



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

MARIA CLARA DE LUNA FREIRE TRINDADE

**FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AGREGADOS
ÓLEO-MINERAL EM DIFERENTES ENERGIAS
HIDRODINÂMICAS**

Salvador
2011

MARIA CLARA DE LUNA FREIRE TRINDADE

**FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AGREGADOS
ÓLEO-MINERAL EM DIFERENTES ENERGIAS
HIDRODINÂMICAS**

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

Co-orientador: Prof^o. Ícaro
Thiago Andrade Moreira

Salvador
2011

TERMO DE APROVAÇÃO

MARIA CLARA DE LUNA FREIRE TRINDADE

FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AGREGADOS
ÓLEO-MINERAL EM DIFERENTES ENERGIAS
HIDRODINÂMICAS

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

Doutorado em Geoquímica Ambiental

Universidade Federal Fluminense – Brasil

Antônio Fernando de Souza Queiroz

Doutorado em Geologia Geoquímica do Meio Ambiente

Université Louis Pasteur de Strasbourg – França

Eduardo Luiz Vianna Dória

Doutorado em Oceanografia

Université d'Aix Marseille II - Faculte des Sciences de Luminy – França

**Dedico esse trabalho a
minha família e amigos
que me ajudaram durante
todos esses anos**

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha família, principalmente a minha mãe (Lúcia Mesquita de Luna Freire), meu pai (Ruy Dias Trindade Junior) e a meu irmão (Tiago de Luna Freire Trindade), por todo o seu apoio.

A minha orientadora Olívia Maria Cordeiro de Oliveira e ao meu co-orientador Ícaro Thiago Andrade Moreira pela orientação nesta pesquisa.

Ao grupo OMA e seus agregados, Ana Carina, Carine, Cintia, Ícaro, Mariana, Monique e Narayana por me ajudarem a concluir este trabalho. Também pela ajuda no laboratório e na coleta de campo. Além disso, pelos momentos de descontração nos encontros do OMA.

Gostaria de agradecer aos meus amigos, Ana, Ana Carina, Antônio (Tonhão), Bruno (Capixaba), Camila (Miu), Carine, Charon, Daniela, Emílio, Evelyn, Felipe (Garotinho), Felipe (Lipe), Gabriel, Laisa, Manuel (Pumba), Manuela (Manu), Mariana, Marina, Marcio (Maluco), Narayana, Paulo Vitor (PV), Priscila, Ramon (Paide), Yuri (Cigano), Yuri, Xenna. Peço desculpas aqueles que eu esqueci mais saibam qu sou muito grata a vocês também.

Agradeço também a toda a equipe do NEA (Núcleo de Estudos Ambiental), professores, técnicos, estudantes. Em especial aos técnicos: Gisele, Jorge, Marcos e Sarah, pela colaboração; a mestranda Olga por ceder o óleo utilizado nessa pesquisa; e aos bolsistas Isana, Jéssica, Larissa, Lucas e Marcos (Marcão) pela ajuda.

Aos professores que participaram do processo de minha formação, em especial, Cláudio Sampaio (Buía), Clemente Tanajura, Ernande Melo, Francisco Barros, Geraldo Marcelo Lima, Guilherme Lessa, José Maria Landim, Paulo Mafalda, e Vanessa Hatje.

RESUMO

Agregados óleo mineral (OMA, sigla em inglês) são formações microscópicas compostas de fases distintas de óleo e minerais formados em meio aquoso. Foi proposto que a sua formação tem um papel central na remoção natural de derrames de óleo oriundo da indústria petrolífera, na coluna d'água ou no sedimento, principalmente em ambientes de baixa energia hidrodinâmica. A formação de OMA pode representar de 20 a 90% do óleo dispersado de um vazamento. Essas características podem ser utilizadas como uma técnica para tratamento de vazamentos de óleo *in situ*. A interação entre o óleo e o mineral depende de fatores como salinidade da água, tipo de sedimento, característica do óleo e turbulência; esses devem ser levados em consideração antes de usá-lo como uma resposta de remediação. O presente trabalho testou por meio de simulações no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA)/IGEO/UFBA, a influência da energia hidrodinâmica na interação entre o óleo da bacia do recôncavo e quatro tipos de sedimentos vindos da Baía de Iguape. Observou-se que tanto a energia quanto o tipo de sedimento controlam a formação do OMA. Dois tipos de OMA foram formados: i) o amorfo e ii) com forma de gotícula, com tamanho predominante de 4,44 μm de diâmetro. Os sedimentos das quatro localidades formaram agregados óleo-mineral.

Palavras chaves: agregados óleo mineral, energia hidrodinâmica, Baía de Iguape.

ABSTRACT

Oil Mineral Aggregate (OMA) are microscopic formations composed of phases of oil and minerals formed in water. It was proposed that its formation has a central role in the natural removal of oil spills coming from the oil industry, in the water column or sediment, especially in environments of low hydrodynamic energy. The formation of OMA may represent 20 to 90% of a dispersed oil leak. These characteristics can be used as a technique for treating oil spills in situ. The interaction between mineral and oil depends on factors such as salinity, sediment type, characteristic of the oil and turbulence, and these must be taken into consideration before using it as a cleanup response. The present study tested through simulations in the Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA)/IGEO/UFBA, the influence of hydrodynamic energy in the interaction between the oil basin and four types of hollow sediments from the Bay of Iguape. It was observed that both energy and the type of sediment control the formation of OMA. Two types of OMA were formed i) the amorphous and ii) the droplet, with the predominant size of 4.44 μm in diameter. The sediments from four sites formed oil-mineral aggregates.

Keywords: aggregate mineral oil, hydrodynamic energy, Iguape Bay.

LISTA DE ABREVIATURAS

CH	Cachoeira
E120	Energia a 120 RPM
E180	Energia a 180 RPM
E240	Energia a 240 RPM
ITOPF	International Tank Owners Pollution Federation
ITOSS	In Situ Treatment of Oiled Sediment Shorelines
MG	Maragogipe
OMA	Agregado Óleo Mineral
OMA C (a)	Agregado Óleo Mineral Coluna d'Água Amorfo
OMA C (g)	Agregado Óleo Mineral Coluna d'Água Gotícula
OMA C (t)	Agregado Óleo Mineral Coluna d'Água Total
OMA F (a)	Agregado Óleo Mineral Fundo Amorfo
OMA F (g)	Agregado Óleo Mineral Fundo Gotícula
OMA F (t)	Agregado Óleo Mineral Fundo Total
OMA T	Agregado Óleo Mineral Total
OMA T (a)	Agregado Óleo Mineral Total Amorfo
OMA T (g)	Agregado Óleo Mineral Total Gotícula
RPM	Rotações por Minuto
SM	Salinas da Margarida
SR	São Roque do Paraguaçu

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Importância relativa dos processos de intemperismo do óleo com o tempo	6
Figura 2 - Mecanismos de fitorremediação em uma planta.	11
Figura 3 - Bóias de contenção e <i>skimmers</i>	12
Figura 4 - Mancha de óleo tratada com <i>Chemical Herders</i>	13
Figura 5 - O processo químico dos dispersantes.....	14
Figura 6 - Queima de óleo <i>in situ</i>	15
Figura 7 - Os três tipos de OMA	18
Figura 8 - Localização da área de estudo	21
Figura 9 - Batimetria Baía de Iguape	23
Figura 10 - Sedimentos de fundo da Baía de Iguape.....	24
Figura 11 - Localização dos pontos de coleta.....	25
Figura 12 - Sedimento peneirado.....	26
Figura 13 - Fluxogramas	27
Figura 14 - Erlenmeyers na mesa agitadora.....	28
Figura 15 - Preparação de água do mar artificial	28
Figura 16 - OMA múltiplas gotas observado em microscópio ótico	29
Figura 17 – Número de OMA nos diferentes sedimentos.....	31
Figura 18 – Número de OMA nas diferentes rotações.....	31
Figura 19 -Número de OMA nas diferentes rotações e sedimentos.....	32
Figura 20 - Número de OMA formado em E_{120} dividido por tamanho.....	33
Figura 21 - Número de OMA formado em E_{180} dividido por tamanho.....	33
Figura 22 – Número de OMA formado em E_{240} dividido por tamanho	33
Figura 23 - Número de OMA nas diferentes rotações	34
Figura 24 - Tipos de OMA formados nos sedimentos estudados	35
Figura 25 - Tipo de OMA X Tamanho a 120 RPM	35
Figura 26 - Tipo de OMA X Tamanho a 180 RPM	36
Figura 27 - Tipo de OMA X Tamanho a 240 RPM	36
Figura 28 - Tipo de OMA na coluna d'água	36
Figura 29 - Tipo de OMA no fundo.....	37
Figura 30 - PCA 120 RPM.....	37
Figura 31 - PCA 180 RPM.....	39
Figura 32 - PCA 240 RPM.....	40

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Conversão RPM para Energia Cinética	29
Tabela 2 – Porcentagem de Nitrogênio Total.	30
Tabela 3 - Porcentagem de M.O. e C.O	30
Tabela 4 - Matriz de correlação das variáveis na energia de 120 RPM.....	38
Tabela 5 - Matriz de correlação das variáveis na energia de 180 RPM.....	39
Tabela 6 - Matriz de correlação das variáveis na energia de 240 RPM.....	40

SÚMARIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1. PETRÓLEO	3
2.1.1. Características Físicas.....	3
2.1.2. Características Químicas.....	4
2.2. DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO.....	5
2.2.1. Intemperismo do óleo	5
2.3. IMPACTOS DOS DERRAMES DE PETRÓLEO NO MEIO AMBIENTE.....	7
2.4. TÉCNICAS DE LIMPEZA.....	8
2.4.1. Biorremediação	9
2.4.2. Fitorremediação.....	10
2.4.3. Métodos Físicos	12
2.4.4. Métodos Químicos.....	13
2.4.5. Métodos Alternativos	14
2.5. AGREGADOS DE ÓLEO-MINERAL	15
2.5.1. Aplicação do OMA.....	15
2.5.2. Aspectos Influenciadores	16
2.5.2.1. Temperatura e característica do óleo.....	16
2.5.2.2. O tipo de sedimento e sua concentração	17
2.5.2.3. A energia da área.....	17
2.5.2.4. A salinidade da água.....	17
2.5.3. Tipos de OMA	18
2.5.4. Potencial e limitações	19
3. OBJETIVOS.....	20
3.1. GERAL.....	20
3.2. ESPECÍFICOS.....	20
4. ÁREA DE ESTUDO.....	21
4.1. LOCALIZAÇÃO.....	21
4.2. CARACTERIZAÇÃO	22
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
5.1. TRABALHO DE CAMPO	25
5.1.1. Coleta e acondicionamento	26

5.1.2. Pré-Tratamento	26
5.2 TRABALHO DE LABORATÓRIO	26
5.2.1 Determinação das características químicas do sedimento	26
5.2.2 Procedimentos Experimentais.....	27
5.2.3 Caracterização do OMA formado.....	29
5.2.4. Análises estatísticas.....	29
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
6.1 NITROGÊNIO TOTAL EM SEDIMENTO	30
6.2 CARBONO ORGÂNICO EM SEDIMENTO	30
6.3 FORMAÇÃO DE OMA	30
6.3.1. Tamanho dos agregados óleo Mineral	32
6.3.2. Quantidade de OMA formado.....	34
6.3.3. Tipos de OMAs Formados.....	34
6.3.3.1. Teste feitos a 120 RPM.....	37
6.3.3.2. Teste feitos a 180 RPM.....	38
6.3.3.3. Teste feitos a 240 RPM.....	39
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o aumento populacional e o conseqüente aumento das atividades industriais vêm contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente com respeito à preservação das águas superficiais. Uma importante parcela do processo de contaminação dessas águas pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo e seus derivados (TIBURTIUS et al., 2004).

Entre as conseqüências trazidas para os ecossistemas, a exposição ao petróleo impede atividades metabólicas fundamentais para manutenção da biota, como a troca de gases pela água, alteração nas radiações absorvidas (UV), reduzindo a luminosidade impedindo atividades fotossintéticas e conseqüentemente síntese clorofílica e disponibilidade de oxigênio, podendo também haver alteração de pH, que conduz ao desaparecimento de muitas espécies (CETESB, 2005).

Inúmeras técnicas de remediação têm sido amplamente utilizadas para restaurar a qualidade de ambientes contaminados por hidrocarbonetos, entre elas a fitorremediação, a biorremediação, métodos físicos e químicos além de métodos alternativos que dependem principalmente de condições ambientais, das características do acidente, dos custos e recursos, e do tempo aceitável para a recuperação da área (WANG, 2007; MOREIRA et al., 2011).

Estudos que desenvolvem testes de técnicas de remediação buscando a recuperação das áreas costeiras afetadas por derramamento de petróleo e/ou seus derivados encontram-se em constante expansão. Pesquisas recentes têm demonstrado que o óleo na presença de partículas minerais (OMA) formam agregados através da adsorção entre os minerais e o óleo derramado, podendo ser dispersados de forma natural, contribuindo assim favoravelmente para a remoção natural de um possível óleo derramado em zonas costeiras (BRAGG e OWENS, 1994; BRAGG e YANG, 1995; LEE et al., 1997).

A formação do OMA é influenciada pela interação de diversos fatores, a citar: i) a característica do óleo; ii) o tipo de sedimento; iii) a energia da área; e iv) a salinidade da água (STOFFYN-EGLI e LEE, 2002).

Levando-se em consideração que a Baía de Todos os Santos e também as suas baías internas possuem em sua extensão diferentes energias hidrodinâmicas, e que estas também são consideradas áreas de risco aos impactos das atividades petrolíferas, realizou-se pesquisas que tiveram como objetivo caracterizar os

agregados óleo-mineral (OMA) formados em três energias hidráulicas distintas e com quatro sedimentos diferentes advindas da Baía de Iguape. A escolha desta última se deu pelas novas instalações da indústria petrolífera nesta região.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos de ocorrência natural. Uma definição mais precisa é impossível, pois cada óleo tem uma composição única (SZEWCZYK, 2006). As características de um óleo irão depender de uma série de fatores, que vão desde o tipo de matéria orgânica do qual ele é formado até a rocha na qual ele é armazenado (BENTO, 2005). Várias classificações já foram sugeridas para ele, algumas se baseiam nas características químicas e físicas, enquanto outras se fundamentam no seu grau de evolução geológica (ZÍLIO e PINTO, 2002).

Para que ocorra a formação de petróleo é necessário que alguns elementos e fenômenos geológicos ocorram de modo síncrono. O primeiro é a existência de uma rocha geradora com uma quantidade e qualidade adequada de matéria orgânica, e que seja submetida a temperaturas apropriadas em subsuperfície. Além da rocha geradora é necessário que o petróleo consiga migrar para fora de sua rocha geradora e que seja trapeado em uma armadilha (ou trapa) e se acumule. Para que uma quantidade grande de óleo e gás se acumule estes devem encontrar uma rocha reservatório, que é uma rocha com uma porcentagem de espaços porosos variando geralmente de 5-35%. Também é condição preponderante que junto com essa rocha reservatório ocorra uma rocha selante que impeça que o óleo escape, e com isso que ele se acumule na rocha reservatório (MILANI et al., 2000).

2.1.1. Características Físicas

As características físicas de um óleo são determinadas pela sua volatilidade, viscosidade, ponto de fluidez, tensão superficial, ponto de ignição e solubilidade. A volatilidade do petróleo é caracterizada pelo processo da destilação fracionada do óleo, que separa os diferentes compostos orgânicos contidos no petróleo por meio dos seus diferentes pontos de vapor. A viscosidade é definida como a resistência ao fluxo e depende da temperatura e composição química do óleo. O ponto de fluidez é a temperatura abaixo da qual o óleo não fluirá. A tensão superficial é a força de atração entre as moléculas de uma substância em sua superfície. Enquanto que o ponto de ignição é a temperatura em que os vapores do óleo entram em combustão se tiverem contato com alguma fonte de ignição (BENTO, 2005; SILVA, 2002; SZEWCZYK, 2006).

2.1.2. Características Químicas

O petróleo como já dito anteriormente é uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos. Os compostos orgânicos, principalmente os hidrocarbonetos podem representar mais de 90% da composição (ZÍLIO e PINTO, 2002). Além destes possui constituintes menores como enxofre, nitrogênio, oxigênio, e metais traço como vanádio, níquel, sódio, cálcio, cobre e urânio (POSTHUMA, 1977 apud CETESB, 2005). Os compostos orgânicos, por constituírem a maior parte do petróleo podem ser utilizados para definir as características de um óleo. O petróleo tem de maneira geral uma constituição média com 50% de cicloalcanos, 30% de alcanos e 15% de aromáticos (UNEP, 1992).

Os hidrocarbonetos são compostos químicos orgânicos que possuem em sua composição básica carbono (C) e hidrogênio (H). Eles podem ser caracterizados pelo seu tipo de cadeia (alifáticos ou cíclicos) e pelo tipo de ligação (saturadas ou insaturadas). Os hidrocarbonetos de cadeia aberta são divididos em alcanos, alcenos e alcinos. Os alcanos possuem ligações simples entre os seus carbonos e eles têm cadeias saturadas. Os alcenos e alcinos são hidrocarbonetos saturados que apresentam respectivamente carbonos com ligações duplas ou triplas em sua molécula. Os hidrocarbonetos cíclicos também apresentam uma subdivisão semelhante de acordo com os tipos de ligações entre os seus carbonos, dentre eles se destacam os hidrocarbonetos aromáticos, compostos que possuem um ou mais anéis aromáticos (SILVA, 2002; SANTOS et al., 2005).

Esses compostos orgânicos são geralmente substâncias apolares devido a pouca diferença na eletronegatividade do hidrogênio e do carbono. Pelas suas características não polares, a grande parte dos hidrocarbonetos é hidrofóbico, o que diminui a sua capacidade de solubilizar-se na água (SILVA, 2002; SANTOS et al., 2005). Com isso, esses compostos químicos no ambiente tendem a se acumular nos sedimentos e nos organismos, o que aumenta de modo geral a sua persistência e o seu impacto no meio ambiente (BENTO, 2005). O coeficiente de partição água-octanol é a razão da concentração de um composto entre o octanol e sua concentração na fase aquosa; e o de partição no solo é uma medida da contribuição das forças hidrofóbicas para a sorção; podem indicar respectivamente o potencial dos compostos em serem bioacumulados e adsorvidos no solo (SILVA, 2002; SANTOS et al., 2005).

2.2. DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO

Em todo o mundo as regiões costeiras estão sujeitas a impactos antropogênicos principalmente pelas indústrias e cidades (VENTURINI et al., 2008) Em locais com atividades petrolíferas os riscos de contaminação do ambiente são muito altos, já que derrames de petróleo e seus derivados são comuns em acidentes que ocorrem durante a exploração, o transporte ou o refino (BEZERRA e FREIRE, 2003). Nos últimos anos houve uma diminuição no número de acidentes e do volume de óleo derramado, devido ao aumento da segurança nas operações petrolíferas (ITOPF, 2011). Entretanto esses acidentes representam uma grande catástrofe ambiental (SZEWCZYK, 2006), pois estes causam a morte de muitos organismos aquáticos e terrestres (ALEIXO et al., 2010). Os danos causados pelo derrame dependem das suas características assim como do tipo de limpeza escolhida (ITOPF, 2011). O comportamento do óleo no mar, ou seja, o seu intemperismo, também irá depender das suas características (SOUZA e TRIGÜIS, 2005).

