



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

**MARIANA CRUZ RIOS**

**CAPACIDADE DO SEDIMENTO DO ESTUÁRIO DO  
PARAGUAÇU-BA DE FORMAR AGREGADO ÓLEO-  
MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (OSA)**

Salvador  
2014

**MARIANA CRUZ RIOS**

**CAPACIDADE DO SEDIMENTO DO ESTUÁRIO DO  
PARAGUAÇU-BA DE FORMAR AGREGADO ÓLEO-  
MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (OSA)**

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira

Salvador  
2014

TERMO DE APROVAÇÃO

MARIANA CRUZ RIOS

CAPACIDADE DO SEDIMENTO DO ESTUÁRIO DO  
PARAGUAÇU-BA DE FORMAR AGREGADO ÓLEO-  
MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (OSA)

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

---

Ícaro Thiago Andrade Moreira - Coorientador

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

---

Sarah Adriana Rocha Soares

Doutora em Química Analítica pela Universidade Federal da Bahia.  
Universidade Federal da Bahia

---

Laís da Cunha Maciel

Mestra em Diversidade Animal pela Universidade Federal da Bahia.  
Universidade Salvador

Salvador, 11 de Dezembro de 2014

À minha mãe, a meu pai e à minha irmã,  
por terem sido a força que eu  
precisava para continuar.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado forças para concluir mais essa etapa de minha vida.

Agradeço a meu pai e à minha mãe por serem sempre os melhores pais do mundo, por sempre estarem presentes, por sempre acreditarem em mim, por sempre me darem os conselhos mais úteis, por se orgulharem de mim do jeito que eu sou e por sempre me incentivarem a pesquisar. Amo muito vocês, pra sempre.

À Dida, por estar sempre ao meu lado há 23 anos, me ajudando, me dando conselhos, me apoiando e se orgulhando das minhas conquistas. Te amo muito.

A Cecil, por aguentar as minhas crises existenciais, por me motivar a ir mais longe, por acreditar em mim, pelos puxões de orelha, por me fazer rir, pelo companheirismo e pelo amor. Amo você.

A Ícaro, por te me dado oportunidade de continuar na pesquisa, por sempre ter estado por perto quando precisei de ajuda, pela confiança, pela orientação e principalmente pela amizade.

À professora Olívia, pessoa pela qual eu tenho muita admiração e respeito. Obrigada pela oportunidade e pela orientação.

A toda equipe do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA), principalmente a Gisele, a Jorginho, a Claudia, a Sarah e a Rui, por terem me ajudado nas análises laboratoriais.

A todos do SINBONEA, em especial a Ana, Cibas, Clarinha, Jel Beatriz, Jel Verane, Lucas, Marcão, Ramilla e Tita, pelos momentos de descontração, pelas risadas, pela ajuda nas análises, por mais risadas, pelo apoio e pela amizade.

À Carine e à Maria Clara, por terem me ajudado e tirado várias dúvidas durante esses anos de NEA.

Aos colegas do curso de oceanografia, principalmente a Lai e a Liu, pelas várias noites de estudos e pela amizade.

Aos membros da banca examinadora, Dra. Sarah Rocha e MSc. Laís Maciel, por terem aceitado o convite para participar da avaliação deste trabalho, mesmo que de última hora.

Ao PIBIC, pela bolsa de iniciação científica concedida.

E por fim, ao E.C.Bahia por ter montado um time muito ruim esse ano, fazendo com que eu não tivesse vontade de ir aos jogos, poupando tempo precioso para escrita desta monografia.

Se as coisas são inatingíveis... ora!  
Não é motivo para não querê-las...  
Que triste os caminhos, se não fora  
A presença distante das estrelas!

**Mário Quintana**

## RESUMO

O agregado óleo-material particulado em suspensão (OSA) é uma estrutura microscópica que se forma a partir da interação entre gotículas de óleo e material particulado em suspensão (MPS) em um meio aquoso turbulento. Acredita-se que a sua formação tenha um papel importante na remoção natural de derrames de óleo, podendo representar de 20 a 90% do óleo dispersado de um vazamento. Essa remoção natural acontece porque a formação do OSA faz com que ocorra um aumento na taxa de dispersão e biodegradação do óleo, além de diminuir as propriedades adesivas do óleo, evitando que a gotícula volte a aderir na mancha. A interação óleo-MPS depende de fatores como salinidade da água; granulometria, mineralogia e quantidade de sedimento; viscosidade, composição e quantidade do óleo; e da energia do sistema. A realização deste trabalho é importante porque o estuário do Paraguaçu, na Baía de Todos os Santos, passará a sofrer influência direta de atividades petrolíferas por conta do início das atividades do estaleiro do Paraguaçu. Então é importante saber como o estuário se comportaria naturalmente no caso de um derrame de óleo. O principal objetivo desse projeto é fazer uma avaliação, em escala laboratorial, da capacidade do sedimento do estuário do Paraguaçu, na Bahia, em formar OSA. Foi utilizado, para o experimento de formação do OSA, o óleo proveniente da Bacia de Campos e sedimentos coletados em seis estações de coleta próximas a cinco municípios do estuário do Paraguaçu: Cachoeira, Coqueiros, Maragogipe, São Roque do Paraguaçu e Salinas da Margarida. Foram analisados, *in situ*, parâmetros físico-químicos, tais como salinidade, pH, Eh, temperatura, condutividade, oxigênio dissolvido. E no laboratório foi feita a caracterização geoquímica dos sedimentos coletados em cada estação, além da análise granulométrica. Com o fim do experimento, concluiu-se que o sedimento com a maior capacidade de formação de OSA foi o coletado na estação de Cachoeira, seguido pelos sedimentos de Maragogipe, Salinas da Margarida 2, Coqueiros, São Roque e Salinas da Margarida 1. Espera-se que esse trabalho ajude na tomada de decisão em um caso hipotético de derrame de óleo na área, já que o OSA pode ser considerado como uma importante ferramenta que fornecerá informações acerca do caminho que o óleo percorrerá na coluna d'água, a partir da flutuabilidade do agregado, além de indicar como o ambiente poderá se recuperar naturalmente.

Palavras-chave: OSA, flutuabilidade, ambiente bentônico, ferramenta norteadora.

## ABSTRACT

Oil suspended particulate matter aggregate (OSA) is a microscopic structure that is formed by the interaction between oil droplets and suspended particulate matter (SPM), in a turbulent aqueous medium. It is believed that their formation has an important role in natural removal of oil spillage, which may represent 20 to 90% of a dispersed oil leak. This natural removal occurs because OSA formation causes an increase in the rate of biodegradation and dispersal of the oil and decreases the adhesive properties of the oil, preventing the droplet adhere to the stain again. The oil-MPS interaction depends on water salinity; grain size, mineralogy and quantity of sediment; viscosity, composition and quantity of the oil; and the energy of the system. The realization of this work is important because Paraguaçu estuary, in Todos os Santos bay, will suffer direct influence of oil activities on behalf of the beginning of the activities of the Paraguaçu shipyard. So it's important to know how the estuary would naturally behave in case of an oil spill. The main goal of this project is to evaluate, on the laboratory scale, the ability of the sediment of the Paraguaçu estuary, Bahia, in forming OSA. For the experiment of OSA formation was used the oil from Campos basin and sediments collected at six stations near five municipalities of Paraguaçu stuary: Cachoeira, Coqueiros, Maragogipe, São Roque do Paraguaçu and Salinas da Margarida. Were analyzed, *in situ*, physical-chemical parameters such as salinity, pH, Eh, temperature, conductivity, dissolved oxygen. And in the laboratory, geochemical characterization of sediments collected at each station was done, in addition to particle size analyzes. With the end of the experiment, it was concluded that sediment with the greatest ability to form OSA was collected in the Cachoeira station, followed by sediments of Maragogipe, Salinas da Margarida 2, Coqueiros, São Roque and Salinas da Margarida 1. It is hoped that this work will help in the decision making in a hypothetical case of an oil spill in the area, since the OSA can be considered as an important tool to provide information about the way the oil will go through the water column, based on the buoyancy of the aggregate. Besides, OSA formation will indicate how the environment can naturally recover.

Keywords: OSA, buoyancy, benthic environment, guiding tool.



## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
EPÍGRAFE.....	ii
RESUMO .....	iii
ABSTRACT.....	iv
SUMÁRIO.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS .....	vii
ÍNDICE DE TABELAS .....	viii
1. INTRODUÇÃO .....	13
2. REVISÃO TEÓRICA.....	15
2.1. CARACTERÍSTICAS DO PETRÓLEO.....	15
2.2. DERRAMAMENTOS DE ÓLEO EM AMBIENTES COSTEIROS .....	16
2.3. TÉCNICAS CLÁSSICAS DE REMEDIAÇÃO .....	20
2.4. AGREGADO ÓLEO-MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (OSA) .....	21
2.5. ESTUDOS RELACIONADOS AO OSA NO BRASIL .....	25
2.6. APLICAÇÕES DO OSA .....	26
3. OBJETIVOS.....	28
3.1. GERAL.....	28
3.2. ESPECÍFICOS .....	28
4. ÁREA DE ESTUDO .....	29
5. MATERIAIS E MÉTODOS .....	31
5.1. PROCEDIMENTOS DE AMOSTRAGEM .....	31
5.2. PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS .....	31
5.3. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	32
5.3.1. DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL EM SEDIMENTO .....	32
5.3.2. DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM SEDIMENTO .....	32
5.3.3. DETERMINAÇÃO DE MATERIA ORGÂNICA EM SEDIMENTO E EM MATERIAL PARTICULADO.....	32
5.3.4. DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (HTP) .....	32
5.3.5. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	33
5.4. EXPERIMENTO PARA FORMAÇÃO DO OSA .....	33
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	39
6.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	39

6.1.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS .....	39
6.1.2. CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA .....	40
6.1.3. GRANULOMETRIA.....	41
6.1.4. HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO .....	42
6.2. EXPERIMENTO DE FORMAÇÃO DO OSA.....	43
6.2.1. CAPACIDADE DO SEDIMENTO EM FORMAR OSA.....	43
6.2.2. FLUTUABILIDADE DOS OSAS FORMADOS .....	46
6.2.3. FRAÇÕES DE HTP RELACIONADAS À FORMAÇÃO DO OSA.....	50
6.3. TRATAMENTO ESTATÍSTICO .....	53
7. CONCLUSÕES.....	58
8. REFERÊNCIAS.....	60

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Processos de intemperismo do óleo no ambiente aquático. ....	19
Figura 2 – Estrutura do OSA. A: Figura esquemática representando a estrutura interna do OSA. B: Fotografia real do OSA. ....	21
Figura 3 – Experimento de observação do comportamento do OSA. A: Erlenmeyer contendo água salina e óleo. B: Erlenmeyer contendo água salina, óleo e sedimento. ....	23
Figura 4 – Tipos de OSA. A: Gotícula. B: Amorfo. C: Membranoso. ....	24
Figura 5 – Mapa da localização da área de estudo. Em destaque as estações de coleta das amostras. ....	30
Figura 6 – Experimento teste, realizado com o óleo da Bacia do Recôncavo, mostrando a impossibilidade da utilização desse óleo no experimento de formação do OSA. ....	34
Figura 7 – Erlenmeyers, contendo água salina, óleo e sedimento, sendo agitados na mesa reciprocante por um período de 3 horas. ....	35
Figura 8 – Erlenmeyers em repouso para separação de OSAs de diferentes flutuabilidades na estação de Cachoeira. ....	36
Figura 9 – Alíquotas da estação de Maragogipe utilizadas para determinar a quantidade de OSAs formados na coluna (armazenados em béqueres) e no fundo (armazenados nos próprios erlenmeyers). ....	36
Figura 10 – A: Estrutura montada para extração de óleo das alíquotas. B: Separação das fases água (acima) e óleo + DCM (abaixo). ....	37
Figura 11 – A: Extrato sendo passado pela membrana para o kitassato. B: Transferência do extrato do kitassato para o balão de fundo redondo. ....	38
Figura 12 – Distribuição dos valores de Eh, pH, temperatura, oxigênio dissolvido (O.D.) e salinidade nas estações de CH, CQ, MG, SR e SM. ....	39
Figura 13 – Valores médios da distribuição das frações granulométricas em amostras de sedimento superficial do estuário do Paraguaçu. ....	42
Figura 14 – Concentrações médias de HTP ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nas amostras de sedimento superficial coletadas nas estações de CH, CQ, MG, SR, SM1 e SM2. ....	43
Figura 15 – Quantidade de óleo dispersado pelo MPS, no branco e nas concentrações de sedimento de $50 \text{ mg L}^{-1}$ , $200 \text{ mg L}^{-1}$ e $300 \text{ mg L}^{-1}$ , nas estações de CH, CQ, MG, SR, SM1 e SM2. ....	46
Figura 16 – Flutuabilidade dos OSAs formados na estação de Cachoeira. ....	48
Figura 17 – Flutuabilidade dos OSAs formados na estação de Coqueiros. ....	48
Figura 18 – Flutuabilidade dos OSAs formados na estação de Maragogipe. ....	49
Figura 19 – Flutuabilidade dos OSAs formados na estação de São Roque. ....	49
Figura 20 – Flutuabilidade dos OSAs formados na estação de Salinas da Margarida 1. ....	49
Figura 21 – Flutuabilidade dos OSAs formados na estação de Salinas da Margarida 2. ....	50
Figura 22 - Análise de Componentes Principais entre o óleo associado ao OSA e os parâmetros geoquímicos encontrados nos sedimentos utilizados no experimento. ....	55
Figura 23 - Análise de Componentes Principais entre o óleo associado ao OSA e os parâmetros geoquímicos encontrados nos sedimentos utilizados no experimento. ....	56

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Coordenadas geográficas dos pontos amostrais.....	31
Tabela 2 – Salinidade encontrada <i>in situ</i> nas estações de coleta.....	33
Tabela 3 – Concentração de sedimento adicionado em cada estação de coleta.....	33
Tabela 4 – Parâmetros físico-químicos avaliados nas amostras de águas superficiais do estuário do Paraguaçu.....	40
Tabela 5 – Concentrações para os parâmetros geoquímicos determinados nas amostras de sedimento e de água superficiais do estuário do Paraguaçu.....	40
Tabela 6 – Concentrações médias de HTP, pristano, fitano e razão pristano/fitano das amostras de sedimento superficial coletadas nas estações de CH, CQ, MG, SR, SM1 e SM2. ....	43
Tabela 7 – Frações do HTP relacionadas ao OSA na estação de Cachoeira, no fundo (F) e na coluna (C). ....	51
Tabela 8 – Frações do HTP relacionadas ao OSA na estação de Coqueiros, no fundo (F) e na coluna (C). ....	51
Tabela 9 – Frações do HTP relacionadas ao OSA na estação de Maragogipe, no fundo (F) e na coluna (C). ....	52
Tabela 10 – Frações do HTP relacionadas ao OSA na estação de São Roque, no fundo (F) e na coluna (C). ....	52
Tabela 11 – Frações do HTP relacionadas ao OSA na estação de Salinas da Margarida 1, no fundo (F) e na coluna (C). ....	52
Tabela 12 – Frações do HTP relacionadas ao OSA na estação de Salinas da Margarida 2, no fundo (F) e na coluna (C). ....	52
Tabela 13 - Matriz de Correlação de Pearson aplicada na formação e dispersão do OSA. ....	57

## 1. INTRODUÇÃO

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, a produção, o refino ou o transporte (BEZERRA et al., 2002).

O petróleo é a principal fonte de energia mundial, cujos processos referentes ao mesmo geralmente envolvem o ambiente marinho, o que leva a uma maior probabilidade de acidentes ocorrendo no mar, tais como derramamentos de óleo dos navios petroleiros, acidentes em plataformas, explosão de poço durante a exploração e lançamento pontual de óleo por algum oleoduto (ITOPF, 2013). Dados mostram que cerca de 5,66 milhões de toneladas de petróleo, entre os anos de 1970 e 2011, foram lançados nos oceanos em função desses acidentes (ITOPF, 2013).

Quando o óleo alcança a costa, os impactos negativos são ainda maiores, pois o óleo pode atingir ecossistemas sensíveis, como os manguezais e os recifes de corais, levando à contaminação dos organismos e até mortandade dos mesmos, e desta forma, colocando em risco a saúde humana e influenciando indiretamente em questões sociais e econômicas. A gravidade do impacto vai ser influenciada por processos que envolvem as características relacionadas ao óleo derramado (volume e composição), à área afetada, à época do ano em que ocorreu o acidente, às condições ambientais e oceanográficas, e, possivelmente, ao método de remediação utilizado (WANG et al., 2007; FARIAS et al., 2008).

Devido aos grandes danos ambientais causados pelos acidentes envolvendo óleo, e também por conta dos altos custos das técnicas clássicas de remoção (que muitas vezes são tão prejudiciais quanto o óleo derramado), pesquisadores têm procurado formas baratas e eficazes para gerenciar áreas contaminadas, de modo que não causem danos secundários ao meio ambiente (SUN et al., 2010). Acidentes de grande repercussão na mídia, como foi o caso do Golfo do México, têm ajudado a impulsionar essas pesquisas, pois geram imagens que chocam as pessoas, levando-as a prestar mais atenção a um ambiente que é um mistério para a maioria da população, pois, como não é possível enxergar o que ocorre no oceano, muitas vezes não se tem ciência de como ele é um ambiente de extrema importância para a manutenção de vida na Terra.

Quando o petróleo é liberado para o meio marinho, ele é imediatamente sujeito a processos de intemperismo, que vão promover alterações na composição original do óleo, devido a uma combinação de processos físicos, químicos e biológicos, e que vão acontecer a taxas variáveis, dependendo do tipo de óleo e das condições ambientais (SZEWCZYK, 2006). Essas alterações vão determinar a velocidade de degradação e a persistência de óleo no meio (COLOMBO et al., 2005). Os processos intempéricos incluem o espalhamento da mancha de óleo, a evaporação de compostos mais leves do óleo, a dispersão de gotículas de óleo na coluna de água, a dissolução parcial de compostos aromáticos monocíclicos e a emulsificação de água em óleo. Em longo prazo, os processos de intemperismo sobre o petróleo incluem a oxidação, a sedimentação e a biodegradação (PAYNE et al., 2003; SZEWCZYK, 2006; CALIXTO, 2011).

A interação das gotículas de óleo, formadas a partir do intemperismo da mancha de petróleo, com material particulado em suspensão, em um meio aquoso turbulento, resulta na formação do que é chamado de agregado óleo - material particulado em suspensão (OSA). O OSA é uma estrutura microscópica que permanece estável durante semanas (STOFFYN-EGLI; LEE, 2002).

A interação entre o óleo e o material particulado em suspensão (MPS) acontece por conta de características relacionadas ao óleo, tais como quantidade, viscosidade e composição (KHELIFA et al., 2002); ao sedimento, como granulometria, quantidade e composição mineralógica (OMOTOSO et al., 2002); e às características hidrodinâmicas do ambiente tais como a energia do sistema (CLOUTIER et al., 2002), temperatura (KHELIFA et al., 2002) e salinidade (LE FLOCH et al., 2002).

A formação do OSA é considerada um processo de limpeza natural em costas onde ocorreu derrame de óleo, pois ela aumenta a taxa de dispersão e de biodegradação do óleo, além de impedir que este volte a aderir na própria mancha ou encalhe em algum costão rochoso ou praia, pois o agregado diminui as propriedades adesivas do óleo (MUSCHENHEIM; LEE, 2002; OMOTOSO et al., 2002; OWENS; LEE, 2003).

O OSA pode assumir o papel de uma importante ferramenta em casos de derramamentos de óleo, pois irá nortear o gerenciamento das áreas contaminadas indicando qual o caminho provável do óleo derramado na coluna d'água e irá apontar quais as condições desse ambiente em degradar o contaminante naturalmente (MOREIRA, 2014). Por isso é importante saber como ocorre a agregação em qualquer área com potencial risco de acidentes com óleo.

## **2. REVISÃO TEÓRICA**

A organização dessa revisão foi feita através de um levantamento bibliográfico com base em livros, artigos científicos, monografias, dissertações e teses sobre a caracterização do petróleo e seus riscos ao ambiente aquático, assim como a descrição dos agregados óleo-material particulado em suspensão e sua importância na tomada de decisão em um caso de derramamento de óleo.

### **2.1. CARACTERÍSTICAS DO PETRÓLEO**

Apesar de alguns esforços na utilização de fontes de energias limpas e renováveis, o petróleo ainda é visto como a principal matriz energética mundial. Essa visão traz grandes riscos ao meio ambiente, principalmente marinho, pois podem ocorrer acidentes com o petróleo desde o processo de extração até o transporte, passando pelo processo de produção e pelo de refino. A etapa do transporte é onde ocorrem os maiores danos, por conta de vazamentos de oleodutos e navios petroleiros (CETESB, 2005). Além disso, o consumo também vai gerar efeitos negativos, por conta da produção e do lançamento de gases que poluem a atmosfera.

