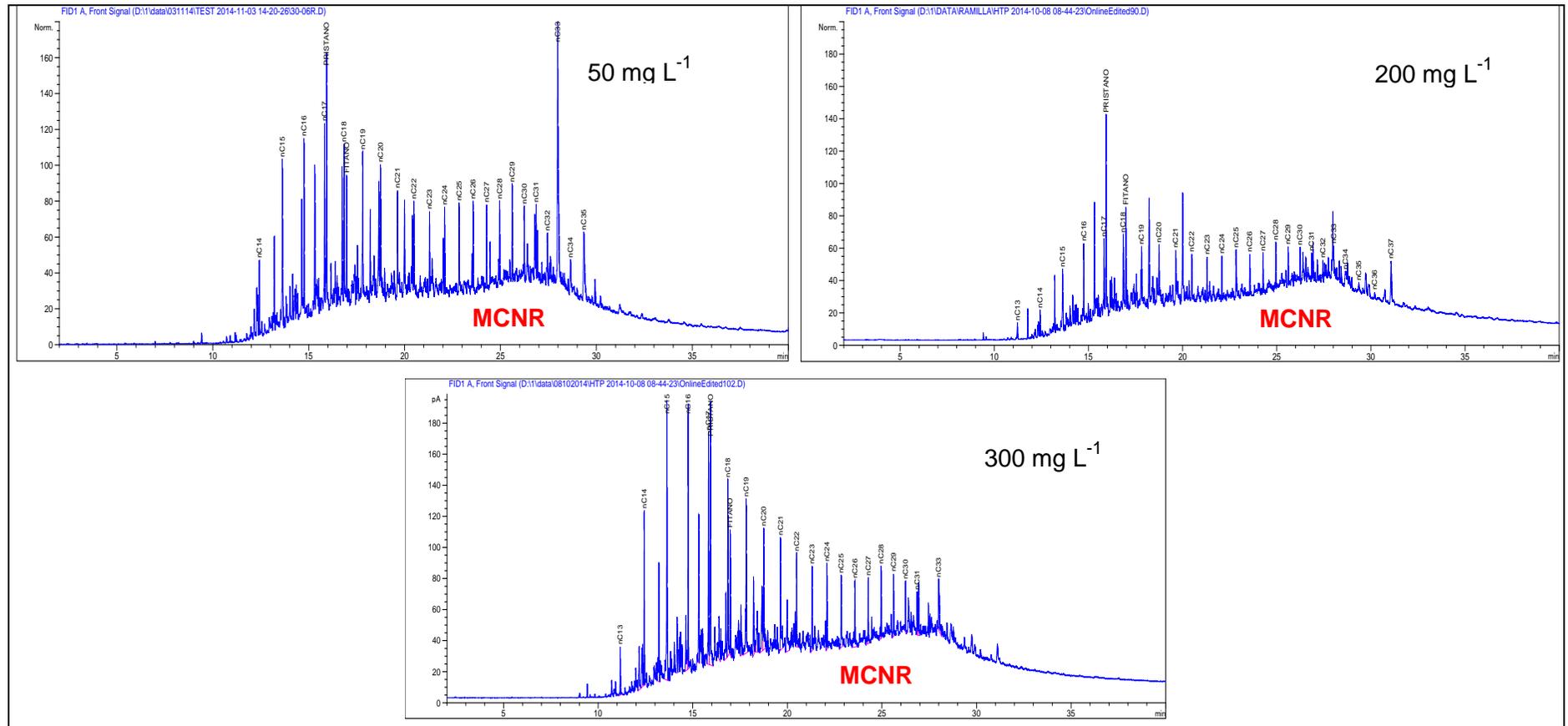
O óleo utilizado possui 23, 64 e 13% de compostos leves, intermediários e pesados, respectivamente. Toda a fração leve foi perdida, provavelmente durante as três horas a qual a mistura água, óleo e MPS foi submetida a turbulência de 2.1Hz. Esses compostos caracterizam-se por possuir hidrocarbonetos com até 10 átomos de carbono, compondo os constituintes mais volátil do óleo.

Quanto a distribuição dos compostos intermediários e pesados de hidrocarbonetos para as camadas, foi observado que houve uma predominância dos compostos intermediários (C11-C22) sobre os pesados (>C23) em ambas as camadas, o que é esperado já que o óleo utilizado apresentou essa relação. Apenas a camada de fundo com a concentração de MPS de 50 mg L⁻¹, as concentrações dos compostos pesados foram 14% superior. Apesar dessa tendência a razão com que as diferenças entre essas frações variaram foi diferente entre as camadas e para cada teste.

O teste com 200 mg L⁻¹ apresentou concentrações maiores dos compostos mais pesado do óleo, ou seja, propiciou mais compostos com alto peso molecular estarem mais tempo em flutuabilidade disponibilizando frações mais difíceis de serem degradadas (LEE, 2002; SUN, 2014). Já para 300 mg L⁻¹ nota-se quantidades de hidrocarbonetos com médio peso molecular, provavelmente pelo fato dos compostos mais pesado terem sido utilizados em totalidade. A fração mais pesada tende a ser a mais polar, possibilitando uma maior atração entre o óleo e o MPS (HAMMAMI et. al., 1998).