2.2.1. Intemperismo do óleo

O intemperismo do óleo derramado em ambiente marinho inicia-se assim que este entra em contato com a água do mar (BENTO, 2005). A taxa em que o mesmo ocorre dependerá de fatores ambientais, tais como condições do mar e meteorológicas, e do tipo de óleo (SOUZA e TRIGÜIS, 2005). Além disso, são vários os processos intempéricos pelos quais ele passa e entre esses processos estão o espalhamento da mancha do óleo, a dispersão, a emulsificação, a dissolução, a evaporação, a biodegradação, a oxidação e a sedimentação. Todos esses processos irão modificar as características do óleo derramado, e cada um terá um tempo de duração e intensidade própria durante a intemperização do óleo (SZEWCZYK, 2006) como também é mostrado na figura 1.

Como pode ser observado na mencionada figura os primeiros processos a afetarem o óleo modificam principalmente as suas características físicas. Nas primeiras horas do derrame os processos que mais atuam são a evaporação, o espalhamento, a dispersão e a emulsificação (SILVA, 2004). O espalhamento da mancha de óleo é geralmente o primeiro destes processos a acontecer, a velocidade com que o óleo irá se espalhar depende da sua viscosidade e das condições de ventos e correntes; esse espalhamento irá influenciar os outros agentes intempéricos que atuam na mancha. A evaporação tem início quase que ao mesmo tempo em que o espalhamento, nela os compostos mais voláteis do petróleo serão perdidos para a atmosfera. A taxa em que ela ocorrerá irá depender da temperatura da água e do ar,

da quantidade de vento, da composição do óleo e da área da mancha (BENTO, 2005; FERNANDES, 2001; SZEWCZYK, 2006).

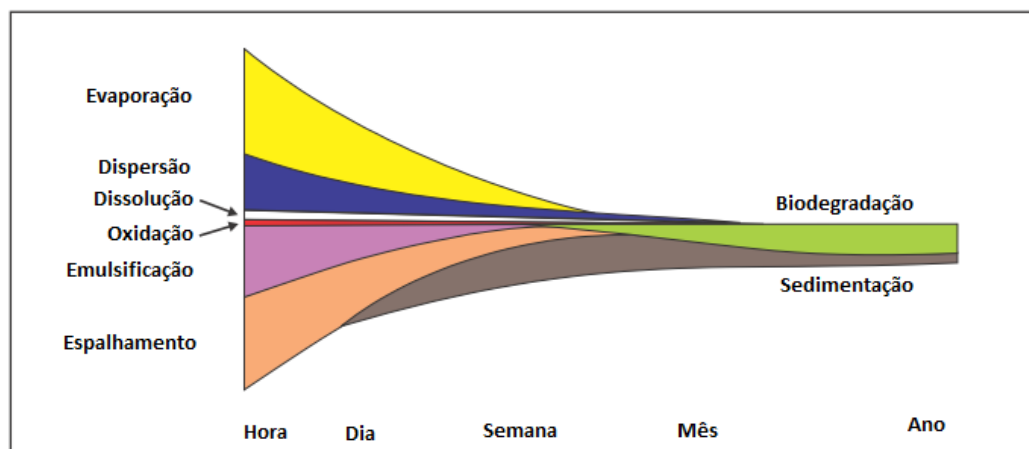


Figura 1 - Importância relativa dos processos de intemperismo do óleo com o tempo.
Fonte: ITOPF, 2002.

Os processos de dispersão e emulsificação também ocorrem quase que simultaneamente aos dois já citados; ambos dependem da viscosidade do óleo e das condições de ventos ondas e correntes para ocorrer. A dispersão acontece quando gotas de óleo se desprendem da mancha pela ação geralmente das ondas e são carregadas pelas correntes, em óleos muito viscosos a formação dessas gotas são mais difíceis (FERNANDES, 2001; PALADINO, 2000). A emulsificação é quase que o processo oposto da dispersão, nela ocorre à incorporação de água na mancha de óleo, ou seja, gotas de água ficam dispersas no óleo; óleos mais viscosos têm uma tendência maior de formar *mousses* (CARDOSO, 2007; NORDVIK et al., 1996). As emulsificações são geralmente muito estáveis, e aumentam muito a viscosidade do óleo, podendo aumentar de quatro a até cinco vezes o volume do óleo, já que uma emulsão estável pode conter de 80 a 90% de água (FERNANDES, 2001; SZEWCZYK, 2006; PALADINO, 2000).

A dissolução e a oxidação do óleo são processos que também ocorrem no início de um derrame, mas com uma intensidade muito menor que a dos processos supracitados. A oxidação é o processo que ocorre quando as moléculas de hidrocarbonetos reagem com o oxigênio, os produtos dessas reações geralmente são polares e com isso os hidrocarbonetos se tornam mais solúveis em água (FERNANDES, 2001; CARDOSO, 2007). A radiação solar pode contribuir com a quebra das moléculas e alguns sais e metais traços podem catalisar a reação de oxidação (SZEWCZYK, 2006). A dissolução ocorre principalmente no início de um derramamento quando o óleo ainda possui seus constituintes mais leves e que são

mais solúveis em água, porém esses compostos são os mesmos que podem ser evaporados, com isso a dissolução e a evaporação são processos competitivos. Mesmo a dissolução sendo mais intensa no começo de um derrame ela irá se perpetuar à medida que outros compostos do petróleo sofrem oxidação e biodegradação (FERNANDES, 2001).

Os dois últimos processos de intemperismo do óleo a se iniciarem são os de sedimentação do óleo e o de biodegradação. O processo de sedimentação do óleo acontece quando a sua densidade é maior do que a densidade da água. Esse aumento de densidade pode ocorrer pela perda dos seus componentes mais leves por meio da evaporação e da dissolução, mas a principal causa é a incorporação de material particulado na mancha de óleo ou nas gotas dispersas, através da formação do OMA (SZEWCZYK, 2006; CARDOSO, 2007). Muitas vezes organismos planctônicos podem ingerir o óleo e o excretarem junto com suas fezes colaborando assim com a sedimentação do óleo (FERNANDES, 2001). A biodegradação é a metabolização dos hidrocarbonetos principalmente por bactérias e fungos. A biodegradação é influenciada pela temperatura do meio e pela quantidade de oxigênio, além de ser limitada pela quantidade de nutrientes principalmente por fósforo e nitrogênio. É um processo que ocorre na superfície, na coluna d'água e no sedimento, e pode ter duração de anos (FERNANDES, 2001; SZEWCZYK, 2006; CARDOSO, 2007).

2.3. IMPACTOS DOS DERRAMES DE PETRÓLEO NO MEIO AMBIENTE

Os derramamentos de óleo causam grandes impactos econômicos e ambientais. O tamanho do impacto depende das condições ambientais, do tipo e do volume de óleo derramado, da época do ano em que ocorre e do tipo de ambiente atingido (FERNANDES, 2001; ZIOLLI, 2002; HEUBECK, 2003; SZEWCZYK, 2006). As principais conseqüências econômicas geradas imediatamente após os derrames são a interrupção de atividades pesqueiras e de aqüicultura; interdições de portos e danos a embarcações; interdição de praias recreativas e; o impedimento de algumas atividades industriais.

Entretanto os impactos no meio ambiente são os que mais preocupam (FERNANDES, 2001; SZEWCZYK, 2006). São grandes os impactos gerados por derrames de óleo nos ambientes marinhos e terrestres (WANG e FINGAS, 2003). As características do óleo irão definir se este terá um maior impacto físico ou químico no ambiente e nos organismos. Os efeitos físicos são aqueles provocados pelo

recobrimento do óleo enquanto que os químicos dependem da toxicidade dos compostos (SZEWCZYK, 2006).

O óleo pode afetar de várias maneiras o ambiente a fauna e a flora. Em ambientes aquáticos as manchas de óleo impedem que a coluna d'água troque gases com a atmosfera reduzindo o oxigênio na água, e também o óleo modifica a temperatura, o pH e a luminosidade (FERNANDES, 2001). Durante derrames o óleo pode atingir o solo e as plantas provocando respectivamente impactos indiretos (afetando fatores bióticos e abióticos associados ao crescimento da planta) e diretos (contato com o óleo) na vegetação (SANTOS, 2006; DOWTY et al., 2001). Os impactos físicos do óleo nas plantas causam aumento da temperatura nas folhas, pois bloqueiam a transpiração. Também reduzem a fotossíntese, pois bloqueiam os estromatólitos e impedem a absorção de CO₂. Impactos químicos podem danificar as membranas das raízes e afetar negativamente no balanço iônico das plantas (PEZESHKI et al., 1995; PEZESHKI et al., 2000).

Em derrames de óleos animais como mamíferos e aves marinhas, peixes e outros animais aquáticos também sofrem com a exposição ao petróleo. Os mamíferos marinhos quando encobertos por óleo não conseguem termorregular e entram em hipotermia; quando sobem a superfície para respirar podem inalar ou ingerir óleo, o que pode causar asfixia, falhas hepáticas, desordens neurológica. As aves recobertas por óleo também podem ter hipotermia, muitas morrem afogadas. As aves acabam ingerindo óleo ao tentar limpar as penas, o que causa várias lesões em seus órgãos, e também a anemia. Muitas morrem de fome, pois seu alimento desaparece. Os peixes em contato com o óleo ficam com dificuldades de locomoção e respiratória, a ingestão provoca problemas hepáticos. Os ovos dos peixes que são expostos têm um aumento de malformação, crescem lentamente e podem ter uma diminuição na capacidade natatória (FERNANDES, 2001).

2.4. TÉCNICAS DE LIMPEZA

Existem diversas técnicas de limpeza que podem ser utilizadas em acidentes envolvendo petróleo na água. A escolha do método de limpeza mais adequado depende das condições ambientais, das características do acidente, dos custos e recursos, e do tempo aceitável para a recuperação da área. Durante eventos de tempestade a utilização de grande parte das técnicas de limpeza é impossibilitada. A depender do tamanho ou do local do óleo vazado, algumas técnicas não podem ser utilizadas por serem ineficazes ou inadequadas. A limpeza de ambientes que são utilizados para atividades econômicas (portos, regiões pesqueiras), recreativas, ou de

importância ecológica sazonal (áreas de nidificação de aves marinhas, ou de reprodução de mamíferos marinhos) precisa ser limpa rapidamente para que não haja maiores prejuízos econômicos ou ambientais.

2.4.1. Biorremediação

A biorremediação é uma técnica que se baseia na metabolização dos hidrocarbonetos por microorganismos (bactérias, fungos e leveduras). Seu objetivo é a transformação desses poluentes em CO₂ e H₂O ou em compostos com níveis de toxicidade mais aceitáveis (MILLIOLI et al., 2007). A biorremediação depende de diversos fatores ambientais para ocorrer de “forma satisfatória”. Esta técnica de limpeza pode ser feita *in situ* e *ex situ*. Os tratamentos *ex situ* são feitos retirando o material contaminado do local e os tratando em outro local. Eles têm como vantagem um maior controle das condições ambientais, porém o seu custo é alto devido à remoção dos sedimentos e aos equipamentos utilizados. Nos tratamentos *in situ* não se tem um controle tão grande das condições ambientais, mas seu custo é mais baixo e os impactos ambientais da remediação na área contaminada são menores (ANDRADE et al., 2010).

O uso da biorremediação como um tratamento de áreas impactadas por óleo vai depender de alguns fatores. Entre eles a presença de microorganismos capazes de degradar o óleo, e condições ambientais que favoreçam a biodegradação dos hidrocarbonetos pelos microorganismos e seus processos enzimáticos (PEREIRA, LEMOS e SANTOS, 2004). Dos fatores ambientais que afetam a eficiência da biorremediação encontram-se: temperatura, pH, teor de oxigênio, nutrientes (principalmente nitrogênio e fósforo), umidade, salinidade. Sabendo os fatores que controlam a biorremediação pode-se dividir esta técnica em duas abordagens: bioaumento e bioestímulo (LEE e MERLIN, 1999; ANDRADE et al., 2010).

No bioaumento, microorganismos alóctones são adicionados ao ambiente contaminado. Essa técnica geralmente é justificada se no ambiente não existem organismos capazes de biodegradar o óleo ou para obter-se uma degradação mais rápida (ATLAS, 1995; SANCHES, 2009). Pesquisas indicam que não há necessidade da adição desses organismos no ambiente. Estudos demonstraram que em ambientes onde utilizaram o bioaumento a taxa de biodegradação não teve um aumento significativo se comparado ao uso de nutrientes como estímulo. Essas espécies exóticas utilizadas podem impactar de alguma forma o ecossistema em que foram inseridas (LEE e MERLIN, 1999; VENOSA et al., 1996).

O bioestímulo é uma técnica em que são introduzidos nutrientes para estimular o aumento na biodegradação do óleo (SARKAR et al., 2005). Em muitos ambientes o principal fator limitando a metabolização dos hidrocarbonetos é a quantidade de fósforo e nitrogênio no ambiente (ATLAS e BARTHA, 1973). O aumento desses nutrientes no ambiente pode ser feito utilizando fertilizantes comuns, de liberação lenta ou oleofílicos (SOUZA e TRIGÜIS, 2005).

2.4.2. Fitorremediação

A fitorremediação é um tratamento *in situ* que se utiliza de plantas e de seus microorganismos associados na limpeza de áreas contaminadas (PILON-SMITS, 2005). A remediação dos contaminantes por meio da fitorremediação pode ser direta e ocorrer nas raízes e brotos, ou indireta na rizosfera, estabelecendo condições favoráveis aos microorganismos (AGUIAR, 2006; MARQUES et al., 2011; HUESEMANN et al., 2009). O mecanismo de fitorremediação a ser escolhido dependerá das características físico-químicas do solo e do contaminante, sua distribuição na área, e a espécie vegetal (VIEIRA et al., 2003; ROSA, 2006). Esse tratamento pode ser usado para extrair, conter, degradar e/ou imobilizar os contaminantes (WANG et al., 2011; ROSA, 2006). Baseados nessas características apresentadas foram desenvolvidos vários processos de fitorremediação (WANG et al., 2011). Como todas as técnicas de limpeza de óleo ela possui vantagens e limitações (PILON-SMITS, 2005).

Na aplicação da fitorremediação o primeiro passo é a escolha da espécie que será utilizada (AGUIAR, 2006). O vegetal selecionado deve ser tolerante ao contaminante e ao nível de contaminação a ser tratado (AGUIAR, 2006; MARQUES et al., 2011). Outras características desejáveis são: capacidade de absorver, concentrar e/ou metabolizar o poluente; retê-lo nas raízes; possuir um sistema radicular denso; ter uma alta taxa de produção de biomassa; ser fácil de coletar, controlar e erradicar; ter elevada capacidade de transpiração; e que de preferência tenha ocorrência natural na área (VIEIRA et al., 2003). Após a seleção da espécie que será utilizada, deve-se avaliar a sua capacidade de descontaminar o solo. Sua eficiência é medida pela redução de contaminantes abaixo dos valores de referência e pelo tempo em que este é alcançado (AGUIAR, 2006; MARQUES et al., 2011).

A fitorremediação de uma área pode ser feita por diferentes mecanismos fisiológicos dos vegetais (fig. 2). Esses dependem do tipo de poluente e são divididos em fitoextração, fitodegradação, fitoestabilização, fitoestimulação e fitovolatilização (ROSA, 2006; AGUIAR, 2006; MOREIRA, 2011). Na fitoextração ou fitoacumulação os

contaminantes são absorvidos pelas raízes e acumulados nelas ou nas partes aéreas. A fitodegradação também conhecida como fitotransformação é a quebra dos contaminantes em produtos menos tóxicos pelo metabolismo interno das plantas ou por enzimas e substâncias liberadas pelas plantas. No processo de fitoestabilização o vegetal impede que os contaminantes sejam mobilizados. A fitoestimulação ou rizodegradação é caracterizada como o estímulo nas atividades dos microorganismos da rizosfera. O mecanismo de fitovolatilização ocorre quando o vegetal absorve as substâncias do solo e são volatilizados pelas folhas para a atmosfera (VIEIRA et al., 2003; ROSA, 2006; AGUIAR, 2006; MARQUES et al., 2011; MOREIRA, 2011; SANTOS, 2006).

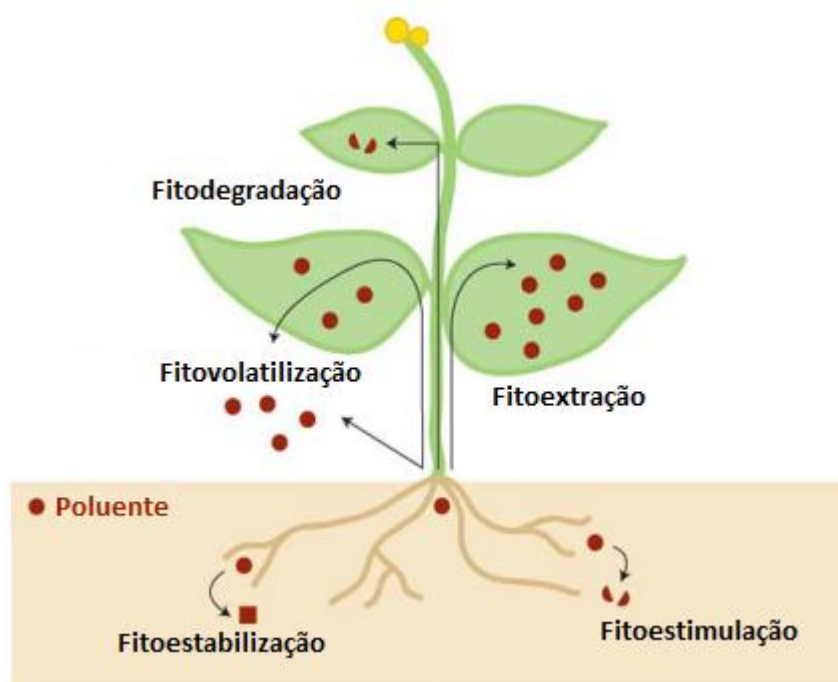


Figura 2 - Mecanismos de fitorremediação em uma planta. Fonte: (PILON-SMITS, 2005).

As vantagens na utilização da fitorremediação como técnica de limpeza são a grande aceitação do público como “ecologicamente correta”, a possibilidade de recuperar grandes áreas contaminadas, a melhoria estética do ambiente e principalmente o baixo custo. Porém possui desvantagens também. Muitas plantas não conseguem sobreviver à concentração do contaminante. O tempo para a remediação pode ser muito longo o que a torna inapropriada. Os contaminantes têm que estar ao alcance das rizosfera para poderem ser metabolizados. Os contaminantes têm que ser biodisponíveis (PILON-SMITS, 2005; ROSA, 2006; MARQUES et al., 2011; VIEIRA et al., 2011; MOREIRA, 2011; SANTOS, 2006; EUN-HEE et al., 2010; LIN e MENDELSSOHN, 2008).