O petróleo é um combustível fóssil formado a partir da matéria orgânica, de microrganismos e vegetais, que sedimentou no fundo dos oceanos, sendo essa matéria orgânica recoberta por camadas sedimentares. Porém, este não é um processo tão simples. Para que aconteça a formação é necessário que algumas condições geológicas ocorram simultaneamente nas bacias sedimentares. Essas condições incluem a existência de rocha geradora, trapas, rocha reservatório e rocha selante. Também é necessário que ocorram os fenômenos de migração e sincronismo (MILANI et al., 2001).

O petróleo é composto, em sua maior parte, por hidrocarbonetos em quantidades variáveis e a parte restante composta por substâncias mais solúveis e tóxicas (não-hidrocarbonetos), variando a composição de acordo com o tipo de óleo (OVERSTREET; GALT, 1995). Ele é dividido em quatro frações: alifáticos, aromáticos, resinas e asfaltenos. As duas primeiras são frações mais leves, enquanto as últimas são mais pesadas. A fração dos compostos alifáticos inclui os alcanos, alcenos e cicloalcanos. Já a fração dos compostos aromáticos compreende os hidrocarbonetos mono aromáticos voláteis e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). As resinas e os asfaltenos são constituídos por moléculas polares contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio, no entanto, as resinas são caracterizadas por serem sólidos amorfos dissolvidos no óleo, enquanto os asfaltenos são grandes moléculas coloidais dispersas no óleo (BALBA et al., 1998).

De acordo com a constituição dos diferentes tipos de óleo, eles podem ter características físicas e químicas distintas. As características físicas de um óleo são determinadas pela sua volatilidade (facilidade da substância de passar do estado líquido ao estado de vapor, relacionado ao processo de destilação do óleo), viscosidade (resistência do fluido ao escoamento), ponto de fluidez (temperatura abaixo da qual o óleo não irá fluir), tensão superficial (atração entre as moléculas superficiais no líquido), ponto de ignição (temperatura em que os vapores de um óleo entram em combustão) e solubilidade (quantidade possível que uma substância pode ser dissolvida em certa

quantidade de solvente, a uma dada temperatura) (BENTO, 2005; SILVA, 2002; SZEWCZYK, 2006).

As características químicas do petróleo envolvem sua estrutura e composição. Os compostos orgânicos do petróleo são geralmente substâncias apolares devido a pouca diferença na eletronegatividade do hidrogênio e do carbono. Por conta destas características apolares, a grande parte dos hidrocarbonetos é hidrofóbica, ou seja, não possui afinidade com a água, diminuindo sua capacidade de solubilização neste solvente (SILVA, 2002; SANTOS et al., 2005). Desta forma, esses compostos químicos, quando são lançados no ambiente aquático, tendem a se acumular nos sedimentos e nos organismos, aumentando a persistência e o impacto gerados por esses compostos (BENTO, 2005).

Para medir o grau de contaminação por óleo de uma área, geralmente é realizada a determinação dos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP). Segundo Patnaik (1996), HTP é a mistura complexa de hidrocarbonetos que constituem o petróleo cru. A determinação das concentrações de HTP é realizada para avaliar o estado de contaminação ambiental porque, devido à existência de muitas substâncias químicas presentes no petróleo e em seus derivados, seria muito difícil fazer a avaliação individual de cada um desses compostos (TPH CRITERIA WORKING GROUP SERIES, 1998).

## **2.2. DERRAMAMENTOS DE ÓLEO EM AMBIENTES COSTEIROS**

A contaminação por derramamento de óleo é mundialmente reconhecida como uma ameaça a zona costeira por causar grave desequilíbrio químico e biológico. Os ecossistemas costeiros possuem grande riqueza biológica e elevada complexidade trófica, onde eles interagem entre si através de transferência de energia, nutrientes, migração de espécies e através do ciclo reprodutivo de espécies que podem ocorrer em diferentes ecossistemas ao longo da vida (SZEWCZYK, 2006). Desta forma, qualquer mudança na dinâmica desses ambientes pode causar grandes perdas na diversidade local.

Os principais ecossistemas costeiros encontrados na costa brasileira são os manguezais, marismas, praias, costões rochosos, planícies de marés e recifes de coral (SZEWCZYK, 2006), sendo que as regiões mais sensíveis ao óleo – não só biologicamente, mas também socialmente – são os estuários e manguezais (BEZERRA et al., 2002), já que estes:

- São ambientes de baixa energia, o que dificulta a remoção natural do contaminante (MMA, 2007);
- Possuem um substrato saturando por água, limitando a penetração do óleo, fazendo com que haja a cobertura direta, e consequente, sufocação e/ou intoxicação da vegetação e de organismos bentônicos (MMA, 2007);
- Possuem substrato mole e estão geralmente localizados em regiões de difícil acesso, impedindo a remoção do contaminante (MMA, 2007).



Os impactos causados nos organismos marinhos, por conta de algum acidente envolvendo derrame de óleo, são referentes ao recobrimento destes organismos (efeito físico) e a toxicidade dos compostos presentes no óleo (efeito químico). Nos óleos que possuem alta densidade, o efeito físico é predominante, enquanto que os óleos que possuem baixa densidade, o efeito químico é o mais significativo. O impacto químico é maior nos primeiros dias após o derrame, pois os compostos mais tóxicos são aqueles mais voláteis e mais solúveis. Óleos com considerável solubilidade fazem com que organismos marinhos fiquem mais vulneráveis já que eles podem absorver estes contaminantes pelos tecidos, brânquias, por ingestão direta da água ou de alimento contaminado (SZEWCZYK, 2006).

Atualmente, existem cerca de 7.000 instalações de extração de petróleo nos mares, sendo que no Brasil 74% do petróleo nacional provém de regiões marítimas (FIGUEIREDO, 2000).

As principais fontes acidentais envolvendo o petróleo são as embarcações-tanque que transportam petróleo bruto e os seus derivados; os vazamentos/derramamentos nos oleodutos; os derramamentos pelos navios-cargueiros (combustível); e os derramamentos e vazamentos de petróleo *offshore* na plataforma de produção. Porém também existem as fontes intencionais de descarga de óleo, e elas incluem as descargas de rotinas nas embarcações; as lavagens dos tanques das embarcações; e descargas da água de produção (ITOPF, 2013; ROBINSON, 2013). Os ecossistemas costeiros são bastante vulneráveis ao impacto dos vazamentos de óleo, porque são nessas regiões que se concentram os navios petroleiros, os terminais e as operações de carga e descarga (SZEWCZYK, 2006).

Assim que o óleo é lançado em ecossistemas aquáticos, ele sofre grandes modificações em sua composição por conta de processos naturais físicos, químicos e biológicos, que vão determinar a velocidade de degradação do óleo e a sua persistência no meio (KHELIFA et al., 2002; WANG et al., 2013; MULABAGAL et al., 2013). Essas modificações são influenciadas, principalmente, por fatores como a hidrodinâmica local, irradiação solar, temperatura da área afetada, características do material particulado em suspensão, profundidade, comunidade microbiana presente, disponibilidade de nutrientes e características do óleo derramado (LEE, 2002; COLOMBO et al., 2005; KHELIFA, et al., 2005; FARIAS et al., 2008; SUN et al., 2010; LAMINE; XIONG, 2013).

Essas transformações, ou processos intempéricos, vão incluir:

- Espalhamento: o óleo se espalha horizontalmente na superfície da água, formando manchas que podem chegar a quilômetros de extensão (ARAUJO, 2005). Os fatores que influenciam inicialmente nesse comportamento são: tensão superficial, que é a atração entre as moléculas superficiais no líquido, onde os produtos com menor tensão superficial se espalham mais facilmente; gravidade específica, que é a densidade do óleo em relação a água, onde é observado que a maior parte dos óleos tende a flutuar, mas alguns podem afundar e atingir rochas ou sedimentos e comunidades bentônicas; e viscosidade, que é a resistência do fluido ao escoamento, de forma que quanto maior a viscosidade do produto, menor o espalhamento (CARVALHO, 2003). O espalhamento é considerado o processo que mais

afeta o comportamento do óleo nos primeiros estágios de um derrame, pois desta forma o óleo aumenta sua área e diminui sua espessura, garantindo, assim, uma maior evaporação e dissolução. Depois de algum tempo, o vento será o fator que mais terá influência no movimento da mancha (CALIXTO, 2011).

- **Evaporação:** depende da volatilidade do óleo, das condições climáticas (vento, estado do mar, temperatura do ar e do mar e intensidade da radiação solar) e da área e espessura da mancha. Esse processo é importante nos primeiros dias após o derrame. É observado que quanto maior for a quantidade de componentes com baixo ponto de ebulição, maior será a evaporação, tornando o óleo mais viscoso, fazendo com que ele sedimente (CALIXTO, 2011).
- **Dispersão:** quebra da mancha de óleo em gotículas com densidade próxima a da água, que faz com que a área de contato entre a água e o óleo seja aumentada, colaborando com os processos de sedimentação e biodegradação do óleo (CALIXTO, 2011). O tipo de óleo, o grau de intemperismo em que o óleo se encontra e as condições oceanográficas do local são os fatores que alteram a taxa de dispersão (SZEWCZYK, 2006).
- **Emulsificação:** o óleo, sob a forma de gotículas por conta da dispersão, forma emulsões água+óleo, que vão modificar propriedades do óleo como densidade e viscosidade. Esse processo pode ainda aumentar o volume de óleo em relação ao o volume inicial do derrame (SZEWCZYK, 2006).
- **Dissolução:** processo que se inicia logo após o derramamento e continua ocorrendo ao longo do tempo, já que, a medida que o óleo vai sendo intemperizado, vai haver a formação de subprodutos solúveis. A taxa de dissolução do óleo vai depender de sua composição, do espalhamento da mancha, da temperatura e turbulência do ambiente e da taxa de dispersão (SZEWCZYK, 2006).
- **Oxidação:** processo onde as moléculas de hidrocarbonetos reagem com o oxigênio, formando compostos solúveis ou substâncias mais persistentes e resistentes às alterações. A oxidação é geralmente lenta quando comparada a outros processos de alteração físico-químicos, mas ela pode ser acelerada pela presença de certos sais dissolvidos na água e pela presença de alguns metais encontrados no óleo. A radiação ultravioleta também vai acelerar esse processo, constituindo o que é chamado de fotoxidação. Porém, compostos de enxofre na mistura fazem com que a reação seja ainda mais lenta (SZEWCZYK, 2006; CALIXTO, 2011; ITOPF, 2013).
- **Sedimentação:** praticamente todos os óleos tem gravidade específica menor que um. Desta forma, para que ocorra a sedimentação das gotículas de óleo, estas devem formar agregados com o material particulado em suspensão. A taxa com que a sedimentação ocorre vai depender do grau de dispersão e da quantidade de material particulado em suspensão presente na água (SZEWCZYK, 2006).

- **Biodegradação:** processo onde se observa a degradação do óleo por bactérias e fungos que estão naturalmente presentes no ambiente marinho. A taxa com que a biodegradação ocorre está diretamente ligada à presença de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, a disponibilidade de oxigênio e a temperatura do local (SZEWCZYK, 2006). Cada microrganismo tende a degradar um hidrocarboneto específico. Quando há a dispersão de gotículas de óleo que ficam suspensas no meio aquático, a área interfacial aumenta, facilitando a biodegradação (CALIXTO, 2011).

Os processos de espalhamento, evaporação, dispersão, emulsificação e dissolução são mais importantes nos primeiros dias após o derramamento, enquanto que os processos de oxidação, sedimentação e biodegradação são os processos de longo prazo, que definem o destino final da mancha (ITOPF, 2013). A Figura 1 ilustra os processos intempéricos aos quais o óleo está sujeito.

**Figura 1 – Processos de intemperismo do óleo no ambiente aquático.**



Fonte: ITOPF, 2013

O tamanho do impacto gerado pelos derrames ou vazamentos de óleo no ambiente costeiro vai depender:

- Do tipo e do volume de óleo derramado: óleos leves, por conta da presença de compostos aromáticos, são altamente tóxicos causando efeitos deletérios a biota e ao ambiente, enquanto que os óleos pesados vão recobrir estruturas e organismos, dificultando ou impedindo algumas funções vitais destes. O tamanho do impacto e o tempo de recuperação serão proporcionais ao volume de óleo lançado no ambiente (SZEWCZYK, 2006);
- Das condições ambientais e oceanográficas: radiação solar, temperatura, energia do ambiente, quantidade, intensidade e força das ondas e correntes são fatores que vão influenciar diretamente no intemperismo que o óleo vai sofrer, e desta forma vão ter uma contribuição importante no tamanho do impacto gerado por acidentes envolvendo óleo (SZEWCZYK, 2006);

- Da época do ano em que o óleo foi derramado: a sazonalidade causa grandes variações na estrutura e composição das comunidades biológicas costeiras, então, a depender da época do ano em que ocorre o derrame, os efeitos do óleo no ambiente podem ser ainda piores, pois o acidente pode coincidir com períodos de reprodução de algumas espécies, causando grandes impactos nas populações em pouco espaço de tempo (SZEWCZYK, 2006);
- Do tipo de ambiente que o óleo foi derramado: cada ambiente vai ter uma sensibilidade diferente ao óleo, e para determinar essa sensibilidade são levadas em consideração a energia desse ambiente, a diversidade biológica, a facilidade de acesso, entre outros (SZEWCZYK, 2006). Como já dito, os ambientes mais sensíveis ao derrame de óleo são os estuários e manguezais e os recifes de corais.

### 2.3. TÉCNICAS CLÁSSICAS DE REMEDIAÇÃO

As técnicas clássicas de remediação e limpeza de uma área contaminada por petróleo fazem uso de processos mecânicos/físicos, químicos e biológicos para remover, dispersar ou tentar conter o espalhamento do óleo (ARAUJO, 2005). A escolha do método de limpeza vai depender do nível de contaminação da área, do tipo de óleo, do tipo de substrato e da sensibilidade das comunidades biológicas encontradas, para que as intenções de limpeza não venham a agravar ainda mais os prejuízos ao ambiente e aos organismos (CARVALHO, 2003). A questão financeira também é um fator que influencia na escolha do método de remediação.

Os métodos mecânicos ou físicos de limpeza incluem a remoção manual do contaminante, uso de barreiras de contenção (contêm a mancha de óleo, bloqueando ou direcionando-a para locais menos sensíveis), uso de materiais absorventes, bombeamento a vácuo, uso de *skimmers* (equipamentos desenvolvidos para remover o óleo da superfície da água, utilizando discos giratórios e cordas absorventes), jateamento com água a diferentes pressões e jateamento com areia (CETESB, 2005).

Os métodos químicos envolvem o uso de dispersantes, que promovem a quebra do óleo em pequenas gotículas, fazendo com que a taxa de degradação do poluente seja aumentada (CETESB, 2005).

E nos métodos biológicos encontram-se a biorremediação e a fitorremediação. O primeiro faz a utilização de nutrientes, enzimas ou microrganismos para acelerar a taxa de biodegradação do óleo (CARVALHO, 2003; LIMA, 2010; MOREIRA, 2011). E o segundo faz uso de plantas e de seus microrganismos associados para a limpeza das áreas contaminadas (MOREIRA, 2011).

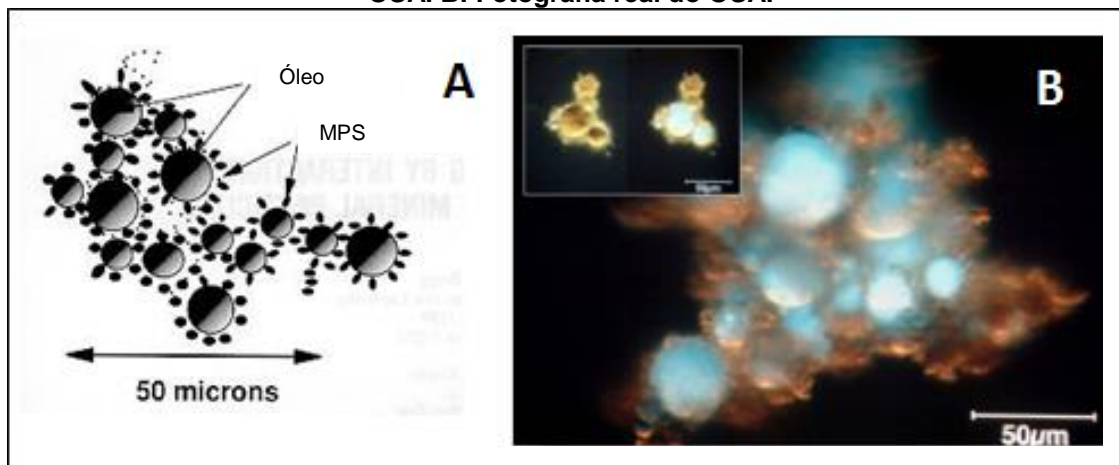
Uma questão fundamental que se deve fazer antes que qualquer procedimento de limpeza de áreas litorâneas seja aplicado é a remoção do óleo presente nas águas próximas aos ecossistemas atingidos, pelo menos a grande parte. Caso contrário, os ambientes já limpos podem vir a ser contaminados novamente, sendo necessária a reutilização dos procedimentos de limpeza (CARVALHO, 2003; CETESB, 2005).

## 2.4. AGREGADO ÓLEO-MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (OSA)

Como já foi dito acima, assim que o óleo adentra ao ambiente aquático, ele é imediatamente sujeito a processos de intemperismo que, entre outras coisas, vão promover a quebra da mancha de óleo formando gotículas que serão dispersadas na coluna d'água. A interação dessas gotículas com o material particulado em suspensão, em um meio aquoso turbulento, vai formar o que é conhecido como agregado óleo-material particulado em suspensão, também chamado de OSA (sigla em inglês para *oil-suspended particulate matter aggregates*). O OSA é uma estrutura microscópica que permanece estável durante semanas (STOFFYN-EGLI; LEE, 2002).

A Figura 2 ilustra a estrutura do OSA. A primeira é esquemática, mostrando o MPS rodeando as gotículas de óleo e a segunda é real tirada a partir de um microscópio de epi-fluorescência UV.

**Figura 2 – Estrutura do OSA. A: Figura esquemática representando a estrutura interna do OSA. B: Fotografia real do OSA.**



Fonte: A – Bragg e Owens, 2009. B – Stoffyn-Egli; Lee, 2002.

A interação entre o óleo e o material particulado em suspensão (MPS) acontece por conta de características relacionadas ao óleo, tais como quantidade, viscosidade e composição (KHELIFA et al., 2002); ao sedimento, como granulometria, quantidade e composição mineralógica (OMOTOSO et al., 2002); e às características hidrodinâmicas do ambiente, tais como a energia do sistema (CLOUTIER et al., 2002) e salinidade (LE FLOCH et al., 2002). Fatores secundários, como a temperatura do ambiente e a quantidade de matéria orgânica presente no sedimento, também interferem na formação do OSA (MUSCHENHEIM; LEE, 2002; KHELIFA et al., 2005; WANG et al., 2013).

Com relação ao óleo, sabe-se que o agregado se forma mais facilmente com óleos menos viscosos, já que estes são mais fáceis de serem quebrados em gotículas. Quanto à composição, óleos mais polares formam maior quantidade de OSA, já que a interação entre o óleo e o MPS é feita por forças eletrostáticas (BRAGG; OWENS, 1994; BANDARA, 2011; GONG, 2014).

Já com relação às características sedimentares, sabe-se que quanto menor a granulometria, maior formação de agregado, em função da maior área de superfície específica (SUN; ZHENG, 2009). Já em relação à composição mineralógica, sabe-se que minerais de argila agregam mais em função do espaço apresentado entre as

camadas estruturais dos cristais (STOFFYN-EGLI; LEE 2002). A quantidade de matéria orgânica presente no sedimento faz com que haja um aumento na força de interação entre os hidrocarbonetos e as partículas sedimentares, por conta da afinidade química, favorecendo a formação do OSA (MUSCHENHEIM; LEE, 2002).

Estudos mostram que em águas salinas o processo de formação do OSA é mais eficiente. Isso ocorre porque quanto maior a salinidade, maior concentração de íons disponíveis no ambiente. Esses íons vão promover uma maior interação entre as partículas sedimentares e as gotículas de óleo, já que a força de ligação presente no processo de formação de OSA é eletrostática (SUN; ZHENG, 2009; BANDARA, 2011; GONG, 2014).

A energia do sistema vai promover a quebra da mancha de óleo formando gotículas, vai colocar o sedimento em suspensão e vai promover o choque entre as partículas de óleo e de sedimento (WINCELE et al., 2004; MA et al., 2008).

Os fatores citados acima ocorrem de forma sinérgica no ambiente, apresentando importância variada de acordo com as condições locais. Em ambiente com baixa salinidade, por exemplo, são as características mineralógicas que vão controlar as taxas de agregação (SUN; ZHENG, 2009). Em locais com baixas energias turbulentas, a viscosidade do óleo é o fator que controla a formação de OSA, enquanto que em alta energia, a composição química do óleo é o fator mais importante (KHELIFA et al., 2002).