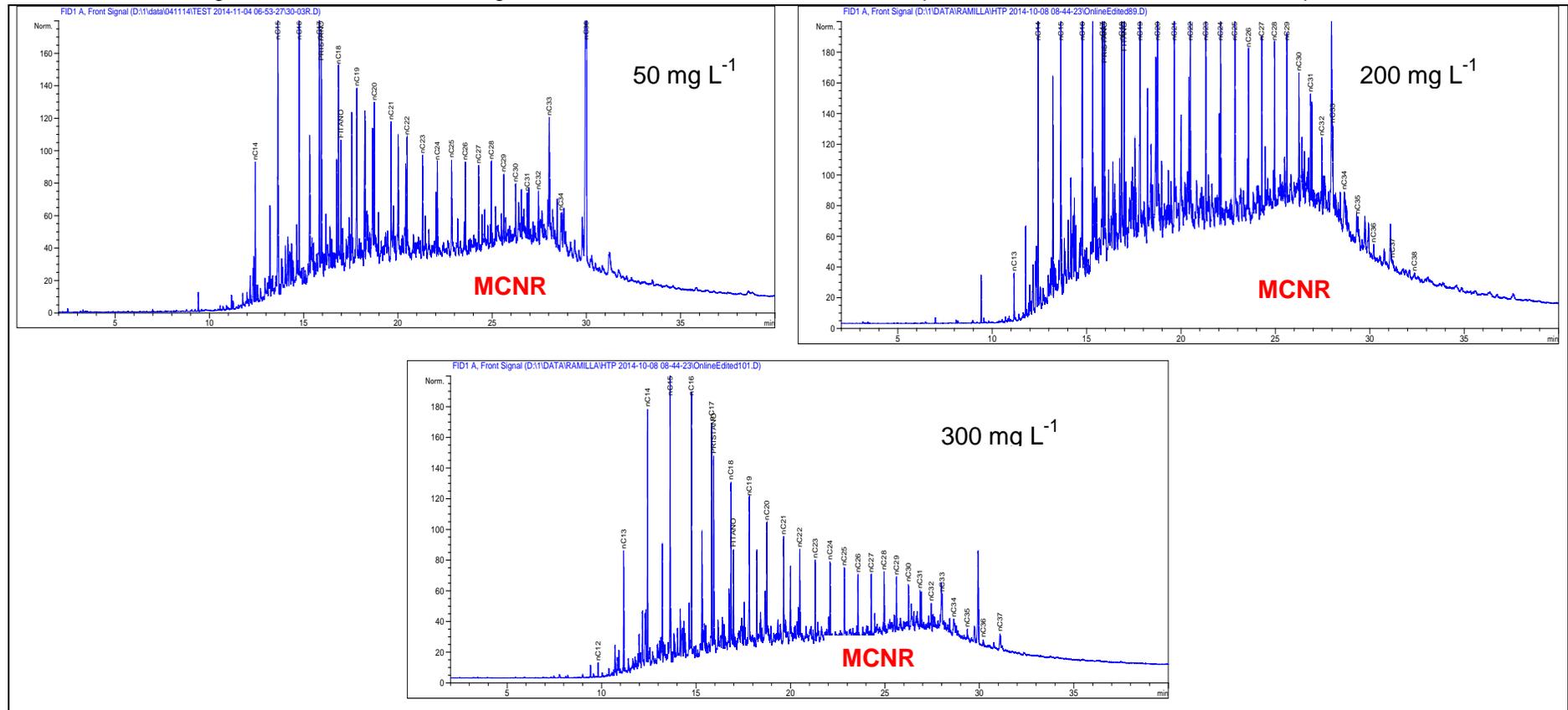
O comportamento na camada de fundo para as concentrações de MPS de 300 mg L⁻¹ apresentou padrão parecido com a coluna d'água. O grande aumento da fração média na camada de fundo com 300 mg L⁻¹ pode ser efeito do excesso de particulado em suspensão que por ventura, pode não ter formado OSA ou se agregou ao um OSA já formado, que decantou após o período *overnight* (SUN, 2010).

Figura 17 - Exemplo de cromatogramas em mesma escala, resultantes da análise por GC-FID das amostras de OSA de coluna nos testes 1, 2 e 3, com concentrações de MPS de 50, 200 e 300 mg L⁻¹. As áreas referentes às misturas complexas não resolvidas estão indicadas por MCNR em vermelho.