2.4.3. Métodos Físicos

Diversas técnicas de limpeza se encontram na categoria de métodos físicos. Elas vão desde a recuperação mecânica, até a limpeza manual. Esses métodos estão presentes quase sempre do início até o final da limpeza do ambiente impactado por óleo. Uma das primeiras respostas a um derrame é a sua identificação visual; localização, movimentação e tamanho da mancha (ITOPF, 2009). Após a identificação são geralmente utilizadas bóias para a contenção do óleo e em seguida bombas e *skimmers* para recolhê-lo. Como todos os métodos de limpeza também têm suas limitações. Para serem utilizados precisam de mar calmo e condições meteorológicas brandas

As bóias e *skimmers* (fig. 3) por serem os principais instrumentos utilizados na limpeza de óleo possuem vários modelos. As bóias podem ser divididas em categorias a depender de suas características. Todas têm em comum quatro elementos: uma borda livre, para evitar que as ondas joguem óleo para fora das bóias por cima delas; um flutuador que pode ser cheio de ar ou de algum material que bóie; uma saia, para impedir que o óleo escape por baixo da barreira; um suporte longitudinal, para dar força e lastro às saias impedindo que essas virem ou cedam devido às ações de ondas e ventos (ITOPF, 2011).



Figura 3 - Bóias de contenção e *skimmers*. Fonte: www.ccg-gcc.gc.ca

Os *skimmers* têm diversas formas. Os mais simples são constituídos apenas por um dispositivo de sucção, mas esses modelos capturam muita água junto com o óleo. Outro tipo de *skimmers* é o de Weir, que possui um tipo de gaveta ou barragem. Nele o óleo é recolhido passando por cima dessa barragem. Esses equipamentos retiram menos água do que os modelos mais simples, mas com o uso contínuo podem ficar “obstruídos”. Além desses dois tipos de *skimmers* existe também o oleofílico, que usam materiais para “atrair” o óleo e retirá-lo da água (ITOPF, 2011; EPA, 2011).

Os outros métodos físicos existentes são mais utilizados na limpeza de costas atingida por óleo. Estes são mais utilizados como uma ferramenta de refino no trabalho e limpeza. São eles os materiais sorventes (sintéticos, naturais orgânicos ou naturais inorgânicos), a retirada de sedimento (manual ou com tratores), retrabalhamento de sedimento, os jatos de água (temperatura natural ou quente, baixa ou alta pressão), os jatos de vapor, os jatos de sílica e o corte de vegetação. Todos esses métodos de limpeza apresentam algum impacto sobre o ambiente. A retirada e o retrabalhamento de sedimentos podem causar um grande impacto nas comunidades bentônicas. A utilização dos jatos de água e de vapor geralmente causa a morte de toda uma comunidade biológica (EPA, 2011; OILSPILLSOLUTIONS, 2011).

2.4.4. Métodos Químicos

Os métodos químicos são aqueles que utilizam agentes químicos no tratamento das manchas de óleo. São eles os espessantes químicos, “Chemical Herders” e os dispersantes químicos. Estes agentes agem de maneiras diferentes. Os espessantes químicos tornam a mancha de óleo mais viscosa e espessa (geralmente gelatinosa a sólida), facilitando a remoção do óleo pelos métodos mecânicos. Os “Chemical Herders” encurralam a mancha reduzindo a sua área superficial (fig. 4) e assim como os espessantes facilitam a sua retirada do ambiente por meio de bombas e *skimmers* (EPA, 2011; STAEDTER, 2010).

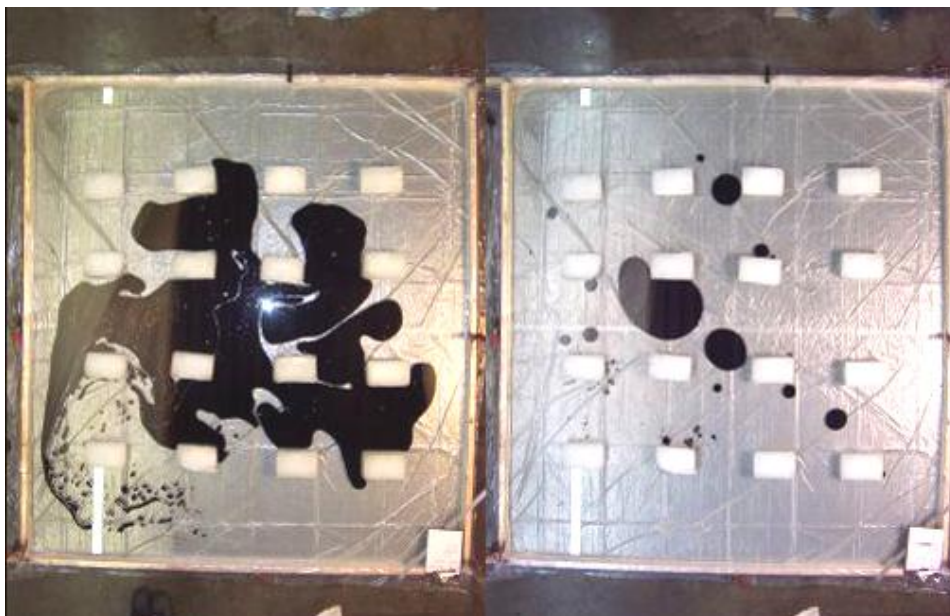


Figura 4 - Mancha de óleo antes (esquerda) e depois (direita) do uso de “Chemical Herders”. Fonte: STAEDTER, 2010.

Entre os métodos químicos os mais utilizados são os dispersantes. A mancha de óleo tratada com eles se dispersa como pequenas gotas de óleo. Isso porque os

dispersantes químicos têm como principais componentes químicos substâncias surfactantes e solventes. O solvente serve para dissolver o dispersante no óleo e o surfactante para quebrar a tensão superficial óleo água, com isso liberando gotas que serão espalhadas pelas correntes de água (ITOPF, 2005). A figura 5 mostra um desenho esquemático da ação de um dispersante químico sobre uma mancha de óleo.

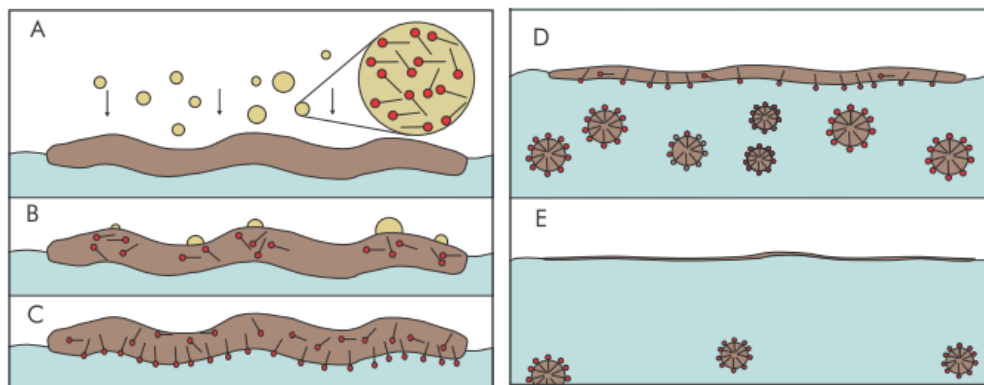


Figura 5 - O processo químico dos dispersantes. A: Gotas de dispersantes contendo surfactantes são pulverizadas no óleo. B: O solvente leva o surfactante para dentro do óleo. C: As moléculas de surfactante reduzem a tensão superficial. D: gotas se separam da mancha. E: As gotas são dispersas pela turbulência deixando um brilho iridescente na superfície. Fonte: ITOPF, 2005.

A utilização dos dispersantes químicos pode reduzir a quantidade de óleo que chega a costa. Porém eles apresentam algumas “restrições em seu uso”. Não funcionam muito bem em óleos muito viscosos ou intemperizados, pois não conseguem se dissolver neles. Alguns dispersantes químicos podem ser mais prejudiciais ao meio ambiente ou a algum ecossistema específico do que o óleo. As condições do mar e as climáticas podem impedir a sua aplicação (ITOPF, 2005).

2.4.5. Métodos Alternativos

Além dos tratamentos de limpeza supracitados existem alguns métodos alternativos. Um deles é o de afundamento do óleo, que posteriormente seria recolhido por mergulhadores, essa técnica depende de uma boa visibilidade na água. Outro tratamento alternativo é a limpeza natural, também conhecido como “sentar e esperar”. Consiste em esperar que o ambiente se recupere sozinho. O principal método alternativo é o de queimar o óleo *in situ* (fig. 6). É uma queima controlada da mancha de óleo; para ser feita requer uma espessura mínima da mancha de óleo e este não pode ter sofrido muita emulsificação (ITOPF, 2011; EPA, 2011; OCEANSNORTH, 2011).



Figura 6 - Queima de óleo *in situ*. Fonte: ITOPF (2011).

2.5. AGREGADOS DE ÓLEO-MINERAL

Agregados óleo-mineral (OMA) são estruturas microscópicas formadas pela interação de gotas de óleo com partículas minerais em meio aquoso turbulento, que são estáveis durante períodos de semanas (SUN, 2010; AJIJOLAIYA, 2006; LEE e STOFFYN-EGLI, 2001). A interação entre óleo e minerais é conhecida há décadas (POIRIER e THIEL, 1941 apud STOFFYN-EGLI e LEE, 2002), e vários estudos sugeriram que estes agregados são afetados por diversos fatores, como características do óleo e do sedimento (mineralogia, granulometria, conteúdo de matéria orgânica), turbulência, salinidade e temperatura (AJIJOLAIYA et al., 2006; KHELIFA et al., 2002; 2005; STOFFYN-EGLI e LEE, 2002). A formação do OMA foi considerada como um processo de limpeza natural de costas com óleo, pois ela aumenta a taxa de dispersão e de biodegradação do óleo, além de impedir que este volte a aderir no sedimento (LEE, et al., 1997; OWENS, 1999).

2.5.1. Aplicação do OMA

Um dos primeiros relatos da formação do OMA como um possível processo de limpeza ocorreu durante o derrame do *Exxon Valdez* em Prince William Sound, Alaska. Cientistas notaram a remoção de óleo em ambientes de baixa energia, e hipotetizaram que tal fenômeno ocorreu devido ao processo de “floculação argila-óleo” (BRAGG e OWENS, 1995). Segundo Owens e Lee (2003), o primeiro estudo a avaliar o potencial das interações óleo-argila-água do mar envolveu a coleta de sedimentos da Baía de Chedabucto e do experimento BIOS na Ilha Baffin. Ambos os locais possuíam baixa energia hidrodinâmica e apresentaram uma grande redução no óleo, sendo que foi observado também que ambos os ambientes eram ricos em argila e nos testes em laboratório foi observada a floculação argila-óleo para os sedimentos dos dois locais.

Apenas em 1993 durante o derrame de óleo na Baía de Tampa, na Flórida, que esse conhecimento foi aplicado no mundo real. A limpeza da área foi feita por meio das técnicas tradicionais de remoção mecânica do sedimento com óleo, porém após a retirada a areia continuava manchada com o óleo. Os responsáveis pela limpeza sugeriram que a região poderia ser limpa pela interação óleo-argila, e com isso a areia tingida com o óleo foi exposta a zona de arrebentação e limpa pela ação das ondas. Notou-se que os sedimentos da área praticamente não possuíam argila. Com isso algumas conclusões importantes foram tiradas: esse processo acelera a remoção do óleo e pode ser usado como processo final na limpeza de costas impactadas por óleo; e o processo teria que ser renomeado para agregado óleo-mineral já que os sedimentos quase não possuíam argila (OWENS et al., 1995).

Outros exemplos da utilização das interações entre o óleo e as partículas minerais como técnica de contramedida a derrames foram o vazamento do Sea Empress em South Wales em 1996 (LUNEL et al., 1996) e no experimento ITOSS (SERGY et al., 1999). Nas duas ocasiões a formação do OMA foi confirmada e algumas observações importantes foram feitas quanto ao efeito da interação entre o óleo e os minerais. Concluiu-se que a formação do OMA previne o óleo de aderir ao substrato, estabiliza as gotas de óleo aumentando a dispersão do óleo, e que esta não aumenta a toxicidade nos ambientes próximos a costa a níveis inaceitáveis (LUNEL et al., 1996; LEE et al., 2003).

Observações em laboratório feitas por Bragg e Yang (1995) relataram que uma formação significativa de agregados óleo-mineral só ocorria em água do mar. Durante um derrame de óleo ocorrido no Rio Desaguadero na Bolívia em 2000 foi reconhecido à importância do OMA em ambientes de água doce. Durante o balanço de massa para o cálculo do óleo residual com o objetivo de avaliar de riscos ambientais, não foi possível contabilizar cerca de 27-37% da massa do petróleo que vazou. Essa perda de óleo foi atribuída a formação do OMA, e análises de laboratório confirmaram a existência da interação óleo-mineral nas águas do Rio Desaguadero, que possuem uma salinidade de 1,5 (LEE et al., 2001; 2002).

2.5.2. Aspectos Influenciadores

2.5.2.1. Temperatura e característica do óleo

Foi identificado que o óleo com alta viscosidade é mais difícil de dispersar, pois a concentração de gotas de óleo formada é menor. O efeito da temperatura na

formação do OMA é essencialmente resultado da modificação da viscosidade do óleo. Baixas temperaturas reduzem a formação do OMA, visto que a viscosidade aumenta com o decréscimo da temperatura. A temperatura também influencia na forma das gotículas de óleo, sendo as gotículas de óleo alongadas e não esféricas as mais comuns em temperaturas mais altas, porém de modo geral a maioria são esféricas independentes do tipo de óleo e temperatura. Vale destacar que o tamanho máximo e médio do OMA são independentes da viscosidade. No entanto, merece ênfase alguns experimentos que confirmaram que o OMA se forma facilmente no frio, (- 0.5 °C) em águas salgadas e salobras (OWENS e LEE, 2003; KHELIFA et al., 2002)

2.5.2.2. O tipo de sedimento e sua concentração

Controlam também a taxa de formação e formato do OMA a concentração, granulometria e composição mineralógica do sedimento em suspensão (AJIJOLAIYA et al.,2006; GUYOMARCH et al., 2002; STOFFYN-EGLI e LEE, 2002). O OMA é formado em sedimentos com grãos com tamanho inferior a 5µm, mais frequentemente abaixo de 2µm (argila), em função da maior área de superfície específica que propicia forças mais vigorosas entre o petróleo e sedimento (SUN; ZHENG, 2009). No entanto, sua formação não pode ser desprezada em sedimentos com granulometria > 10 µm (SUN e ZHENG, 2009). A assembléia mineralógica também é um fator importante na concentração e tipo de agregado. (LEE et al., 2002, STOFFYN-EGLI e LEE, 2002; RODIGUES, 2011; SILVA et al., 2011).

2.5.2.3. A energia da área

O nível e duração da energia turbulenta do ambiente, associado à ação das ondas e correntes, é um fator chave na formação dos agregados. Este parâmetro quebra a tensão superficial da mancha de óleo gerando gotículas, age como indutor da ressuspensão do sedimento e manutenção deste em suspensão na coluna d'água e promove colisões entre as gotículas de óleo e o sedimento, aumentando assim a taxa de formação do OMA (SERGY et al., 2003; NIU et al., 2010).

2.5.2.4. A salinidade da água

A salinidade possui forte efeito sobre as características das gotas de óleo estabilizadas por minerais. Sendo um pré-requisito para floculação entre óleo e material particulado em suspensão. As concentrações de gotículas de óleo

aumentam rapidamente com o aumento da salinidade. Estudos mostram que óleo e material particulado em suspensão agregam-se espontaneamente quando misturados em água do mar, mas o mesmo não é encontrado em água com salinidade zero. Verificou-se também que há um mínimo de salinidade abaixo do qual o OMA não se formará. Há também uma salinidade de agregação crítica em que se encerra o rápido aumento da formação do OMA e as gotículas estabilizadas atingem seu valor máximo (OWENS e LEE, 2003). A predição dos efeitos da salinidade e seus efeitos sobre a formação do OMA ainda é uma tarefa difícil e em muitas circunstâncias seus resultados são conflitantes. O efeito da salinidade é ainda considerado um processo complexo altamente afetado pelas condições experimentais, como a natureza das partículas sólidas, composição do óleo, pH, e a força iônica presente na fase aquosa. (OWENS et al., 1995; RIBEIRO, 2010; TRINDADE et al., 2011)

2.5.3. Tipos de OMA

Três tipos de OMA foram identificados a partir de observações em microscópios: gota, sólido/amorfo e floco/membranoso (fig. 7). Os agregados do tipo gotas ou múltiplas gotas são os mais comuns, eles são compostos por gotas com minerais presos a sua superfície e seu tamanho varia de 1 μm a dezenas de μm . O OMA sólido é geralmente amorfo, o seu formato é controlado pelos minerais contidos no OMA. Os agregados do tipo floco têm aparência membranosa, podem ter flutuabilidade neutra ou positiva, e foram observados em teste de laboratório com montmorilonita e sedimentos ricos em esmectitas (LEE e STOFFYN-EGLI, 2001; STOFFYN-EGLI e LEE, 2002).

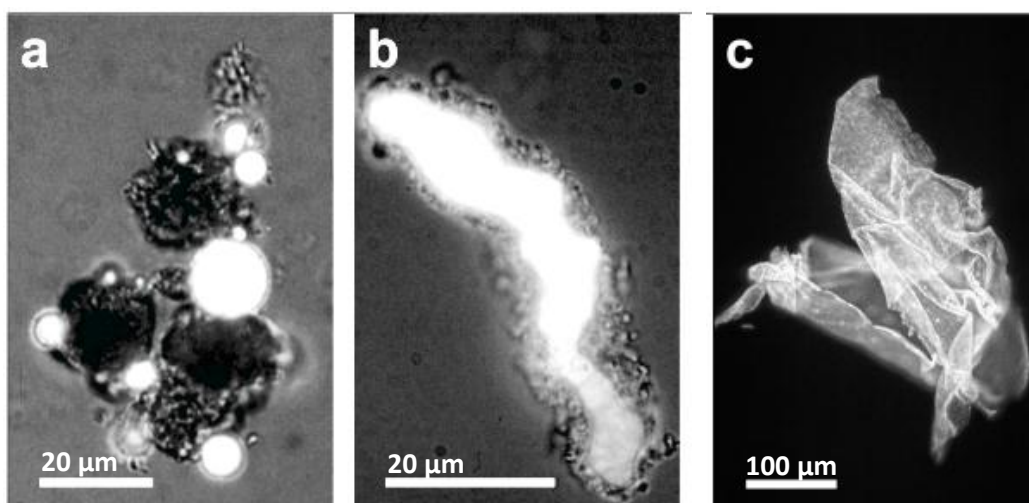


Figura 7 - Os três tipos de OMA que podem ser formados: a) tipo gota, b) tipo sólido/amorfo, c) tipo floco/membranoso. Fonte: LEE e STOFFYN-EGLI 2001.