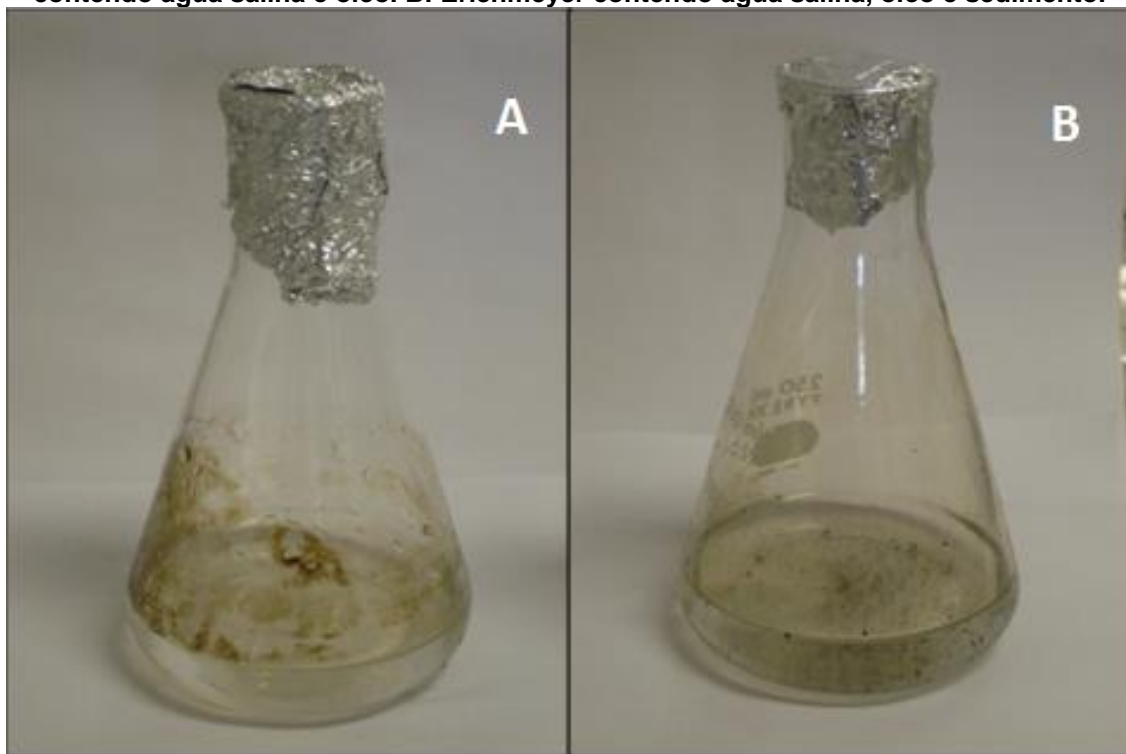
Quando o OSA se forma ele pode ser dispersado tanto horizontalmente, por conta das correntes, quanto verticalmente, percorrendo toda a coluna d'água. O transporte vertical ocorre porque quando há a interação entre as partículas sedimentares e as gotículas de óleo, a densidade total do agregado vai ser diferente das densidades do óleo e do MPS separadamente, fazendo com que o transporte vertical seja alterado. (STERLING JR et al., 2004). Por conta disso, o OSA pode ter flutuabilidade positiva, negativa ou neutra em relação à água. Na positiva o agregado permanece na superfície, na negativa ele caminha em direção ao ambiente bentônico e na neutra ele fica em suspensão na coluna d'água. Essa propriedade é controlada pela relação óleo/MPS em cada agregado, pelo tamanho do agregado, pela composição do óleo e do sedimento e também pela hidrodinâmica local (STOFFYN-EGLI; LEE, 2002; STERLING JR et al., 2004).

Além da formação do OSA promover a dispersão do óleo no ambiente, ela também vai auxiliar na biodegradação do óleo, porque o OSA aumenta a relação superfície/volume de óleo, deixando o óleo mais acessível para bactérias hidrocarbonoclasticas e aumentando o contato do óleo com o oxigênio (LEE et al., 1996; WEISE et al., 1999; OWENS; LEE, 2003; GONG, 2014). Para que a degradação seja mais eficiente, é importante que o OSA permaneça na coluna d'água por algum tempo (MUSCHENHEIM; LEE, 2002).

A formação do agregado também vai fazer com que haja uma diminuição nas propriedades adesivas do óleo, impedindo que ele volte a aderir na mancha ou encalhe em alguma praia ou em um costão rochoso (MUSCHENHEIM; LEE, 2002; OMOTOSO et al., 2002; OWENS; LEE 2003).

A Figura 3 mostra um pequeno experimento feito em laboratório comprovando essa propriedade do OSA. No primeiro erlenmeyer foi adicionado apenas óleo e água salina e no segundo, além desses componentes, foi adicionado sedimento. É observado que com a agregação entre o óleo e o sedimento, pouca quantidade de óleo grudou na parede do erlenmeyer, diferente do erlenmeyer que não houve agregação (TRINDADE, 2011).

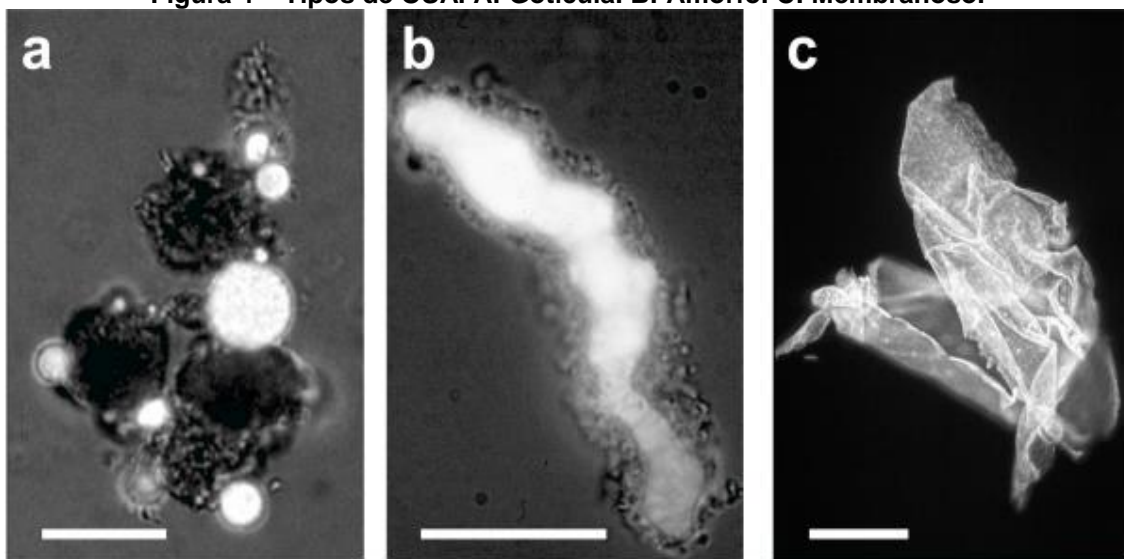
**Figura 3 – Experimento de observação do comportamento do OSA. A: Erlenmeyer contendo água salina e óleo. B: Erlenmeyer contendo água salina, óleo e sedimento.**



Fonte: Trindade, 2011.

Três tipos de OSA já foram identificados a partir de observações microscópicas. O tipo gotícula, que é composto por uma única gota de óleo cercada pelo material particulado em suspensão, cujo tamanho varia de 1  $\mu\text{m}$  a dezenas de micrômetros. Esse é o tipo mais comum. O segundo é o OSA do tipo amorfo, que não tem uma forma definida e sua estrutura é controlada pelos tipos de minerais contidos no agregado. Esse é o tipo com maior densidade, tendendo a sedimentar e atingir o ambiente bentônico. E, por fim, os agregados do tipo membranoso, que são folhas finas que podem atingir a faixa de tamanho de milímetros, na qual o mineral e o óleo são dispostos em uma configuração ordenada. Agregados desse tipo só foram observados em laboratório (STOFFYN-EGLI; LEE, 2002). A Figura 4 ilustra os diferentes tipos de agregado.

Figura 4 – Tipos de OSA. A: Gotícula. B: Amorfo. C: Membranoso.



Fonte: Lee, 2002.

As primeiras observações feitas em relação ao OSA ocorreram *in situ*, por conta de derramamentos de petróleo em diferentes ambiente.

Um desses casos foi o acidente que ocorreu na Baía de Chedabucto, Nova Escócia, em 1970, onde amostras foram coletadas no local, e em laboratório foi observada a formação de agregados, mesmo se tratando de um óleo pesado e em um ambiente protegido e de baixa energia. A formação do OSA foi usada para explicar como parte do óleo pesado na costa foi limpo naturalmente nesse ambiente (BRAGG; OWENS, 1994).

Em 1981, ocorreu um acidente de petróleo no norte da Ilha Baffin, no Canadá, e durante vários anos de sítio experimental na região também constatou-se que o processo de limpeza natural do ambiente se deu por conta da formação do OSA (BRAGG; OWENS, 1994).

O acidente envolvendo o navio petroleiro Exxon Vadez, em 1989, liberou aproximadamente 40 mil toneladas de petróleo na região do Alasca, ao atingir um iceberg (CETESB, 2005). Foi visto que boa parte do óleo foi removida naturalmente do ambiente através da formação do agregado, mesmo este sendo um ambiente de baixa energia (BRAGG; OWENS, 1994).

Em 1993, aconteceu um derrame na Baía de Tampa, nos Estados Unidos. Esse episódio foi reconhecido como a primeira ação *in situ* utilizando a formação de OSAs como agentes de remediação induzido. Inicialmente a limpeza da costa foi feita com técnicas clássicas de remoção manual do óleo da areia, porém a costa continuou com manchas escuras de óleo. Então utilizaram o OSA como uma ferramenta para limpeza do litoral, mesmo tendo em vista que os minerais finos predominantes eram carbonáticos e não argilosos (calcita, aragonita, halita, quartzo) (SUN; ZHENG, 2009).

Após o derrame de óleo no rio Desaguadero, na Bolívia, em 2000, análises mineralógicas revelaram a presença de minerais de argila que poderiam ter interagido com o óleo formando agregados. Posteriormente, foram feitos estudos em laboratório, utilizando a água do rio, que mostraram que o OSA realmente era formado neste



ambiente, apesar da baixa salinidade de 1,5 (LEE et al., 2002). Este fato provavelmente ocorreu porque, embora a salinidade seja importante por conta de maiores concentrações de íons no meio, em ambientes fluviais existe a presença de outros íons que podem facilitar as ligações eletrostáticas entre o óleo e o MPS.

## **2.5. ESTUDOS RELACIONADOS AO OSA NO BRASIL**

A maioria dos estudos de formação, observação, caracterização e aplicação do OSA é realizada na América do Norte, em climas predominantemente temperados. Por conta disso, diversas pesquisas, a nível laboratorial e de bancada, estão sendo realizadas no Brasil, mais especificamente na Universidade Federal da Bahia (pioneira em pesquisas relacionadas ao agregado), para saber se tudo que já foi afirmado sobre o OSA se aplica em regiões com clima tropical.

Em 2010, Santos investigou a influência da variação da salinidade (0, 20 e 36) na capacidade de agregação de sedimentos de manguezal e praia, utilizando óleo bruto da Bacia do Recôncavo. O estudo concluiu que a degradação do óleo foi favorecida pela formação do agregado e que esta formação foi mais eficiente na salinidade de 36.

Rodrigues, em 2011, analisou a interação do óleo bruto da Bacia do Recôncavo com sedimentos superficiais do Rio São Paulo e da praia da Base Naval de Aratu (Baía de Todos os Santos), com o objetivo de observar e quantificar a influência da mineralogia e da granulometria na formação do OSA. Concluiu-se que a formação do OSA foi maior com a fração silte e argila em comparação com a fração areia. Ele também mostrou que as argilas do tipo illita e caulinita, presentes nos sedimentos de manguezal às margens do Rio São Paulo, foram mais eficientes na formação do agregado.

Já Trindade, 2011, verificou a influência da energia hidrodinâmica na interação entre o óleo da Bacia do Recôncavo e sedimentos superficiais da baía de Iguape, onde foram testadas três diferentes energias de mistura (120 RPM, 180 RPM e 240 RPM) em uma mesa agitadora orbital. Foi concluído que tanto a energia quanto o tipo de sedimento controlam a formação de agregados. Foram observados em microscópio OSAs do tipo gotícula e amorfo. A maior ocorrência de OSA foi observada na energia de mistura de 180 RPM. Por fim, foi concluído que a energia de mistura acima da necessária pode dificultar a formação do agregado, inviabilizando a biodegradação na zona eufótica e também a dispersão natural do óleo.

Silva, em 2014, avaliou a influência dos agregados como agentes remediadores de petróleo em praias com diferentes estágios morfodinâmicos (refletivo e dissipativo). Para tal, foi desenvolvido dois modelos de simulação (um para cada tipo de praia) que foram utilizados para testar a técnica com amostras provenientes do Baixo Sul da Bahia (Una, Canavieiras e Belmonte). O estudo concluiu que a formação do OSA teve um efeito significativo na dispersão e degradação do óleo, principalmente na praia com estágio morfodinâmico refletivo.

Em 2014, Silva finalizou uma pesquisa que teve por objetivo avaliar a toxicidade relacionada à aplicação dos OSAs como dispersantes de óleos derramados em ecossistema de manguezal. O estudo concluiu que ambientes onde foram utilizados os

OSAs a toxicidade foi menor do que em ambientes que foram recuperados sem o auxílio do agregado.

Em 2014, Moreira desenvolveu um protocolo de formação do OSA em escala laboratorial, utilizando uma mesa agitadora reciprocante. A partir daí, o trabalho mostrou quais locais corriam maior risco de sedimentação do óleo no rio São Paulo (Baía de Todos os Santos) e nos estuários do Extremo Sul da Bahia (Una, Canavieiras e Belmonte). Os resultados mostraram que o protocolo era eficiente e reprodutível e indicaram os locais que teriam maiores danos à biota, em um caso hipotético de derramamento de óleo.

Trindade (2014) tem desenvolvido um trabalho que visa verificar a formação de OSAs em manguezais. O estudo visa simular derrames artificiais de petróleo nas unidades de simulação desenvolvidas por ela.

## **2.6. APLICAÇÕES DO OSA**

Por conta da alta toxicidade do óleo e o alto custo das técnicas clássicas de remoção de óleo em ambientes aquáticos, pesquisadores têm procurado métodos de remediação que sejam baratos e que não causem danos secundários ao meio ambiente (SUN et al., 2010). Alguns estudos cogitam a utilização do OSA como um método de remediação para derrames de óleo, uma vez que a aplicação desta técnica consiste na aceleração de um processo natural de limpeza, não havendo adição de produtos químicos ao meio ambiente, e desta forma, fazendo com que ela seja mais ecológica que outros métodos tradicionais. Além disso, já se sabe que o OSA pode ser uma opção de limpeza aplicável a ambientes remotos, pois precisa-se apenas de um suporte logístico limitado (OWENS; LEE, 2003).

A escala de tempo de formação e estabilização do OSA também é um fator que anima os pesquisadores que acreditam que o OSA pode ser utilizado como uma técnica de remediação, pois estudos têm evidenciado que a interação óleo-MPS ocorre em um período inferior a um dia em costas com altas concentrações de sedimento em suspensão e energia hidrodinâmica. Desta forma, na ausência das condições ideais, contramedidas que aumentem a concentração de sedimento poderiam ser usadas na aceleração da formação dos agregados, o que garantiria uma limpeza rápida e menos nociva ao ambiente (HILL et al., 2002; KHELIFA et al., 2002; SANTOS, 2010; RODRIGUES, 2011; TRINDADE, 2011; SILVA, 2013).

Porém, a aceleração da formação do OSA como forma de remediação possui limitações. Uma delas é que ela é inapropriada para regiões próximas a recifes de corais, por aumentar a carga sedimentar em suspensão. Outra limitação é que sua eficiência é reduzida em ambientes com baixa salinidade. A formação do OSA também é um possível vetor de contaminante para ambientes bentônicos, pois podem se formar OSAs com fluatibilidade negativa (SILVA, 2013).

Já outros estudos apontam que o OSA seria melhor utilizado como uma ferramenta norteadora que indicará o caminho vertical percorrido pelo óleo, mostrando a porcentagem de óleo presente em cada compartimento da coluna d'água através da

análise do agregado (MOREIRA, 2014). Desta forma, os gestores poderão concentrar seus esforços de limpeza nas áreas mais sensíveis e com maiores potenciais de contaminação.

A eficiência da utilização do OSA como uma ferramenta norteadora no gerenciamento de uma área impactada por atividades petrolíferas ou como um possível método de remediação ainda depende de uma melhor compreensão dos fatores que o influencia, principalmente em ecossistemas tropicais, onde os dados disponíveis são ainda insuficientes.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. GERAL**

O objetivo principal desse trabalho é avaliar em escala laboratorial a capacidade do sedimento do estuário do Paraguaçu (BA) de formar agregado óleo-material particulado em suspensão (OSA).

#### **3.2. ESPECÍFICOS**

- Aprimorar o protocolo de formação do agregado óleo-material particulado em suspensão em escala laboratorial.

- Caracterizar geoquimicamente as amostras de sedimento coletadas na região do estuário do Paraguaçu.

- Avaliar a fluvariabilidade dos agregados óleo-material particulado em suspensão formados no experimento protocolado e definir áreas de maiores riscos ecológicos em caso de derrames de óleo.

- Avaliar o comportamento das frações leves, intermediárias e pesadas do HTP, a partir da formação do OSA.

- Contribuir para tomada de decisões em futuros casos de derramamento de petróleo na área.

#### 4. ÁREA DE ESTUDO

O estuário do Paraguaçu está localizado na extremidade oeste da Baía de Todos os Santos (BTS). O Rio Paraguaçu possui uma bacia de drenagem com cerca de 55.317 km<sup>2</sup> e é considerado a principal sub-bacia do sistema de drenagem da BTS, que tem 60.500 km<sup>2</sup>. Ele é composto por três segmentos distintos: o baixo curso do rio, que se inicia logo a jusante da Barragem de Pedra do Cavalo; a Baía de Iguape; e o Canal do Paraguaçu, que estabelece a conexão entre a Baía de Iguape e a BTS (GENZ, 2006). A região, que se encontra entre as latitudes 12° 35' e 12° 60' e entre as longitudes 38° 45' e 39° 00', está localizada a aproximadamente 100 km do município de Salvador (na região do Recôncavo Sul), e é considerado o local mais conservado da BTS (CARVALHO, 2000).

O baixo curso do rio Paraguaçu, que possui uma extensão de 16 km, é caracterizado pela presença de muitos bancos arenosos e depressões. As depressões podem chegar a 10 metros de profundidade e os bancos de areia podem aflorar em marés baixas de sizígia. Isso faz com que esse trecho seja de difícil navegação (GENZ, 2006).

A Baía de Iguape possui uma área de 76,1 km<sup>2</sup>. É uma região importante do ponto de vista social e biológico porque possui uma extensa área de manguezais, correspondendo a 36,9% da Baía de Iguape e a 80,7% de todo o estuário do Rio Paraguaçu (GENZ, 2006).

O Canal do Paraguaçu, que possui uma extensão de 18 km, é a porção mais profunda do estuário do Paraguaçu, com profundidades médias de 20 m, podendo chegar a profundidade máxima de 44 m em frente a Ponta Salamina (GENZ, 2006).