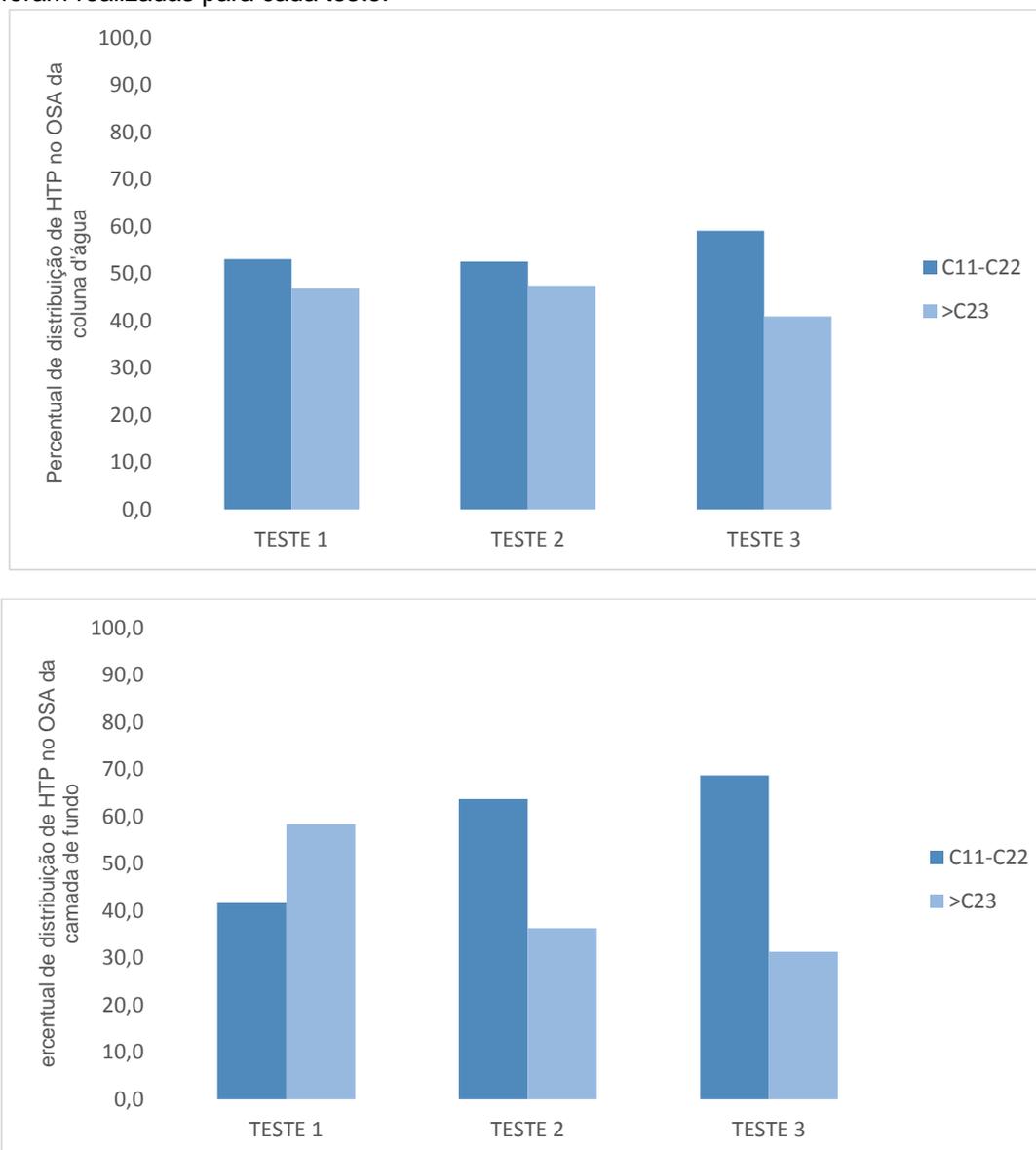
Fonte: Próprio autor.

Figura 18 - Exemplo de cromatogramas, resultantes da análise por GC-FID das amostras de OSA de fundo nos testes 1, 2 e 3, com concentrações de MPS de 50, 200 e 300 mg L⁻¹. As escalas não estão iguais. As áreas referentes às misturas complexas não resolvidas estão indicadas por MCNR em vermelho.



Fonte: Próprio autor.

FIGURA 19 – Gráficos referentes a distribuição das frações intermediárias e pesadas nas camadas de fundo e na coluna de água, após a formação OSA. Os valores correspondem a média das réplicas que foram realizadas para cada teste.



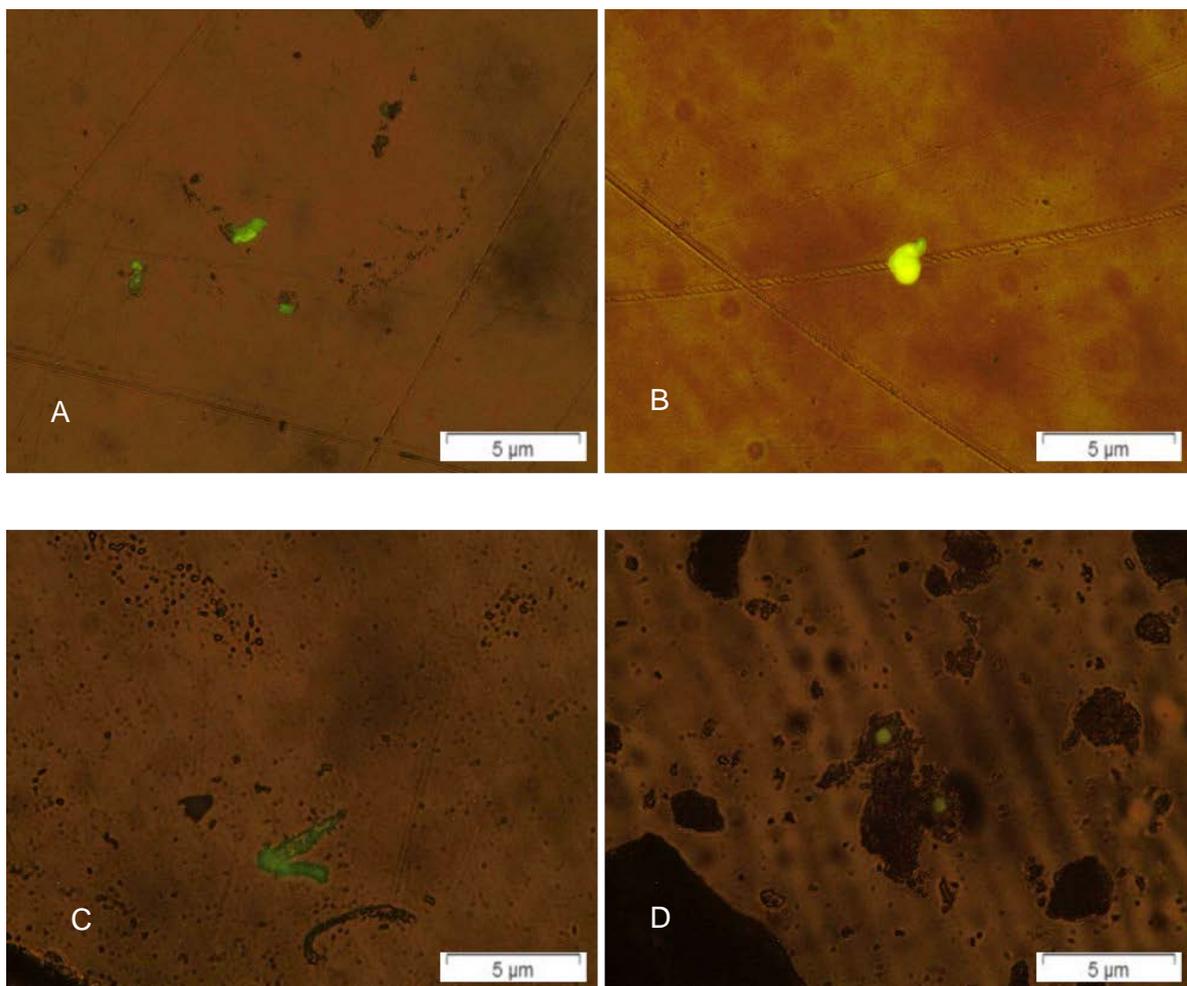
Fonte: Próprio autor.