2.5.4. Potenciais e limitações

Os potenciais da utilização do OMA como uma tecnologia para limpeza de óleo incluem:

- Aceleração da dispersão da mancha de óleo e estabilização do óleo disperso como gotículas na coluna d'água (KHELIFA et al., 2002);
- Redução das propriedades adesivas do óleo (KHELIFA et al., 2002; BRAGG et al., 1994);
- Aumento das taxas de biodegradação (LEE, 1999; LEE et al., 1996; OWENS e LEE, 2003; WEISE et al., 1999);
- Uma opção de limpeza aplicável a ambientes remotos, pois precisa apenas de um suporte logístico limitado (OWENS e LEE, 2003.);
- Baseada na aceleração de um processo natural, e sem adição de produtos químicos ao meio ambiente, sendo assim mais ecológica do que certos métodos tradicionais.

Quando se trata de limitações, podem ser destacados:

- Redução da eficiência em ambientes com baixa salinidade, pois para o óleo interagir com as partículas minerais precisa apresentar uma polaridade baixa, e os sais dissolvidos na água propiciam esta leve polarização do óleo;
- Inapropriado em regiões próximas a recifes de corais por aumento da carga sedimentar em suspensão.

OBJETIVOS

3.1. GERAL

O projeto tem como principal objetivo caracterizar a influência da energia hidrodinâmica na geração de Agregados Óleo Mineral por meio de testes em laboratório, com sedimentos advindos da Baía de Iguape.

3.2. ESPECÍFICOS

- Identificar a formação de diferentes tipos de agregado nas distintas energias hidrodinâmicas;
- Determinar o tamanho do OMA formado em cada situação simulada;
- Verificar o número de OMA formado nas diferentes energias hidrodinâmicas;
- Avaliar a influência dos diferentes sedimentos e de nutrientes (Nitrogênio total e Matéria Orgânica) na formação dos diferentes OMA;
- Avaliar o potencial dos sedimentos coletados na Baía de Iguape para formação do OMA em casos de derrames de petróleo.

4. ÁREA DE ESTUDO

4.1. LOCALIZAÇÃO

A área de estudo se localiza no extremo oeste da Baía de Todos os Santos (BTS), englobando o baixo curso do rio Paraguaçu, a Baía de Iguape e o Canal do Paraguaçu, entre as latitudes 12° 35' e 12° 60' S e entre as longitudes 38° 45' e 39° 00' W (Fig. 8). O baixo curso do rio Paraguaçu tem sua atual extensão de 16 km, iniciando logo a jusante da Barragem Pedra do Cavalo até chegar à desembocadura na Baía de Iguape (BI). A Baía de Iguape (BI) tem uma área total de 76,1 km². O Canal do rio Paraguaçu, tem uma extensão de 18 km, contados da desembocadura na BTS até a Ilha do Francês (GENZ, 2006).



Figura 8 - Localização da área de estudo. Fonte: GoogleMaps, 2011.

A região possui alguns municípios e distritos no seu entorno entre eles o município de Cachoeira, o de Salinas da Margarida e o de Maragogipe, além do distrito de São Roque do Paraguaçu pertencente à Maragogipe. Cachoeira é

um município na microrregião de Santo Antônio de Jesus, no Estado da Bahia, no Brasil. Situa-se às margens do rio Paraguaçu. Está distante cerca de 120 km da capital do Estado, Salvador. Maragogipe esta localizada a cerca de 133 km de Salvador e fica, exatamente, no ponto de encontro do rio Paraguaçu com o rio Guaiá. Salinas da Margarida localiza-se no sul do Recôncavo Baiano distando de Salvador cerca de 270 km (BAHIA, 2011).

4.2. CARACTERIZAÇÃO

A zona estuarina do rio Paraguaçu têm um comprimento total de 40 Km, sendo 16 Km do baixo curso do rio, 6 Km na Baía de Iguape e 18 Km no Canal do Rio Paraguaçu. O baixo curso tem uma batimetria irregular com depressões de 10 m e muitos bancos de areia que afloram na maré baixa de sizígia. A Baía de Iguape apresenta extensas áreas intermareais, que podem ser vegetadas (manguezal) ou não vegetadas; além disso, é dividida em três setores. Os setores Norte e Sul têm canais de maré com profundidades de 5 a 10 m. O setor Central é raso com grandes bancos de areia que correspondem ao delta fluvial do rio Paraguaçu (LESSA et al., 2000). O Canal do rio Paraguaçu tem uma batimetria média de 20m, com profundidades máximas de 44 m (Fig. 9).

O clima da região é quente e úmido, com estação chuvosa no período de outono-inverno. No litoral as chuvas são mais intensas que no interior. A temperatura média anual é de 24°C, tendo os meses de novembro a março com as maiores temperaturas mensais médias, e a as menores nos meses de julho a agosto. Os ventos seguem um padrão diário de fortes brisas marinhas durante o dia e brisas continentais calmas durante a noite (CIRANO e LESSA, 2002).

O trecho final do rio Paraguaçu (baixo curso), após a Barragem de Pedra do Cavalo, se desenvolve sobre rochas ígneas e metamórficas (de idade pré-cambriana) até a falha de Maragogipe, no limite oeste da Baía de Iguape. Já na Baía de Iguape, folhelhos e siltitos da Formação Santo Amaro ocorrem em contato brusco com o embasamento Pré-Cambriano ao longo da Falha de Maragogipe (LESSA et al., 2000). Depósitos quaternários, incluindo leques aluviais e terraços marinhos e de manguezais, ocorrem nas margens da baía, especialmente na sua metade ocidental, mais rasa. Na margem sudoeste e ao longo do canal do Paraguaçu predominam os arenitos do Jurássico Superior intercalados com folhelhos (Formação Sergi).

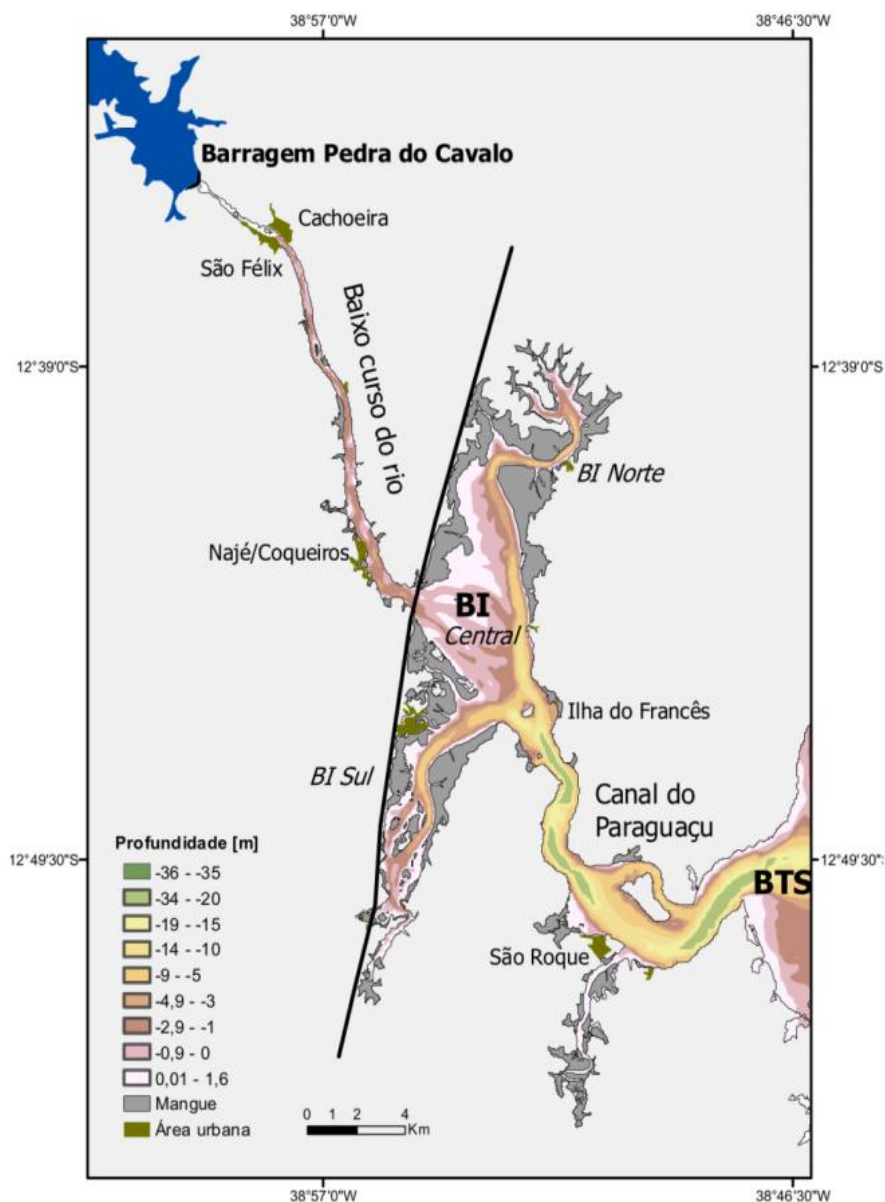


Figura 9 - Batimetria Baía de Iguape. Fonte: Genz, 2006.

Areias médias a muito grossas são encontradas na foz do rio Paraguaçu (na Baía de Iguape). Areias finas a muito finas ocorrem, adentrando pelo canal do Paraguaçu. Os sedimentos lamosos são bem evidentes dentro do canal do Paraguaçu e na parte voltada para o mar da Baía de Iguape (Fig. 10). Os sedimentos arenosos dentro da baía de Iguape formam um delta progradante sobre uma região lamosa mais profunda no canal do Paraguaçu (BITTENCOURT et al., 1976).

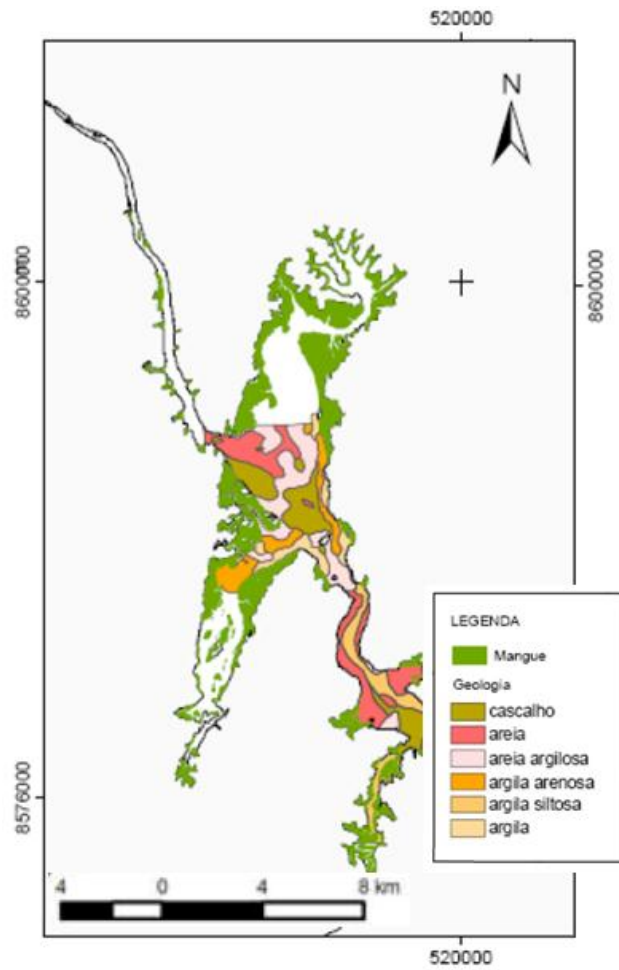


Figura 10 - Sedimentos de fundo da Baía de Iguape.
 Fonte: modificado de Lessa e Dias, 2009.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. TRABALHO DE CAMPO

Foram realizadas duas saídas de campo na região da Baía de Iguape para coleta de sedimento, medições de parâmetros da água *in situ* e para reconhecimento da área. A primeira saída de campo foi feita com o objetivo de reconhecimento da área e para selecionar os pontos de coleta. Na segunda ida a campo foram coletadas amostras em quatro pontos. O primeiro ponto foi na cidade de Cachoeira (CH), em um local próximo a Barragem da Pedra do Cavalo; o segundo no manguezal de Maragogipe (MG); o terceiro na cidade de São Roque do Paraguaçu (SR), e o último ponto na cidade de Salinas da Margarida (SM) (Fig. 11).

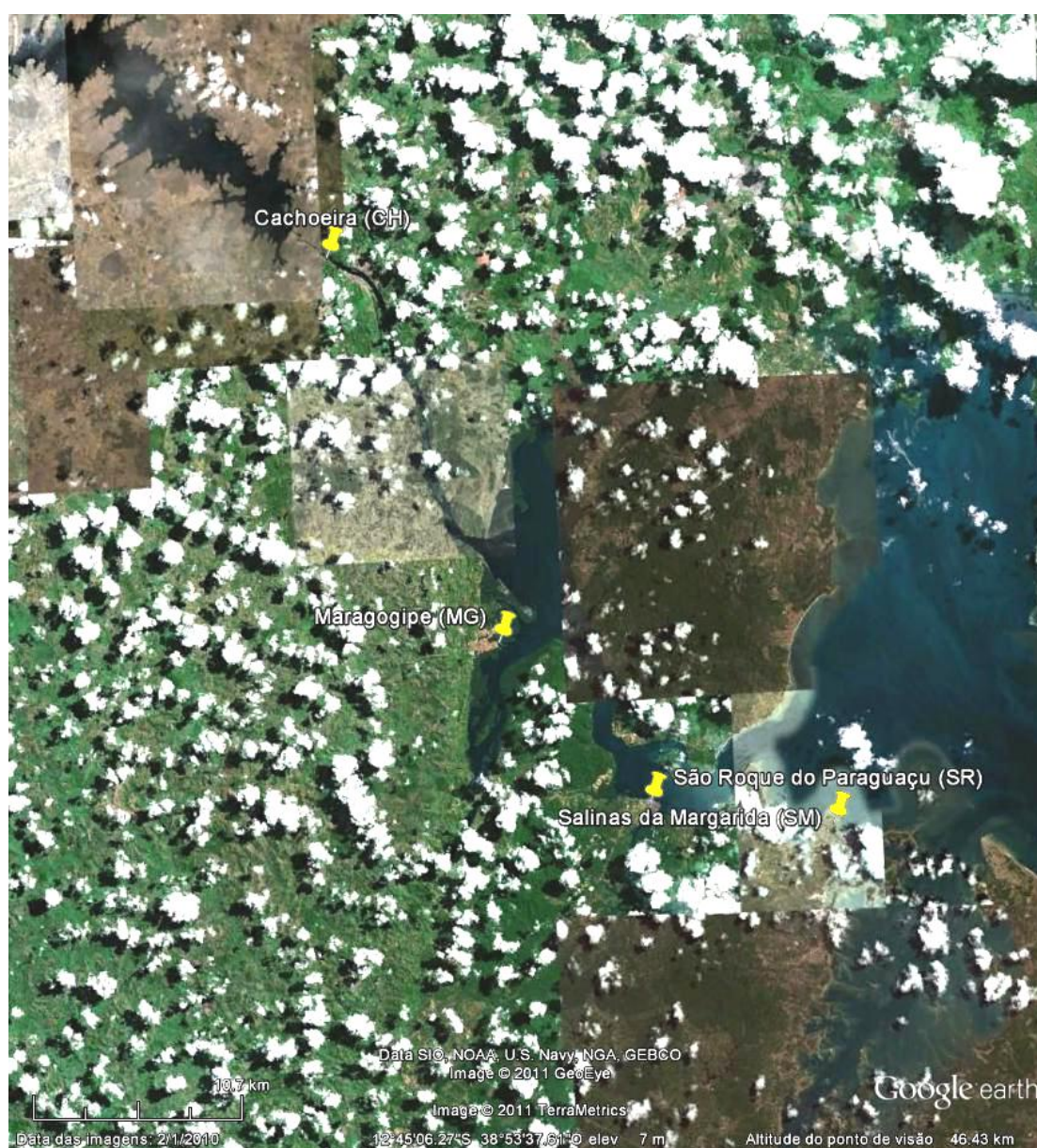


Figura 11 - Localização dos pontos de coleta. Cachoeira (CH), Maragogipe (MG), São Roque do Paraguaçu (SR) e Salinas da Margarida (SM).

5.1.1. Coleta e acondicionamento

Os sedimentos coletados foram todos superficiais. Foram coletados com um testemunhador e acondicionados em sacos plásticos e resfriados até a chegada ao Laboratório. Ao chegar ao laboratório as amostras de sedimento foram congeladas.

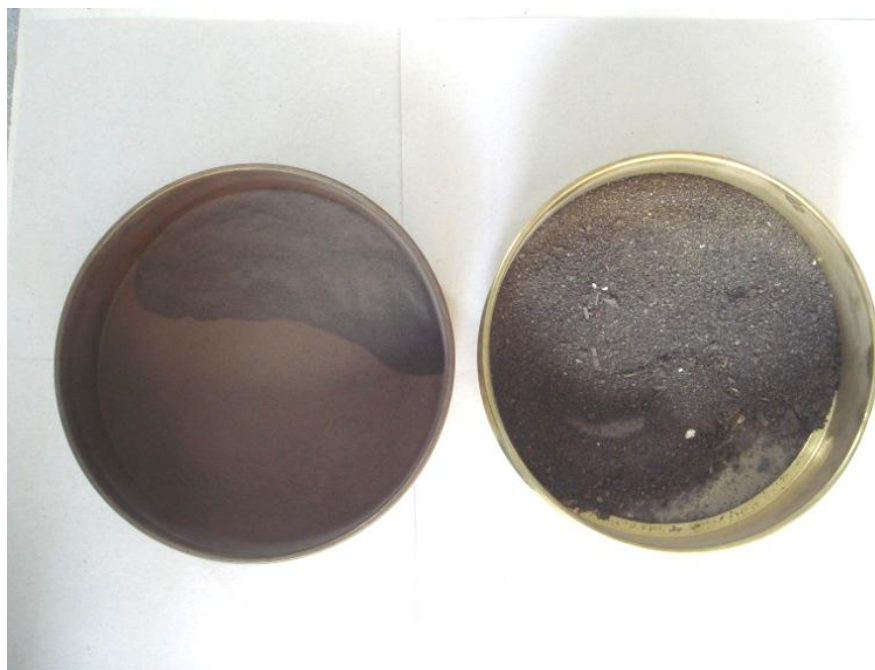


Figura 12 - Sedimento peneirado (esquerda) e sem peneirar (direita).

