



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA
ÁREA DE GEOLOGIA AMBIENTAL, HIDROGEOLOGIA E RECURSOS
HÍDRICOS

TESE DE DOUTORADO

INVESTIGAÇÃO DE POSSÍVEIS IMPACTOS ECOLÓGICOS
DO PETRÓLEO SOBRE COMUNIDADES BIOLÓGICAS
ESTUARINAS NA BAÍA DE TODOS OS SANTOS E NO SUL
DA BAHIA: OSA COMO UMA FERRAMENTA NORTEADORA

ÍCARO THIAGO ANDRADE MOREIRA

SALVADOR - BAHIA
2014

ÍCARO THIAGO ANDRADE MOREIRA

INVESTIGAÇÃO DE POSSÍVEIS IMPACTOS ECOLÓGICOS
DO PETRÓLEO SOBRE COMUNIDADES BIOLÓGICAS
ESTUARINAS NA BAÍA DE TODOS OS SANTOS E NO SUL
DA BAHIA: OSA COMO UMA FERRAMENTA NORTEADORA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia, na Universidade Federal da Bahia, como um dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Geologia.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira

Salvador
2014

M835 Moreira, Ícaro Thiago Andrade.

Investigação de possíveis impactos ecológicos do petróleo sobre comunidades biológicas estuarinas na Baía de Todos os Santos e no sul da Bahia : OSA como uma ferramenta norteadora / Ícaro Thiago Andrade Moreira. Salvador, 2014.

265 f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira.

Tese (Doutorado em Geologia) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências, 2014.

1. Geologia ambiental – Todos os Santos, Baía de (BA). 2. Geologia ambiental – Sul Baiano (BA : Mesorregião). 3. Poluição marinha por óleo. 4. Manguezais. 5. Biorremediação. I. Oliveira, Olívia Maria Cordeiro de. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Geociências. III. Título.

CDU: 551.35:502(813.8)

Elaborada pela Biblioteca do Instituto de Geociências da UFBA.

“Dedico este trabalho à geóloga Dra. Olívia M. C. de Oliveira (minha inspiração de um pesquisador competente, íntegro e perseverante), ao geoquímico Ph.D. Zhendi Wang (maior exemplo de humildade que conheci na ciência) e às pessoas que vivem dos manguezais na BTS e no sul da Bahia (Una, Canavieiras e Belmonte).”

ÍCARO THIAGO ANDRADE MOREIRA

**INVESTIGAÇÃO DE POSSÍVEIS IMPACTOS ECOLÓGICOS
DO PETRÓLEO SOBRE COMUNIDADES BIOLÓGICAS
ESTUARINAS NA BAÍA DE TODOS OS SANTOS E NO SUL
DA BAHIA: OSA COMO UMA FERRAMENTA NORTEADORA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia, na Universidade Federal da Bahia, como um dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Geologia.

Orientadora: Prof^a Dr^a Olívia Maria Cordeiro de Oliveira

Salvador, 14 de janeiro de 2014.

BANCA EXAMINADORA

.....
Prof^a Dr^a. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira – Orientadora (UFBA)
.....

Prof. Dr. José Ângelo Sebastião Araújo dos Anjos (UFBA)
.....

Prof. Dr. Antônio Fernando de Souza Queiroz (UFBA)
.....

Prof. Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira (UFBA)
.....

Prof. Dr. Eduardo Luiz Vianna Doria (UNIFACS)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me guardado, me governado e me iluminado durante este longo percurso que mais uma vez foi cheio de obstáculos e dificuldades, sobretudo por ter mantido algumas e colocado outras tantas pessoas especiais no meu caminho para que eu pudesse cumprir de forma digna, com muita determinação e amor, parte da minha missão por aqui.

Agradeço à minha família (minha mãe, irmãos e tios), base da minha vida e dos meus princípios/valores, sobretudo por ter entendido os vários momentos que estive ausente, por causa dessa grande batalha. A minha esposa que amo tanto: Carla Moreira, a qual me inspira e motiva a todo o momento com muita paciência, amor e carinho.

Agradeço à minha orientadora e amiga Dr^a Olívia M. C. de Oliveira, mãe acadêmica, a qual eu tenho grande consideração e respeito. Qualquer palavra que adicione aqui será redundante para o sentimento que tenho por você. Saiba que seguir nesse tema/área em detrimento de outros foi uma grande homenagem a tudo que você representa. Estou chegando lá com a fé em Deus, perseverança e o seu apoio!

Ao Ph.D. Jorge Alberto Trigüis, pai acadêmico. Durante esse período ele fez muita falta, mas os seus princípios passados foram colocados em prática a todo momento. Sou seu eterno fã!

Ao coordenador da PGGEOLOGIA, Dr. Manoel J. M. Cruz, pelo apoio e empenho constante na busca pela melhoria do nosso curso.

Ao Prof. Dr. Antônio Fernando de S. Queiroz (AF) que através da sua gestão possibilitou o desenvolvimento da Pesquisa a partir dos Projetos (RECUPETRO e PETROTECMANGUE). Também pela confiança no meu profissionalismo, pelos momentos de risadas e pelos conselhos nos momentos difíceis. Estou chegando lá!

Ao Dr. Sérgio L. C. Ferreira, grande publicador em revistas científicas da UFBA. Sigo sempre seus conselhos durante minha carreira acadêmica. Obrigado Serginho!

Ao Prof. Dr. José A. S. A. dos Anjos, pai acadêmico, que foi aquele que me ensinou a ser um pesquisador que busca a todo momento desenvolver o melhor trabalho possível e que a importância social não fosse deixada de lado. Você é um grande exemplo!

Agradeço aos professores da PGGeologia sobretudo ao Dr^a José Maria Landim Dominguez pelo exemplo de profissional.

Agradeço ao assessor da PGGeologia Nilton Silva. Você é o cara, meu amigão!

Aos meus colegas da PGGeologia, sobretudo a Claudia Reyes, Marcela Bomfim, Consuelo Navarro, Danúsia Lima, Amanda Silva, Antônio Bonfim, Rodrigo Alves, Alexandre Milazzo e Manuel Vitor.

Aos estudantes de Iniciação Científica: Ana Paula, Ana Clara, Brisa Foeppel, Júlia Cintra, Taiane Fialho, Taís Pereira, Lucas Cintra, Lucas Medeiros, Ramilla Vieira, Mariana Rios, André Júnior, Luana Ferreira, Fernanda Maria, Ingrid Maciel, Rodrigo Nascimento, Jéssica Verane, Jéssica Beatriz, Marcos de Almeida. Trabalharam muuuito!! Parabéns e contem comigo!