6.2.5. TIPOS DE OSA

Após o período *overnight* as alíquotas de 5 mL retiradas de cada camada (coluna e fundo) nos três testes foram submetidas a visualização no microscópio ótico com filtro ultravioleta, onde foi possível identificar OSAs do tipo gotícula e amorfo para na coluna d'água e na camada de fundo foi identificado apenas OSA do tipo gotícula.

Na figura 20 estão dispostas as fotos tiradas dos OSAs identificados. O óleo é identificado pela luz verde brilhante, e a região mais escura em volta é o sedimento. Os agregados estão destacados pela seta branca.

FIGURA 20 – Fotografias retiradas dos OSAs identificados na coluna de água (A, B e C) e no fundo (D). A e C OSA do tipo amorfo; B e D OSA do tipo gotícula.



Fonte: Próprio autor.

A diferença na estrutura dos agregados encontrados em suspensão distingue do sedimentado. Neste último (imagem D) há uma maior concentração de material particulado que foi agregado, que por ventura causou o aumento na densidade e o transporte desse tipo de OSA para o fundo.

7. CONCLUSÃO

A área de coleta, foz do rio Subaé, apresenta características potências de formação do OSA. Apesar da granulometria do MPS possuir grandes quantidades de areia média, quando associadas às outras características, como teor de matéria orgânica e salinidade, por exemplo. Logo, tendo grande probabilidade de sedimentação do óleo como consequência da formação do OSA negativamente flutuante, essa área merece atenção quanto às ações de limpeza caso haja um derramamento na região.

O MPS apresentou uma porcentagem alta de matéria orgânica, cerca de 6,9%, sendo uma característica favorável à atração entre as gotículas de óleo e o particulado em suspensão refletindo na formação dos OSAs, principalmente de flutuabilidade negativa.

Para as três concentrações de MPS testadas na formação do OSA, os resultados mostraram uma maior dispersão de óleo como consequência da agregação com o material particulado em suspensão negativamente flutuante após o período *overnight*.

A dispersão para a camada de fundo apresentou uma tendência ascendente com o aumento das concentrações de MPS. Na coluna d'água o comportamento foi diferente, houve um máximo de dispersão com a concentração 200 mg L^{-1} , com 46% de óleo disperso, diminuindo para 27% com 300 mg L^{-1} , sugerindo que a concentração de 200 mg de MPS por litro de água seja o suficiente para que haja uma dispersão do óleo por formação do OSA com flutuabilidade neutra mais significativa para o ambiente. Além das frações mais pesadas que tendem a levar mais tempo no ambiente quando são decantadas, terem sido mantidas flutuantes em maiores proporções com a concentração de 200 mg L^{-1} .

Foram identificados dois tipos de OSA, o tipo gotícula e o tipo amorfo, em todos os testes. Negativamente flutuante foi identificado apenas OSA do tipo gotícula, o que não significa que os outros dois tipos estejam ausentes, mas o óleo pode estar totalmente coberto impossibilitando a visualização. Na flutuabilidade neutra além do tipo gotícula foi possível identificar OSA do tipo amorfo.

Embora a interação do óleo com o material particulado em suspensão tenha promovido um maior transporte de óleo para o fundo, a formação do OSA mostrou ser responsável por ocasionar a flutuabilidade neutra tanto para o óleo como para o MPS, sendo visto como um fator ambientalmente positivo.

A substituição da água salinizada pela água do ambiente, na qual estão presente partículas coloidais além das concentrações específicas de MPS torna os resultados da formação mais real, devido essas micropartículas também influenciarem na agregação, consequentemente na dispersão do óleo.

O MPS apresentou granulometria predominantemente de areia média siltosa, estando diametricamente acima do material sedimentar comumente utilizado nos experimentos com OSA. Logo, a otimização do protocolo de formação do OSA pela substituição das matrizes que não sofreram seleção permite que, quando inclusa a formação do OSA nos modelos matemáticos de destino e transporte do óleo derramado, essa tenha uma maior veracidade.