5.2 TRABALHO DE LABORATÓRIO

5.2.1 Pré-Tratamento

O sedimento congelado foi liofilizado e depois desagregado e peneirado em peneiras com abertura de 63 e 188 μm (fig. 12), para as análises físico-químicas do sedimento. Os sedimentos que passaram pela peneira de 188 μm foram usados para determinar nitrogênio total e matéria orgânica. Enquanto que os sedimentos passados pela malha de 63 μm foram utilizados nos experimentos para formação de OMA.

5.2.2 Determinação das características químicas do sedimento

Foram determinados no sedimento os teores de nitrogênio e de carbono orgânico. O nitrogênio foi determinado, pois ele é um dos nutrientes limitantes na biorremediação do óleo, com isso é importante saber a sua concentração nos sedimentos para se conhecer o potencial de biorremediação na área. A concentração de carbono orgânico foi determinada para se conhecer a quantidade de matéria

orgânica contida no sedimento. Como o carbono orgânico é o constituinte maior da matéria orgânica, e este representa aproximadamente 58% da matéria orgânica oxidável, sua análise pode corresponder à concentração de Matéria Orgânica no ambiente de estudo.

Os métodos para determinação de ambos os parâmetros estão descritos abaixo, nos fluxogramas da figura 13.

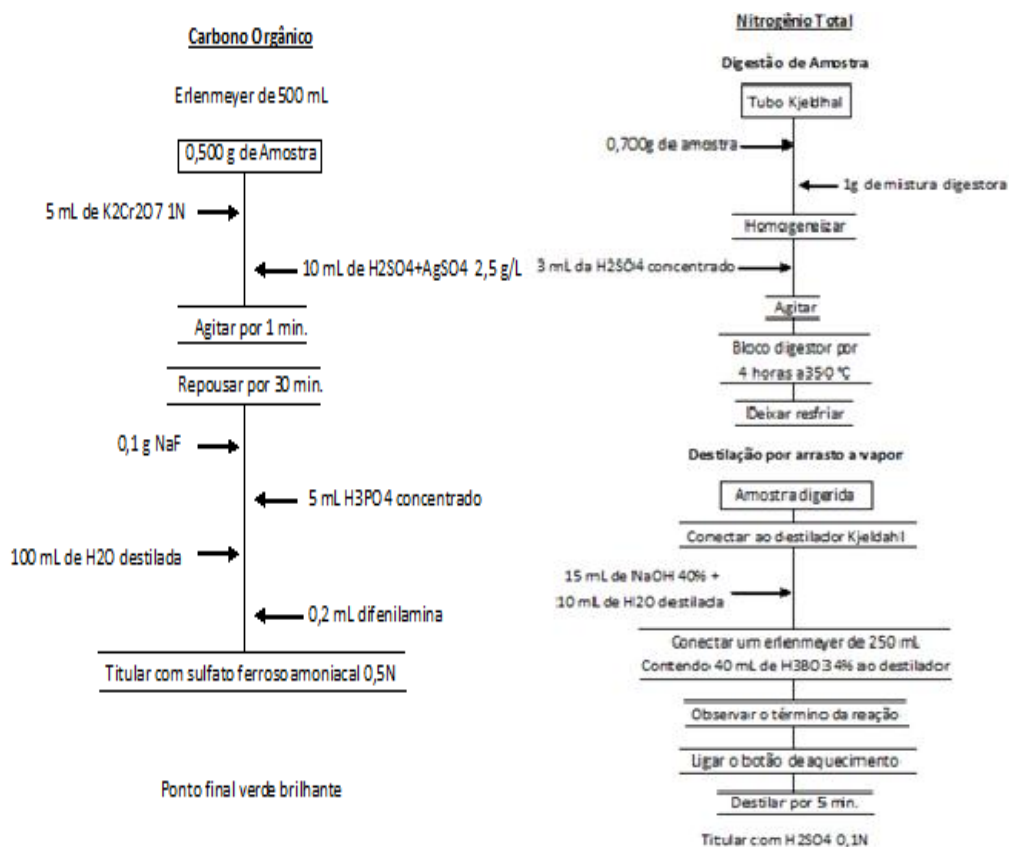


Figura 13 - Fluxogramas para determinação de carbono orgânico e nitrogênio total em sedimento.

5.2.3 Procedimentos Experimentais

Foram feitos testes experimentais em três diferentes energias de mistura (tabela 1) em uma mesa agitadora orbital (Marconi, MA140 CFT) durante quatro horas: 120, 180 e 240 RPM. Em todos os testes foram feitos brancos, e três réplicas de cada tipo de sedimento, todos em erlenmeyers de 125 mL escurecidos com papel *contact* preto e tampados com papel alumínio para evitar a foto oxidação do óleo (fig. 14). As amostras foram preparadas com 50 mL de água do mar artificial e com uma concentração de aproximadamente 400 mg/L de sedimento (RIBEIRO, 2010; RODRIGUES, 2011), com exceção do branco e aproximadamente 420 mg/L de óleo da bacia do recôncavo para ter uma razão óleo/sedimento de ≈ 1 (SUN et al., 2010).



Figura 14 - Erlenmeyers na mesa agitadora (esquerda), óleo utilizado e erlenmeyer (direita).

A água do mar artificial foi preparada dissolvendo 33,3333g de sal marinho em água destilada e depois a avolumando para 1L em um balão volumétrico (fig. 15). A salinidade da água do mar foi medida com um refratômetro e a salinidade foi 30.



Figura 15 - Preparação de água do mar artificial.

Tabela 1 - Conversão RPM para Energia Cinética

Rotações Por Minuto	Energia Cinética par uma unidade de massa no Sistema Internacional (S.I.)
120 RPM	$E_{120} = 0,0079 \text{ J}$
180 RPM	$E_{180} = 0,0178 \text{ J}$
240 RPM	$E_{240} = 0,0316 \text{ J}$

5.2.4 Caracterização do OMA formado

Após um período de repouso de 24h para a separação dos OMAs de diferentes fluuabilidades, foram retirados 5 mL de água do fundo, 5 mL de água do meio dos erlenmeyers em todas as amostras e colocadas em porta filtros. Essas amostras foram observadas em microscópio para descrição do tipo de OMA. O OMA formado foi identificado pela utilização de um filtro de luz ultravioleta e também com luz visível (fig. 16). Foram feitas fotos das amostras para contagem dos agregados óleo mineral e para medição dos diâmetros.

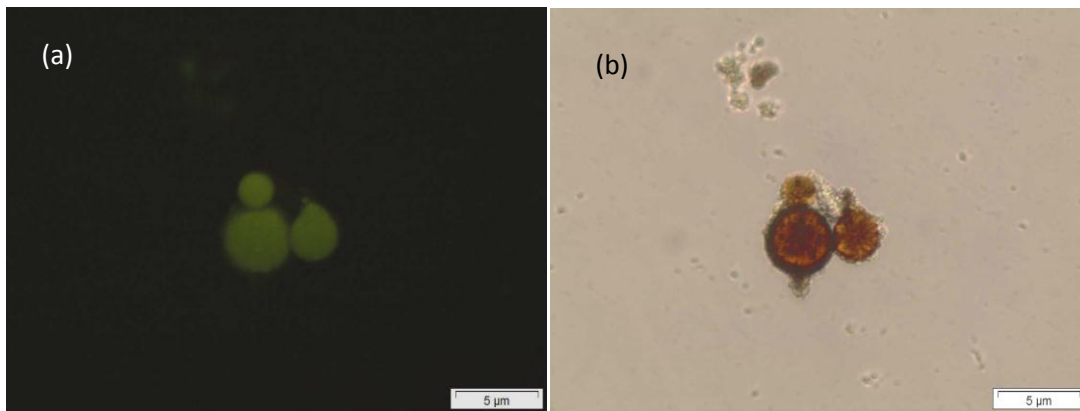


Figura 16 - OMA múltiplas gotas observado em microscópio óptico, (a) com filtro ultravioleta, óleo em verde e (b) luz visível, óleo castanho, minerais transparentes.

5.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises estatísticas: Correlação de Pearson e a Análise de Componentes Principais (PCA) foram feitas com o intuito de avaliar a influência de parâmetros como massa do sedimento e do óleo, matéria orgânica e nitrogênio, na formação e caracterização dos OMAs nas diferentes rotações testadas, além de identificar como os diferentes tipos de OMA formados se relacionam entres si. As análises foram feitas utilizando o programa STATISTICA 7.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 NITROGÊNIO TOTAL EM SEDIMENTO

Os resultados da concentração de nitrogênio nos sedimentos são apresentados na tabela 2. Estes resultados mostram que os sedimentos da Maragogipe (MG) possuem a maior concentração de nitrogênio e que esta é mais que duas vezes a concentração encontrada em Cachoeira (CH), que possui a segunda maior porcentagem de nitrogênio nos sedimentos. Os sedimentos de Salinas de Margarida (SM) e o de São Roque do Paraguaçu (SR).

Tabela 2 – Porcentagem de Nitrogênio Total. Massa das amostras, volume do ácido utilizado na titulação e concentração de nitrogênio na amostra.

Amostras	Massa (g)	V. ác sulf (mL)	N (%)
SR	0,716	0,46	0,081
MG	0,700	11,65	2,358
CH	0,700	4,58	0,921
SM	0,713	0,97	0,184

6.2 CARBONO ORGÂNICO EM SEDIMENTO

Na tabela 3 encontram-se os valores de matéria orgânica nas amostras de sedimento. Baseado nesses valores nota-se que os sedimentos de Maragogipe e de Cachoeira são os que possuem a maior concentração de matéria orgânica nos sedimentos.

Tabela 3 - Porcentagem de M.O. e C.O. Massa das amostras, volume do titulante utilizado, volume do branco, concentração do titulante, porcentagem de Matéria Orgânica e Carbono Orgânico nas amostras.

Amostras	massa (g)	V. Fe ²⁺ (mL)	V. branco (mL)	F	MO (%)	CO (%)
SR	0,501	20,1	20,6	1,0299	0,25	0,15
MG	0,502	18,5	20,6	1,0279	1,05	0,61
CH	0,500	18,8	20,6	1,0320	0,90	0,52
SM	0,503	19,8	20,6	1,0258	0,40	0,23

6.3 FORMAÇÃO DE AGREGADOS ÓLEO-MINERAL

Os agregados óleo-minerais foram observados em todas as amostras com exceção dos brancos. A maior parte do OMA foi encontrado nas alíquotas retiradas do fundo (fig. 17 e 18), provavelmente pela composição mineralógica dos sedimentos em cada região. Nas amostras de SM (Salinas da Margarida) a 240 RPM (rotações por minuto) foram vistas gotas de óleo grudadas nas paredes dos porta filtro. Esse

fenômeno só ocorreu nessas amostras. Entretanto os agregados de óleo mineral não aderiam as paredes dos recipientes (erlenmeyers e porta filtro). Nas amostras de MG (Maragogipe) na E₂₄₀ quase não foi visto muito OMA na coluna d'água, provavelmente, pois nessas amostras o OMA formado continha mais minerais do que óleo. Nos sedimentos de Cachoeira e de Salinas das Margaridas o OMA na coluna d'água diminui com o aumento da energia o que não ocorre em SR e MG evidenciando novamente um possível controle do tipo de mineral na formação do OMA (fig.19).

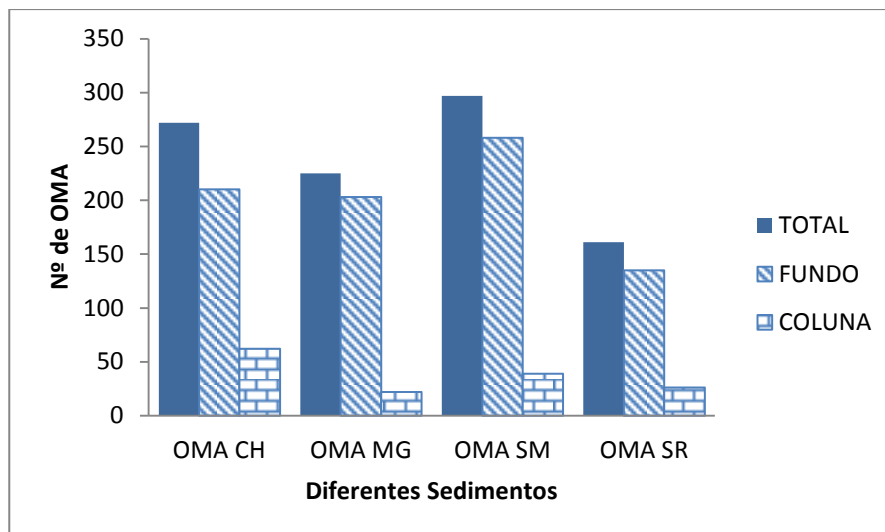


Figura 17 – Número de OMA nos diferentes sedimentos.

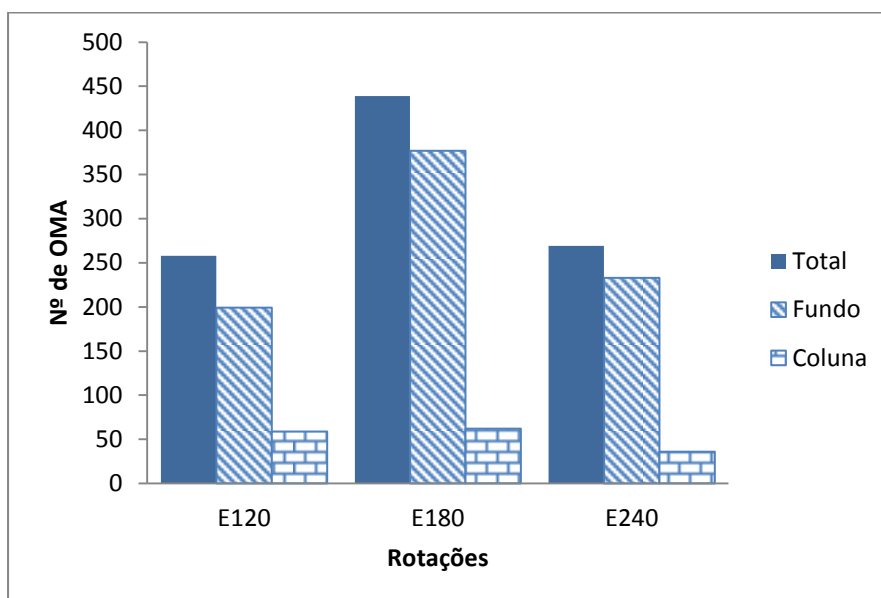


Figura 18 – Número de OMA nas diferentes rotações.

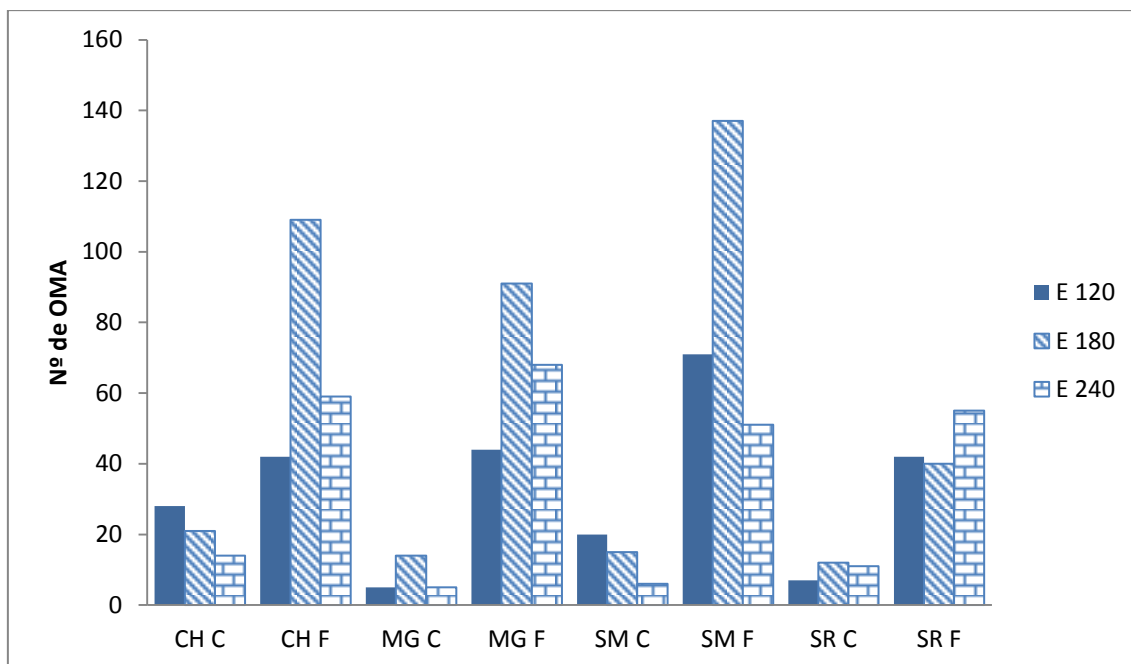


Figura 19 - Número de OMA nas diferentes rotações e sedimentos.

6.3.1. Tamanho dos Agregados Óleo-Mineral

Foram observados diversos tamanhos de OMA nas diferentes energias. Os tamanhos dos agregados óleo-mineral variaram de 0,56 μm a 166,67 μm (fig.20). A maior parte dos agregados ficou no intervalo de tamanho de 1,33 μm a 8,89 μm sendo 4,44 μm o que ocorre em maior frequência (figs. 20-21-22). As energias E_{120} e E_{180} apresentaram o maior número de classes de tamanho, sendo na energia de 120 o maior intervalo de tamanho. Observou-se que da menor rotação para a maior, o intervalo de tamanho dos agregados diminui. O desaparecimento de algumas classes de tamanho intermediário (figs. 21 e 22) pode ter ocorrido devido a um erro nas análises dos dados. O tamanho do OMA juntamente com o número (quantidade) é importante para se estimar o volume e/ou massa do óleo que pode ser retirado da mancha pela formação de agregados.

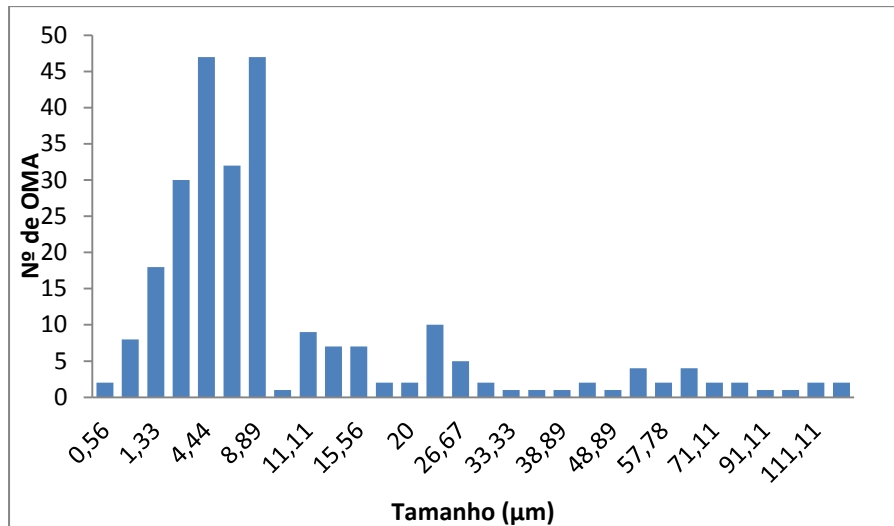


Figura 20 - Número de OMA formado em E₁₂₀ dividido por tamanho.