Aos amigos do Pospetro, sobretudo a Joaquim Lago (papai), Narayana Escobar, Maria Verônica (minha conselheira), Daniela Pessôa, Leila Maria, Andressa Nery, Daniele Souza, Henrique Assumpção, Luana Santos, Isabel Honorata, Maria Luiza, Fabiany Ferreira e Daiane Oliveira. Obrigado pelos sorrisos de sempre nos seus rostos!

Aos meus irmãos acadêmicos: Carine Santana, Claudia Reyes, Maria Clara, Amanda Silva, Danúsia Lima, Landson Silva e Ana Carina. Como irmãos as afinidades existem, mas o respeito é soberano! Fiquem mais atentos pois “mainha” tá com os dois olhos em todos!

Aos colaboradores do LEPETRO pelo o auxílio sempre que necessário na realização das análises químicas. Sobretudo, a Jorge Gomes (Jorginho), Rui Garcia e a Gisele Ferreira, pois ela é fantástica!

Aos colaboradores diretos e indiretos do NEA. Sobretudo a Joaquim Lago, pela sua pré-disposição em ajudar e nos divertir sempre que solicitado. A Cícero Silva, pelo seu carisma e alegria constante. A nossa Isabel Biasi, pelo carinho de sempre. A Lismar Oliveira que foi uma boa surpresa, contribuindo muito para o grupo. A Alexsando Santos pela sua disponibilidade e gentileza de sempre. A Adriana Nascimento pela paciência e carinho. A Nadja Fonseca (Naná), por sempre se preocupar comigo e com todos. Aos motoristas Jairo e Deraldo, pela disponibilidade de sempre em viabilizar as idas ao campo.

Agradeço aos pesquisadores da *Environnement Canada* pela excelente recepção no Laboratório e auxílio no desenvolvimento dos experimentos dessa Tese, sobretudo ao Ph.D. Ali Khelifa, Ph.D. Zhendi Wang, e aos estudantes: Curtis, Alaa e Robert. Muito obrigado! Jamais esquecerei todo o aprendizado que tive por aí!

Aos meus amigos que a pesquisa ofereceu: Carine Santana (minha grande amiga e parceira acadêmica), Claudia Reyes/Narayana Escobar/Maria Clara (grandes amigas), Mariana Rios/Taís Pereira/Ramilla Vieira/Ana Paula (amigas irmãs), Lucas Medeiros (amigo irmão). Obrigado meus amigos por estarem ao meu lado nos momentos mais difíceis e acima de tudo pela fidelidade de vocês. Contem comigo sempre! Como somos fortes!

Ao CNPq, pela concessão da bolsa e aos financiadores (FINEP / Queiroz Galvão) dos Projetos que viabilizaram a presente pesquisa.

Acorda todo dia e veste sua armadura feita de alegria
E mesmo tão cansado veste sua capa cheio de euforia
 Ele quer nos salvar e quer nos proteger
Dos seus maiores inimigos, se assim podemos dizer
 A ignorância, a impaciência e a covardia
 E vem lutar por nós, não estamos sós...
 E vem nos ensinar, a viver em paz...

Eu já sabia que logo no início muitos não o notariam
Que mesmo conscientes de sua existência o ignorariam
 Lutou contra o desprezo, era um vilão de peso
E muitas vezes tão sozinho se feria e machucado ele caía
 Enquanto o ódio era vencido
 Mas se cai por mim, levanta meu herói...
Se agarre em minhas mãos, e seremos um só...

Deixa eu te apresentar o meu grande herói
 Seu nome é Amor
 E está pra nos salvar e pra nos proteger
De uma solidão maior que vem pra enfraquecer
 É ele quem constrói... Amor Super – Herói

Marcony Scaramussa

MOREIRA, Ícaro Thiago Andrade. **Investigação de possíveis impactos ecológicos do petróleo sobre comunidades biológicas estuarinas na Baía de Todos os Santos e no Sul da Bahia: OSA como uma ferramenta norteadora.** 265f. 2014. Tese (Doutorado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 2014.

RESUMO

Estudos recentes têm mostrado que a interação natural entre gotículas de óleo e sedimentos em suspensão é um processo que resulta na formação de micro agregados estáveis que se dispersam na coluna d'água. Esta estrutura, referida como agregado óleo-material particulado em suspensão (OSAs), promove a dispersão do óleo, determina o destino do óleo na coluna d'água e pode acelerar a biodegradação. Neste estudo foi avaliado os possíveis impactos ecológicos do derramamento de petróleo em ecossistemas de manguezal (domínios pelágico e bentônico) de diferentes áreas (Baía de Todos os Santos e Sul da Bahia). Antes de iniciar o experimento foram feitas amostragens de sedimentos nas áreas de interesse para caracterização geoquímica de metais e hidrocarbonetos de petróleo. Os experimentos para formação do OSA foram desenvolvidos em escala piloto a partir de um protocolo estabelecido. Os resultados para os hidrocarbonetos do petróleo (HTPs e HPAs) mostraram que o rio São Paulo apresenta uma alta contaminação por petróleo, enquanto que nos estuários do sul da Bahia, os sedimentos superficiais foram moderadamente contaminados e a maioria das amostras têm uma baixa probabilidade de poluição e toxicidade, exceto para as fozes dos rios Una e Pardo que apresentaram média a alta probabilidade. Em relação à biodisponibilidade de metais avaliados (Ba, Cd, Cu, Cr, Fe, Ni, Pb, V, Zn) nos sedimentos, as concentrações de Cd foram acima dos valores ERL, no entanto, as concentrações não excederam os valores de ERM. A contaminação dos sedimentos foi atribuída a processos antrópicos e naturais. No que se refere ao protocolo para a formação do OSA foi observada a dispersão de 11 a 39% (nas salinidades 10 e 30, respectivamente) do óleo para os sedimentos de fundo e de 1 a 8% (nas salinidades 10 e 30, respectivamente) para a coluna d'água. A maior toxicidade do óleo para os organismos bentônicos e pelágicos (plâncton e nécton) foi observado nas fozes dos estuários do sul da Bahia com o aumento da salinidade e da matéria orgânica, enquanto que para o rio São Paulo foi observado no setor central do estuário em função da concentração de matéria orgânica nesta área. Os dados mostraram que o estudo da formação do OSA em escala piloto pode ser uma boa ferramenta norteadora no gerenciamento de áreas contaminadas por petróleo e também na prevenção para os possíveis impactos ecológicos do derramamento de óleo em zonas estuarinas de manguezal.

Palavras-chave: Petróleo, Manguezal, Baía de Todos os Santos, rio Una, rio Jequitinhonha, rio Pardo, OSA, Impactos ecológicos do petróleo, Organismos bentônicos e pelágicos.

MOREIRA, Ícaro Thiago Andrade. **Investigação de possíveis impactos ecológicos do petróleo sobre comunidades biológicas estuarinas na Baía de Todos os Santos e no Sul da Bahia: OSA como uma ferramenta norteadora.** 265f. 2014. Tese (Doutorado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 2014.