Para trabalhos futuros é interessante que os testes do OSA sejam realizados utilizando o protocolo seguido nessa investigação, com algumas adaptações, como a utilização da água contendo o MPS natural do ambiente sem que seja feita a concentração prévia do MPS, e as concentrações MPS seria a própria do encontrada no ambiente. É interessante que seja feita a quantificação da dispersão dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos necessária para inferir com mais precisão o grau de toxicidade para os organismos no ambiente, com reflexo da flutuabilidade do OSA formado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJIJOLAIYA, L. O.; HILL, P.S.; KHELIFA A; ISLAM, R. M.; LEE, K. **LABORATORY Investigation of the effects of mineral size and concentration on the formation of oil–mineral aggregates.** Marine Pollution Bulletin, V. 56, p.920–927. 2006.

ARAÚJO, F. C. **Cenários prospectivos para a cadeia de petróleo e gás natural na Bahia: uma visão para 2020.** BRASÍLIA: IEL/NC, 2009.

BATTELLE. **Sediment Toxicity of Petroleum Hydrocarbon Fractions.** Massachusetts Department of Environmental Protection Office of Research and Standards. 89 p. 2007.

BITTENCOURT A.C.S.P., FERREIRA Y.A.F., NAPOLI E. **Alguns aspectos da sedimentação na BTS, Bahia.** Revista Brasileira de Geociências, 6(4):246-263. 1976.

Boletim Técnico Petrobras, Rio de Janeiro. 2002

BONFIM, C. S. **Contribuição aos estudos da carga sedimentar em suspensão na baía de Todos os Santos.** Monografia (Graduação em Geologia) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2005.

BRAGG, J.R., OWENS, E.H. **Clay-oil flocculation as a natural cleansing process following oil spills: part 1-studies of shoreline sediments and residues from past spills.** Proceedings of the 17th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar, Canada. 1994.

BRAGG, J.R., OWENS, E.H. **Shoreline cleansing by interactions between oil and fine mineral particles.** Proceedings of the 1995 International Oil Spill Conference. American Petroleum Institute, Washington, DC, p. 219–227. 1995.

BRAGG, J.R., YANG, S.H., ROFFALL, J.C., **Experimental studies of natural cleansing of oil residue from rocks in Prince William Sound by wave/tidal action.** Unpublished Report, Exxon Production Research Co, Houston. 77252, p. 31. 1990.

BRASIL. **Lei federal No 9.966, de 28 de abril de 2000. Dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional e dá outras providências.** Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, 29 de abril de 2000.

CETESB. 2014. SITE INTERNET <www.cetesb.sp.gov.br> (Acesso em novembro/2014).

CETESB. LOPES, C.F.; MILANELI, J. C.; POFFO, I. R. **Ambientes costeiros contaminados por óleo: procedimentos de limpeza – manual de orientação.** São Paulo: Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 2007.

CIRANO, M.; LESSA, G. C. **Oceanographic characteristics of Baía de Todos os Santos, Brazil.** Revista Brasileira de Geofísica. 2007. 25(4): 363-387.

CLARK, R.C.; BROWN, D.W. **Petroleum properties and analyses in biotic and abiotic systems.** Malis, Ed. Effects of Petroleum on Arctic and Sub Arctic Marine Environments in Organisms. V. 1. NATURE AND FATE OF PETROLEUM. NEW YORK. 1977.

CLOUTIER, D, S.; GHARBI B.; MICHEL. **On the oil-mineral aggregation process: a promising response technology in ice-infested waters.** Proceedings 2005 International Oil Spill Conference. American Petroleum Institute. Washington, DC, USA. 2005

COIMBRA, M. A. C. **Avaliação dos resultados analíticos de hidrocarbonetos como instrumento jurídico em caso de derrames de petróleo: mague de Bertioga.** Dissertação (Mestrado em

Ciências, área de Oceanografia química e Geológica) Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

CONAMA. **RESOLUCAO Nº 344**, de 25 de março de 2004 publicada no dou Nº 087. 2004.

CONAMA. **RESOLUÇÃO Nº 357**, de 17 de março de 2005 publicada no dou Nº 053. 2005.

CRA - Centro de Recursos Ambientais. **Diagnóstico do grau de contaminação da baía de todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo a partir da análise das suas concentrações nos sedimentos de Fundo e na biota associada.** Bahia. 2004.

DANCHUK, S.; WILLSON, C. S. **Influence of Seasonal Variability of Lower Mississippi River Discharge, Temperature, Suspended Sediments, and Salinity on Oil-Mineral Aggregate Formation.** Water Environ. Res.. 83, 579. 2011.

DEKOV, V.M.; KOMY, Z.; ARAÚJO, F.; VAN PUT, A.; VAN GRIEKEN, R. **Chemical composition of sediments, suspended matter, river water and ground water of the Nile (aswan-sohag traverse).**The science of the total environmental, n. 201. 1997.

FRANCO, E. D. D. D.; VIANA, A. S.; LIMA, I. M.; ANJOS, J. A. S. A. **Avaliação físico-química das borras de petróleo, oriundas de antigos poços, existentes na região de São Francisco do Conde, Bahia.** 2013. <<http://www.revistas.unifacs.br/index.php/sepa>>

GHIGNONE, J. I. **Geologia dos sedimentos fanerozoicos do estado da bahia.** INDA, H. A. V. (ORG.). Geologia e Recursos Minerais do Estado da Bahia – Textos Básicos. V.1. Salvador. 1979.