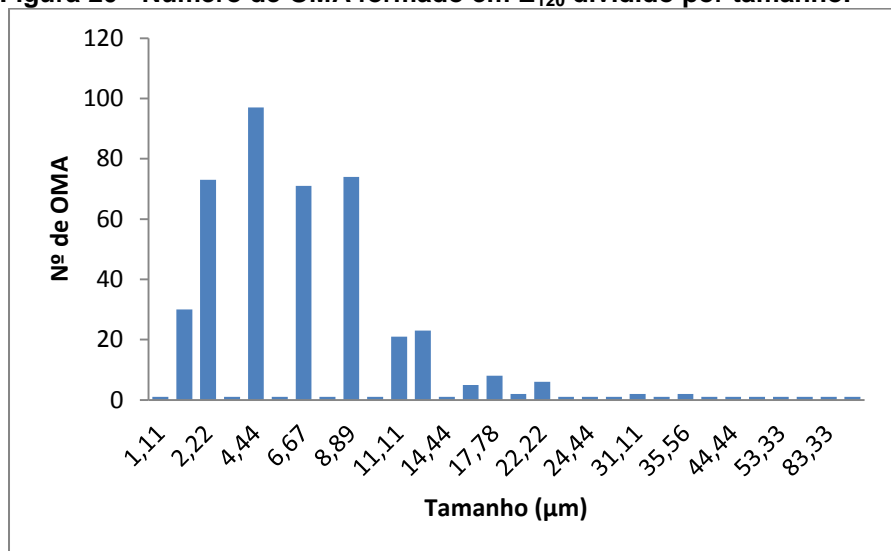


Figura 21 - Número de OMA formado em E₁₈₀ dividido por tamanho.

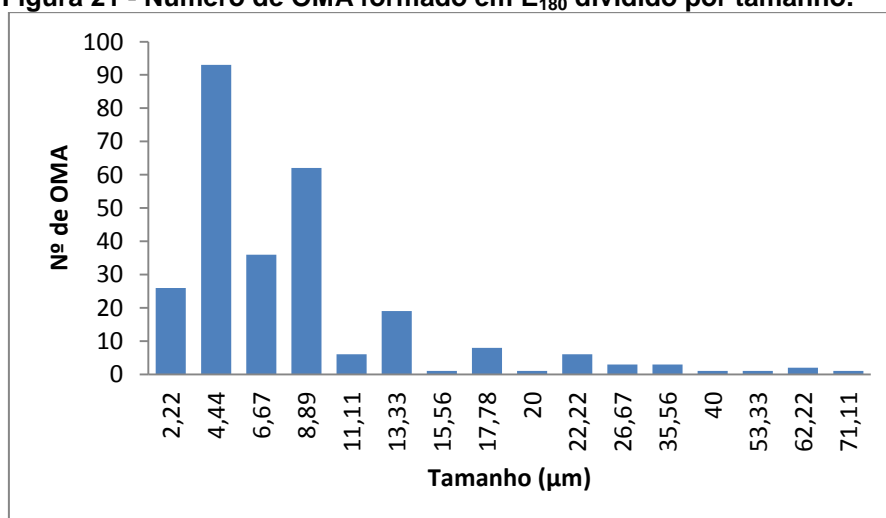


Figura 22 - Número de OMA formado em E₂₄₀ dividido por tamanho.

6.3.2. Quantidade de Agregados Óleo-Mineral formado

O gráfico abaixo exibe o número de OMA formado com os diferentes sedimentos nas três rotações testadas (fig. 23). Nele observa-se que com exceção das amostras de SR (São Roque) a energia que forma mais agregados óleo-mineral é a de E180 (fig. 19 e fig. 23), esse resultado não era o esperado, pois na literatura sugere-se que o aumento da energia irá aumentar também a quantidade de agregados óleo-mineral. Esses resultados podem ser explicados, pois a constituição dos sedimentos é uma das variáveis que interferem na formação dos agregados óleo-mineral. Outra possibilidade é a que em energias muito altas, os agregados óleo-minerais que foram formados, por essa energia, também possam ser destruídos pela mesma.

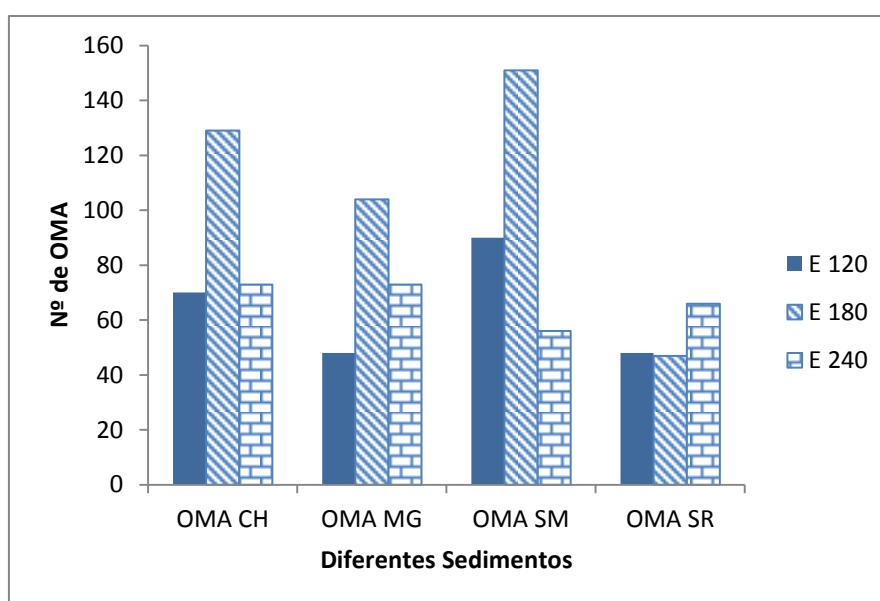


Figura 23 - Número de OMA nas diferentes rotações.

6.3.3. Tipos de Agregados Óleo-Mineral Formados

Dos três tipos de OMA reconhecidos na literatura, foram observados dois tipos. Todas as amostras tiveram agregados do tipo amorfo (OMA (a)) e do tipo gotícula (OMA (g)), os agregados do tipo amorfo foram os que mais formaram (fig. 24). Entretanto nos agregados com tamanho inferior a 2,22 μm os OMA do tipo gotícula são predominantes em todas as energias (fig. 25-26-27). Nas alíquotas retiradas da coluna d'água os agregados de óleo mineral na maioria das amostras ocorreram em maior quantidade, isso sugere que estes possuem flutuação neutra ou positiva (fig. 28). O comportamento oposto foi observado nos OMA amorfos, que em todas as alíquotas retiradas do fundo das amostras, ocorreram em maior quantidade do que os do tipo gotícula (fig. 29). Conhecer os diferentes tipos de OMA formado é importante, pois estes se comportam de maneira diferente, os gotículas geralmente têm flutuação positiva e/ou neutra, enquanto que os amorfos em sua maioria são mais densos que a

água do mar. Essas diferentes propriedades dos tipos de OMA irão afetar o destino da mancha de óleo, por isso é importante conhecer em cada situação quais os tipos de OMA que se formaram.

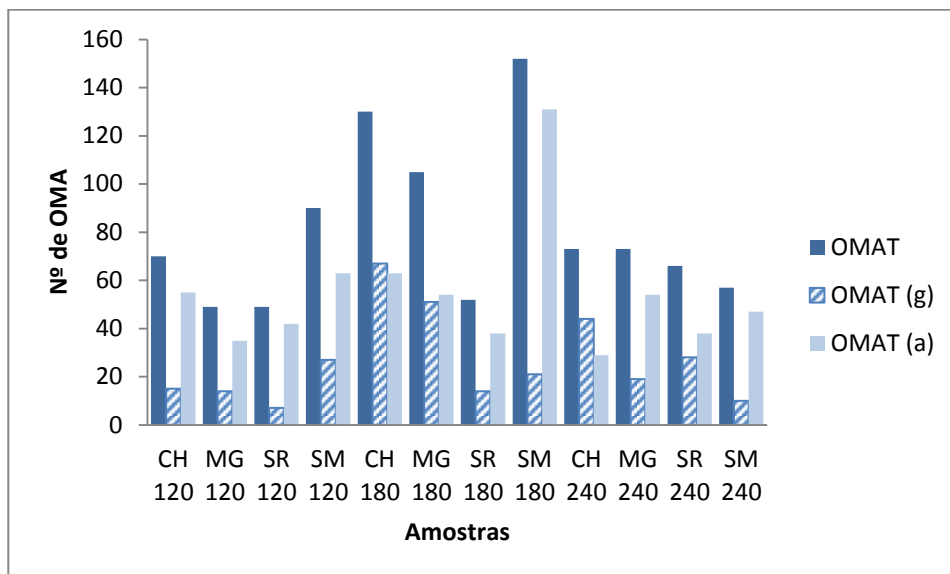


Figura 24 - Tipos de OMA formados nos sedimentos estudados.

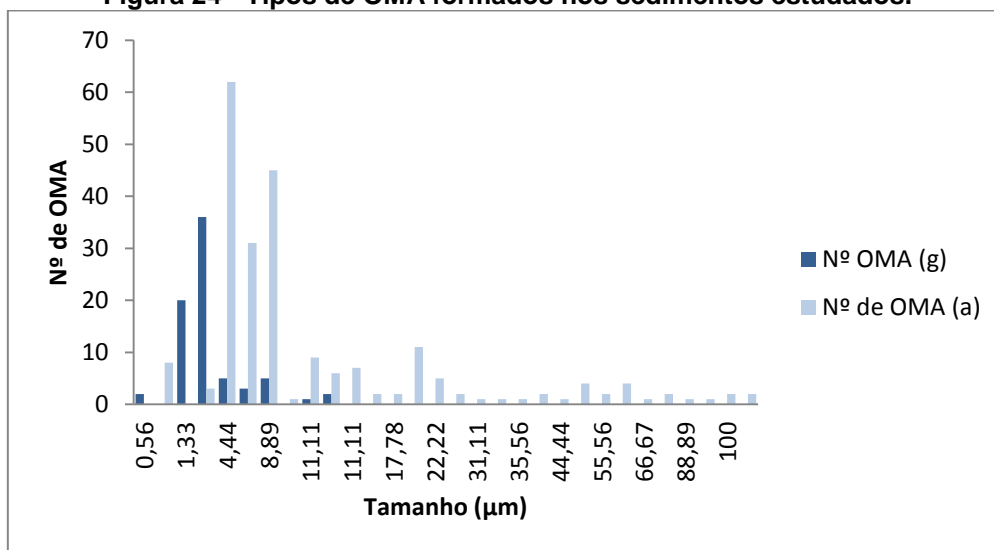


Figura 25 - Tipo de OMA X Tamanho a 120 RPM.

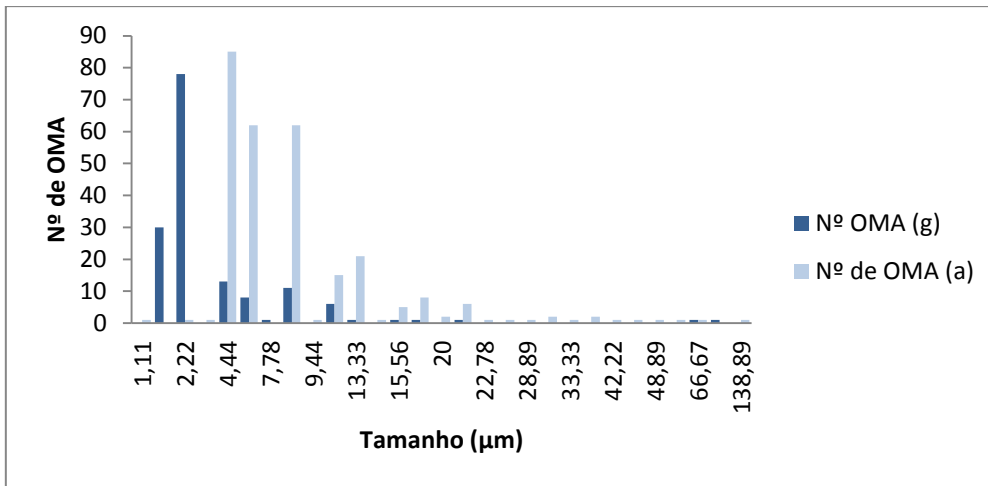


Figura 26 - Tipo de OMA X Tamanho a 180 RPM.

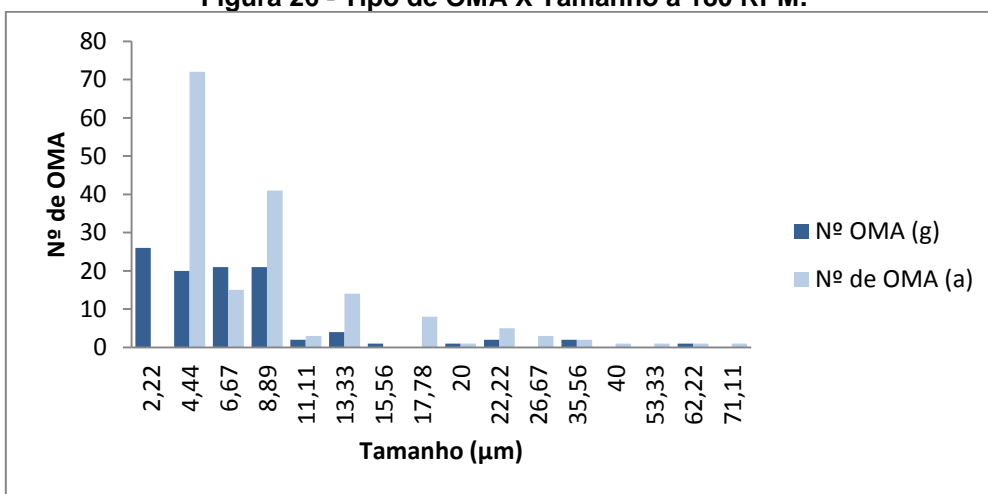


Figura 27 - Tipo de OMA X Tamanho a 240 RPM.

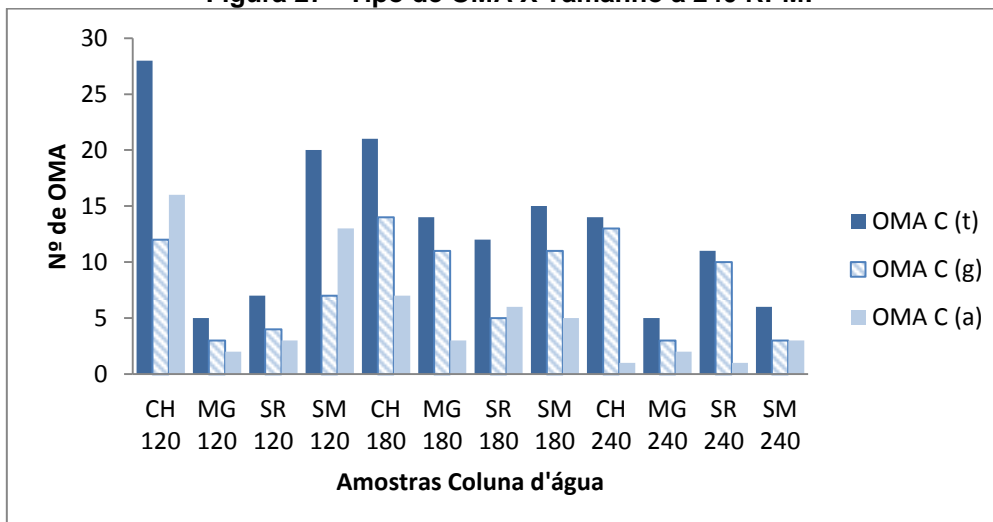


Figura 28 - Tipo de OMA na coluna d'água.

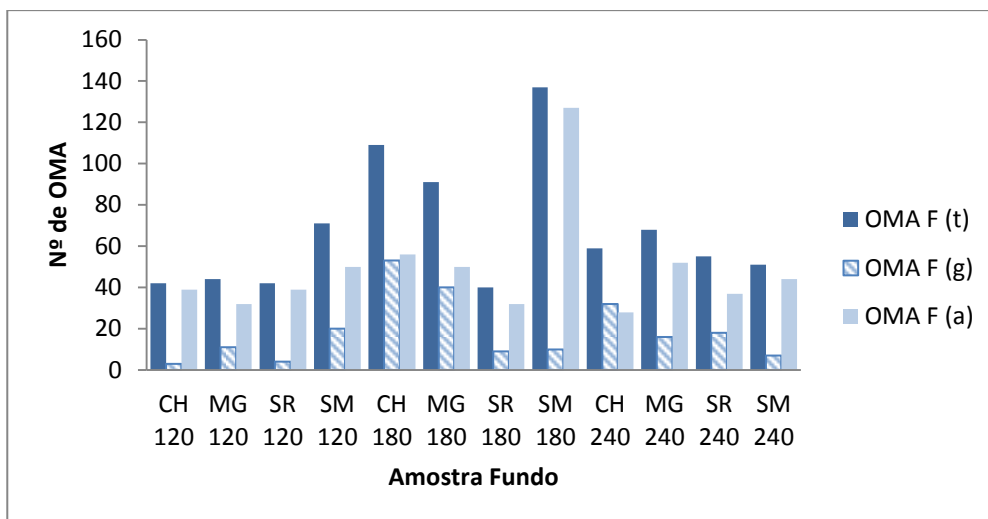


Figura 29 - Tipo de OMA no fundo.

6.3.3.1. Teste Feitos na Energia de 120 RPM

Na energia de 120 ciclos por minuto os dois fatores principais da PCA podem explicar 73,03% da variação dos dados, com o primeiro fator representando 52% (fig. 30). Todos os tipos de OMA estão bem representados. Analisando a matriz de correlação nota-se que o nitrogênio tem uma fraca correlação negativa com o OMA de fundo amorfo (OMAF (a)) e o OMA total amorfo (OMAT (a)). Ainda observando a matriz de correlação nota-se que os agregados de fundo e o OMA amorfo na coluna d'água (OMAC (a)) têm uma correlação positiva com o OMA T sendo estes provavelmente os principais OMA a contribuir na formação de OMA nessa energia. Tanto o OMA F (g) quanto o OMA F (a) por apresentam respectivamente uma correlação positiva com o OMA T (g) e o OMA T (a), mostrando que em E120 os OMA de fundo são os que mais ocorrem independente do tipo.