ABSTRACT

Recent studies have shown that natural interaction between oil droplets and suspended sediment is a natural process that results in the formation of stable micro-aggregates that are dispersed in the water column. This structure, referred to as oil - aggregate particulate material in suspension (Suspended Particulate Material Oil - Aggregates or OSAs), promotes the dispersion of oil determines the fate of oil in the water column and can accelerate biodegradation. In this study was evaluated the possible ecological impacts of oil spills in mangrove ecosystems (benthic and pelagic) in different areas (Todos os Santos bay and South of Bahia). Before starting, the experiment samples of sediment were collected in the area of interest for geochemical characterization of sediments. The experiments for the formation of the OSA pilot scale were developed from a protocol developed in partnership with Environment Canada. The results for petroleum hydrocarbons (PAHs and TPHs) showed that São Paulo estuary has a high contamination by oil, while the estuaries of southern Bahia, based on analyzes using the SQGs, surface sediments were moderately and most contaminated samples have a low probability of pollution toxicity, except for the mouths of the rivers Una and Pardo. These areas have a medium to high probability of pollution toxicity. In relation to the bioavailability of metal sediments, Cd concentrations were above the ERL values, however, concentrations do not exceed the values of ERM. Contamination of sediments was attributed to anthropogenic and natural processes. With respect to the protocol for the formation of the dispersion of OSA 11-39% (salinity 10:30, respectively) of the oil to the bottom sediments and 1-8% for water column was observed. The greater toxicity of the oil to benthic and pelagic (nektonic and planktonic) organisms was observed in the mouths of estuaries in southern Bahia with increasing salinity and organic matter while the river São Paulo was observed in the central sector of the estuary due to the concentration of organic matter in this area. The data showed that the study of the formation of the OSA pilot scale could be a good guiding tool in the management of petroleum-contaminated areas, also to prevent potential ecological impacts of oil spills in estuarine mangrove areas.

Keywords: Oil, Mangrove, Todos os Santos Bay, Una river, Jequitinhonha river, Pardo river, OSA, Ecological impacts of oil, Benthic and Pelagics organisms.

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	13
1. INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS.....	19
1.1.1 OBJETIVO GERAL	19
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA.....	20
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	27
3.1 DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO EM ECOSISTEMAS COSTEIROS	28
3.2 AGREGADOS ÓLEO-MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (OSAs)	30
3.2.1 Estudos e aplicações dos OSAs	36
3.2.2 Vantagens e limitações dos OSAs como agentes de remediação.....	40
3.3. GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS NO BRASIL.....	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	48
4.2 AMOSTRAGEM	48
4.3 CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DAS REGIÕES DE INTERESSES.....	50
4.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS NOS SEDIMENTOS	51
5.5 DESENVOLVIMENTO DO PROTOCOLO EXPERIMENTAL	54
4.5.1 Série I	54
4.5.2 Série II	54
4.5.3 Série III.....	55
4.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	57
5. ARTIGOS SUBMETIDOS.....	59
5.1. ASSESSMENT OF SOURCES, DISTRIBUTION AND TOXICITY OF HYDROCARBONS (TPH AND PAH) IN SURFACE SEDIMENTS OF TROPICAL ESTUARIES OF NORTHEAST, BRAZIL.....	59

5.2. LABORATORY STUDY ON FORMATION OF OIL-SPM AGGREGATES (OSA) IN MANGROVE ESTUARY: A METHOD FOR ASSESSING ECOLOGICAL IMPACTS OF PETROLEUM.....	106
5.3. SPATIAL DISTRIBUTION AND CONCENTRATION ASSESSMENT OF TOTAL PETROLEUM HYDROCARBONS IN THE INTERTIDAL ZONE SURFACE SEDIMENT OF TODOS OS SANTOS BAY, BRAZIL.....	129
5.4. ENRICHMENT AND GEO-ACCUMULATION OF METALS AND ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT OF SEDIMENTS OF THE ESTUARIES OF SOUTH OF BAHIA, BRAZIL .	130
6. PATENTES SUBMETIDAS	169
6.1 SISTEMA PARA AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE AGREGADOS DE ÓLEO-MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO EM REGIÕES DE MANGUEZAL E ESTUARINAS TROPICAIS	170
6.2 SISTEMA PARA AVALIAÇÃO DOS RISCOS ECOTOXICOLÓGICOS DO DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO SOBRE OS ORGANISMOS PLANCTÔNICOS E NECTÔNICOS EM REGIÕES DE MANGUEZAL E ESTUARINAS TROPICAIS	172
6.3 SISTEMA PARA AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DOS AGREGADOS DE ÓLEO-MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO SOBRE AS BACTÉRIAS MARINHAS HIDROCARBONOCLÁSTICAS EM REGIÕES DE MANGUEZAL E ESTUARINAS TROPICAIS.....	174
6.4 SISTEMA PARA AVALIAÇÃO DOS RISCOS ECOTOXICOLÓGICOS DO DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO SOBRE OS ORGANISMOS BENTÔNICOS EM REGIÕES DE MANGUEZAL E ESTUARINAS TROPICAIS	176
7. CONCLUSÕES	178
8. REFERÊNCIAS.....	181
ANEXOS	205

APRESENTAÇÃO

A presente tese é composta por 8 seções. Inicialmente na seção “**Introdução**”, é realizada uma discussão geral acerca da problemática, hipótese, bem como os principais objetivos do presente trabalho. Em seguida, na seção “**Caracterização da Área**” é feita uma breve descrição da região onde foi simulado o experimento, bem como dos locais onde foram coletadas amostras de sedimentos para a avaliação da formação do OSA no modelo desenvolvido. Na seção “**Materiais e Métodos**” é descrita a metodologia desenvolvida para a realização dos experimentos. A seção “**Artigos Submetidos**” é composta por 4 artigos submetidos a revista científica:

- no artigo 1, intitulado “**ASSESSMENT OF SOURCES, DISTRIBUTION AND TOXICITY OF HYDROCARBONS (TPH AND PAH) IN SURFACE SEDIMENTS OF TROPICAL ESTUARIES OF NORTHEAST, BRAZIL**” é apresentado o formato final da submissão para: “*Science of total environment*”, Fator de Impacto: 3.258. As normas de submissão de artigos desta revista compõem o Anexo 1.

- no artigo 2, intitulado “**LABORATORY STUDY ON FORMATION OF OIL-SPM AGGREGATES (OSA) IN MANGROVE ESTUARY: A METHOD FOR ASSESSING ECOLOGICAL IMPACTS OF PETROLEUM**” é apresentado o formato final da submissão para: “*Microchemical Journal*”, Fator de Impacto: 2.879. As normas de submissão de artigos desta revista compõem o Anexo 2.