GUÉNETTE, C.C.; SERGY, G A.; OWENS, E.H.; PRINCE, R C; K. LEE. **Experimental design of the Svalbard shoreline field trials.** Spill Science & Technology Bulletin, v. 8, n.3, p. 245-256, 2003.

GONG, Y. X. ZHAO, Z. CAI, S.E. O'REILLY, X. HAO, D. ZHAO. **A review of oil, dispersed oil and sediment interactions in the aquatic environment: influence on the fate, transport and remediation of oil spills.** Marine Pollution Bull., 79. 2014.

HADLICH, J. M.; CELINO, J. J.; UCHA, J. M. **Diferenciação físico- química entre apicuns, manguezais e encostas na baía de Todos os Santos, nordeste do Brasil.** São Paulo, UNESP, Geociências, v. 29. 2010

HAMMAMI, A.; FERWORN, K.; NIGHSWANDER, J. **Asphaltenic crude oil characterization: an experimental investigation of effect of resins on the stability of asphaltenes.** Pet. Sci. Technol., V. 16, N. 3-4, P.227-249, 1998.

HATJE, V.; BARROS, F. C. R. DE; RIATTO, V. B. **Teores e fluxos de metais traço associados ao material particulado em suspensão dos principais tributários da Baía de Todos os Santos.** Simpósio Brasileiro de Oceanografia, 3, São Paulo. 2006.

HILL, P. S.; KHELIFA, A.; LEE, K. **Time scale for oil droplet stabilization by mineral particles in turbulent suspensions.** Spill Science & Technology Bulletin, V. 8, N. 1, P. 73–81, 2002.

HOSTETTLER, F. D.; PEREIRA, W. E.; KVENVOLDEN, J. A.; GEEN, A.V.; LUOMA, S. N.; FULLER, C. C.; ANIMA, R. A. **Record of hydrocarbon input to san francisco bay as traced by biomarker profiles in surface sediment and cores.** Marine chemical, 64 (1-2): 115-127. 1999.

ITOPF, International Tanker Owners Pollution Federation. **Oil tanker spill statistics 2013.** 2014. <<http://www.itopf.com>>. ACESSO: 22 novembro de 2014.

JUAN SUN, ALI KHELIFA, CHAOCHENG ZHAO, DONGFENG ZHAO, ZHENDI WANG. **Laboratory investigation of oil–suspended particulate matter aggregation under different mixing conditions.** Science of the Total Environment 473–474 (2014) 742–749. 2014.

KHELIFA, A., HILL, P. S., AND LEE, K. **A stochastic model to predict the formation of oil-mineral aggregates.** 26th Proceedings of Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar. Canada, pp. 893-910. 2003.

KHELIFA, A., M. FINGAS, AND C. BROWN. **Effects of dispersants on oil-spm aggregation and fate in us coastal waters.** Report for Coastal Response Research Center at University of New Hampshire, Nh. 2008.

KHELIFA, A.; STOFFYN-EGLI, P.; P. S., HILL; LEE, K. **Characteristics of oil droplets stabilized by mineral particles: effects of oil type and temperature.** Spill Science & Technology Bulletin, V. 8, N. 1, P. 19–30, 2002.

LE FLOCH, S., GUYOSARCH, J., MERLIN, F.X., STOFYN-EGLI, P., DIXON, J., LEE, K. **The influence of salinity on oil–mineral aggregate formation.** Spill Science & Technology Bulletin, V.8, N. 1, P.65–71, 2002.

LE FLOCH, S.; GUYOMARCH, J.; MERLIN, F. X.; STOFFYN-EGLI, P.; DIXON, J.; LEE, K. **The influence of salinity on oil-mineral aggregate formation.** SPILL SCI. TECHNOL. BULL., 8 (1), 65-71. 2002.

LEE, C.; PETERSON, M.L.; WAKEHAM, S.G.; ARMSTRONG, R.A.; COCHRAN, J.K.; MIQUEL, J.C.; FOWLER, S.W.; HIRSCHBERG, D.; BECK, A.; AND XUE, J. **Particulate organic matter and ballast fluxes measured using Time-Series and Settling Velocity sediment traps in the northwestern Mediterranean Sea.** Deep-Sea Res. Part II 56: 1420–1436. 2009.

LEE, K. **Dispersion of Oil Spills in Ice-Infested Waters.** Centre for offshore Oil, Gas and Energy Research Fisheries & Oceans Canada. 2011.

LEE, K.; STOFFYN-EGLI, P.; TREMBLAY, G. H.; OWENS, E. H.; SERGY, G. A.; GUENETTE, C. C.; PRINEC, R. C. **Oil-mineral aggregate formation on oiled beaches: natural attenuation and sediment relocation.** SPILL SCI. TECHNOL. BULL., 8 (3), 285-296. 2003.

LEE, KENNETH ET AL. **Shoreline cleanup by acceleration of clay-oil flocculation processes.** International Oil Spill Conference. American Petroleum Institute, V.1, N.1, 1997.

LESSA, G. C.; CIRANO, M.; GENZ, F.; TANAJURA, C. A. S.; SILVA, R. R. **Oceanografia Física.** Capítulo III Baía de Todos os Santos. 2009.

LESSA, G. C.; DOMINGUEZ, J. M. L.; BITTENCOURT, A. C. S. P.; BRICHTA, A. **The tides and tidal circulation of Todos os Santos bay, northeast Brazil: a general characterization.** Anais da Academia Brasileira de Ciências. 2001.