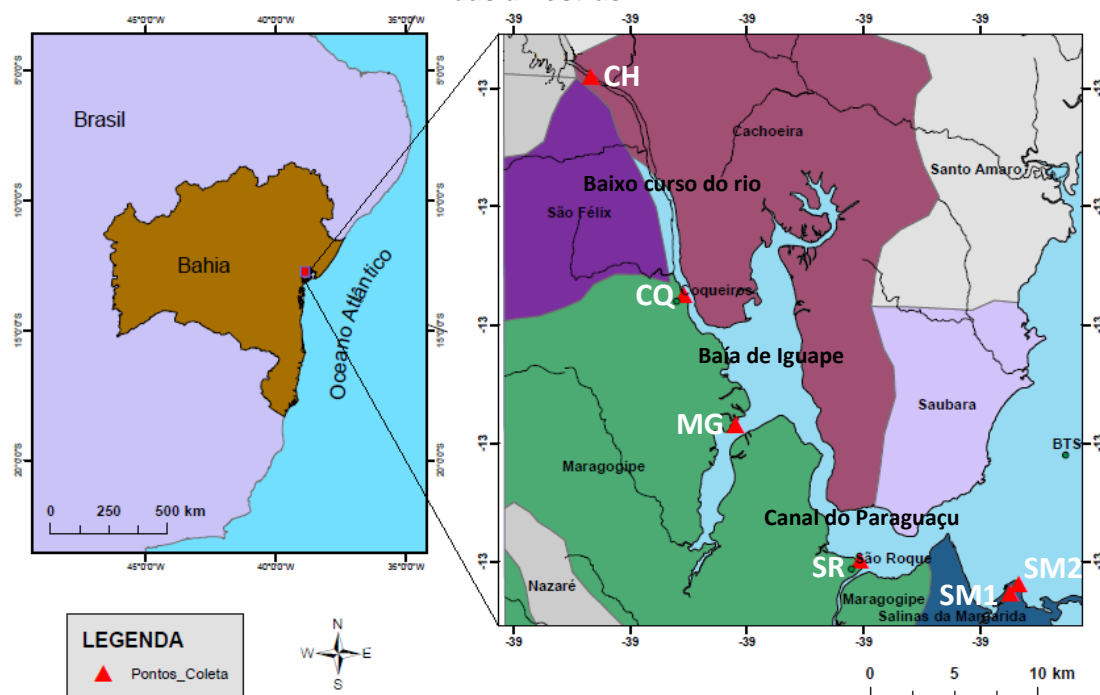
O clima da região estudada é quente e úmido, com período chuvoso de abril a setembro e o período seco de outubro a março. No litoral as chuvas são mais intensas que no interior, podendo ser observada uma redução de 400 mm anuais entre a saída do Canal do Paraguaçu até a Barragem de Pedra do Cavalo. A temperatura média anual é de 24°C, sendo que os meses de novembro a março possuem maiores temperaturas mensais médias, enquanto que os meses de julho a agosto possuem as menores (GENZ, 2006). Os ventos seguem um padrão diário de fortes brisas marinhas durante o dia e brisas continentais calmas durante a noite (CIRANO; LESSA, 2002).

As marés da região são classificadas como semidiurnas e têm influência em toda a área de estudo, propagando pela BTS e chegando até o limite da cidade de Cachoeira (LESSA et al., 2001). A preamar em Cachoeira apresenta uma defasagem de tempo média de 1,5 horas daquela observada no Oceano Atlântico em Salvador (GENZ, 2006).

O estuário é caracterizado por ser bem misturado para baixas vazões do Rio Paraguaçu. Águas com salinidade superior a 30 penetram em quase todo o Canal do Paraguaçu. A partir de certo ponto, forma-se um intenso gradiente de salinidade na Baía de Iguape, reduzindo os valores de salinidade para aproximadamente 3,2 cerca de 3 km adentro do baixo curso do rio (GENZ, 2006).

Foram escolhidas seis estações de coleta para este estudo, que estão localizadas próximas aos municípios de Cachoeira, Maragogipe e Salinas da Margarida; ao distrito de São Roque do Paraguaçu; e ao povoado de Coqueiros (Figura 5).

**Figura 5 – Mapa da localização da área de estudo. Em destaque as estações de coleta das amostras.**



A BTS apresenta um histórico de contaminação relacionado às atividades da indústria petrolífera. Mesmo em regiões consideradas preservadas, como a região do estuário do Paraguaçu, estudos têm relatado uma relativa contaminação da área por compostos derivados do petróleo (VEIGA, 2003; CELINO; QUEIROZ, 2006).

A contaminação do estuário do Paraguaçu acontece principalmente por conta de lançamentos de efluentes domésticos e industriais, por conta dos impactos causados pelo Estaleiro de São Roque e também por conta dos impactos indiretos causados pela alta concentração de indústrias de petróleo localizadas na BTS (BAHIA, 2009).

O presente trabalho é importante porque, a partir de 2014, o Estaleiro Enseada do Paraguaçu, localizado no distrito de São Roque, começará suas atividades. Então é importante saber como o estuário se comportaria naturalmente em um hipotético derrame de óleo na área.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1. PROCEDIMENTOS DE AMOSTRAGEM

O trabalho de campo foi realizado no dia 18 de julho de 2013, durante o período chuvoso. Os seis pontos de coleta foram escolhidos ao longo do estuário do Paraguaçu com base em pesquisas bibliográficas, no intuito de se fazer uma caracterização completa e correta da área estudada. As coordenadas de cada ponto estão presentes na Tabela 1.

**Tabela 1 – Coordenadas geográficas dos pontos amostrais.**

<b>Estações de coleta</b>	<b>Coordenadas</b>
<b>CH – Cachoeira</b>	12°35'36.465" S / 38°59'10.416" O
<b>CQ – Coqueiros</b>	12°42'38.575" S / 38°56'11.729" O
<b>MG – Maragogipe</b>	12°46'48.205" S / 38°54'32.360" O
<b>SR – São Roque</b>	12°51'7.517" S / 38°50'33.020" O
<b>SM1 – Salina da Margarida</b>	12°52'10.845" S / 38°45'44.511" O
<b>SM2 – Salina da Margarida</b>	12°51'52.795" S / 38°45'28.170" O

Em cada estação de amostragem foram realizadas coletas manuais de água em garrafas âmbar de 500 mL. Essas amostras serviram para fazer a quantificação do carbono orgânico particulado em cada um dos pontos de coleta. Em cada estação foram coletadas três amostras de água, com exceção da estação SM2, por conta do risco aos pesquisadores.

Também foram realizadas amostragens compostas do sedimento superficial de cada estação. Esse sedimento foi coletado manualmente com colheres de aço inox, homogeneizado em travessas de vidro e armazenado: em sacos plásticos, para análises de granulometria; em recipientes de vidro, para determinação de nitrogênio, fósforo e matéria orgânica; e em recipientes de alumínio para determinação de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) e para o experimento de formação do OSA. Todas as amostras de sedimento foram coletadas em triplicata.

Todas as amostras foram refrigeradas em *coolers* contendo gelo até a chegada ao laboratório, onde elas foram congeladas em *freezers*.

Os parâmetros físico-químicos (pH, EH, salinidade, condutividade, oxigênio dissolvido) foram mensurados *in situ* com uma sonda multiparâmetro Horiba, modelo D-54.

### 5.2. PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

No laboratório, as amostras de sedimento foram liofilizadas e desagregadas com almofariz e pistilo para a realização das análises citadas acima. Depois essas amostras passaram por peneiras de 0,06 mm; 0,5 mm e 2,0 mm. As amostras que passaram pela malha de 0,5 mm foram utilizadas para as análises de nitrogênio total, matéria orgânica e fósforo. As amostras que passaram pela malha de 2,0 mm foram utilizadas para

determinação de HTP e granulometria. E as amostras que passaram pela malha de 0,06 mm foram utilizadas no experimento de formação do OSA.

As amostras de água foram filtradas em filtros de vibra de vidro, que foram utilizados para análises de carbono orgânico em particulado.

### **5.3. MÉTODOS ANALÍTICOS**

#### **5.3.1. DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL EM SEDIMENTO**

O nitrogênio é um elemento tipo nutriente que vai influenciar positivamente no processo de biodegradação, pois estimula a atividade microbiana. O método utilizado para determinação de nitrogênio total em sedimento foi o método de Kjeldahl (EMBRAPA, 1999), que é dividido em três etapas. A primeira é a digestão da amostra, que converte o nitrogênio orgânico em íon amônio; a segunda é a destilação do digerido com o hidróxido de sódio; e a terceira é a determinação do íon amônio a partir da titulação com ácido sulfúrico.

#### **5.3.2. DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM SEDIMENTO**

Da mesma forma que o nitrogênio, o fósforo também é um elemento tipo nutriente e vai influenciar o processo de biodegradação. A determinação do fósforo foi feita a partir do método descrito por Olsen et al. (1982). O método consiste na formação do ácido molibdofosfórico, que depois é reduzido com ácido ascórbico, resultando no complexo de fosfomolibdênio de cor azul. O fósforo é então determinado por espectrofotometria.

#### **5.3.3. DETERMINAÇÃO DE MATERIA ORGÂNICA EM SEDIMENTO E EM MATERIAL PARTICULADO**

A matéria orgânica causa um aumento na força de interação entre os hidrocarbonetos e as partículas sedimentares, favorecendo a formação do OSA. Para a determinação da matéria orgânica em sedimento foi utilizado o método de Walkley-Black (1947), onde foi adicionado ao sedimento dicromato de potássio em um meio sulfúrico e a determinação foi feita por titulação com sulfato ferroso de amoniacal. Já o carbono orgânico em material particulado foi determinado por espectrofotometria, depois da digestão da amostra com ácido fosfórico e depois com ácido sulfúrico.

#### **5.3.4. DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (HTP)**

É importante determinar o HTP para saber o valor de original desse composto no ambiente. A determinação de HTP foi feita pelo método EPA 3540. Foi realizada pela extração sólido-líquido, a partir de 10g da amostra de sedimento, extraída com diclorometano (DCM) num sistema de Soxhlet, por 4 horas. Depois, o extrato foi injetado em um cromatógrafo a gás VARIAN, modelo CP3800, equipado com coluna capilar DB-5 e detector de ionização em chama (GC-FID). O Hélio foi usado como gás de arraste.



### 5.3.5. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Foi realizada em analisador de partículas com difração a Laser Modelo Cilas 1064. As amostras foram colocadas em uma mufla a 450°C para degradar a matéria orgânica. Depois foi adicionado o dispersante hexametáfosfato de sódio, e as amostras ficaram sob agitação durante 24 horas para evitar floculação. A análise granulométrica fornece dados de porcentagem das frações granulométrica, que foram tratados através do programa de análises granulométricas GRADISTAT V 5.0® (BLOTT; PYE, 2001).

### 5.4. EXPERIMENTO PARA FORMAÇÃO DO OSA

O experimento para formação do OSA foi realizado em erlenmeyers de 500 mL. Cada erlenmeyer continha 250 mL de água salina artificial, obedecendo aos valores de salinidade encontrados *in situ* em cada estação de coleta (Tabela 2), seguindo o protocolo de Moreira et al. (2015).

**Tabela 2 – Salinidade encontrada *in situ* nas estações de coleta.**

Estações de coleta	Salinidade
CH	0
CQ	20
MG	27
SR	30
SM1	35
SM2	35

CH=Cachoeira; CQ=Coqueiros; MG= Maragogipe; SR=São Roque; SM1=Salinas da Margarida 1; SM2=Salinas da Margarida 2.

Para cada estação de coleta foram testadas três concentrações diferentes de sedimento, uma réplica de uma dessas concentrações e um branco (contendo apenas água salina e óleo), totalizando cinco amostras para cada estação e 30 amostras ao total do experimento (Tabela 3).

Esse sedimento, como já foi dito acima, foi tratado de forma que sua granulometria fosse composta apenas por silte e argila.

**Tabela 3 – Concentração de sedimento adicionado em cada estação de coleta.**

Estações de coleta	Concentração de sedimento (mg L <sup>-1</sup> )
CH	50, 50R, 200, 300, BR
CQ	50, 200, 200R, 300, BR
MG	50, 200, 300, 300R, BR
SR	50, 50R, 200, 300, BR
SM1	50, 200, 200R, 300, BR
SM2	50, 200, 300, 300R, BR

CH=Cachoeira; CQ=Coqueiros; MG= Maragogipe; SR=São Roque; SM1=Salinas da Margarida 1; SM2=Salinas da Margarida 2; BR=Branco; 50R=Réplica da concentração 50 mg L<sup>-1</sup>; 200R= Réplica da concentração 200 mg L<sup>-1</sup>; 300R= Réplica da concentração 300 mg L<sup>-1</sup>.

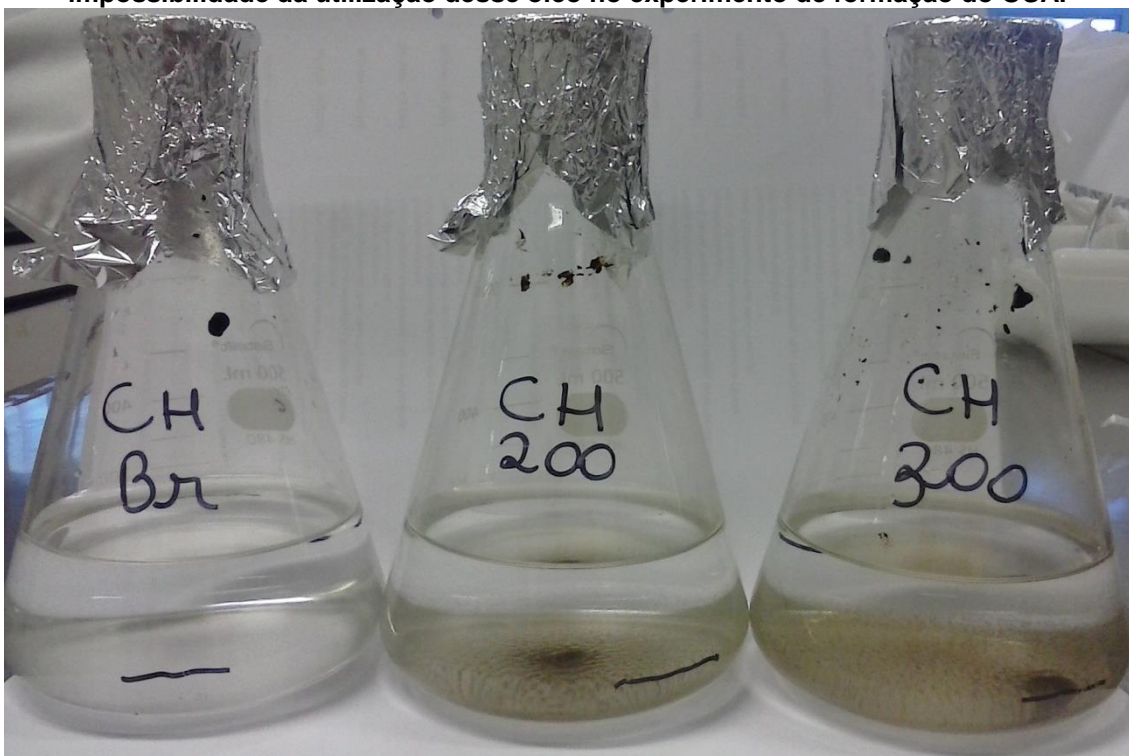
Depois de adicionado o sedimento, os erlenmeyers foram colocados na mesa agitadora recíproca e foram submetidos a uma agitação na máxima velocidade

durante um minuto, para que o sedimento fosse hidratado, fazendo com que houvesse uma abertura nos poros, facilitando as trocas catiônicas.

O óleo utilizado no experimento foi o óleo da Bacia de Campos, cuja densidade é de  $0,881423 \text{ g cm}^{-3}$ . A massa de óleo que foi adicionada ao erlenmeyer foi de 90 mg. Usando a relação  $v = \frac{m}{d}$  ( $v$ =volume,  $m$ =massa,  $d$ =densidade), foi possível determinar o volume de óleo, que foi adicionado utilizando uma pipeta automática. Antes de ser adicionado ao erlenmeyer, o óleo foi submetido a uma agitação rápida por 30 minutos, para que ele ficasse mais fluido.

Inicialmente o óleo utilizado seria o da Bacia do Recôncavo, porém no experimento teste foi visto que ele era pouco eficaz para formação do agregado a partir dessa metodologia, pois logo na primeira agitação ele aderiu à parede do erlenmeyer, impossibilitando o experimento (Figura 6).

**Figura 6 – Experimento teste, realizado com o óleo da Bacia do Recôncavo, mostrando a impossibilidade da utilização desse óleo no experimento de formação do OSA.**



Depois de adicionados a água salina, o sedimento e o óleo, os erlenmeyers foram acoplados a uma mesa agitadora recíprocante e permaneceram lá por um período de três horas (tempo necessário para que houvesse a formação do OSA) a uma agitação de  $126 \text{ ciclos min}^{-1}$  (Figura 7).

Depois da agitação, os erlenmeyers foram retirados da mesa agitadora e deixados em repouso de um dia para outro, para que os OSAs de diferentes fluatibilidades fossem separados pela ação gravitacional (Figura 8).

Com uma pipeta de Pasteur, 50 mL da amostra foram retirados da parte do meio do erlenmeyer, para quantificar os OSAs com fluatibilidade neutra. Essa alíquota foi colocada em um béquer previamente calibrado (Figura 9).

Depois, com uma pipeta volumétrica, a coluna d'água foi retirada até restar 50 mL da camada de fundo. Essa remoção foi feita com extremo cuidado para evitar a perturbação do fundo. Foi essencial a retirada da primeira lâmina d'água, pois não se podia garantir que o óleo presente nela tinha formado OSA ou estava lá apenas pela tendência do óleo de ficar acima da água por ser menos denso que ela (Figura 9).

**Figura 7 – Erlenmeyers, contendo água salina, óleo e sedimento, sendo agitados na mesa reciprocante por um período de 3 horas.**



**Figura 8 – Erlenmeyers em repouso para separação de OSAs de diferentes fluuabilidades na estação de Cachoeira.**



**Figura 9 – Alíquotas da estação de Maragogipe utilizadas para determinar a quantidade de OSAs formados na coluna (armazenados em béqueres) e no fundo (armazenados nos próprios erlenmeyers).**



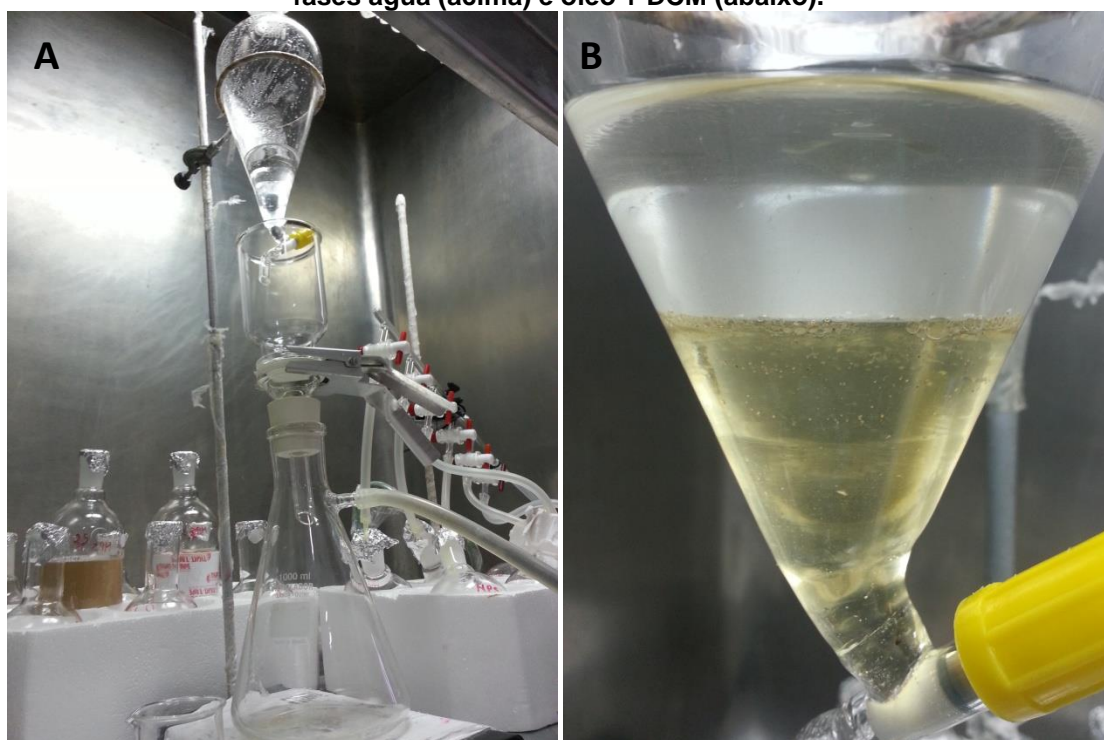
Então, para cada estação de coleta foram retiradas 10 alíquotas, o que totalizou 60 amostras. Essas amostras passaram pelo processo de extração para determinar quanto do óleo formou OSAs com fluuabilidade neutra e quanto do óleo formou OSAs com fluuabilidade negativa.