- no artigo 3, intitulado “**SPATIAL DISTRIBUTION AND CONCENTRATION ASSESSMENT OF TOTAL PETROLEUM HYDROCARBONS IN THE INTERTIDAL ZONE SURFACE SEDIMENT OF TODOS OS SANTOS BAY, BRAZIL**” é apresentado o formato final do artigo aceito na revista: “*Environmental Monitoring and Assessment*”, Fator de Impacto: 1.592.

- no artigo 4, “**ENRICHMENT AND GEO-ACCUMULATION OF METALS AND ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT OF SEDIMENTS OF THE ESTUARIES OF SOUTH OF BAHIA, BRAZIL**” é apresentado o formato final da submissão para: “*Marine Pollution Bulletin*”, Fator de Impacto: 2.531. As normas de submissão de artigos desta revista compõem o Anexo 3.

Na seção “**Patentes submetidas**” são apresentados os resumos e os FIPs (Formulário de Informações da Propriedade Intelectual) das patentes submetidas ao Núcleo de Inovação e Tecnologia (NIT-UFBA) para reivindicações das patentes, sendo:

- a patente 1, intitulada “**SISTEMA PARA AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE AGREGADOS DE ÓLEO-MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO EM REGIÕES DE MANGUEZAL E ESTUARINAS TROPICAIS**”.

- a patente 2, intitulada “**SISTEMA PARA AVALIAÇÃO DOS RISCOS ECOTOXICOLÓGICOS DO DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO SOBRE OS ORGANISMOS PELÁGICOS (PLANCTÔNICOS E NECTÔNICOS) EM REGIÕES DE MANGUEZAL E ESTUARINAS TROPICAIS**”.

- a patente 3, intitulada “**SISTEMA PARA AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DOS AGREGADOS DE ÓLEO-MATERIAL PARTICULADO**”.

**EM SUSPENSÃO SOBRE AS BACTÉRIAS MARINHAS
HIDROCARBONOCLÁSTICAS EM REGIÕES DE MANGUEZAL E
ESTUARINAS TROPICAIS”.**

- a patente 4, intitulada “**SISTEMA PARA AVALIAÇÃO DOS RISCOS
ECOTOXICOLÓGICOS DO DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO SOBRE OS
ORGANISMOS BENTÔNICOS EM REGIÕES DE MANGUEZAL E
ESTUARINAS TROPICAIS”.**

Na seção “**Conclusões**” são feitas considerações finais acerca do trabalho, seguidas de sugestões para novas pesquisas para formação do OSA em ecossistemas de manguezal contaminados por atividades petrolíferas. Na seção “**Referências**” são apresentados todos os autores citados para confecção de todas seções, inclusive a dos artigos submetidos.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil vive, hoje, um cenário extremamente favorável no setor energético. Após dominar a exploração e produção de petróleo e gás natural em ambientes “*offshore*” e do destaque mundial no setor de bioenergias, o país vem buscando importantes parcerias para o desenvolvimento e inovações de tecnologias necessárias para explorar as grandes reservas de petróleo encontradas na camada pré-sal. Contudo, esse mesmo crescimento que favorecerá a estabilidade da economia através dos impactos positivos no setor social, científico e tecnológico é o mesmo que proporciona sérios riscos ao meio ambiente, aos ecossistemas costeiros sensíveis e, conseqüentemente, à saúde humana.

A catástrofe ocorrida no ano de 2010 no Golfo do México provocando uma grande sensibilização mundial, serve como um alerta para que sejam investidos recursos financeiros que contemplem a prevenção de acidentes ambientais. Com relação a esse aspecto é importante que seja, desenvolvidos processos e produtos tecnológicos, além do preparo de mão de obra especializada para o gerenciamento de ambientes costeiros, que são os primeiros a serem atingidos num derramamento ou vazamento de óleo, e também os mais sensíveis, já que abrigam ecossistemas como o manguezal, os recifes de corais, as praias, dentre outros.

Tomando como base os dados da “*International Tanker Owners Pollution Federation Limited*” (ITOPF), o número de derramamentos tem aumentado nos países onde a indústria do petróleo obteve um crescimento. Estima-se que entre 1970 e 2013 cerca de 5,66 milhões de toneladas de petróleo tenham sido lançados nos oceanos em função de acidentes com petroleiros (ITOPF, 2013). Esses acidentes causados por derramamento de petróleo têm o potencial de causar vários efeitos ambientais e econômicos danosos sobre uma grande variedade de recursos naturais e serviços.

As implicações desses acidentes são amplificadas quando a mancha atinge a região costeira, resultando, na maioria das ocasiões, em efeitos deletérios para ecossistemas sensíveis, a exemplo de riscos a saúde humana e a uma série de atividades econômicas. A extensão e a gravidade do impacto ambiental negativo, no entanto, estão vinculadas a múltiplos processos que envolvem as características do petróleo derramado (e.g. volume, físico-química do óleo), da área afetada (e.g. hidrodinâmica, habitat atingido) e, não menos importante, a eficiência do tipo de gerenciamento ambiental delineado (WANG et al., 2007; FARIAS et al., 2008; MOREIRA, et al., 2013).

Estudos inovadores e interdisciplinares para o gerenciamento das regiões costeiras impactadas por atividades petrolíferas vêm se tornando cada vez mais necessários, visto a importância desses ecossistemas no equilíbrio ecológico e também por serem alvos de grandes impactos negativos de origem petrogênica causados principalmente por acidentes de indústrias petrolíferas.

O óleo derramado em ecossistemas aquáticos sofre diversas transformações em função de processos físicos, químicos e biológicos que interagem e determinam sua velocidade de degradação e persistência no meio (COLOMBO et al., 2005). Com base nessas interações, pesquisas de remediação e recuperação natural de ambientes contaminados com óleo estão em constante expansão (SANTAS, 2000; Li et al., 2008; LIMA et al., 2013; MOREIRA et al., 2013). Uma dessas vertentes se baseia na formação de Agregados Óleo-Material Particulado em Suspensão (*Oil Suspended Material Particulate Aggregates – OSAs*).

Investigações recentes (LEE et al., 2002; KHELIFA et al., 2009; WANG et al., 2013; SUN et al., 2013) têm evidenciado que dentre outros processos de intemperismos do petróleo derramado em ambientes costeiros, vale destaque a interação que ocorre entre o óleo associado a partículas minerais em suspensão (adsorvido em sua superfície ou formando agregados). Essa associação contribui favoravelmente para a facilitação da remoção de um possível óleo derramado (através da dispersão natural e/ou aceleração da biodegradação) em zonas costeiras de baixa e alta energia, ambientes similares aos encontrados nos ecossistemas tropicais costeiros do Brasil. A agregação entre o material

particulado em suspensão e o óleo classifica-se como OSAs (em inglês: *Oil-Suspended Particulate Material Aggregates*).