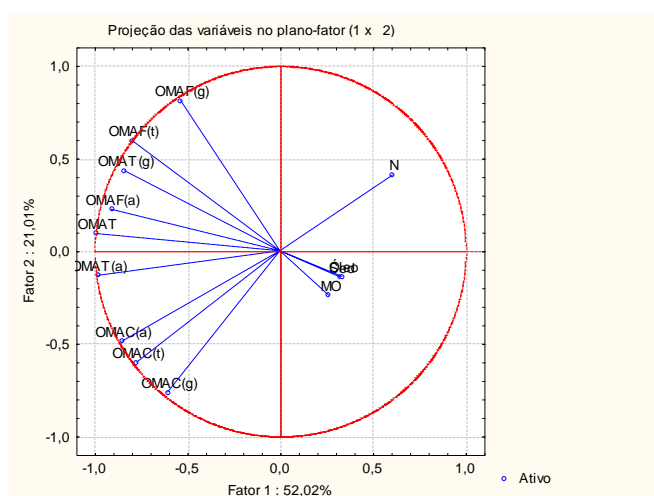


Figura 30 - PCA 120 RPM.

Tabela 4 - Matriz de correlação das variáveis na energia de 120 RPM.

	Sed	Óleo	N	MO	OMAC (t)	OMAC (g)	OMA C (a)	OMAF (t)	OMAF (g)	OMAF (a)	OMAT (g)	OMAT (a)	OMAT (a)
Sed	1,0000												
Óleo	0,0527	1,0000											
N	-0,0134	-0,1784	1,0000										
MO	-0,1004	-0,3311	0,6977	1,0000									
OMAC (t)	-0,2054	-0,2643	-0,5834	0,1237	1,0000								
OMAC (g)	-0,1441	-0,2047	-0,5322	0,2286	0,9725	1,0000							
OMAC (a)	-0,2369	-0,2931	-0,5989	0,0575	0,9902	0,9304	1,0000						
OMAF (t)	-0,2851	-0,2890	-0,2803	-0,4081	0,2476	0,0150	0,3804	1,0000					
OMAF (g)	-0,2903	-0,3597	0,1504	-0,1399	-0,0323	-0,2502	0,0990	0,9061	1,0000				
OMAF (a)	-0,2166	-0,1474	-0,6947	-0,6147	0,5025	0,3048	0,6077	0,8840	0,6032	1,0000			
OMAT (g)	-0,3154	-0,3505	-0,5195	-0,2223	0,7248	0,5444	0,8139	0,8469	0,6265	0,9043	1,0000		
OMAT (a)	-0,3623	-0,4619	-0,1145	-0,0262	0,4519	0,2476	0,5624	0,9142	0,8761	0,7554	0,8981	1,0000	
OMAT (a)	-0,2524	-0,2427	-0,7232	-0,3243	0,8224	0,6761	0,8885	0,7152	0,4018	0,9044	0,9599	0,7387	1,0000

6.3.3.2. Teste Feitos na Energia de 180 RPM

A representatividade dos dois principais fatores nesse PCA foi boa com 70,69%. Os agregados óleo-mineral novamente foram bem representados no PCA, com exceção dos OMAC (a), sugerindo que estes não ocorrem muito na coluna d'água. O PCA também mostra que algumas amostras possuem a mesma representatividade, como por exemplo: OMAT (a) e o OMAF (a); OMAF (t) e o OMAT; OMAC (t) e o OMAC (g); OMAT(g), OMAF(g) e a M.O (fig.31). Na rotação de 180 o nitrogênio apresentou uma correlação negativa com o OMAC (a). A matriz de correlação (tabela 5) mostrou uma correlação significativa entre a quantidade de M.O. e os agregados do tipo gotícula, o que sugere que quanto maior o teor de matéria orgânica no sedimento mais OMAs do tipo gotícula se formarão. Entretanto a M.O. não parece influenciar de nenhuma maneira a formação dos agregados amorfos. Outra correlação significativa é a dos agregados do tipo gotícula e com o OMAC (t), o que evidencia que na coluna d'água os agregados que tem mais chances de serem formados são os do tipo gota. O OMAF (t) possui uma correlação positiva com o OMAF (a). Assim como na rotação de 120 a de 180 teve uma correlação positiva entre o OMAT com o OMAF (a), porém nessa rotação o OMAC que mais provavelmente mais contribuiu para o OMAT foi o do tipo gotícula.

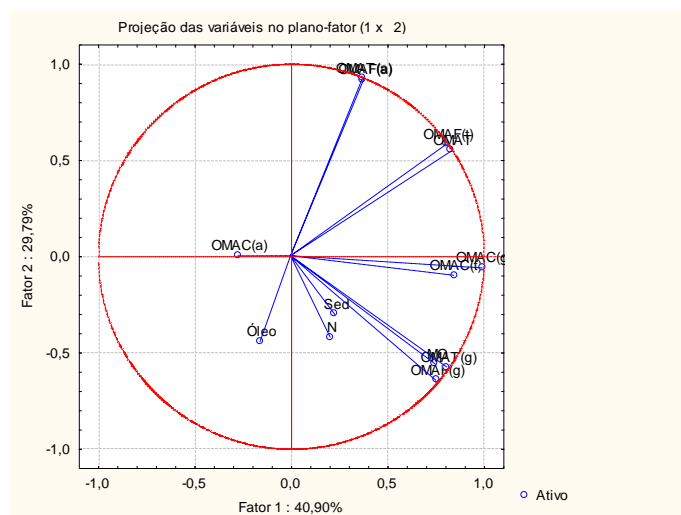


Figura 31 - PCA 180 RPM.

Tabela 5 - Matriz de correlação das variáveis na energia de 180 RPM.

	Sed	Óleo	N %	MO %	OMAC (t)	OMAC (g)	OMAC (a)	OMAF (t)	OMAF (g)	OMAF (a)	OMAT (g)	OMAT (a)
Sed	1,0000											
Óleo	0,3545	1,0000										
N %	-0,4402	-0,0572	1,0000									
MO %	0,0754	0,0198	0,6977	1,0000								
OMAC (t)	0,5604	0,0183	-0,2406	0,5149	1,0000							
OMAC (g)	0,2914	-0,1011	0,1526	0,7503	0,8956	1,0000						
OMAC (a)	0,5895	0,2298	-0,9023	-0,5338	0,2688	-0,1861	1,0000					
OMAF (t)	-0,0006	-0,3225	-0,0490	0,2891	0,6059	0,7643	-0,2609	1,0000				
OMAF (g)	0,3782	0,1311	0,3703	0,9101	0,7434	0,7971	-0,1357	0,2253	1,0000			
OMAF (a)	-0,1987	-0,3826	-0,2568	-0,2150	0,1917	0,3124	-0,1708	0,8500	-0,3217	1,0000		
OMAT (g)	0,0417	-0,3058	-0,0647	0,3144	0,6526	0,7956	-0,2283	0,9982	0,2708	0,8240	1,0000	
OMAT (a)	-0,1809	-0,3772	-0,2869	-0,2332	0,2013	0,3080	-0,1396	0,8458	-0,3277	0,9995	0,8208	1,0000

6.3.3.3. Teste Feitos na Energia de 240 RPM

O PCA dos dois principais fatores na energia de 240 conseguiram representar 84% das variações dos dados (fig. 32). Como nas outras duas energias testadas os OMAs tiveram uma boa representação. Algumas variáveis tiveram representatividades semelhantes, como o OMAC (t) com o OMA (g), entre outros. Quanto à matriz de correlação (tabela 6) de E₂₄₀ alguns agregados (OMAF (t), OMAF (a) e OMAT (a)) mostraram uma correlação positiva significativa com o teor de nitrogênio nos

sedimentos, enquanto que o OMAC(t) teve uma correlação negativa. A matéria orgânica nessa energia mostrou apenas correlação positiva com o OMAF (t) e o OMA T o que sugere que foi algo aleatório. Essa foi à única energia em que os agregados tiveram uma correlação negativa entre eles. Entre essas correlações negativas as mais notáveis são entre o OMAC (t) e o OMAC (a), entre o OMAC (g) e OMAC (a), entre o OMAF(g) e o OMAF (a). Nessa energia a formação de um tipo de OMA parece evitar a formação do outro, outra explicação é que nesta situação os agregados do tipo amorfo formados terão uma maior tendência a se depositarem enquanto os do tipo gotícula de permanecerem em suspensão.

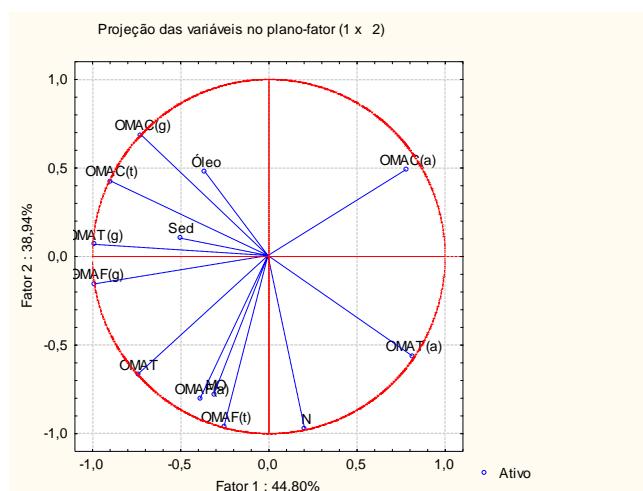


Figura 32 - PCA 240 RPM.

Tabela 6 - Matriz de correlação das variáveis na energia de 240 RPM.

	Sed	Óleo	N %	MO %	OMAC (t)	OMAC (g)	OMAC (a)	OMAF (t)	OMAF (g)	OMAF (a)	OMAT (g)	OMAT (a)	
Sed	1,0000												
Óleo	-0,0366	1,0000											
N %	-0,1998	-0,4765	1,0000										
MO %	0,1974	-0,3065	0,6977	1,0000									
OMAC (t)	0,4322	0,4920	-0,6057	-0,1032	1,0000								
OMAC (g)	0,4295	0,4812	-0,5598	-0,0705	0,9982	1,0000							
OMAC (a)	-0,2167	-0,3717	0,1912	0,0916	-0,7877	-0,8169	1,0000						
OMAF (t)	0,0345	-0,3327	0,8906	0,8801	-0,1962	-0,1443	-0,1216	1,0000					
OMAF (g)	0,4839	0,2702	-0,1338	0,4554	0,8369	0,8559	-0,6863	0,3313	1,0000				
OMAF (a)	-0,4534	-0,4952	0,7618	0,1668	-0,9524	-0,9335	0,5679	0,3838	-0,7438	1,0000			
OMAT (g)	0,2754	-0,0379	0,5013	0,7736	0,3763	0,4243	-0,5574	0,8346	0,7831	-0,1724	1,0000		
OMAT (a)	0,4816	0,3504	-0,2821	0,2931	0,9192	0,9330	-0,7532	0,1818	0,9847	-0,8326	0,6881	1,0000	
OMAT (a)	-0,4481	-0,5024	0,7363	0,1659	-0,9730	-0,9580	0,6309	0,3501	-0,7667	0,9969	-0,2157	-0,8568	1,0000

7. CONCLUSÕES

A energia é um fator que influencia na formação de agregados óleo-mineral. Ao contrário do que se acreditava o aumento da energia não aumentou a quantidade de agregados formados. Já que a energia que apresentou o maior número de OMA formados foi a de 180 RPM com exceção de São Roque. Esse comportamento observado em São Roque mostra que a composição mineralógica dos sedimentos também irá controlar a quantidade de OMA formados. Além de influenciar na quantidade ela também influencia no tamanho dos agregados óleo-minerais, diminuindo a variedade de tamanhos, ou seja, quanto maior a energia mais uniforme será o tamanho dos agregados. Entretanto a quantidade de energia aparentemente não influencia no tipo de agregados formados e nem em que compartimento esse será encontrado.

Dois tipos de OMA foram encontrados: os do tipo gotícula ou múltiplas gotículas e os do tipo amorfo. Dos dois tipos de agregados óleo-minerais formados a maioria era do tipo amorfo. Esses agregados são maiores do que os do tipo gotícula, provavelmente por conterem mais minerais do que os do outro tipo. Provavelmente devido a essa maior concentração de partículas minerais, esses foram a maioria dos OMA encontrados em todas as alíquotas retiradas do fundo. Quanto aos agregados do tipo gotícula eles foram mais comuns na coluna d'água, e tiveram o tamanho médio e máximo menor do que o dos OMA amorfos. No menor tamanho de OMA observado todos eram do tipo gotícula.

Em todas as amostras observadas o OMA foi mais numeroso nas alíquotas retiradas do fundo dos erlenmeyers. O fato da maioria dos agregados de óleo mineral se encontrar no fundo é um resultado aparentemente negativo na utilização do OMA como uma técnica de remediação em áreas costeiras impactadas por petróleo. Porém, vale ressaltar que as amostras só foram retiradas do fundo dos erlenmeyers depois de um longo período de repouso após a agitação. Sendo assim, não se pode afirmar que a maior parte do OMA no ambiente será sedimentado.

Os dois parâmetros químicos medidos nos sedimentos não apresentam um comportamento claro quanto a sua influência na formação dos agregados óleo-minerais. Destacando entre eles a porcentagem de nitrogênio total no sedimento que em algumas amostras aparentemente têm um efeito positivo e em outras negativo. Já a quantidade de matéria orgânica nos sedimentos teve na maioria das vezes correlação positiva com alguns tipos de OMA. Entretanto, baseados nesses resultados

não se pode afirmar com segurança se eles realmente irão interferir na formação do OMA e de que modo. Estudos analisando como esses e outros parâmetros com a mineralogia dos sedimentos precisam ser feitos para uma melhor compreensão dos mecanismos de formação do OMA e os parâmetros que o influenciam. Nas diferentes energias hidrodinâmicas testadas foram observados que a massa do sedimento e o óleo não foram componentes principais na determinação dos diferentes resultados dos OMAs formados. Esse era um resultado desejado, pois ambos foram mantidos quase constantes para todas as amostras de modo a evitar a sua interferência na formação dos agregados de óleo mineral.

Os sedimentos das quatro regiões estudadas formaram OMA. Evidenciando que nessas regiões o OMA tem potencial de se formar em caso de derrames ou vazamentos de óleo. Nos quatro sedimentos a maior parte do OMA foi encontrado no fundo, porém observou-se que com uma leve agitação uma parte desses agregados voltava a ficar em suspensão. Com isso notou-se também que o óleo associado aos minerais não adere às paredes dos recipientes. Dos sedimentos o que mais formou OMA foi o de Salinas da Margarida na energia gerada a 180 ciclos por minuto. Os sedimentos de São Roque foram os que menos formaram agregados de óleo-mineral. Entretanto este foi o único sedimento em que a energia que formou mais agregado não foi a de E_{180} e sim a de E_{240} . Na região de São Roque a formação do OMA precisa de uma energia hidrodinâmica mais alta do que a das outras regiões.

Estudos mais detalhados, com mais energias, são necessários para identificar a partir da qual um maior incremento na sua intensidade irá começar a diminuir o número de OMA formado. Além disso, estudos que utilizem juntamente com a caracterização do OMA um método de balanço de massa ou de concentração do óleo residual; em testes com diferentes energias hidrodinâmicas; podem dar uma boa estimativa da capacidade de remoção do óleo através da formação do OMA. Outro fator importante é analisar como sedimentos com diferentes composições mineralógicas, ou até mesmos minerais puros, irão interagir com o óleo sob diferentes energias hidrodinâmicas. Também é necessário estudar se a quantidade de matéria orgânica, nitrogênio, fósforo e outras características químicas dos sedimentos têm alguma influência na formação do OMA.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, C. R. C. **Desempenho de soja e braquiária na fitorremediação de solos contaminados com petróleo.** 2006. 123 f. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, Rio de Janeiro, 2006.

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 aggregations. **Mar. Pollut. Bull.** 52, 920–927. 2006.

ALEIXO, L. A. G.; TACHIBANA, T.; ALEIXO, L. A. B. **Dispersão e Espalhamento do Óleo em Meio Aquático.** 16f., USP, São Paulo. 2010

ANDRADE, J. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F.. Biorremediação de Solos Contaminados por Petróleo e seus Derivados. **Eclética Química** v.35 n.3 São Paulo,2010.

ATLAS, R. M. - PETROLEUM BIODEGRADATION AND OIL SPILL BIOREMEDIATION. **Marine Pollution Bulletin**, v.31, n. 4-12, p. 178-182, 1995.

ATLAS, R. M.; BARTHA, R. **Stimulated biodegradation of oil slicks using oleophilic fertilizers.** Environ. Sci. Technol. **7**, 538 (1973).

BAHIA. **Cidades.** Disponível em: < <http://www.bahia.com.br/>>. Acesso em: 23/11/11

BENTO, D. M. **Análise Química da Degradação dos Hidrocarbonetos de Óleo Diesel no Estuário da Lagoa dos Patos – Rio Grande/RS;** 2005. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica) Departamento de Geociências ,UFRG, Rio Grande,2005.

BEZERRA, R. G.; FREIRE, G. S. S. **Determinação dos Parâmetros Hidrodinâmicos do Estuário de São Francisco do Conde, Baía de Todos os Santos, Bahia;** 2o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás; Hotel Glória, Rio de Janeiro, de 15 a 18 de junho de 2003

BRAGG, J.R., OWENS, E.H., **Shoreline cleansing by interactions between oil and fine mineral particles.** In: Proceedings of the 1995 International Oil Spill Conference. American Petroleum Institute, Washington, DC, Publication no. 4620, pp. 219–227. 1995.

BRAGG, J. R., PRINCE, R. C., HARNER, E. J., & ATLAS, R. M. Effectiveness of bioremediation for the Exxon Valdez oil spill. **Nature**, 368(6470), 413-418. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1038/368413a0>, 1994.

BRAGG, J.R., YANG, S.H., 1995. **Clay–oil flocculation and its role in natural cleansing in Prince William Sound following the Exxon Valdez oil spill.** In: Wells, P.G., Butler, J.N., Hughes, J.S. (Eds.), Exxon Valdez Oil Spill—Fate and Effects in Alaskan Waters. ASTM STP1219, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, pp. 178–214. Disponível em: <<http://books.google.com.br/>>. Acesso em: 23/11/11. 1995.

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.

CARDOSO, A. M. **Sistema de Informações para Planejamento e Resposta a Incidentes de Poluição Marítima por Derramamento de Petróleo e Derivados**. 2007. 148f. Dissertação(Mestrado em Ciências em Planejamento Energético), UFRJ, Rio de Janeiro. 2007.

CARVALHO, J.B. **Caracterização morfoestratigráfica do preenchimento sedimentar da Baía de Iguape, Bahia – Influência das variações eustáticas do nível do mar e atividades tectônicas recentes**.2000. 119p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2000.

CETESB - **Aspectos físicos e químicos do óleo**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/gerenciamento-de-riscos/Vazamento%20de%20Oleo/222-Aspectos%20F%C3%ADsico-Qu%C3%ADmicos>. Acessado em 08/10/2011. 2005.

CCG-GCC, **Nearshore Recovery**. Disponível em: http://www.ccg-gcc.gc.ca/eng/CCG/ER_Nearshore_Recovery. Acesso em: 08/10/2011.