O processo de extração foi realizado a partir da metodologia de Moreira et al. (2015) e foi feito da seguinte forma (Figuras 10 e 11):

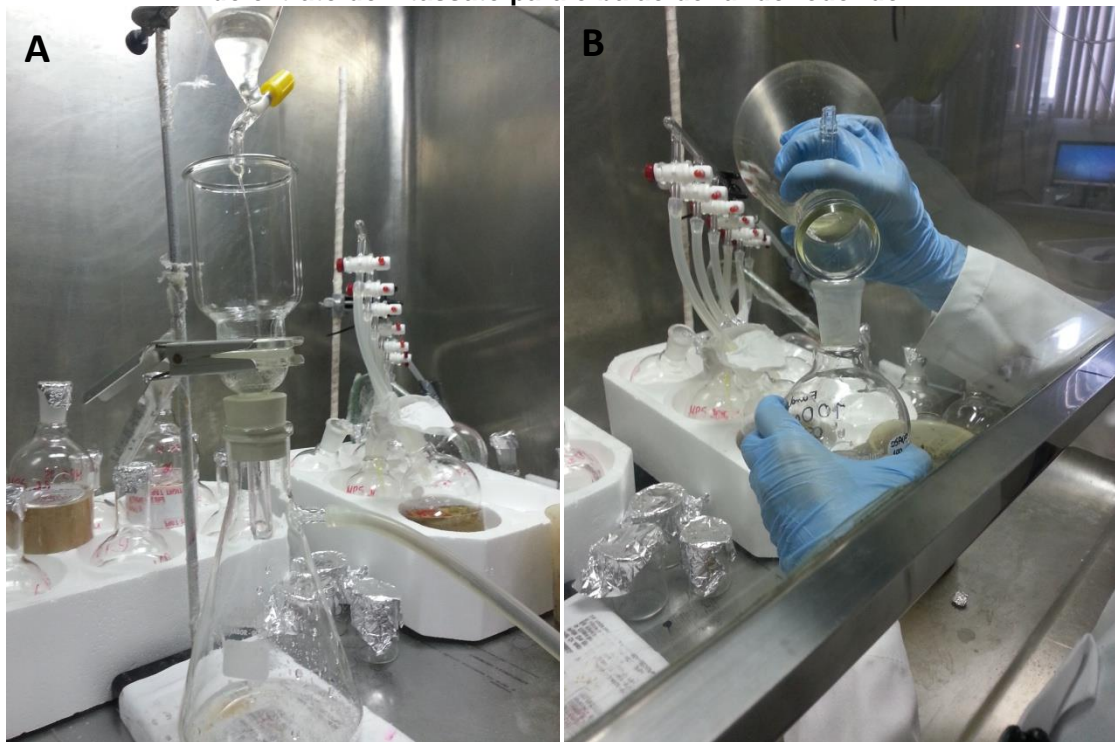
- 1- Transferência da alíquota de 50 mL, do fundo ou da superfície, para o funil de extração de 500 mL. Para garantir que toda amostra foi transferida, os béqueres e os erlenmeyers foram lavados três vezes com água salina. Nas amostras de fundo, que foram armazenadas nos próprios erlenmeyers do experimento, essas lavagens foram feitas com extremo cuidado, para que não houvesse contaminação da amostra por conta do óleo e do sedimento que ficaram na parede dos erlenmeyers.

- 2- Adição de 50 mL de diclorometano (DCM) ao funil de extração e agitação manual por 30 segundos.
- 3- Filtração a vácuo do extrato (óleo + DCM), por uma membrana de fibra de vidro previamente descontaminada com DCM.
- 4- Repetição do item 2 e 3 mais duas vezes.
- 5- Transferência do extrato do kitassato para um balão de fundo redondo, lavando o kitassato três vezes com DCM, para garantir que todo o extrato foi transferido.
- 6- Rotavaporação dessas amostras.
- 7- Transferência para vials e leitura no cromatógrafo a gás VARIAN, modelo CP 3800, equipado com coluna capilar DB-5 e detector de ionização de chama (GC-FID).

**Figura 10 – A: Estrutura montada para extração de óleo das alíquotas. B: Separação das fases água (acima) e óleo + DCM (abaixo).**



**Figura 11 – A: Extrato sendo passado pela membrana para o kitassato. B: Transferência do extrato do kitassato para o balão de fundo redondo.**



## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

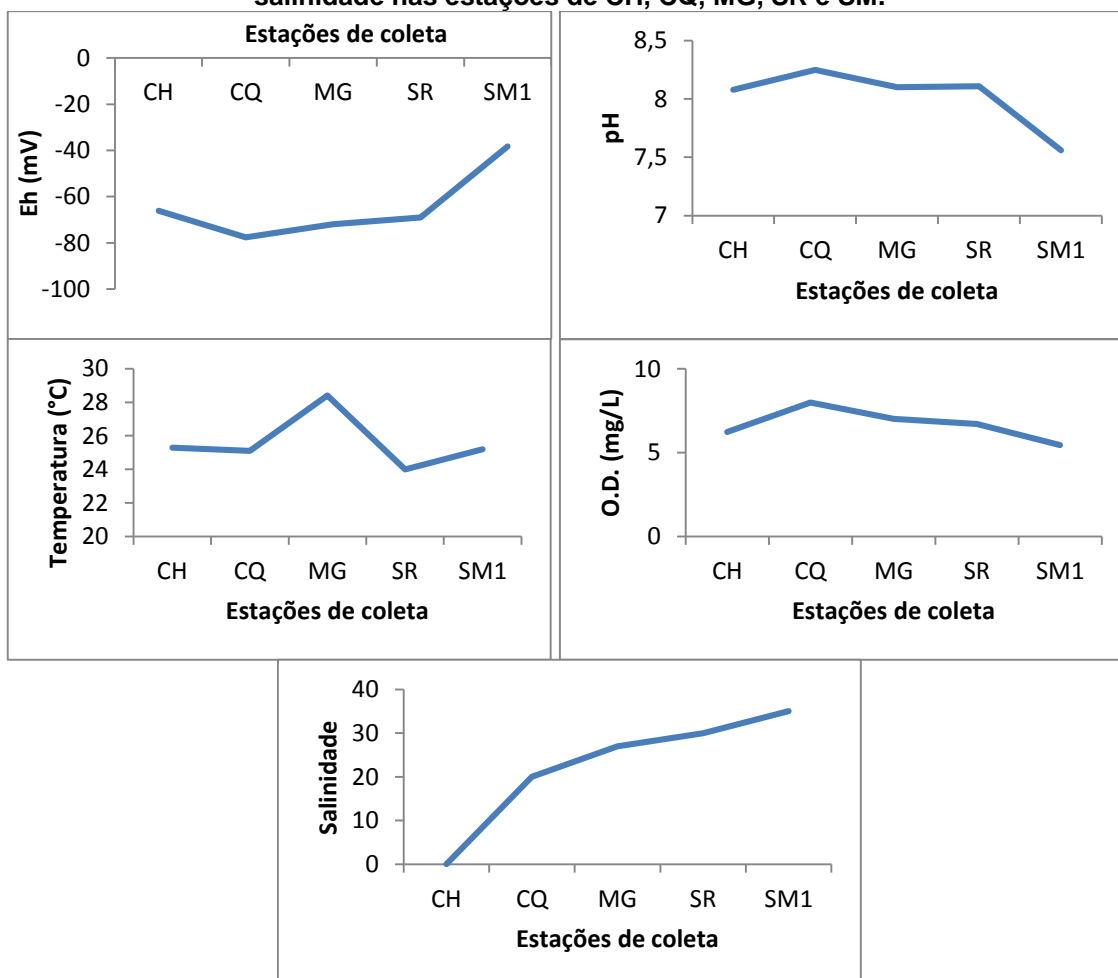
#### 6.1.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Os parâmetros físico-químicos medidos nas águas superficiais dos pontos estudados são mostrados na Figura 12 e na Tabela 4. Os valores não puderam ser medidos na estação SM2, pelo fato da maré estar muito baixa e por conta de possíveis riscos aos pesquisadores envolvidos na coleta.

Os valores de pH determinados variaram de 7,56 a 8,25. Esse intervalo está de acordo com valores tipicamente encontrados em manguezais inseridos em ambientes com influência tanto marinha quanto fluvial. A temperatura variou de 24,0 a 28,4 °C e fatores relacionados com este parâmetro, como salinidade e oxigênio dissolvido, variaram de 0 a 35 e 5,44 a 8,00 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente (SILVA, 2011).

Os valores de Eh variaram entre -77,6 e -38,3 mV, o que indica ambiente redutor em todas as estações de coleta. Em ambientes redutores há uma maior preservação da matéria orgânica presente nos sedimentos (SILVA, 2011).

**Figura 12 – Distribuição dos valores de Eh, pH, temperatura, oxigênio dissolvido (O.D.) e salinidade nas estações de CH, CQ, MG, SR e SM.**



**Tabela 4 – Parâmetros físico-químicos avaliados nas amostras de águas superficiais do estuário do Paraguaçu.**

Estações de coleta	pH	Eh (mV)	Temp. (°C)	Sal.	O.D. (mg L <sup>-1</sup> )
CH	8,08	-66,1	25,3	0	6,24
CQ	8,25	-77,6	25,1	20	8,00
MG	8,10	-72,0	28,4	27	7,02
SR	8,11	-69,0	24,0	30	6,72
SM1	7,56	-38,3	25,2	35	5,44

CH=Cachoeira; CQ=Coqueiros; MG= Maragogipe; SR=São Roque; SM1=Salinas da Margarida 1; Temp.=temperatura; Sal.=salinidade; O.D.=oxigênio dissolvido.

### 6.1.2. CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA

Os resultados da concentração de matéria orgânica (MO) no sedimento, carbono orgânico total (CO) no sedimento, material particulado em suspensão (MPS) das águas superficiais, carbono orgânico no material particulado em suspensão (COP), nitrogênio total (Nt) em sedimento e fósforo (P) em sedimento estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5 – Concentrações para os parâmetros geoquímicos determinados nas amostras de sedimento e de água superficiais do estuário do Paraguaçu.**

Amostra	COP (mg L <sup>-1</sup> )	MO (%)	COT (%)	Nt (%)	P (mg Kg <sup>-1</sup> )	MPS (mg L <sup>-1</sup> )
CH	1,23	2,82	1,64	0,18	207,77	0
CQ	1,72	0,62	0,36	<LDM	217,87	40,67
MG	3,90	2,68	1,55	0,10	230,57	124,00
SR	3,41	0,38	0,22	<LDM	40,93	118,00
SM1	2,11	3,00	1,74	0,22	169,60	88,67
SM2	***	1,04	0,60	<LDM	119,10	***

CH=Cachoeira; CQ=Coqueiros; MG= Maragogipe; SR=São Roque; SM1=Salinas da Margarida 1; SM2=Salinas da Margarida 2; COP=carbono orgânico em particulado; MO=matéria orgânica; Nt=nitrogênio total; P=fósforo; MPS=material particulado em suspensão; <LDM=abaixo de limite de detecção.

#### **Material particulado em suspensão:**

As concentrações de MPS da área estudada variaram de 0 a 124 mg L<sup>-1</sup> (Tabela 5). Segundo Boehn (1987), as taxas de agregação entre óleo e material particulado em suspensão são muito baixas, para concentrações de MPS variando de 1 a 10 mg L<sup>-1</sup>; existe uma considerável agregação, no intervalo de concentração de 10 a 100 mg L<sup>-1</sup>; e para concentrações superiores a 100 mg L<sup>-1</sup>, as taxas de agregação são altas.

A grande quantidade de material particulado em suspensão na estação MG indica que esta é uma região promissora com relação a formação do OSA. É possível que haja uma maior eficiência de dispersão e de sedimentação natural de óleo, caso ocorra um derrame na área. Contudo, essa medição foi realizada em um período chuvoso, o que faz com que uma maior carga de sedimento fique em suspensão. Por conta disso, é importante que se faça uma avaliação com uma escala temporal maior, para que se possa afirmar com maior certeza o que acontece na região.



### ***Matéria orgânica, carbono orgânico e carbono orgânico em particulado:***

Outro fator que influenciará na formação do OSA é a quantidade de matéria orgânica e carbono orgânico, principalmente a quantidade que está presente no material particulado. Esses valores variaram de 0,22 a 1,74 %, para o carbono orgânico no sedimento, de 0,38 a 3,00 % para a matéria orgânica no sedimento, e de 1,23 a 3,90 mg L<sup>-1</sup> para carbono orgânico no material particulado em suspensão (Tabela 5). Esses valores, considerados baixos para esse tipo de ambiente, podem estar associados à hidrodinâmica relativamente elevada da área (BAHIA, 2009; LESSA; DIAS, 2009; SALLES, 2010).

Os maiores valores de matéria orgânica e de carbono orgânico foram encontrados na estação SM1, que está localizada na parte mais interna da praia, voltada para o rio. Esse ponto amostral ficava próximo a um atracadouro de barcos, que pode ser uma fonte de contaminação por material orgânico.

Os menores valores foram encontrados na estação SR, e pode ser explicado pelo fato da granulometria dessa área ser mais arenosa que nas outras áreas, dificultando o acúmulo de MO.

### ***Nitrogênio e Fósforo:***

A presença dos nutrientes nitrogênio e fósforo no sedimento auxiliará positivamente os processos de biodegradação do óleo, principalmente aliados a formação do OSA, que acelera esses processos.

Os valores de nitrogênio total variaram entre menor que o limite de detecção do método (< LDM) e 0,22 %, sendo valores relativamente baixos (Tabela 5). A presença desse elemento está relacionada principalmente ao estado de decomposição da matéria orgânica proveniente das raízes e folhas de manguezais, da água do mar e de contribuições antrópicas, como efluentes do esgotamento sanitário (VANNUCCI, 2002).

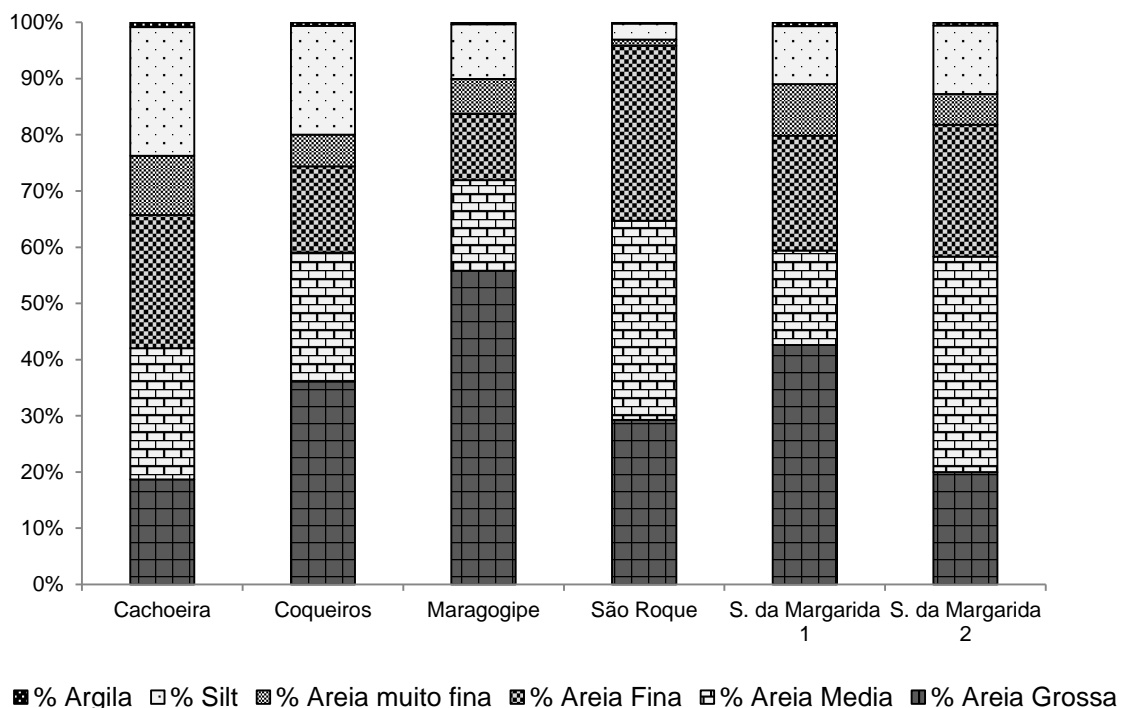
Os teores de fósforo assimilável variaram entre 40,93 e 230,57 mg Kg<sup>-1</sup> (Tabela 5). A estação com maior teor de fósforo foi MG, e com menor foi a de SR. Esses valores estão de acordo com resultados anteriores, os quais indicam que a região estuarina do Paraguaçu é pobre em nutrientes (BAHIA, 2009).

### **6.1.3. GRANULOMETRIA**

A distribuição das frações granulométricas (Figura 13) indica um predomínio da fração areia em todas as estações de coleta. Os resultados das estações MG, SR, SM1 e SM2 estão de acordo com resultados encontrados na literatura, que afirmam que as frações mais grossas que ocorrem no Canal do Paraguaçu estão relacionadas às suas margens. As fácies arenosas presentes nos pontos amostrais evidenciam a elevada hidrodinâmica do local, o que dificulta a deposição de partículas finas (BAHIA, 2009; LESSA; DIAS, 2009; SALLES, 2010).

Levando em consideração somente o sedimento superficial da margem, dificilmente esse ambiente conseguiria se recuperar naturalmente, com o auxílio da formação de OSA, em um caso de um derrame de óleo na região. Isso porque mais agregados se formam quando o sedimento possui uma grande quantidade das frações silte e argila em sua composição (STOFFYN-EGLI; LEE, 2002; GUYOMARCH et al., 2002; AJIJOLAIYA et al., 2006; SUN; ZHENG, 2009). Porém, como foi dito acima, a elevada hidrodinâmica local faz com que grande quantidade de material fino fique em suspensão, contribuindo para formação do agregado.

**Figura 13 – Valores médios da distribuição das frações granulométricas em amostras de sedimento superficial do estuário do Paraguaçu.**



#### 6.1.4. HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO

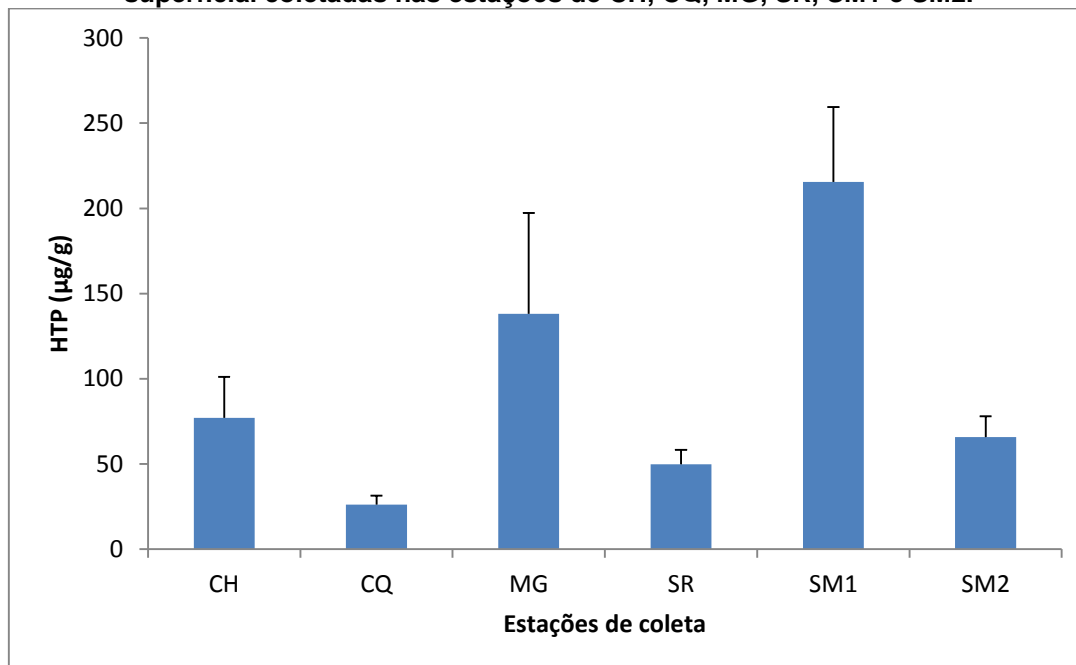
Os resultados encontrados para o HTP em sedimento são mostrados na Figura 14 e na Tabela 6.

Os valores de HTP variaram entre 26,16 e 215,56  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Em ambientes não poluídos, as concentrações de HTP em sedimentos estuarinos geralmente estão abaixo de 10  $\mu\text{g g}^{-1}$  (VOLKMAN et al., 1992; BOULOUBASSI; SALIOT, 1993). Isso significa que o local de coleta já está relativamente contaminado com óleo, provavelmente devido a presença de indústrias de petróleo no entorno da região. A estação mais discrepante foi a de SM1, que era um local próximo a um atracadouro de barcos, sendo essa uma fonte direta de contaminação por petróleo.

As razões pristano/fitano corroboram com a afirmação de que esse ambiente já está sofrendo os impactos relacionados aos derrames de óleo na região, uma vez que essas

razões sempre deram abaixo de 1 em todas as estações de coleta (VOLKMAN et al., 1992) (Tabela 6).

**Figura 14 – Concentrações médias de HTP ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nas amostras de sedimento superficial coletadas nas estações de CH, CQ, MG, SR, SM1 e SM2.**



**Tabela 6 – Concentrações médias de HTP, pristano, fitano e razão pristano/fitano das amostras de sedimento superficial coletadas nas estações de CH, CQ, MG, SR, SM1 e SM2.**

Estações de coleta	HTP ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Pristano	Fitano	Pristano/Fitano
CH	77,05	<LDQ	0,39	0
CQ	26,16	0,01	0,04	0,25
MG	138,09	0,06	0,27	0,22
SR	49,81	0,01	0,07	0,14
SM1	215,56	0,19	0,96	0,20
SM2	65,85	0,04	0,25	0,16

CH=Cachoeira; CQ=Coqueiros; MG= Maragogipe; SR=São Roque; SM1=Salinas da Margarida 1; SM2=Salinas da Margarida 2; <LDQ=abaixo do limite de quantificação do método.