A eficiência da utilização desses OSAs como uma ferramenta norteadora no Gerenciamento de uma área impactada por atividades petrolíferas ou até como um possível método de remediação *in situ*, no entanto, ainda depende de uma melhor compreensão dos fatores que os influenciam, principalmente se tratando de ecossistemas tropicais, onde os dados disponíveis são ainda insuficientes. Nesse sentido, este estudo propõe o entendimento da formação e comportamento (contribuições na dispersão natural na coluna d'água e em sedimentos superficiais de fundo) dos OSAs, frente a condições intrínsecas complexas dos ambientes avaliados. Para tanto, estão sendo utilizados modelos de respostas sistematizados em protocolos de simulações desenvolvidos em bancada, com vistas a torna-se uma ferramenta que contribua nas tomadas de decisões para o planejamento de um Gerenciamento das áreas afetadas.

A relevância dos resultados dessa pesquisa deve-se ao fato do crescimento da indústria do petróleo no Brasil, sobretudo na Bahia, que hoje corresponde a um dos mais importantes polos de manutenção e logística de indústria naval do setor, além de possuir uma das mais importantes bacias petrolíferas, a do Recôncavo. Essa bacia ganha destaque em cenário nacional, pelo fato de terem sido ofertados blocos em todas as rodadas de licitações promovidas pela Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis (ANP), desde a quebra do monopólio do petróleo, o que prenuncia atividades na região da BTS. Fato merecedor de destaque também foi o início das atividades na Bacia do Jequitinhonha (Extremo Sul da Bahia), que igualmente pode oferecer sérios riscos de acidentes em atividades *offshore* e, desta forma, requisitar forte preparo técnico no gerenciamento ambiental de áreas costeiras impactadas por atividades petrolíferas (OLIVEIRA, 2013).

É importante que seja destacado a aplicação deste projeto em caráter pioneiro no Brasil, no âmbito do Programa de Pós-Graduação em Geologia (PGG-UFBA), que teve apoio multi e interdisciplinar a partir das instituições e Laboratórios vinculados a RECUPETRO (Rede Cooperativa em Recuperação de Áreas Contaminadas por Atividades Petrolíferas), ao Projeto Baía das Baías e ao

Projeto PETROTECMANGUE-BASUL e à pesquisadores da *Environment Canada*. Assim, a investigação científica ensejada justifica-se como uma forma de contribuir para dotar a o Brasil e, sobretudo, a Região Nordeste de condições para o desenvolvimento de processos e produtos tecnológicos que contribuam na recuperação das áreas afetadas por acidentes ou passivos ambientais provocados direta e indiretamente pela indústria do petróleo.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a contribuição dos Agregados Óleo-Material Particulado em Suspensão (OSAs) para dispersão do óleo na coluna d'água em experimentos laboratoriais utilizando sedimentos coletados e caracterizados de duas regiões costeiras: rio São Paulo (Baía de Todos os Santos) e Canavieiras, Una e Belmonte (Extremo Sul da Bahia) com vistas a prevenção dos possíveis riscos ecológicos do derramamento de petróleo nessas zonas.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

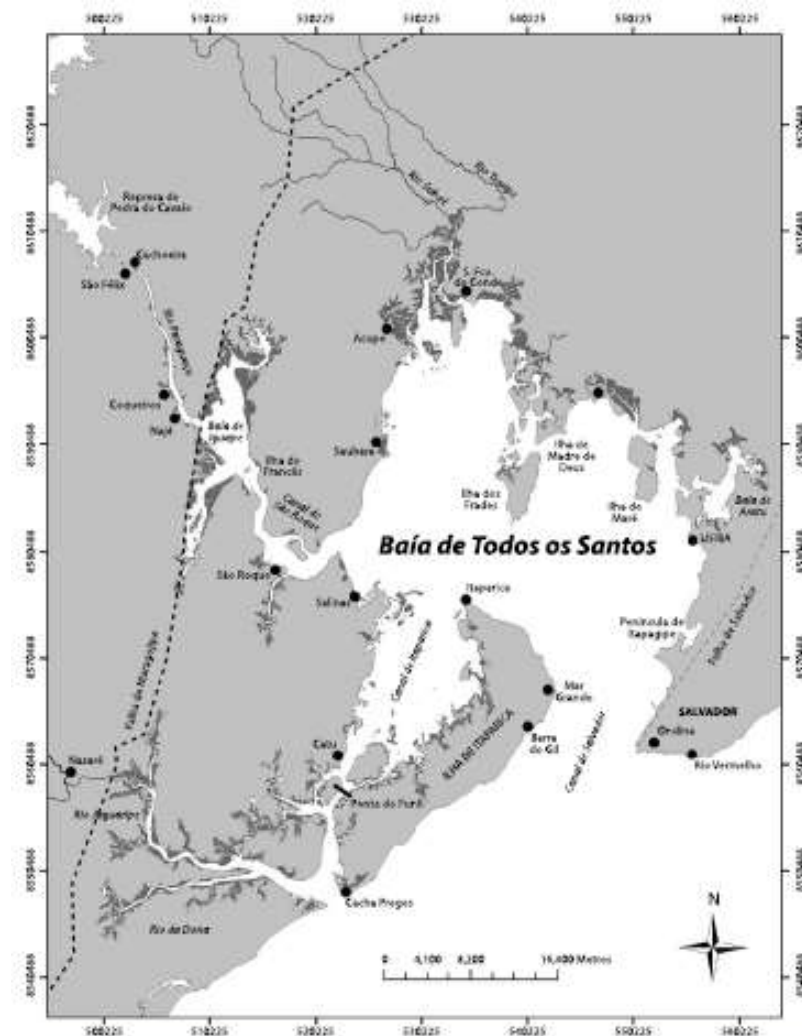
- Caracterizar a origem, fonte da matéria orgânica e riscos ecotoxicológicos dos hidrocarbonetos (HTPs e HPAs) para os sedimentos das áreas estudadas;
- Avaliar a biodisponibilidade de alguns metais (Cr, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, e Zn) e seus riscos ecotoxicológicos para os sedimentos das áreas estudadas;
- Desenvolver um protocolo de coleta de sedimentos superficiais nas áreas estudadas e para os testes laboratoriais da formação dos OSAs;
- Analisar as influências dos OSAs no destino final do óleo na coluna d'água;
- Identificar, a partir de um Protocolo sistematizado, quais áreas oferecem maiores riscos para a sedimentação do óleo nas áreas estudadas, tendo os OSAs como ferramentas norteadoras;
- Depositar as patentes dos protocolos desenvolvidos no estudo e publicar nos principais periódicos internacionais os principais resultados desta pesquisa.