LIMA, G. M. P. E LESSA, G. C. **The freshwater discharge in Todos os Santos bay and its significance to the general water circulation.** Revista Pesquisas. Porto Alegre. V. 28. 2002.

MEGER, D. G. **Material particulado suspenso e macroconstituintes iônicos em um reservatório de abastecimento: o caso do rio Passaúna, Curitiba, Paraná, Brasil.** Dissertação (Mestrado Profissional em Gestão Ambiental) Centro Universitário Positivo (UnicenP), Curitiba, 2007.

MOREIRA, I. T. A. **Investigação de possíveis impactos ecológicos do petróleo sobre comunidades biológicas estuarinas na baía de Todos os Santos e no sul da Bahia: OSA como uma ferramenta norteadora.** Tese (Doutorado em Geologia) Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2014.

MOREIRA, I. T. A.; OLIVEIRA, O., SANTANA, C. RIOS, M. QUEIROZ, A. F. ASSUNÇÃO, R. CARVALHO, A. P. **Chemometrics applied in laboratory study on formation of oil-spm aggregates (osa) - a contribution to ecological evaluation.** Elsevier Editorial System(tm) for Microchemical Journal Manuscript Draft. 2015

NIU, H.; LI, Z.; LEE, K.; KEPKAY, P.; MULLIN, J. V. **Modelling the transport of oil–mineral aggregates (osas) in the marine environment and assessment of their potential risks.** Environmental Model Assessment, N. 3, P. 10 – 25, 2010

OWENS, E.H. **Evaluation of shoreline cleaning versus natural recovery: the metula spill and the komi operations.** International Oil Spill Conference. American Petroleum Institute, V.1, N.1, 1999.

PEREIRA, W.E.; KVENVOLDEN, K.A.; GEEN, A.V.; LUOMA, S.N.; FULLER, C.C.; ANIMA, R. **A record of hydrocarbon input to san francisco bay as traced by biomarker profiles in surface sediment and sediment cores.** MAR. CHEM. 64 (1-2): 115-127. 1999.

PEREIRA, S. B.; LIMA, W. N.; EL ROBRINI, M. **Caracterização química e aspectos geoquímicos relevantes da matéria orgânica de sedimentos em suspensão na foz do rio Amazonas.** Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi. Ciências Naturais, Belém, v. 1, n. 1, p. 167-179, jan-abr. 2006

QUEIROZ, A. F.; CELINO, J. **Impacto ambiental da indústria petrolífera em manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos (Bahia, Brasil).** Boletim Paranaense De Geociências, Editora Ufpr. N. 62-63, P. 23-34, 2008.

RODRIGUES, A. J. C. **Caracterização de agregados de óleo-partícula mineral: procedimentos para aceleração da remediação de derrames de petróleo em ambientes costeiros.** Monografia (Graduação Em Geologia) - Instituto De Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2011.

SANTOS, D. R. **Investigação da interação óleo-mineral agregados (OMA) em ambientes costeiros sob influência de diferentes salinidades: subsídio a procedimentos de remediação de derrames de petróleo.** Monografia (Graduação Em Geologia) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2010.

SANTOS, L. T. S. O. **Análise da qualidade da água superficial do rio Subaé- Bahia e influência do uso e ocupação do solo em seu entorno.** Dissertação (Mestrado em em Ciências Ambientais). Universidade Estadual de Feira de Santana. 2013

SERGY, G. A.; GUÉNETTE, C.C.; OWENS, E. H.; PRINCE, R. C.; LEE, K. **In-situ treatment of oiled sediment shorelines.** Spill Science & Technology Bulletin, V. 8, N. 3, P. 237–244, 2003.

SILVA, C. S. **Potencial do OSA (agregado óleo - material particulado em suspensão) como agente de remedição em modelos de simulação de praias impactadas por petróleo.** Dissertação (Mestrado em Geoquímica) Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2014.

SILVA, P. R. **Transporte marítimo de petróleo e derivados na costa brasileira: estrutura e implicações ambientais.** XII COPPE/UFRJ, M.SC., Planejamento Energético. Rio de Janeiro. 2004.

STERLING JR, M. C.; BONNER, J. S.; ERNEST, A. N. S.; PAGE, C. A.; AUTENRIETH, R. L. **Characterizing aquatic sediment–oil aggregates using in situ instruments.** Marine Pollution Bulletin, N. 48, P. 533–542, 2004.

STOFFYN-EGLI, P., LEE, K. **Formation and characterization of oil– mineral aggregates.** Spill Science & Technology Bulletin, V. 8, N.1, P. 31 – 44, 2002.

SUN, A. J.; KHELIFA, A. B.; ZHAO, C. A.; DONGFENG ZHAO A; WANG, Z. B. **Laboratory investigation of oil–suspended particulate matter aggregation under different mixing conditions.** Science Of The Total Environment 473–474 (2014) 742–749. 2014.

SUN, J.; KHELIFA, A.; ZHENG, X.; WANG, Z.; SO, L.L.; WONG, S.; YANG, C.; FIELDHOUSE, B. A. **Laboratory study on the kinetics of the formation of oil-suspended particulate matter aggregates using the NIST-1941B sediment.** Marine Pollution Bulletin, V. 60, P. 1701–1707, 2010.

SUN, J.; ZHENG, A. X. A. **Review of oil-suspended particulate matter aggregation—a natural process of cleansing spilled oil in the aquatic environment.** Journal of Environmental Monitoring, V. 11, P. 1801–1809, 2009.