## 6.2. EXPERIMENTO DE FORMAÇÃO DO OSA

### 6.2.1. CAPACIDADE DO SEDIMENTO EM FORMAR OSA

Os resultados do experimento para a formação do agregado óleo material particulado em suspensão se encontram na Figura 15. Ela mostra o percentual de óleo dispersado pelo MPS (óleo que formou OSA) em relação ao óleo inicialmente adicionado a cada erlenmeyer do experimento.

Na estação de Cachoeira, o percentual de óleo que formou OSA foi de 6,65% para a concentração de sedimento de 50 mg L<sup>-1</sup>, 28,86% para a concentração de 200 mg L<sup>-1</sup> e 40,11% para a concentração de 300 mg L<sup>-1</sup>. Esses valores estão de acordo com estudos anteriores que mostram que quanto maior a quantidade de MPS disponível no meio, maior a formação de agregado (AJIJOLAIYA et al., 2006; SUN; ZHENG, 2009; SUN et al., 2010; MOREIRA, 2014).

Na estação de Coqueiros, as porcentagens de óleo que formaram OSA foram de 6,48%, 10,18% e 16,37% para a concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Notou-se que nesta estação também houve um aumento da formação de agregado quando foi aumentada a concentração de MPS (AJIJOLAIYA et al., 2006; SUN; ZHENG, 2009; SUN et al., 2010; MOREIRA, 2014).

Na estação de Maragogipe, a quantidade de óleo dispersado foi de 6,48%, 20,91% e 36,03% para as concentrações de 50 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Essa estação também apresentou um comportamento semelhante às outras duas estações, onde quando houve o aumento da concentração de MPS, aumentou também a quantidade de óleo dispersado (AJIJOLAIYA et al., 2006; SUN; ZHENG, 2009; SUN et al., 2010; MOREIRA, 2014).

Já os valores encontrados para estação de São Roque foram de 9,89%, 7,50% e 8,98% para as concentrações de 50 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Observou-se que essa estação não obedeceu a regra de quanto maior quantidade de MPS, maior formação de agregado (AJIJOLAIYA et al., 2006; SUN; ZHENG, 2009; SUN et al., 2010; MOREIRA, 2014).

Isso pode ser explicado pela densidade do sedimento utilizado. Segundo Schön (1996), três fatores influenciam na densidade do sedimento: composição mineral, porosidade e condições de saturação. Então, a mineralogia do sedimento usado pode ter feito com que ele fosse mais denso que os três anteriores. Desta forma, a energia de mistura utilizada no experimento pode não ter sido suficiente para colocar o sedimento em suspensão, fazendo com que a influência da quantidade de MPS não fosse importante, e sim a energia do sistema (MA et al., 2008; WINCELE et al., 2004).

Na estação de Salinas da Margarida 1, os valores encontrados para quantidade de óleo dispersado foram de 4,66%, 9,77% e 6,02% para 50 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Também foi observado um comportamento semelhante ao da estação de São Roque, que pode ser atribuído a densidade do sedimento.

As quantidades de óleo encontradas para a estação de Salinas da Margarida 2 foram de 14,77%, 10,68% e 12,73% para as concentrações de 50 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>, onde também foi observado que a composição mineralógica do sedimento afetou a quantidade de MPS no experimento, fazendo com que o aumento da concentração de sedimento adicionado não fosse relevante.

Como o estuário do Paraguaçu possui uma hidrodinâmica relativamente elevada (BAHIA, 2009; LESSA; DIAS, 2009; SALLES, 2010), então a densidade do sedimento não influenciaria tanto, como foi visto nos três últimos experimentos (SR, SM1 e SM2), pois sempre vai ter boa quantidade de sedimento fino em suspensão, para que haja a formação do OSA.

Observou-se que, para a concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>, a quantidade de OSA formado nas estações de Cachoeira, Coqueiros, Maragogipe, São Roque e Salinas da Margarida 2 aumentou com o aumento da salinidade, estando de acordo com outros estudos relacionados ao agregado (LE FLOCH et al., 2002; SUN; ZHENG, 2009; SANTOS, 2010; BANDARA, 2011; MOREIRA, 2014; GONG, 2014). A estação de Salinas da Margarida 1 foi atípica, pois foi a estação que menos formou OSA em todas as concentrações, devido as características de seu sedimento.

Para a concentração de 200 mg L<sup>-1</sup>, foi visto que a quantidade de OSA formado, quando comparadas as estações de Cachoeira, Coqueiros e Maragogipe, não cresceu com o aumento da salinidade, por conta da maior quantidade de matéria orgânica presente nos sedimentos das estações CH e MG, fazendo com que a salinidade não fosse tão importante quanto a composição do sedimento estudado (MUSCHENHEIM; LEE, 2002; SILVA, 2014; MOREIRA, 2014). No trabalho feito por Moreira (2014), foi concluído que a salinidade era importante, mas era mais importante quando as características do sedimento estudado eram favoráveis, tais como a quantidade de matéria orgânica.

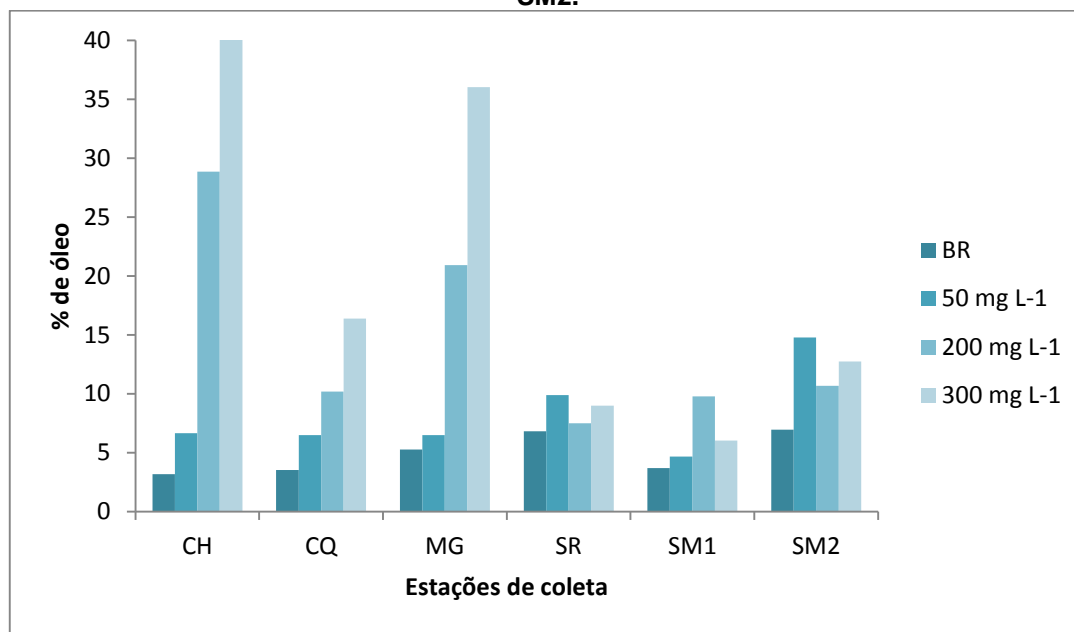
Quando comparadas as estações de São Roque, Salinas da Margarida 1 e Salinas da Margarida 2, na concentração de 200 mg L<sup>-1</sup>, observou-se que houve um aumento da quantidade de OSA formado com o aumento da salinidade, estando de acordo com outros trabalhos (LE FLOCH et al., 2002; SUN; ZHENG, 2009; SANTOS, 2010; BANDARA, 2011; MOREIRA, 2014; GONG, 2014). Porém, quando observadas as seis estações em conjunto, não é observado um padrão do aumento da salinidade com a formação do agregado, mostrando que as características sedimentares de cada estação, como a quantidade de matéria orgânica associada ao sedimento e, provavelmente, a composição mineralógica dos sedimentos de cada estação, fizeram com que a salinidade fosse um fator secundário na agregação.

A concentração de 300 mg L<sup>-1</sup> também não seguiu a mesma tendência de onde quanto maior a salinidade maior a quantidade de OSA. A maior quantidade de agregado, nessa concentração, foi vista na estação de Cachoeira, seguida pelas estações de Maragogipe e Coqueiros. Depois vieram as estações de Salinas da Margarida 2, São Roque e Salinas da Margarida 1. As maiores quantidades em Cachoeira e Maragogipe são novamente explicadas pelas altas quantidades de matéria orgânica (MUSCHENHEIM; LEE, 2002; SILVA, 2014; MOREIRA, 2014). As outras podem ser explicadas pelo fato de que a formação do OSA tem que ser avaliada de uma maneira integrada, observando todos os fatores que envolvem sua formação. A salinidade pode ser alta em um determinado local, porém o sedimento do lugar pode não ter uma composição mineralógica adequada para a formação do agregado, que geralmente se forma melhor com argilo-minerais (STOFFYN-EGLI; LEE 2002; SILVA, 2104; MOREIRA, 2014).

As amostras de branco em todas as estações deram um resultado significativo de óleo dispersado pela coluna d'água, provavelmente por conta da adsorção do óleo no sal marinho que foi utilizado para formação da água salina artificial usada no experimento. Isso foi comprovado pelo fato de que, no branco, houve uma tendência de aumento na concentração de óleo dispersado com o aumento da salinidade.

Apesar de o experimento ter sido eficiente na formação de agregados, foi observado que em nenhuma das estações foram alcançadas taxas de agregação maiores do que 50%. Isso pode ser explicado pela pobreza das amostras de sedimento utilizadas com relação a matéria orgânica. Outro motivo pode ser a composição mineralógica desses sedimentos, que pode não ser adequada para formação de OSA.

**Figura 15 – Quantidade de óleo dispersado pelo MPS, no branco e nas concentrações de sedimento de 50 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>, nas estações de CH, CQ, MG, SR, SM1 e SM2.**



### 6.2.2. FLUTUABILIDADE DOS OSAS FORMADOS

Muitos estudos foram feitos a respeito dos fatores que controlam a formação do OSA, as condições nas quais eles se formam e o potencial de um sedimento em formar o agregado. Porém, Moreira (2014) se preocupou em avaliar os riscos ecológicos do óleo dispersado pela formação do OSA no ambiente bentônico. Os OSAs quando possuem uma flutuabilidade negativa, devido a mudanças na densidade do agregado (STOFFYN-EGLI; LEE, 2002; STERLING JR et al., 2004), podem ser um importante e perigoso vetor de contaminação para o meio bentônico, podendo levar a mortandade dos animais presentes neste ambiente, devido a toxicidade do óleo, e consequentemente, a um desequilíbrio ecológico.

No estudo de Moreira (2014), foi avaliado como os sedimentos coletados no rio São Paulo (Baía de Todos os Santos) e nos estuários do Extremo Sul da Bahia (Una, Canavieiras e Belmonte) se comportariam em caso de um derrame de óleo na região, a partir do experimento de formação do OSA. Foi concluído que esse experimento tem a tendência de formar OSAs com flutuabilidade negativa, e a partir dos resultados, o estudo indicou quais áreas seriam prioritárias para remediação de óleo caso houvesse um derrame, baseados na quantidade de OSA que foi para o fundo do erlenmeyer.

A flutuabilidade dos OSAs formados em cada uma das estações de coleta é mostrada nas Figuras 16, 17, 18, 19, 20 e 21.

No sedimento de Cachoeira, os OSAs com fluutuabilidade negativa representaram 5,85%, 27,95% e 38,98%, nas concentrações de sedimento de 50 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os OSAs com fluutuabilidade neutra representaram 0,80%, 0,91% e 1,14%, nas concentrações de 50 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>. Isso mostra que a maior parte dos agregados formados possui a tendência de sedimentar em direção ao fundo, o que no ambiente real pode ser um problema, pois a formação do OSA vai ser um vetor de contaminação para o ambiente bentônico, como sugeriu Moreira (2014).

Na estação de Coqueiros, a quantidade de OSAs com fluutuabilidade negativa foi de 3,41%, 8,81% e 14,89%, para as concentrações de 50 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>. Já a quantidade para OSAs com fluutuabilidade neutra foi de 3,07%, 1,37% e 1,48%. Também foi observado que a maioria dos agregados formados possui uma tendência de ir para o fundo, levando riscos a comunidade bentônica (MOREIRA, 2014).

Em Maragogipe, os OSAs de fluutuabilidade negativa foram de 4,20%, 17,66% e 32,64%, nas concentrações de 50 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>. Os de fluutuabilidade neutra foram de 2,27%, 3,25% e 3,39%, nas concentrações de 50mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>.

A quantidade de OSAs de fluutuabilidade negativa, em São Roque, foi de 5,28%, 4,55% e 6,70%, nas concentrações de 50 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>. Enquanto a quantidade de OSAs de fluutuabilidade neutra foi de 4,61%, 2,95% e 2,27%, nas concentrações de 50 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>.

Na estação de Salinas da Margarida 1, a quantidade de OSA com fluutuabilidade negativa foi de 3,52%, 7,56% e 4,89%, nas concentrações de 50 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>. A quantidade de agregados com fluutuabilidade neutra foi de 1,14%, 2,22% e 1,14%, nas concentrações de 50 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>.

E por fim, na estação de Salinas da Margarida 2, a quantidade de agregados com fluutuabilidade negativa foi de 11,82%, 8,07% e 10,91%, nas concentrações de 50 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>. E os OSAs com fluutuabilidade neutra foram de 2,95%, 2,61% e 1,82%, nas concentrações de 50 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>.

Foi observado que, com o sedimento da estação de São Roque, houve uma maior quantidade de OSAs de fluutuabilidade neutra, quando comparada aos sedimentos das outras estações. Em seguida foi o sedimento da estação de Maragogipe, depois o da estação de Salinas da Margarida 2, depois o de Coqueiros, o de Salinas da Margarida 1 e o de Cachoeira. O sedimento de São Roque e o de Salinas da Margarida 2 tiveram menor eficiência de formação de OSA, quando comparados aos sedimentos coletados nas estações de Coqueiros e Cachoeira, respectivamente. Porém, foram com esses sedimentos, junto com o de Maragogipe, que foram formados os agregados mais benéficos ao ambiente, pois, quanto mais tempo os OSAs passarem na coluna d'água, maiores serão as taxas de biodegradação do óleo (LEE et al., 1996; WEISE et al., 1999; MUSCHENHEIM; LEE, 2002; OWENS; LEE, 2003; GONG, 2014).

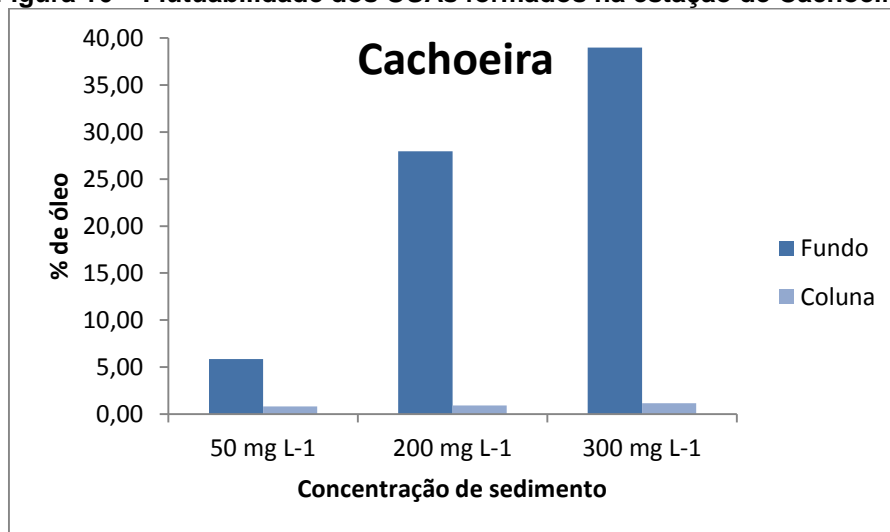
A maior quantidade de agregados neutros nessas estações deve estar relacionada a forma com que as gotículas de óleo e o MPS se arranjam dentro do OSA, fazendo

com que boa parte do agregado tivesse uma densidade próxima a da água (STOFFYN-EGLI; LEE, 2002).

Em um caso hipotético de derrame de óleo na área, baseados nos resultados obtidos nesse experimento, as ações prioritárias para remediação deveriam ser empregadas primeiro na estação de Cachoeira, já que esta estação corre maior risco de contaminação do ambiente bentônico.

Para fazer um diagnóstico mais preciso da área, seria importante fazer um experimento em maior escala, para confirmar se o comportamento desses OSAs seria o mesmo em uma coluna d'água maior.

**Figura 16 – Flutuabilidade dos OSAs formados na estação de Cachoeira.**



**Figura 17 – Flutuabilidade dos OSAs formados na estação de Coqueiros.**

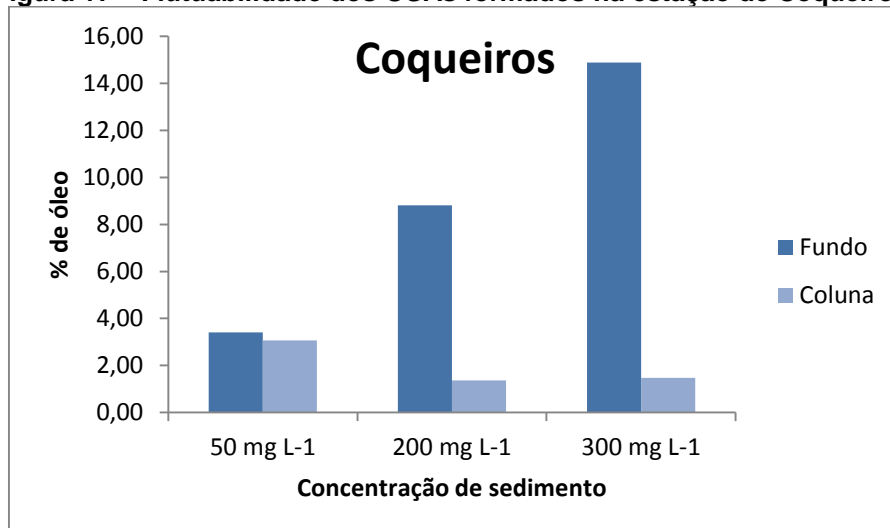




Figura 18 – Flutuabilidade dos OSAs formados na estação de Maragogipe.

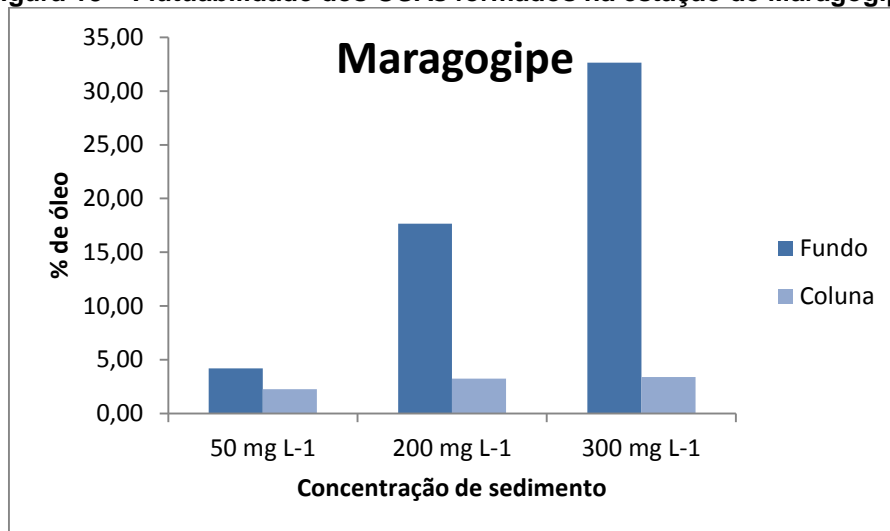


Figura 19 – Flutuabilidade dos OSAs formados na estação de São Roque.