2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

A) Baía de Todos os Santos (BTS)

A Baía de Todos os Santos (**Figura 1**), uma das áreas de interesse desta pesquisa, localizada no Estado da Bahia ($12^{\circ}50''$ S - $38^{\circ}38''$ W), é a segunda maior baía navegável do Brasil, com uma área máxima (preamar de sizígia) de aproximadamente 1.270 km^2 de espelho d' água (LIMA e LESSA, 2002). Sua formação geológica se inicia com a quebra do Gondwana durante a separação dos continentes Sul-Americano e Africano e está associada a uma série de eventos de aumento e rebaixamento do nível do mar, constituindo numa escala geológica uma feição transitória (DOMINGUES e BITTENCOURT, 2009).

Figura 1. Mapa de localização da BTS. Fonte: LESSA et al. (2011).



A região apresenta um clima tropical-úmido, com médias anuais de temperatura de 25°C e precipitação de 2.100 mm na entrada da BTS (LESSA et al., 2009). No entanto, esses aspectos climatológicos apresentam grandes variações na baía (CIRANO e LESSA, 2007) sendo este marcado por duas estações bem definidas ao longo do ano, uma estação chuvosa (março à julho) e outra seca englobando os outros meses.

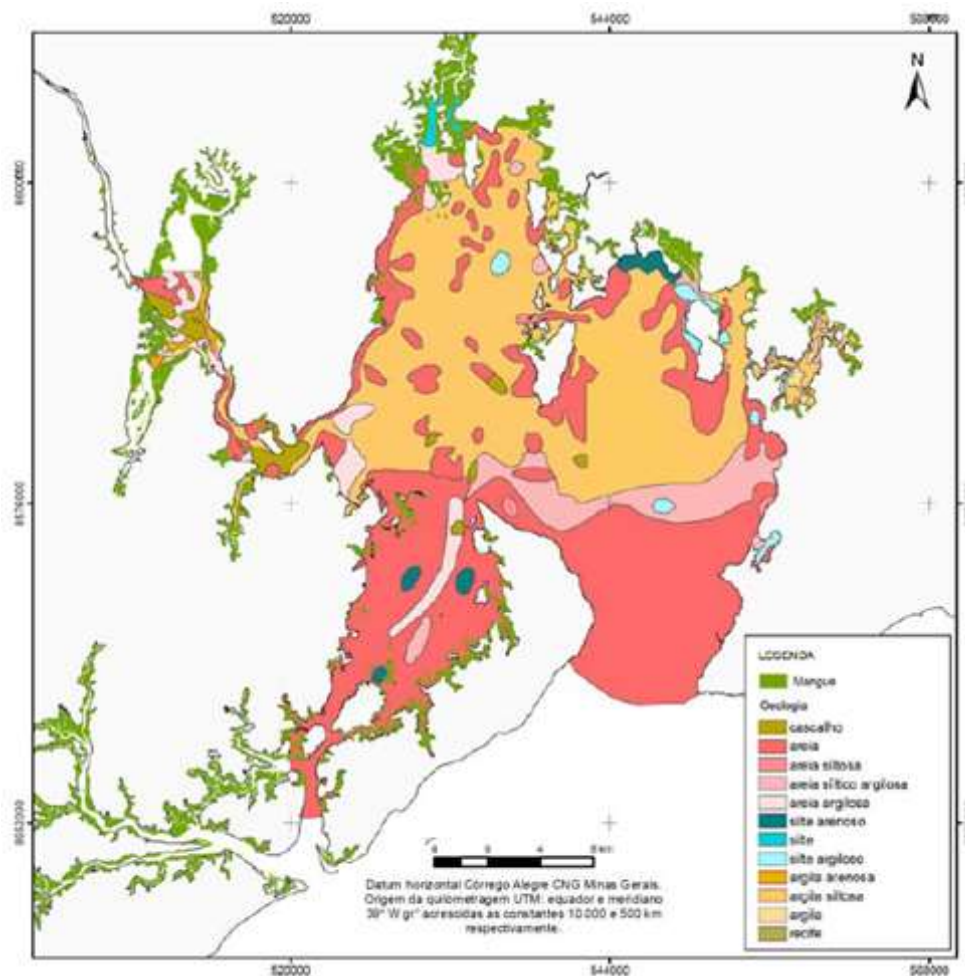
De um modo geral a batimetria da BTS é rasa, com profundidade média de 6 m e máxima de 70m no paleovale do rio Paraguaçu (HATJE e ANDRADE, 2009). Em termos de sedimento de fundo LESSA e DIAS (2009) identificaram 11 fácies texturais, com argila prevalendo na metade norte da baía em função da drenagem de sedimentos finos das rochas sedimentares e da hidrodinâmica local (Figura 2).

Ocorrem no seu entorno florestas de Mata Atlântica e restingas (CRA, 2004), e na zona intermareal, que responde por 327 km² da área da baía (CIRANO e LESSA, 2007) são encontradas ainda praias, recifes de corais e manguezais (CRA, 2004). Estes últimos compreendem 152 km² da região inundável (CIRANO e LESSA, 2007) sendo constituídos majoritariamente pelas espécies: *Avicennia schaueriana*, *Rizophora mangle* L. e *Laguncularia racemosa* R. (CRA, 2004).

A BTS representa um sistema estuarino típico, condicionado por forçantes associadas às variações do nível do mar (e.g. marés), gradientes de densidade e tensão de cisalhamento do vento (LESSA et al., 2009). Abriga três importantes tributários: Paraguaçu, Jaguaripe e Subaé, havendo, no entanto, outras 91 pequenas bacias. Ainda assim, trata-se de uma baía com fortes características marinhas, com salinidade variando entre 28 e 36 (LEÃO e DOMINGUEZ, 2000), e sendo considerada uma baía de maré.

A distribuição difusa da descarga fluvial associada às variações pluviométricas sazonais determina a existência de regiões com características distintas de circulação (LESSA et al., 2009). Nesse sentido, uma contribuição valiosa foi dada por Xavier (2002) através de uma simulação de três meses com um modelo barotrópico de circulação (SisBAHIA). O estudo avaliou a circulação residual da BTS e o tempo de renovação do corpo d'água, fatores esses que exercem papel fundamental na distribuição de sedimentos, nutrientes, contaminantes etc. Foi sugerido que a BTS apresenta um escoamento preferencial de vazante para toda a coluna d'água na maior parte da baía ressaltando, no entanto, áreas extremamente favoráveis ao acúmulo de contaminantes persistentes (e.g. Baía de Itapagipe e Iguape, Mataripe e Madre de Deus, foz do rio São Paulo, e a região do rio Subaé).

Figura 2. Distribuição das fácies texturais na BTS. Fonte: LESSA e DIAS (2009).