CIRANO, M.; LESSA, G.C. **Oceanographic characteristics of Baía de Todos os Santos, Brazil: circulation, seasonal variations and interactions with the coastal zone**. In: 11th Int. Biennial Conf. on Physics of Estuaries and Coastal Seas. Hamburg, Germany, 17-20. 2002.

DOWTY,R.A.; SHAFFER,G.P.; HESTER,M.W.; CHILDERS,G.W.; CAMPO,F.M.; GREENE,M.C. Phytoremediation of small-scale oil spills in fresh marsh environments: a mesocosm simulation; **Marine Environmental Research** n.52 pp.195-211.,2001.

EPA, Oil Spill Response Techniques. **Disponível em:** <http://www.epa.gov/oswer01/content/learning/oiltech.htm>. Acesso em: 02/10/2011.

EUN-HEE, L.; CHO, K.; KIM, J. Comparative Study of Rhizobacterial Community Structure of Plant Species in Oil-Contaminated Soil. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 20, n. 9, p. 1339–1347, jul. 2010.

FERNANDES, R. M. **Modelação de Derrames de Hidrocarbonetos**; 2001., 124f. Trabalho de Graduação(Graduação em Engenharia Ambiental) – Instituto Superior Técnico, 2001.

GENZ, F. **Avaliação dos Efeitos da Barragem Pedra do Cavalo Sobre a Circulação Estuarina do Rio Paraguaçu e Baía de Iguape**. 2006. 266 f. Dissertação (Doutorado em Geologia) – Instituto de Geociências, UFBA, Salvador, 2006.

GUYOMARCH, J.; LE FLOCH, S.; MERLIN, F. (2002). Effect of Suspended Mineral Load, Water Salinity and Oil Type on the Size of Oil–Mineral Aggregates in the Presence of Chemical Dispersant. **Spill Science & Technology Bulletin**, 8(1), 95-100. doi:10.1016/S1353-2561(02)00118-4

HEUBECK, M.; CAMPHUYSEN, K. C. J.; BAO, R.; HUMPLE, D.; REY, A. S.L; CADIOU, B.; BRAGER, S.; THOMAS, T. - Assessing the impact of major oil spills on seabird populations; **Marine Pollution Bulletin** n. 46 p. 900-902., 2003.

HUESEMANN M. H.; HAUSMANN, T. S.; FORTMAN, T. J.; THOM, R. M.; CULLINAN, V. In situ phytoremediation of PAH- and PCB-contaminated marine sediments with eelgrass (*Zostera marina*). **Ecological Engineering**, v. 35, p. 1395–1404, 2009

ITOPF – Aerial Observation of Oil –**TECHNICAL INFORMATION PAPER No 1**, 2009

ITOPF - International Tanker Owners Pollution Federation Limited – “**Technical Information Paper**”n.2. 2002.

ITOPF, Spill Response **Disponível em: <http://www.itopf.com/>. Acesso em: 02/10/2011**

ITOPF – The Use of Chemical Dispersants to Treat Oil Spills – **TECHNICAL INFORMATION PAPER n.4**, 2005.

KHELIFA, A., HILL, P.S., STOFFYN-EGLI, P., LEE, K., **Effects of salinity and clay type on oil-mineral aggregation**. *Marine Environmental Research* 59, 235–254. 2005.

KHELIFA, A., STOFFYN-EGLI, P., HILL, P.S., LEE, K., Characteristics of oil droplets stabilized by mineral particles: effect of oil types and temperature. **Spill Science and Technology Bulletin** 8 (1), 19–30. 2002.

LEE, K., LUNEL, T., WOOD, P., SWANNELL, R., **Shoreline cleanup by acceleration of clay–oil flocculation processes**. In: Proceedings of the 1997 International Oil spill Conference. American Petroleum Institute, Washington, DC, Publication No 4651, pp. 235–240. 1997.

LEE, K. **Bioremediation of oil impacted shorelines**. In: Murphy, T., Munawar, M. (Eds.), *Aquatic Restoration in Canada*, *Ecovision World Monograph Series*. Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands, pp. 69–89. 1999.

LEE, K.; MERLIN, F. X. Bioremediation of oil on shoreline environments: development of techniques and guidelines. **Pure and applied Chemistry** v.71 n.1 p.161-171, 1999.

LEE, K., STOFFYN-EGLI, P., **Characterization of oil–mineral aggregates**. In: Proceedings of 2001 International Oil Spill Conference. American Petroleum Institute, Washington, DC, pp. 991–996, Publication No. 14710. 2001.

LEE, K., STOFFYN-EGLI, P., OWENS, E.H., **Natural dispersion of oil in a freshwater ecosystem: Desaguadero pipeline spill, Bolivia**. In: Proceedings International Oil Spill Conference. American Petroleum Institute, Washington DC, pp. 1445–1448. 2001.

LEE, K., STOFFYN-EGLI, P., OWENS, E.H., The OSSA II pipeline oil spill: natural mitigation of a riverine oil spill by oil–mineral aggregate formation. **Spill Science and Technology Bulletin** 7 (3/4), 149–154. 2002.

LEE, K., WEISE, A. M., & ST-PIERRE, S. Enhanced oil biodegradation with mineral fine interaction. **Spill Science & Technology Bulletin**, 3(4), 263-267. doi:10.1016/S1353-2561(97)00025-X, 1996.

LEE, K., WOHLGESCHAFFEN, G., TREMBLAY, G.H., JOHNSON, B.T., SERGY, G.A., PRINCE, R.C., GUEENETTE, C.C., OWENS, E.H., Toxicity evaluation with the Microtox® test to assess the impact of in situ oiled shoreline treatment options: Natural attenuation and sediment relocation. **Spill Science and Technology Bulletin**. Vol. 8, No. 3, pp. 273–284. 2003

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 Science & Technology Bulletin** 8 (1), 65–71. 2002.

LESSA, G.C., BITTENCOURT, A.C.S.P., BRICHTA, A., DOMINGUEZ, J.M.L. A reevaluation of the Late Quaternary Sedimentation in Todos os Santos Bay (BA), Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, 72 (4), 573-590. 2000.

LESSA, G. C.; DOMINGUEZ, J. M. L.; BITTENCOURT, A. C. S. P. E BRICHTA, A. The tides and tidal circulation of Todos os Santos Bay, Northeast Brazil:a general characterization., **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, 73(2):245–261. 2001.

LIN, Q.; MENDELSSOHN, I. A. Potential of restoration and phytoremediation with *Juncus roemerianus* for diesel-contaminated coastal wetlands. **Ecological Engineering**, v. 35, p. 85–91, jan. 2008.

LUNEL, T., LEE, K., SWANNELL, R., WOOD, P., RUSIN, J., BAILEY, N., HALLIWELL, C., DAVIES, L., SOMMERVILLE, M., DOBIE, A., MITCHELL, D., MCDONAGH, M., **Shoreline clean up during the Sea Empress incident: the role of the surf washing (clay–oil flocculation), dispersants, and bioremediation**. Proceedings 19th Arctic and Marine Oilspill Program (AMOP) Technical Seminar, Environment Canada, Ottawa ON. pp. 1521–1540. 1996.

MARQUES, M.; AGUIAR, C. R. C.; DA SILVA, J. J. L. S. Desafios técnicos e barreiras sociais, econômicas e regulatórias na fitorremediação de solos contaminados. **Revisão de Literatura**, Rio de Janeiro, v. 35, n. 1, nov. 2011.

MILANI, E. J.; BRANDÃO, J. A. S. L. ; ZALÁN, P. V.; GAMBOA, L. A. P. Petróleo na Margem Continental Brasileira: Geologia, Exploração, Resultados e Perspectivas **Revista Brasileira de Geofísica**, v.18 n.3 p. 352-396, 2000;

MILLIOLI, V. S.; SÉRVULO, E. F.; SOBRAL, L. G. S.; CARVALHO, D. D. Biorremediação de Solo Contaminado com Óleo Cru: Avaliação da Adição de Ramnolipídio Quanto à Toxicidade e a Eficiência de Biodegradação. **Comunicação Técnica para o 4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e gás**. Campinas. Outubro de 2007.

MOREIRA, Í. T. A.. **Avaliação da eficiência de técnicas de remediação em sedimentos de ecossistema manguezal impactado por atividades petrolíferas**. 2010. 54f. Dissertação (mestrado em geoquímica) - Petróleo e Meio Ambiente, da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

NORDVIK, A. B. ; SIMMONS, J. L.; BITTING, K. R.; LEWIS, A.; STROM-KRISTIANSEN, T. Oil and Water Separation in Marine Oil Spill Clean-up Operations. **Spill Science & Technology Bulletin**, v.3 n.3 p.107-122, 1996.

NIU, H.; LI, Z.; LEE, K.; KEPKAY, P.; MULLIN, J. V. 2010. Modelling the Transport of Oil–Mineral-Aggregates (OMAs) in the Marine Environment and Assessment of Their Potential Risks. *Environ Model Assess*

OCEANSNORTH, **Oil Spill Response**. Disponível em: <http://oceansnorth.org/oil-spill-response>. Acesso em: 02/10/2011 02/10/11.

OIL SPILL SOLUTIONS, **Shoreline Clean up**. Disponível em: <http://www.oilspillsolutions.org/shorelinecleanup.htm>. Acesso em: 08/10/2011

OWENS, E. H.; LEE, K. Interaction of oil and mineral fines on shorelines: review and assessment. **Marine Pollution Bulletin**, n.47 pp . 397-405. 2003.

OWENS, E.H., The interaction of fine particles with stranded oil. **Pure and Applied Chemistry** 71 (1), 83–93. 1999.

OWENS, E.H., DAVIS JR., R.A., MICHEL, J., STRITZKE, K., **Beach cleaning and the role of technical support in the 1993 Tampa Bay spill**. In: Proceedings 1995 International Oil Spill Conference. American Petroleum Institute, Washington, DC, pp. 627–634. 1995.

PALADINO, E. E. **Modelagem Matemática e Simulação Numérica de Trajetórias de Derrames de Petróleo no Mar**. 2000. 126f. Dissertação(Mestrado em Engenharia Mecânica), UFSC, Florianópolis, 2000

PEREIRA, L.T. C.; LEMOS, J. L.; SANTOS, R. L. C. Degradação de Hidrocarbonetos de Petróleo por *Aspergillus niger* e *Penicillium corylophilum* **Comunicação Técnica elaborada para a XII JIC-CETEM**, Rio de Janeiro, 2004.

PEZESHKI, S.R., DELAUNE, R.D., NYMAN, J.A., LESSARD, R.R., CANEVARI, G.P., **Removing oil and saving oiled marsh grass using a shoreline cleaner** (Publication No. 4620). International Oil Spill Conference. American Petroleum Institute, Washington, D.C, pp. 203–209. 1995

PEZESHKI ,S.R.; HESTER, M.W.; LIN, Q.; NYMAN,J.A. The effects of oil spill and clean-up on dominant US Gulf coast marsh macrophytes: a review; **Environmental Pollution** n.108 pp.129-139., 2000.

PILON-SMITS E (2005) Phytoremediation. **Annu Rev Plant Biol** 56: 15–39.

POIRIER & THIEL, 1941 O.A. POIRIER AND G.A. THIEL, Deposition of free oil by sediments settling in seawater. **Bulletin of American Association of Petroleum Geology**, 25 12 (1941), pp. 2170–2180 *apud* STOFFYN-EGLI, P., LEE, K., Formation and Characterization of Oil–Mineral Aggregates. **Spill Science & Technology Bulletin**, Vol. 8, No. 1, pp. 31–44. 2002.

RIBEIRO, D. S., 2010. **Investigação da Interação Óleo Mineral Agregados (OMA) em Ambientes Costeiros Sob Influência de Diferentes Salinidades : Subsídio a**

procedimentos de remediação de derrames. 2010. 54p. Trabalho de Graduação (Graduação em Geologia) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010

RODRIGUES, A. J. C. **Caracterização de Agregados de Óleo-Partícula Mineral: Procedimentos para Aceleração da Remediação de Derrames de Petróleo em Ambientes Costeiros.** 2011. 54p. Trabalho de Graduação (Graduação em Geologia) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

ROSA, G. S. **Avaliações do potencial de espécies vegetais na fitorremediação de solos contaminados por petróleo.** 2006. 160 f. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro– UERJ, Rio de Janeiro, 2006.

SARKAR, D.; FERGUSON, M.; DATA, R.; BIRNBAUM, S. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: Comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation. **Environmental Pollution**, v.136 , p.187-195, 2005.

SANCHES, R. J. - **Seleção de Micro-Organismos com Potencial de Biodegradação de Hidrocarbonetos e Biodiesel.** 2009. Trabalho de Graduação(Graduação em Engenharia Ambiental) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, Rio Claro, 2009.

SANTOS, G. O. **Crescimento, nutrição e estrutura do lenho juvenil de três espécies florestais com potencial de fitorremediação em solos contaminados com petróleo.** 2006. 194 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SANTOS, M. G. S.; MACCARINI, M.; BAGGIO, M. R.; MARTINS, R. F.; ROA, Z. N.. **Aspectos Toxicológicos dos Hidrocarbonetos de Petróleo –Exposição a Hidrocarbonetos Monocíclicos Aromáticos;** 2005. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO TECNOLÓGICO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL. Florianópolis, 2005, Salvador.

SERGY, G. A.; GUÉNETTE, C.C.; OWENS, E. H.; PRINCE, R. C.; LEE, K. 2003. In-situ Treatment of Oiled Sediment Shorelines. **Spill Science & Technology Bulletin**, Vol. 8, No. 3, pp. 237–244.

SILVA, A. C. M.; MARTINS, C. M. S.; RODRIGUES, A, J. C.; TRINDADE, M. C. L. F.; SILVA, C. S.; RIOS, M.C.;MOREIRA, I. T. A.; OLIVEIRA, O. M. C.; **Influência de Diferentes Minerais de Argila na Formação de Agregados de Óleo Mineral no Norte da Baía de Todos os Santos.** In: XXIV Simpósio de Geologia do Nordeste. Aracaju – Sergipe, 2011

SILVA, J. A. F. **Sistematização e Avaliação de Técnicas de Investigação Aplicadas à Caracterização e Diagnóstico de Área Contaminada por Hidrocarbonetos de Petróleo;** 2002. 160f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências e Ciências exatas , UEP, Rio Claro ,2002.

SILVA, P. R.. “**Transporte marítimo de petróleo e derivados na costa brasileira: Estrutura e implicações ambientais**”. Dissertação MSc., Programa de Planejamento Energético, COPPE/UFRJ, abril de 2004.

SOUZA, E. S.; TRIGÜIS; J. A. **Degradação do Petróleo em Derrames no Mar – Intemperismo x Biorremediação**. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005.

SOUZA FILHO, A. M. **Planos Nacionais de Contingência para Atendimento a Derramamento de Óleo: Análise da Experiência de Países Representativos das Américas para Implantação no Caso do Brasil** 2006. 227f. Dissertação(Mestrado em Ciências em Planejamento Ambiental), UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

SERGY, G.A., GUEENETTE, C.C., OWENS, E.H., PRINCE, R.C., LEE, K., **Treatment of oiled sediment shorelines by sediment relocation**. In: Proceedings International Oil Spill Conference. American Petroleum Institute, Washington DC, pp. 549–554. 1999.

STAEDTER, T., 2010. **Tech Used to Clean up Oil Spills**. Disponível em: < <http://news.discovery.com/tech/tech-used-clean-up-oil-spill.html> >. Acesso em: 02/10/2011.

STOFFYN-EGLI, P., LEE, K., Formation and Characterization of Oil–Mineral Aggregates. **Spill Science & Technology Bulletin**, Vol. 8, No. 1, pp. 31–44. 2002.

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**, n.60 pp.1701-1707, 2010.

SUN, J., & ZHENG, X. A review of oil-suspended particulate matter aggregation--a natural process of cleansing spilled oil in the aquatic environment. **Journal of environmental monitoring** : JEM, 11(10), 1801-9. doi:10.1039/b904829b, 2009.

SZEWCZYK, SUSANA BEATRÍS OLIVEIRA. **Processos envolvidos em um derramamento de óleo no mar**. Seminário e Workshop em Engenharia Oceânica (SEMENGO). 2006 - 14=18=24

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Quím. Nova**, Vol.27, nº 3, São Paulo, may/June 2004.

TRINDADE, M. C. L. F.; MOREIRA, I. T. A.; SANTOS, D. R.; RIOS, M.C.; MARTINS, C. M. S.; SILVA, A. C. M.; SILVA, C. S.; OLIVEIRA, O. M. C.; **Influência da Salinidade na Formação de Agregados de Óleo Mineral no Norte da Baía de Todos os Santos**. In: XXIV Simpósio de Geologia do Nordeste. Aracaju – Sergipe, 2011

UNEP (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME). 1992. Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments. **Reference methods for marine pollution studies**, nº 20, p. 78.

VENOSA, A. D.; SUIDAN, M. T.; WRENN, B. A.; STROHMEIER K. L.; HAINES, J. R.; EBERHART, B. L.; KING, D.; HOLDER, E. L. - Bioremediation of an Experimental Oil Spill on the Shoreline of Delaware Bay - **Environ. Sci. Technol.** 30, 1764 (1996).

VENTURINI , N.; MUNIZ, P.; BÍCEGO, M. C.; MARTINS, C. C.; TOMMASI, L. R.; Petroleum Contamination Impact on Macrobenthic Communities Under the Influence of an Oil Refinery: Integrating Chemical and Biological Multivariate Data Estuarine; **Coastal and Shelf Science** 78 pp. 457-467. 2008.

VIEIRA, G. E. G.; DA SILVEIRA, C. R.; CUTRIM, J.; RIBEIRO J. Avaliação dos principais aspectos da fitorremediação aplicados na redução da poluição no solo e água. **Revista Engenharia Ambiental**, Espírito Santo do Pinhal, v. 8, n.2, p. 182-192, abr./jun. 2011

WANG, Z., STOUT, S.A., 2007. **Oil Spill Environmental Forensics**. Academic Press, California.

WANG, ZHENDI; FINGAS, MERV F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques; **Marine Pollution Bulletin** n.47 pp.423-452., 2003.

WANG, Z.; XU, Y.; ZHAO, J.; LI, F.; GAO, D.; XING, B.; Remediation of petroleum contaminated soils through composting and rhizosphere degradation. **Journal of Hazardous Materials**, 2011

WEISE, A.M., NALEWAJKO, C., LEE, K. Oil–mineral fine interactions facilitate biodegradation in seawater. **Environmental Technology** 20, 811–824. 1999.

ZÍLIO, E. L.; PINTO, U. B. Identificação e Distribuição dos Principais Grupos de Compostos Presentes nos Petróleos Brasileiros **Boletim Técnico Petrobras**, v.45 n.1 p.21-25, janeiro/Março 2002

ZIOLLI, R. L. Aspectos ambientais envolvidos na poluição marinha por petróleo – **Revista Saúde e Ambiente**. v.3 n.2 p.32-41., dezembro 2002.