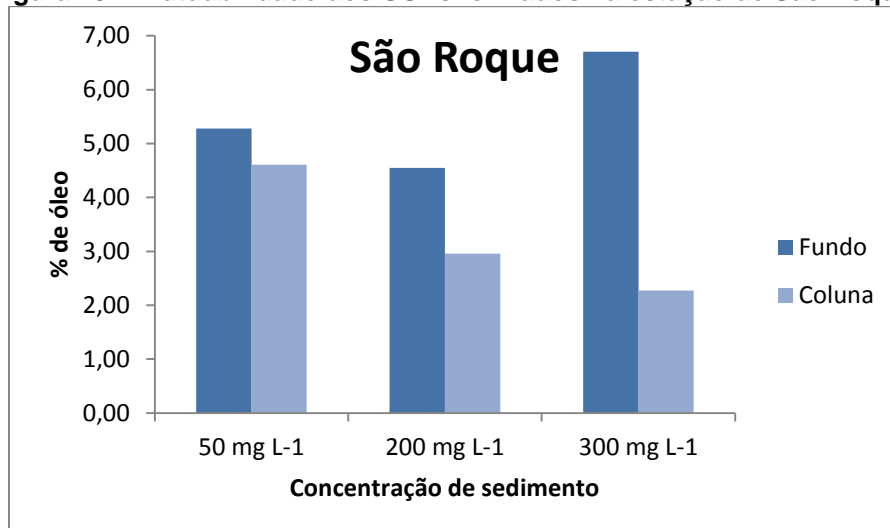
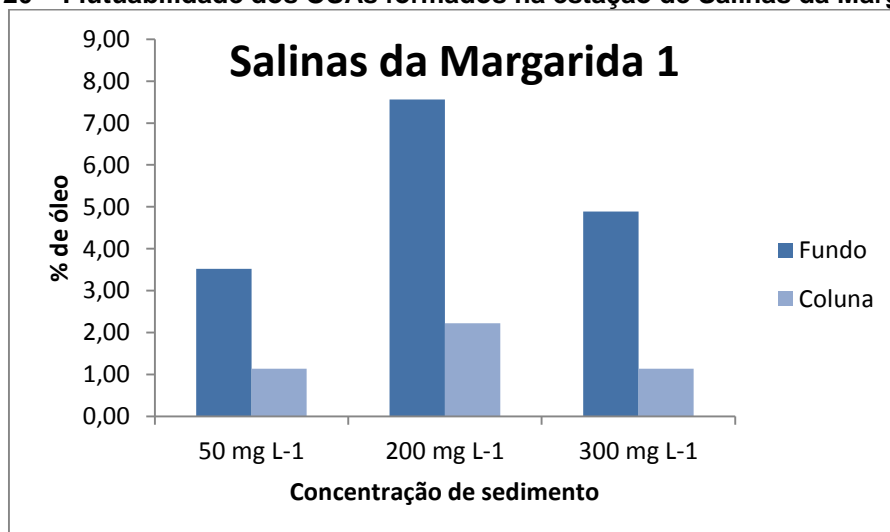
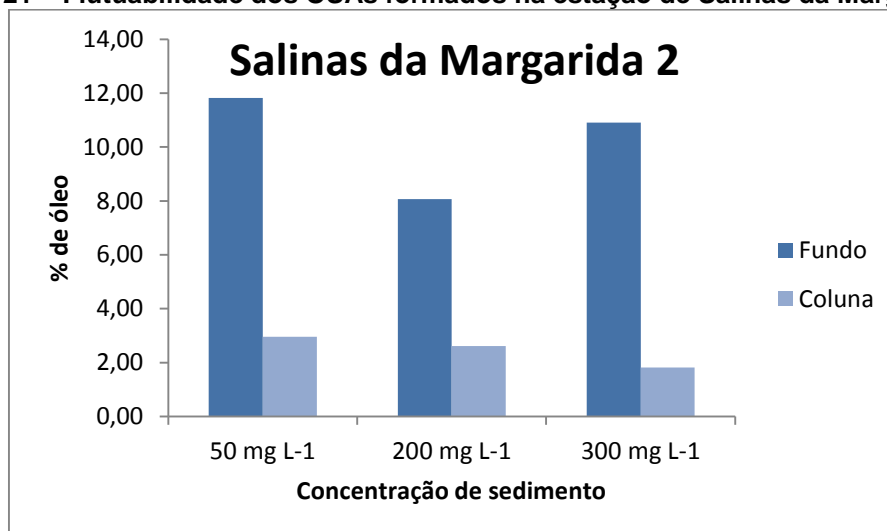


Figura 20 – Flutuabilidade dos OSAs formados na estação de Salinas da Margarida 1.



**Figura 21 – Flutuabilidade dos OSAs formados na estação de Salinas da Margarida 2.**



### **6.2.3. FRAÇÕES DE HTP RELACIONADAS À FORMAÇÃO DO OSA**

Nas Tabelas 7, 8, 9, 10, 11 e 12 encontram-se as concentrações, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , das frações de HTP de baixo peso molecular (C1 a C10), médio peso molecular (C11 a C22) e de alto peso molecular ( $> \text{C22}$ ) relacionadas a formação do OSA (API, 1999).

A partir desses dados, foi possível observar que as concentrações das frações de HTP com baixo peso molecular foram muito baixas, por conta da alta volatilidade que essas frações possuem (API, 1999).

Em todos os sedimentos testados, as concentrações das frações de peso molecular intermediário foram maiores que as concentrações de alto peso molecular. As frações com médio peso molecular serão mais fáceis de ser biodegradadas quando comparadas as frações de alto peso molecular, porém ambas causarão impactos físicos no ambiente por serem recalcitrantes, ou seja, por serem persistentes no ambiente (API, 1999; HUANG, 2005).

Na estação de Cachoeira, as frações de médio e alto peso molecular foram muito maiores no fundo, o que não é interessante para o ambiente bentônico, pois alguns desses componentes podem ser mais tóxicos do que os componentes leves do óleo (API, 1999). Isso reitera o fato de que a estação de Cachoeira teria que ser prioritária em planos de contingência e remediação de óleo derramado (Tabela 7).

Na estação de Coqueiros, essas frações também foram maiores no fundo, exceto na concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , onde foi visto que as maiores concentrações, tanto de compostos intermediários quanto de compostos pesados, foram encontradas na coluna (Tabela 8). Isso é interessante, pois vai ser na coluna que ocorrerá a biodegradação, evitando que grandes quantidades de compostos mais pesados do óleo vão para o meio bentônico.

Em Maragogipe, o cenário foi semelhante ao de Cachoeira, onde a maior parte das frações de médio e alto peso molecular foi encontrada no fundo. Porém, a diferença das

concentrações dos compostos intermediários e pesados no fundo e na coluna não foi tão grande quanto em CH, mas ainda assim foi significativo (Tabela 9).

Em São Roque, as concentrações das frações de médio e alto peso molecular também foram maiores no fundo, porém houve pouca diferença entre as concentrações do fundo e da coluna, o que facilitaria a degradação desse óleo nessa estação, fazendo com que pouco óleo intermediário e pesado fosse para o substrato (Tabela 10).

Na estação de Salinas da Margarida 1, as concentrações dos compostos intermediários e pesados seguiram a tendência de ser maior no fundo do que na coluna e a diferença não foi tão pequena (Tabela 11).

E a estação de Salinas da Margarida 2 teve as concentrações das frações de médio e alto peso molecular maiores no fundo também, com uma diferença significativa entre o fundo e a superfície (Tabela 12).

Esses dados corroboram com o tópico anterior, mostrando que a estação de Cachoeira seria a estação que sofreria mais danos, se ocorresse um derrame de óleo na região. Seguida da estação de Maragogipe e da estação de Salinas da Margarida 2.

**Tabela 7 – Frações do HTP relacionadas ao OSA na estação de Cachoeira, no fundo (F) e na coluna (C).**

<b>Amostra</b>	<b>C1-C10 (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>C11-C22 (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>&gt; C22 (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>
CH 50 (F)	<LDQ	2680,36	1304,69
CH 200 (F)	<LDQ	17279,72	7241,42
CH 300 (F)	<LDQ	16873,21	8672,41
CH 50 (C)	<LDQ	123,18	149,28
CH 200 (C)	<LDQ	255,94	138,72
CH 300 (C)	<LDQ	350,72	208,30

CH 50=Cachoeira na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>; CH 200=Cachoeira na concentração de 200 mg L<sup>-1</sup>; CH 300=Cachoeira na concentração de 300 mg L<sup>-1</sup>; <LDQ=abaixo do limite de quantificação.

**Tabela 8 – Frações do HTP relacionadas ao OSA na estação de Coqueiros, no fundo (F) e na coluna (C).**

<b>Amostra</b>	<b>C1-C10 (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>C11-C22 (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>&gt; C22 (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>
CQ 50 (F)	<LDQ	607,28	342,29
CQ 200 (F)	2,71	1207,20	458,44
CQ 300 (F)	<LDQ	1318,14	443,66
CQ 50 (C)	<LDQ	1118,80	482,57
CQ 200 (C)	<LDQ	343,20	174,83
CQ 300 (C)	<LDQ	304,19	187,72

CQ 50=Coqueiros na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>; CQ 200=Coqueiros na concentração de 200 mg L<sup>-1</sup>; CQ 300=Coqueiros na concentração de 300 mg L<sup>-1</sup>; <LDQ=abaixo do limite de quantificação.

**Tabela 9 – Frações do HTP relacionadas ao OSA na estação de Maragogipe, no fundo (F) e na coluna (C).**

<b>Amostra</b>	<b>C1-C10 (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>C11-C22 (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>&gt; C22 (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>
MG 50 (F)	<LDQ	2644,51	975,58
MG 200 (F)	7,31	12036,61	1818,65
MG 300 (F)	<LDQ	10459,63	2066,40
MG 50 (C)	<LDQ	970,96	202,75
MG 200 (C)	<LDQ	1150,41	307,41
MG 300 (C)	<LDQ	1232,16	402,08

MG 50=Maragogipe na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>; MG 200=Maragogipe na concentração de 200 mg L<sup>-1</sup>; MG 300=Maragogipe na concentração de 300 mg L<sup>-1</sup>; <LDQ=abaixo do limite de quantificação.

**Tabela 10 – Frações do HTP relacionadas ao OSA na estação de São Roque, no fundo (F) e na coluna (C).**

<b>Amostra</b>	<b>C1-C10 (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>C11-C22 (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>&gt; C22 (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>
SR 50 (F)	<LDQ	3349,97	1116,78
SR 200 (F)	<LDQ	2606,73	817,26
SR 300 (F)	<LDQ	2776,46	1301,58
SR 50 (C)	<LDQ	2893,88	1093,03
SR 200 (C)	<LDQ	1587,73	735,19
SR 300 (C)	<LDQ	906,94	380,86

SR 50=São Roque na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>; SR 200=São Roque na concentração de 200 mg L<sup>-1</sup>; SR 300=São Roque na concentração de 300 mg L<sup>-1</sup>; <LDQ=abaixo do limite de quantificação.

**Tabela 11 – Frações do HTP relacionadas ao OSA na estação de Salinas da Margarida 1, no fundo (F) e na coluna (C).**

<b>Amostra</b>	<b>C1-C10 (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>C11-C22 (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>&gt; C22 (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>
SM 1 50 (F)	<LDQ	2322,52	820,99
SM 1 200 (F)	6,57	4429,10	1482,45
SM 1 300 (F)	<LDQ	2639,15	917,13
SM 1 50 (C)	<LDQ	398,17	166,19
SM 1 200 (C)	<LDQ	977,13	386,49
SM 1 300 (C)	<LDQ	350,72	208,30

SM1 50=Salinas da Margarida 1 na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>; SM1 200=Salinas da Margarida 1 na concentração de 200 mg L<sup>-1</sup>; SM1 300=Salinas da Margarida 1 na concentração de 300 mg L<sup>-1</sup>; <LDQ=abaixo do limite de quantificação.

**Tabela 12 – Frações do HTP relacionadas ao OSA na estação de Salinas da Margarida 2, no fundo (F) e na coluna (C).**

<b>Amostra</b>	<b>C1-C10 (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>C11-C22 (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>&gt; C22 (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>
SM 2 50 (F)	5,58	5514,34	2474,44
SM 2 200 (F)	10,46	3660,14	1339,33

SM 2 300 (F)	16,91	7667,70	2159,86
SM 2 50 (C)	<LDQ	1194,51	498,58
SM 2 200 (C)	<LDQ	1156,60	427,38
SM 2 300 (C)	4,64	836,82	322,34

SM2 50=Salinas da Margarida 2 na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>; SM2 200=Salinas da Margarida 2 na concentração de 200 mg L<sup>-1</sup>; SM2 300=Salinas da Margarida 2 na concentração de 300 mg L<sup>-1</sup>; <LDQ=abaixo do limite de quantificação.

### 6.3. TRATAMENTO ESTATÍSTICO

As análises estatísticas realizadas nesse trabalho foram a Análise dos Componentes Principais (PCA) e Correlação de Pearson, para entender melhor como cada fator influenciou na formação do OSA. As análises foram realizadas através do software STATISTICA 9.0 © (STATSOFT 2009).

O PCA aplicado nesse experimento mostrou que as duas componentes principais puderam explicar 71,32% da variação dos dados considerados, com o primeiro fator explicando 53,09% e o segundo explicando 18,23%. Os valores de matéria orgânica, fósforo, nitrogênio, argila, silte, salinidade, OSAs formados na coluna (nas concentrações de 50 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>), OSAs formados no fundo (nas concentrações de 50 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>) e os OSAs totais (nas concentrações de 50 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>) foram representados no gráfico (Figura 22).

Observou-se uma forte influência positiva da quantidade de silte e de argila na formação dos OSA e uma forte correlação negativa da salinidade na formação dos agregados, principalmente os de fundo, que foram os que formaram mais. A salinidade promove a formação do OSA porque com uma maior concentração de íons disponíveis no ambiente, há uma maior interação entre as partículas sedimentares e as gotículas de óleo (SUN; ZHENG, 2009; BANDARA, 2011; GONG, 2014). Porém, foi visto que, para esse experimento, a salinidade não foi o fator principal para que houvesse a formação do agregado, por isso esse fator teve uma correlação negativa. Já as quantidades de silte e argila são importantes, pois são as menores frações do sedimento, e os OSAs se formam melhor com essas frações por conta da maior área de superfície específica (SUN; ZHENG, 2009).

Foi visto que as formações de OSA de fundo e OSA total, nas concentrações de 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>, estão relacionadas com a presença de matéria orgânica e de fósforo no sedimento. A quantidade de matéria orgânica aumenta a quantidade de OSA formado, pois faz com que haja um aumento na força de interação entre os hidrocarbonetos e as partículas sedimentares, por conta da afinidade química (MUSCHENHEIM; LEE, 2002). A quantidade de matéria orgânica também pode aumentar a densidade do sedimento, fazendo com que ele tenha uma flutuabilidade negativa.

Os OSAs de fundo e total, na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>, não foi bem representado no gráfico de PCA.

A formação dos OSAs de coluna, nas três concentrações, não teve nenhuma correlação entre as variáveis geoquímicas testadas, podendo ser atribuída à composição mineralógica do sedimento, que vai influenciar na estrutura interna (arranjo) do OSA, fazendo com que ele tenha uma densidade próxima a da água salina (STOFFYN-EGLI; LEE 2002). Esse fato corrobora com a discussão feita no item 6.2.2.

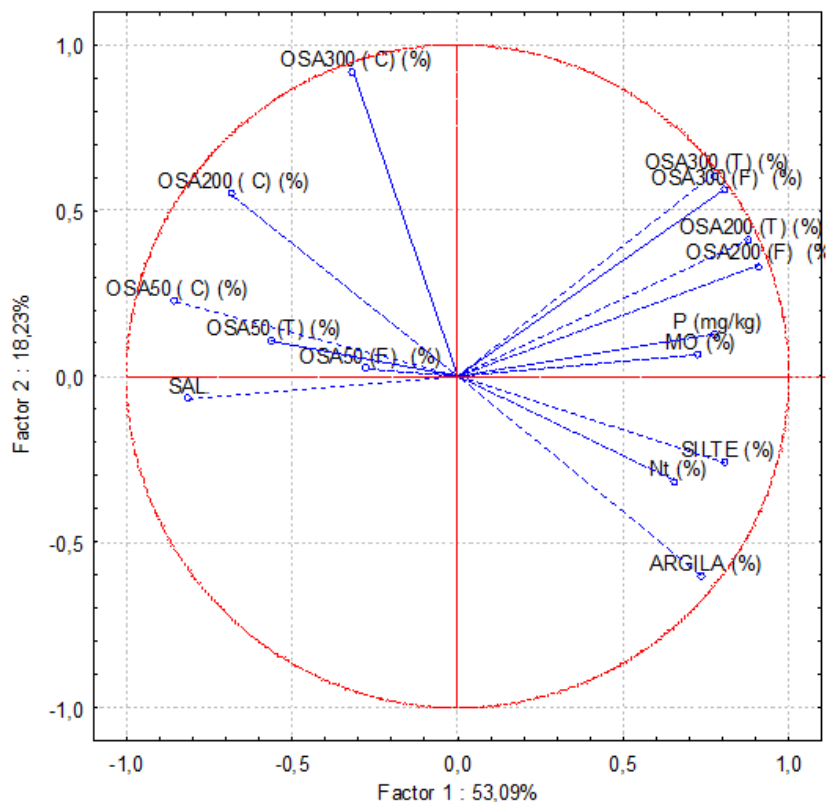
A partir de uma interpretação conjunta das Figuras 22 e 23 é possível estabelecer uma relação entre os parâmetros geoquímicos e os sedimentos de cada estação de coleta analisada. As estações de Coqueiros e Salinas da Margarida 1 tiveram a formação do OSA controlada, principalmente, pela quantidade de argila e silte presente nos seus sedimentos. As amostras de sedimento das estações de Maragogipe e Cachoeira tiveram maior influência da matéria orgânica na formação do OSA e tiveram forte correlação com os OSAs que foram formados no fundo e com os OSAs totais, já que essas foram as duas estações que mais formaram OSA. Já a estação de São Roque não teve influência dos parâmetros geoquímicos analisados, mas teve forte correlação com os OSAs que foram formados na coluna. E por fim, a estação de Salinas da Margarida 2 teve influência da salinidade na formação dos agregados.

A análise da correlação de Pearson (Tabela 13) mostrou que os OSAs formados no fundo e os OSAs totais, na concentração de 200 mg L<sup>-1</sup> de sedimento, tiveram uma correlação positiva e alta com a matéria orgânica, o que faz sentido, pois a quantidade de matéria orgânica influencia na formação do agregado, corroborando com o que foi mostrado nos itens 6.2.1 e 6.2.2. Os OSAs totais e de fundo, na concentração de 300 mg L<sup>-1</sup>, também foram correlatos com a matéria orgânica, mas não tão forte quanto na concentração de 200 mg L<sup>-1</sup> (MUSCHENHEIM; LEE, 2002).

O silte teve uma correlação positiva com os agregados totais e de fundo, na concentração de 200 mg L<sup>-1</sup>, e uma menor correlação, mas significativa, com os mesmos OSAs, porém na concentração de 300 mg L<sup>-1</sup>. Como o sedimento usado tinha maiores concentrações de silte quando comparadas com as concentrações de argila, os OSA foram formados preferencialmente com o silte, que, apesar de ser uma granulometria maior, também é capaz de formar agregados (SUN; ZHENG, 2009; SILVA, 2014; MOREIRA, 2014).

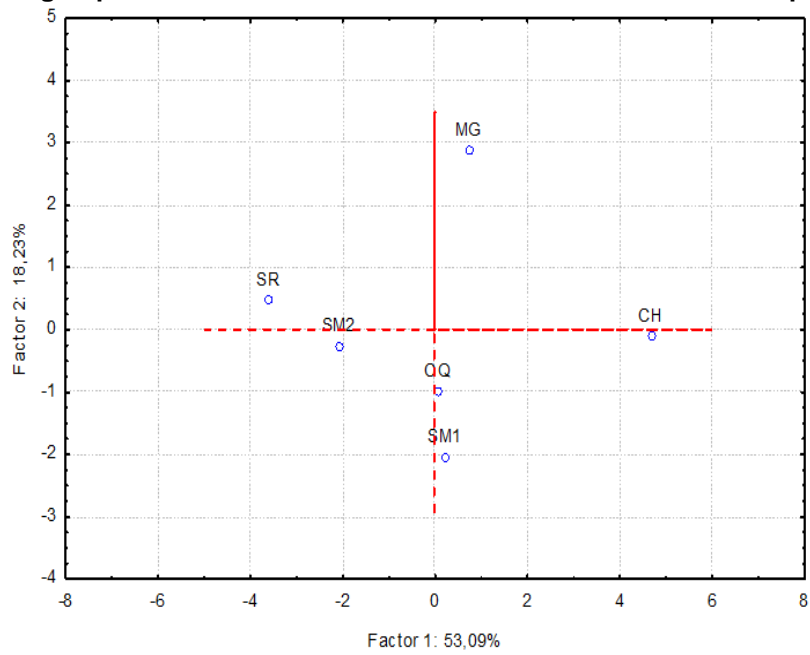
Os OSAs totais, em todas as concentrações de sedimento, tiveram uma forte correlação positiva com os OSAs de fundo, em todas as concentrações, reafirmando a tendência do experimento em formar OSAs com a flutuabilidade negativa (MOREIRA, 2014).