Nesses locais, é observada uma redução da intensidade da circulação residual determinando áreas de deposição preferencial do material particulado em suspensão (MPS) e, assim, de contaminantes associados a esses. A conclusão obtida é corroborada pelos tempos de residência de 10 dias para toda a margem interna da BTS e de valores extremos para Iguape (15 a 30 dias) obtidos na simulação. Tais informações são fundamentais quando se trata do estudo de técnicas que ajudem a entender o caminho dos hidrocarbonetos derivados de petróleo e também sua degradação, pois se tratam de compostos apolares que apresentam um curto tempo de residência na coluna d'água, numa escala de dias a semanas e que está dentro do intervalo de tempo de residência apontado por Xavier (2002). Assim, espera-se que as fontes pontuais de contaminação (refinaria, terminais de descarga, estaleiro, poços de petróleo e outras) tenham uma pluma de dispersão restrita e os maiores impactos sejam

registrados próximos a essa região, onde em um projeto de gerenciamento, seriam as principais áreas de atuação (SILVA, 2011).

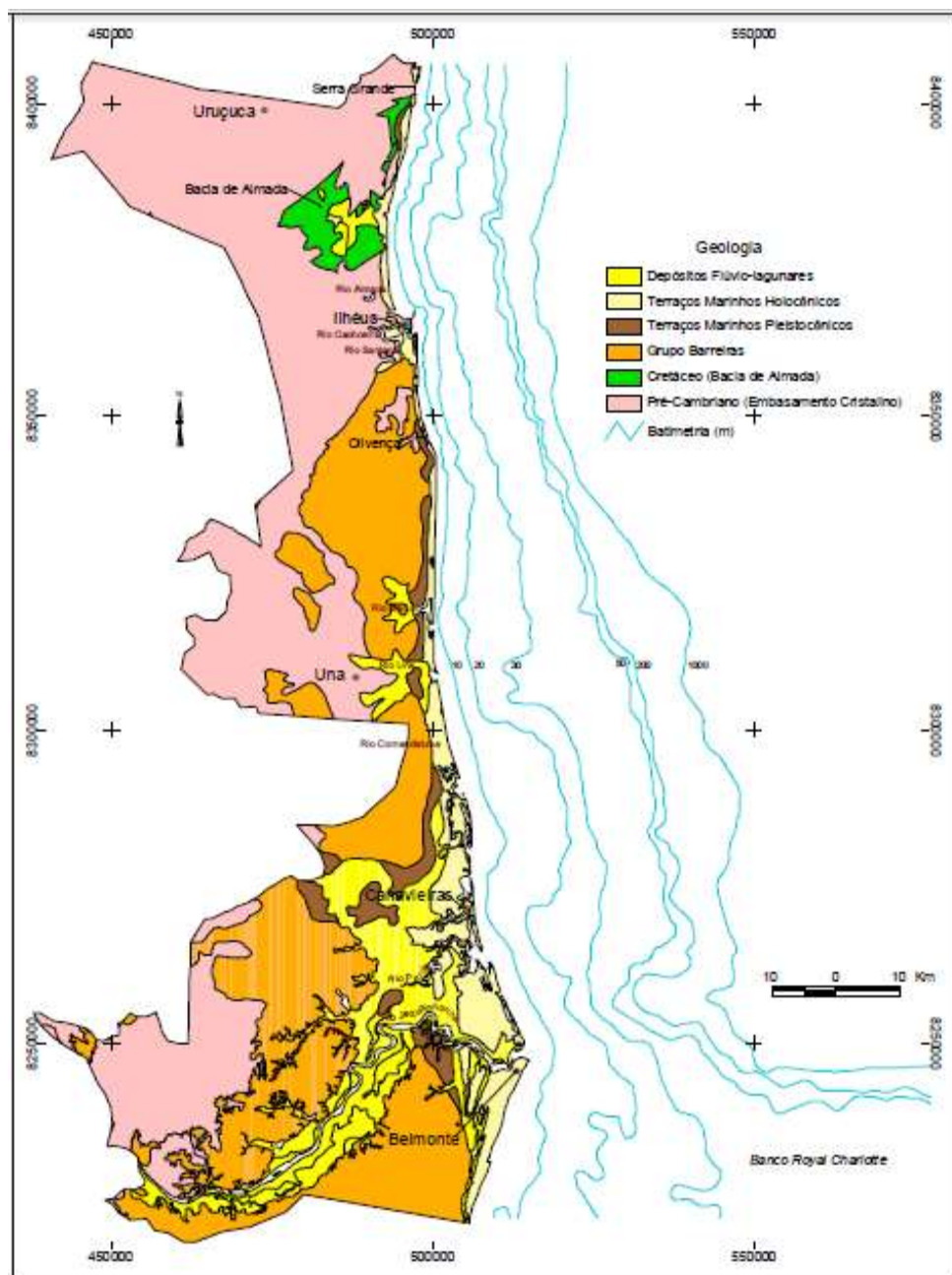
A área de coleta nessa primeira região de interesse, correspondeu à região de manguezal adjacente ao estuários do rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia.

B) Extremo Sul da Bahia

A região do extremo sul da Bahia, a segunda região de interesse desta pesquisa foi representada pelos municípios de Una, Canavieiras e Belmonte (**Figura 3**). De uma maneira geral, essa região é estreita de Una para o norte, alargando-se consideravelmente desse município para o extremo sul, onde em Belmonte a plataforma alcança até 200km, associada ao delta do rio Jequitinhonha, com gradientes de batimetria muito baixos e isóbatas de contornos irregulares (BITTENCOURT et al., 2000).

Internamente essa área é delimitada por antigas falésias do Grupo Barreiras, de idade terciária, caracterizada por sedimentos semi-consolidados (**Figura 4**). Externamente, depósitos flúvio-lagunares formados desde o início da última transgressão até o atual assumem grande desenvolvimento na região do rio Jequitinhonha. Esses materiais basicamente constituídos de areias e siltes argilosos ricos em matéria orgânica provenientes do manguezal e de pântanos atuais são encontrados em locais abrigados das margens dos rios, bem como nos braços de mar e na zona de influência das marés (DOMINGUEZ, 1983).

Do ponto de vista ambiental a região é caracterizada pela presença de uma série de ecossistemas litorâneos como amplas extensões de manguezais associados às desembocaduras fluviais e a canais de maré, onde se desenvolvem espécies como o mangue vermelho (*Rhizophora* sp) e o mangue siriúba (*Avicennia* sp). Encontram-se também áreas de restingas, praias arenosas, dunas, costões rochosos, ilhas oceânicas (e.g. Atalaia), brejos e várzeas. Mais ao sul encontra-se a região de Abrolhos, área de reprodução de baleias jubarte e franca, importante campo de pesca. Em função dessa sensibilidade ambiental foi criada em 2006 a



O clima da região é úmido, com inverno e verão bem marcados. O inverno (maio a setembro) apresenta temperaturas em torno de 20°C e menores índices de precipitação, embora seja o período de maior ocorrência de tempestades e ressacas. O verão, de outubro à abril, apresenta maiores temperaturas (média de 30°C) e índices de precipitação mais elevados (COUTO, 2006).