TRINDADE, M.C.L.F. **formação e caracterização de agregados óleo-mineral em diferentes energias hidrodinâmicas**. Monografia (Graduação Em Oceanografia) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

U.C. BANDARA, P.D. YAPA, H. XIE **Fate and transport of oil in sediment laden marine Waters** J. Hydro-environ. Res., 5. pp. 145–156. 2011.

VEIGA, I. G. **Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos, Bahia**. Tese de mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração. Macaé, Rio de Janeiro. 2003

VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, G.D.; NEILL, G.P.; BAVOR, H.J. **Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons**. Aquatic Sediments. Sci. Total Environment, 112: 203-219. 1992.

WAELES, M.; TANGUY, V.; LESPES, G.; RISO, R. D. **Behaviour of colloidal trace metals (Cu, Pb and Cd) in estuarine waters: Na approach using frontal ultrafiltration (UF) and stripping chronopotentiometric methods (SCP)**. Estuarine, Coastal and Shelf Science 80. 2008.

WETZEL, R.G. **LIMNOLOGIA**. Lisboa: Fundação Calouste Goulbekian, 1993.

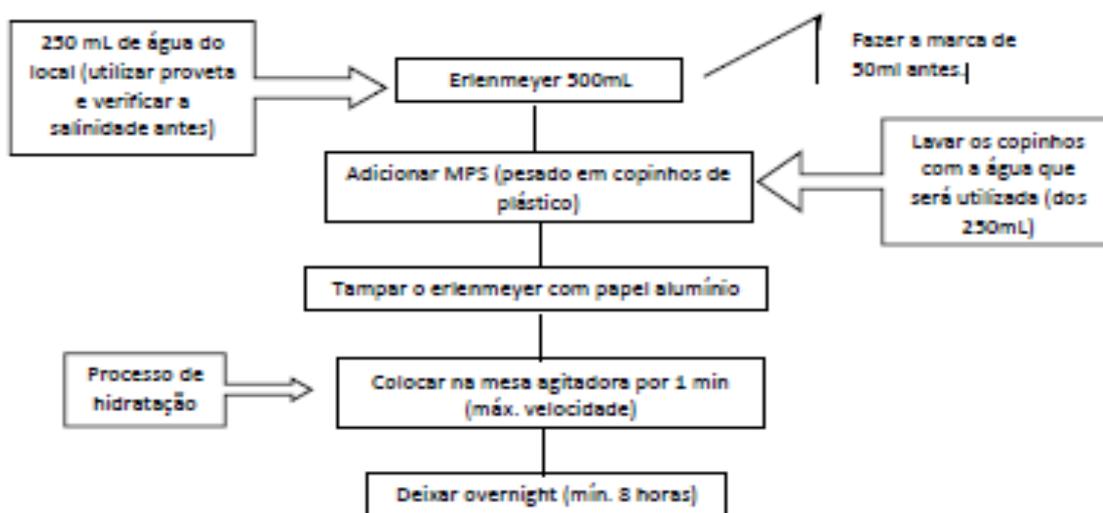
YAPA, P.D. & XIE, H. **Modeling underwater oil/gas jets and plumes: comparison with field data**. Journal of hydraulic engineering. 2002.

ZHENG, G. J.; MAN, B. K. W.; LAM, J. C. W.; LAM, M. H. W.; LAM, P. K. S. **Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of a sub – tropical coastal wetland**. Water Research. 2002.

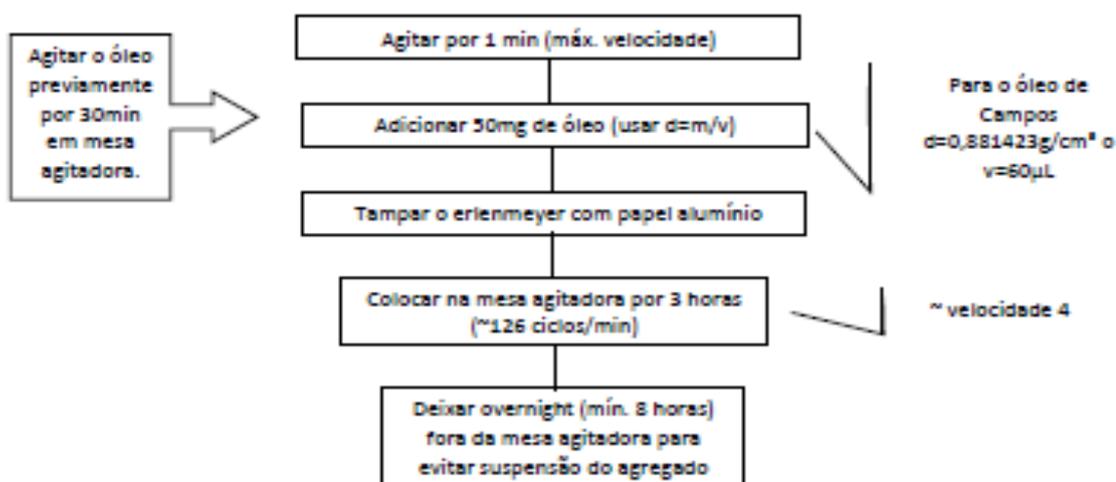
ANEXO

PROTOCOLO DE FORMAÇÃO DO OSA UTILIZANDO O MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO, SOB CONDIÇÕES NATURAIS EM ESCALA LABORATORIAL

DIA 1



DIA 2



DIA 3