**Figura 22 - Análise de Componentes Principais entre o óleo associado ao OSA e os parâmetros geoquímicos encontrados nos sedimentos utilizados no experimento.**



Sal.=salinidade; Nt=nitrogênio total no sedimento; P=fósforo; MO=matéria orgânica; OSA50T=OSA total formado na concentração de sedimento de 50 mg L<sup>-1</sup>; OSA200T=OSA total formado na concentração de sedimento de 200 mg L<sup>-1</sup>; OSA300T=OSA total formado na concentração de sedimento de 300 mg L<sup>-1</sup>; OSA50F=OSA de fundo formado na concentração de sedimento de 50 mg L<sup>-1</sup>; OSA200F=OSA de fundo formado na concentração de sedimento de 200 mg L<sup>-1</sup>; OSA300F=OSA de fundo formado na concentração de sedimento de 300 mg L<sup>-1</sup>; OSA50C=OSA de coluna formado na concentração de sedimento de 50 mg L<sup>-1</sup>; OSA200C=OSA de coluna formado na concentração de sedimento de 200 mg L<sup>-1</sup>; OSA300C=OSA de coluna formado na concentração de sedimento de 300 mg L<sup>-1</sup>.

**Figura 23 - Análise de Componentes Principais entre o óleo associado ao OSA e os parâmetros geoquímicos encontrados nos sedimentos utilizados no experimento.**



CH=Cachoeira; CQ=Coqueiros; MG=Maragogipe; SR=São Roque; SM1=Salinas da Margarida 1; SM2=Salinas da Margarida 2.



Tabela 13 - Matriz de Correlação de Pearson aplicada na formação e dispersão do OSA.

	SAL	Nt	P	MO	SIL	ARG	OSA50T	OSA200T	OSA300T	OSA50F	OSA200F	OSA300F	OSA50C	OSA200C	OSA300C
<b>SAL.</b>	1,00														
<b>Nt (%)</b>	-0,26	1,00													
<b>P mg kg<sup>-1</sup></b>	-0,46	0,38	1,00												
<b>MO (%)</b>	-0,26	<b>0,90</b>	0,58	1,00											
<b>SILTE (%)</b>	-0,78	0,26	<b>0,70</b>	0,27	1,00										
<b>ARGILA (%)</b>	-0,56	<b>0,61</b>	0,47	0,47	<b>0,83</b>	1,00									
<b>OSA50 (T) (%)</b>	0,34	-0,65	-0,60	-0,58	-0,25	-0,25	1,00								
<b>OSA200 (T) (%)</b>	-0,80	0,45	<b>0,60</b>	<b>0,65</b>	<b>0,60</b>	0,44	-0,30	1,00							
<b>OSA300 (T) (%)</b>	-0,75	0,22	<b>0,64</b>	0,50	0,54	0,23	-0,26	<b>0,95</b>	1,00						
<b>OSA50 (F) (%)</b>	0,20	-0,36	-0,39	-0,27	-0,03	0,06	<b>0,93</b>	-0,06	-0,10	1,00					
<b>OSA200 (F) (%)</b>	-0,84	0,46	<b>0,62</b>	<b>0,63</b>	<b>0,66</b>	0,51	-0,32	<b>1,00</b>	<b>0,94</b>	-0,07	1,00				
<b>OSA300 (F) (%)</b>	-0,78	0,25	<b>0,65</b>	0,51	0,58	0,29	-0,27	<b>0,97</b>	<b>1,00</b>	-0,10	<b>0,95</b>	1,00			
<b>OSA50 (C) (%)</b>	0,44	-0,88	-0,68	-0,90	-0,61	-0,80	0,52	-0,65	-0,47	0,16	-0,68	-0,50	1,00		
<b>OSA200 (C) (%)</b>	<b>0,77</b>	-0,33	-0,43	-0,14	-0,89	-0,85	0,33	-0,39	-0,27	0,16	-0,48	-0,32	0,50	1,00	
<b>OSA300 (C) (%)</b>	0,31	-0,42	-0,01	-0,07	-0,54	-0,82	0,13	0,05	0,28	-0,03	-0,04	0,22	0,41	<b>0,80</b>	1,00

Sal.=salinidade; Nt=nitrogênio total no sedimento; P=fósforo; MO=matéria orgânica; Sil.=Silte; Arg=argila; OSA50T=OSA total formado na concentração de sedimento de 50 mg L<sup>-1</sup>; OSA200T=OSA total formado na concentração de sedimento de 200 mg L<sup>-1</sup>; OSA300T=OSA total formado na concentração de sedimento de 300 mg L<sup>-1</sup>; OSA50F=OSA de fundo formado na concentração de sedimento de 50 mg L<sup>-1</sup>; OSA200F=OSA de fundo formado na concentração de sedimento de 200 mg L<sup>-1</sup>; OSA300F=OSA de fundo formado na concentração de sedimento de 300 mg L<sup>-1</sup>; OSA50C=OSA de coluna formado na concentração de sedimento de 50 mg L<sup>-1</sup>; OSA200C=OSA de coluna formado na concentração de sedimento de 200 mg L<sup>-1</sup>; OSA300C=OSA de coluna formado na concentração de sedimento de 300 mg L<sup>-1</sup>.

## 7. CONCLUSÕES

A caracterização geoquímica feita na região do estuário do Paraguaçu mostrou que este é um lugar pobre em nutrientes (nitrogênio e fósforo). Devido à hidrodinâmica relativamente elevada do local, os valores encontrados para matéria orgânica, carbono orgânico total e carbono orgânico no material particulado também foram baixos, levando em consideração que a região estudada é estuarina. A granulometria local mostra um sedimento com predominância da fração areia em todas as estações de coleta.

A quantidade de HTP presente nas amostras de sedimento indica uma relativa contaminação da área de estudo por matéria orgânica de origem petrogênica, por conta da alta concentração de indústrias de petróleo em volta da região.

O protocolo de formação do OSA mostrou-se eficiente para a formação do agregado em escala laboratorial, e reprodutível em qualquer outro laboratório com uma infraestrutura básica.

Com o final do experimento concluiu-se que as amostras sedimentares coletas no estuário do Paraguaçu possuem pouca capacidade de formar agregado óleo material particulado em suspensão, por conta de suas características geoquímicas e granulométricas. Ainda assim, estação com a maior capacidade de formação de OSA foi a estação de Cachoeira, seguida pela estação de Maragogipe, Salinas da Margarida 2, Coqueiros, São Roque e Salinas da Margarida 1.

O experimento protocolado tem a tendência de formar OSAs com fluuabilidade negativa, porém, como a coluna d'água é muito reduzida com relação ao real, é possível que boa parte dos OSAs que sedimentaram para o fundo no experimento, permaneça na coluna d'água de um ambiente estuarino real tempo suficiente para que ocorra a sua biodegradação, antes que esse óleo alcance o ambiente bentônico.

Ainda que tenha sido formada pouca quantidade de OSA nas estações de coleta estudadas, essa informação pode ser útil para tomadas de decisões em casos de acidentes com óleo na região, pois os gestores poderão concentrar seus esforços de limpeza nos pontos com maiores chances de impacto, principalmente no ambiente bentônico.

Os locais que formaram uma boa quantidade de OSAs com fluuabilidade neutra possuem grandes chances de se recuperarem naturalmente, devido ao aumento das taxas de biodegradação relacionadas à formação de agregados, portanto não seriam áreas prioritárias quando fossem realizados os planos de gestão para remediação das áreas impactadas.

Já os locais em que a formação de OSAs com fluuabilidade negativa foi muito grande, deveriam ser as primeiras áreas a serem aplicadas medidas de contenção e remediação, a fim de se evitar grandes perdas na diversidade local, gerando grandes desequilíbrios ecológicos.

Assim, as áreas prioritárias para a aplicação de técnicas de remediação, por conta dos riscos ecológicos, seriam Cachoeira, Maragogipe e Salinas da Margarida 2, seguidas de Coqueiros, São Roque, Salinas da Margarida 1.

Com relação às frações de HTP relacionadas à formação do OSA, foi visto que as frações de médio e alto peso molecular foram maiores no fundo dos erlenmeyers, em todas as estações de coleta, principalmente na estação de Cachoeira. Isso indica, novamente, que este deveria ser o local prioritário para aplicação de técnicas de remediação, em caso de um derrame na região, já que as frações mais pesadas são mais recalcitrantes, podendo permanecer muito tempo no ambiente bentônico, causando graves desequilíbrios.

Como sugestões para futuros trabalhos estão: a utilização de água natural nos experimentos de formação de OSA, para evitar a adsorção do óleo no sal marinho; a utilização do material particulado em suspensão ao invés do sedimento superficial, para obtenção de resultados mais precisos em relação à formação do agregado; a utilização de concentrações de material particulado próximas a da região de estudo, já que as concentrações utilizadas nesse trabalho são altas quando comparadas às concentrações de MPS em regiões costeiras; a análise da mineralogia do sedimento, para saber a sua influência na formação do agregado; e a realização desse experimento em uma escala maior, para simular melhor o ambiente estudado.

## 8. REFERÊNCIAS

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

API (American Petroleum Institute). 1999. **Fate of spilled oil in marine waters: Where does it go? What does it do? How do dispersants affect it?** API Publication Number 4691, USA, 1999.

ARAUJO, R.S. **Determinação do índice de sensibilidade do litoral ao derramamento de óleo (ISL) para as regiões norte e centro-norte do estado de Santa Catarina (SC)**. 2005. 190 f. TCC (Graduação) - Curso de Oceanografia, Universidade do Vale do Itajaí, 2005.

BAHIA. **Estudo de Impacto Ambiental e Relatório de Impacto Ambiental (EIA/RIMA) do Estaleiro do Paraguaçu**. Meio físico. Bahia, 303p., 2009.

BALBA, M.T.; AL-AWADHI, N.; AL-DAHER, R. Bioremediation of oil-contaminated soil: microbiological methods for feasibility assessment and field evaluation. *Journal. Microbiological Methods*, Amsterdam, v. 32, p. 155-164, 1998.

BANDARA, U.C.; YAPA, P.D.; XIE, H. Fate and transport of oil in sediment laden marine waters. **Journal Of Hydro-environment Research**, v. 5, p.145-156, 2011.

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**, 2002.

BOEHM, P.D. Transport and transformation processes regarding hydrocarbon and metal pollutants in offshore sedimentary environments. In: BOESCH, D. F.; RABALAIS, N. N. **Long-Term Environmental Effects of Offshore Oil and Gas Development**. London: Elsevier Applied Science, p. 233–287, 1987.

BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). **Oceanologica Acta**, 16, 145–161, 1993.

CALIXTO, E. **Contribuições para plano de contingência para derramamento de petróleo e derivados no Brasil**. 2011. 301 f. Tese (Doutorado) - Curso de Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

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**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia, 119 p, 2000.

CARVALHO, M. **Mapeamento da sensibilidade ao impacto por óleo de um segmento da costa entre os estados do Rio Grande do Norte e Ceará utilizando imagens ETM+/LANDSAT 7 e geoprocessamento**. Dissertação de Mestrado. São José dos Campos, INPE, 253p, 2003.

CELINO J.J.; QUEIROZ A.F. de S. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. **R. Esc. Minas, Ouro Preto**, 59(3), p. 265 - 270, 2006.

CETESB. **Aspectos físicos e químicos do óleo**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/gerenciamento-de-riscos/vazamento-de-oleo/222-aspectos-fisico-quimicos>. 2005. Acesso em 03/11/13.

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.

CLOUTIER, D.; AMOS, C.L.; HILL, P.R.; LEE, K. Oil erosion in an annular flume by seawater of varying turbidities: a critical bed shear stress approach. **Spill Science and Technology Bulletin**, Vol. 8, No. 1, pp 3–8, 2002.

COLOMBO, J.C.; BARREDA, A.; BILOS, C.; CAPPELLETTI, N.; MIGOYA, M.C.; SKORUPKA. Oil spill in the Rio de la Plata Estuary, Argentina: 2. Hydrocarbon disappearance rates in sediments and soils. **Environmental Pollution**, n.134, p. 267–276, 2005.

FARIAS, C.O.; HAMACHER, C.; WAGENER, A.L.R.; SCOFIELD. A.L. Origin and degradation of hydrocarbons in mangrove sediments (Rio de Janeiro, Brazil) contaminated by an oil spill. **Organic Geochemistry**, n. 39, p. 289-307, 2008.

FIGUEIREDO, L.F.G. **Sistema de Apoio multicriterios para aperfeiçoamento de mapas de sensibilidade ambiental ao derrame de petróleo na região de Santa Catarina**. Tese de doutoramento em engenharia de produção. UFSC, 184p. 2000.

GENZ F. **Avaliação dos efeitos da Barragem de Pedra do Cavalo sobre a circulação estuarina do Rio Paraguaçu e Baía de Iguape**. Tese de Doutorado, Programa de Pós- Graduação em Geologia, Universidade Federal da Bahia, 266 p, 2006.

GONG, Y; ZHAO, X; CAI, Z; O'Reilly, S.E.; HAO, X; ZHAO, D. A review of oil, dispersed oil and sediment interactions in the aquatic environment: Influence on the fate, transport and remediation of oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, v. 79, p.16-33, 15 fev. 2014.

GUYOMARCH, J.; LE FLOCH, S.; MERLIN, F. 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**, v. 8, n.1, p. 95–100, 2002.

HUANG, X.; EL-ALAWI, Y.; GURSKA, J.; GLICK, B.R.; GREENBERG, B.M. A multi-process phytoremediation system for decontamination of persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) from soils. **Microchemical Journal**, v. 81, p.139-147, 2005.

I TOPF. **International Tanker Owners Pollution Federation Limited**. Londres, Reino Unido. Disponível em: <http://www.itopf.com/dispersa.html>. Acesso em: 02 de novembro de 2013.

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**, Vol. 8, No. 1, pp 3–8, 2002.

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

LAMINE, S.; XIONG, D. Guinean environmental impact potential risks assessment of oil spills simulation. **Ocean Engineering**, v. 66, p. 44-57, 2013.

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

LESSA, G.; DIAS, K. Distribuição espacial das litofácies de fundo da Baía de Todos os Santos. **Quaternary and Environmental Geosciences**, v. 1, n. 2, p. 84-97, 2009.

LEE, K.; WEISE, A. M.; ST-PIERRE, S. Enhanced Oil Biodegradation with Mineral Fine Interaction. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 3, n. 4, p. 263-267, 1996.

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. Oil-Particle Interactions in Aquatic Environments: Influence on the Transport, Fate, Effect and Remediation of Oil Spills. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 1, p. 3-8, 2002.

LE FLOCH, S.; GUYOMARCH, J.; MERLIN, F.X.; STOFFYN-EGLI, P.; DIXON, J.; LEE, K. The influence of salinity on oil-mineral aggregate formation. **Spill Science and Technology Bulletin**, Vol. 8, No. 1, 65-71, 2002.

LIMA, D.F. **Biorremediação em sedimentos impactados por petróleo na Baía de Todos os Santos, Bahia: avaliação da degradação de hidrocarbonetos saturados**. 2010. 234 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 2010.

MA, X.; COGSWELL, A.; LI, Z.; LEE, K. Particle size analysis of dispersed oil and oil-mineral aggregates with an automated ultraviolet epi-fluorescence microscopy system. **Environmental Technology**. 29, 739-748, 2008.

MMA. **Atlas de sensibilidade ambiental ao óleo da Bacia Marítima de Santos /** Douglas, F. M. Gherardi, Alexandre, P. Cabral – Coordenadores. – Brasília: SMCQ, 2007.

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.351-396, 2001.

MOREIRA, I.T.A. **Avaliação da eficiência de modelos de remediação aplicados em sedimentos de manguezal impactados por atividades petrolíferas**. 2011. 221f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 2011.

MOREIRA, I.T.A. **Investigação dos possíveis impactos ecológicos do petróleo sobre comunidades biológicas estuarinas na baía de Todos os Santos e no sul da Bahia: osa como uma ferramenta norteadora**. 2014. 207 f. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental, Hidrologia e dos Recursos Hídricos) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2014.

MOREIRA, I.T.A.; OLIVEIRA, O.M.C.; SILVA, C.S.; RIOS, M.C.; QUEIROZ, A.F.S.; ASSUNÇÃO, R.V.; CARVALHO, A.P.N. Chemometrics applied in laboratory study on formation of oil-spm aggregates (OSAs) - A contribution to ecological evaluation. **Microchemical Journal**, v. 118, p.198-202, 2015.

MUSCHENHEIM, D.K.; LEE, K. Removal of oil from the sea surface through particulate interactions: review and prospectus. **Spill Science and Technology Bulletin**, n. 8, p. 9–18, 2002.

MULABAGAL, V. F.; YIN, G.F.; JOHN, J.S.; HAYWORTH, T.P.; CLEMENT. Chemical fingerprinting of petroleum biomarkers in Deepwater Horizon oil spill samples collected from Alabama shoreline. **Marine Pollution Bulletin**, v. 70, p. 147-154, 2013.

OMOTOSO, O.E.; MUNOZ, V.A.; MIKULA, R.J. Mechanisms of crude oil–mineral interactions. **Spill Science and Technology Bulletin**, Vol. 8, No. 1, 45–54, 2002.

OVERSTREET, R.; GALT, J.A. Physical Processes Affecting the Movement and Spreading of Oils in Inland Waters. Seattle, Washington: NOAA/HAZARDOUS **Materials Response and Assessment Division**, 46 p. 1995.

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

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

PATNAIK, P. Handbook of Environmental Analysis: Chemical Pollutants in Air, Water, soil, and Solid Wastes. **Lewis Publishers**, 604 p., 1996.

PAYNE, A.J.R.; CLAYTON, J.R.; KIRSTEINC, B.E. Oil/Suspended Particulate Material Interactions and Sedimentation. **Spill Science & Technology Bulletin**, Vol. 8, Issue 2, 201–221 p, 2003.

ROBINSON, D. Oil and gas: Treatment and discharge of produced waters offshore. **Filtration + Separation**, v. 50, p. 20-23, 2013.

RODRIGUES, A.J.C. **Caracterização de agregados de óleo-partícula mineral: procedimentos para aceleração da remediação de derrames de petróleo em ambientes costeiros**. 2011. 54 f. Monografia (Graduação em Geologia) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

SALLES, R.P. **A sedimentação no Canal do Paraguaçu**. 2010. 43 f. Monografia (Graduação em Oceanografia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2010.

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.

SANTOS, D.R. **Investigação da interação óleo-mineral agregado (oma) em ambientes costeiros sob influência de diferentes salinidades: subsídio a procedimentos de remediação de derrames de petróleo**. 2010. 54 f. Monografia (Graduação em Geologia) – Instituto de Geociência, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

SCHÖN J.H. **Physical properties of rocks: fundamentals and principles of petrophysics**. In: HELBIG K & TREITEL S (Eds.). Handbook of Geophysical Exploration: Seismic Exploration, Vol. 18. Chapter 3. 600 pp, 1996.

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, C.S. **Hidrocarbonetos saturados em sedimentos da zona intermareal na Baía de Todos Santos – Bahia**. 2011. 66 f. Monografia (Graduação em Oceanografia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

SILVA, C.S. **Potencial do osa (agregado óleo - material particulado em suspensão) como agente de remediação em modelos de simulação de praias impactadas por petróleo**. 2014. 121 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

STATSOFT Inc. STATISTICA for the Windows operating system. Release 9. Tulsa: EUA, StatSoft. 2009.

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

STOFFYN-EGLI, P.; LEE, K. Formation and characterization of oil–mineral aggregates. **Spill Science & Technology Bulletin**, Vol. 8, No. 1, pp. 31–44. 2002.

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

SUN, J.; KHELIFA, A.; ZHENG, A.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**, No. 60, pp. 1701-1707, 2010.

SZEWCZYK, S.B.O. Processos envolvidos em um derramamento de óleo no mar. **Seminário e Workshop em Engenharia Oceânica (SEMENGO)**, 2006.

TRINDADE, M.C.L.F. **Formação e caracterização de agregados óleo-mineral em diferentes energias hidrodinâmicas**. 2011. 55 f. Monografia (Graduação em Oceanografia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

TPH CRITERIA WORKING GROUP SERIES. Analysis of Petroleum hydrocarbons in environmental media. **Amherst Scientific Publishers**, v. 1, 98 p., 1998

VEIGA, I.G. **Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos, Bahia**. Dissertação de mestrado em Engenharia e Exploração de Petróleo, LENEP/UENF, Macaé. 205p., 2003.

VANNUCCI, M. **Os manguezais e nós: uma síntese de percepções**. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2002.

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** No. 78, 457 e 467 p, 2008.

VOLKMAN, J. K.; HOLDWORTH, D.G.; NEILL, G.P.; BAVOR, H.J., Jr. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **The Science of the Total Environment**, 112, 203–219, 1992.



WANG, Z.; YANG, C.; FINGAS, M.; HOLLEBONE, B.; YIM, U. H.; OH, J.R. Petroleum Biomarker Fingerprinting for Oil Spill Characterization and source Identification. In: **Oil spill environmental forensics: fingerprinting and source identification**, cap. 3, p. 74-146, 2007.

WANG, W; ZHENG, Y; LEE, K. Chemical dispersion of oil with mineral fines in a low temperature environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 72, p. 205-212, 2013.

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

WINCELE, D.E.; WRENN, B.A.; VENOSA, A.D. Sedimentation of oil–mineral aggregates for remediation of vegetable oil spills. **J. Environmental Engineering**. 130, 50–58, 2004.