As condições oceanográficas da região estão condicionadas aos elementos básicos da circulação atmosférica. A área está situada no campo de atuação da célula de alta pressão do Atlântico Sul, de característica estacionária e que determina a incidência de ventos na região (DOMINGUEZ e BITTENCOURT, 1994). Para o período de primavera e verão predominam ventos de E e NE, gerando padrões de ondas nessas mesmas direções com altura de 1 m e período de 5 s. Durante o outono e inverno os ventos predominantes são de SE e SSE gerando padrões de ondas nessas direções com altura de 1,5 m e período de 6,5 s (BITTENCOURT et al., 2000). O regime de marés, para a região de estudo, é semi-diurno com dois ciclos alternados de vazante e de enchente ao longo de um período aproximado de 24 horas.

As principais atividades econômicas da região envolvem a carcinicultura, agricultura, pastagem e pesca artesanal. O turismo, em ascensão devido ao grande valor cênico das paisagens, está associado ao veraneio, ecoturismo, turismo histórico cultural e turismo náutico (FARIAS, 2003). Recentemente, a partir da oferta de blocos de exploração para a bacia do Jequitinhonha, a região começou a ser alvo da indústria petrolífera (ANP, 2002). Os procedimentos exploratórios na referida bacia, têm levado a investigações sobre a possibilidade da existência na mesma do “pré-sal baiano” (QUEIROZ GALVÃO EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO S.A., 2013).

As 03 áreas de coletas nessa segunda região de interesse, corresponderam às áreas no manguezal adjacentes aos estuários dos rios Una, Pardo e Jequitinhonha, localizados respectivamente nos municípios Una, Canavieiras e Belmonte, no extremo sul da Bahia.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Este item não tem como objetivo esgotar os pontos relacionados a esta área de pesquisa pretendida, mas procura-se mapear as principais produções acadêmicas referentes aos temas abordados nesta investigação, como forma de dimensionar o que tem sido destacado e privilegiado nas diversas formas de publicações por cientistas brasileiros e estrangeiros, para o desenvolvimento de protocolos, processos e produtos inovadores aplicados no Gerenciamento das áreas impactadas por atividades petrolíferas.

Os catálogos de fontes documentais abaixo inventariados contemplam especialmente: monografias de graduação e pós-graduações (especializações), dissertações de mestrados, teses de doutorados, publicações em periódicos e anais de congressos/seminários nacionais e internacionais sobre os derramamentos de petróleo em ecossistemas costeiros e suas consequências; formações, vantagens, limitações e aplicações dos OSAs nos derramamentos; e sobre os principais tipos de Gerenciamentos ambientais empregados.

3.1 DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO EM ECOSISTEMAS COSTEIROS

As descargas operacionais intencionais e os acidentes ambientais envolvendo derramamentos de petróleo e derivados em ecossistemas costeiros têm sido uma preocupação crescente em nível mundial. O petróleo, seus derivados e os resíduos gerados nessa cadeia possuem uma mistura complexa de hidrocarbonetos, considerados substâncias perigosas, são de difícil degradação e podem se refletir em problemas múltiplos como riscos à saúde humana, à fauna, à flora, à segurança pública, restrições ao desenvolvimento urbano e redução da qualidade, assim como, no valor agregado dos pescados (MOREIRA, 2011).

Dentre as principais fontes de vazamentos acidentais de petróleo no mundo merecem destaques as embarcações-tanque que transportam petróleo bruto e/ou os derivados dos produtos petrolíferos, os vazamentos/derramamentos nos oleodutos, os vazamentos nas instalações

costeiras, os derramamentos pelos navios-cargueiros (combustível), os derramamentos e vazamentos de petróleo *offshore* na plataforma de produção. Por outro lado, as maiores fontes de descargas operacionais intencionais incluem as descargas de rotinas nas embarcações (principalmente de esgoto e outras descargas oleosas), das lavagens dos tanques das embarcações e descargas da água de produção, uma das principais fontes poderosa atual da poluição petrolífera, a partir das plataformas marítimas (STOUT e WANG, 2008; ITOPI, 2013; ROBINSON, 2013).

A extensão e gravidade do impacto, todavia, serão reflexos de diversos processos referentes às propriedades do petróleo derramado (e.g. volume, físico-química do óleo), da área afetada (e.g. hidrodinâmica, habitat atingido, composição mineralógica), interações ecológicas pós-contaminação e finalmente da eficiência do tipo de Gerenciamento escolhido, a partir da indicação dos métodos contenção e de remediação a serem utilizados (WANG et al., 2007; FARIAS et al., 2008; QUEIROZ e CELINO, 2008; SILVA, 2011; LIMA et al., 2013; MOREIRA et al., 2013; DIAGNINO e VILARENGO, 2014).

Quando o petróleo é lançado em ecossistemas aquáticos sofre uma série de modificações em sua composição em função de processos físicos, químicos e biológicos naturais que determinam sua velocidade de degradação e persistência no meio, o que pode ser monitorado a partir de uma investigação biogeoquímica (KHELIFA et al., 2002; WANG et al., 2013; MULABAGAL et al., 2013). Esses processos biogeoquímicos serão guiados 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, entre outros (LEE, 2002; COLOMBO et al., 2005; KHELIFA, et al., 2005; FARIAS et al., 2008; SUN et al., 2010; LAMINE e XIONG, 2013).

Após o acidente com o Exxon Valdez (1989) uma série de iniciativas para contenção e remediação do petróleo tem sido proposta por parte dos cientistas e profissionais envolvidos com esta problemática, conforme pode ser constatado nas referências listadas no final deste documento. Essas iniciativas levaram em consideração a resposta do óleo frente aos processos intempéricos ocorrido no

ambiente, que geralmente inicia-se com a evaporação dos compostos de hidrocarbonetos mais leves, segue com a foto-oxidação em decorrência da luminosidade, com a biodegradação dos organismos hidrocarbonoclasticos, tendo a maior taxa na zona eufótica; seguindo com a emulsificação, a dissolução dos hidrocarbonetos nas águas, a dispersão por conta das correntes e das interações do óleo com os sedimentos; e, finalmente, com a sedimentação destes agregados (NORDVIK, 1995; BURNS et al., 2002; LEE, 2002; OLIVEIRA, 2013; ITOPI, 2013).

O entendimento da atuação integrada dos fatores intempéricos que promovem gradualmente o desaparecimento natural e/ou o destino final do óleo na superfície do mar, nos rios e/ou nos sedimentos superficiais devem ser levados em consideração como pontos de partida para o desenvolvimento de um Gerenciamento das áreas contaminadas pelas atividades petrolíferas, que poderá ser baseado na aceleração dos mesmos a partir da definição de uma ferramenta norteadora que auxilie nas tomadas de decisões das técnicas de contenção e de remediação a serem aplicadas.

3.2 AGREGADOS ÓLEO-MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (OSAs)

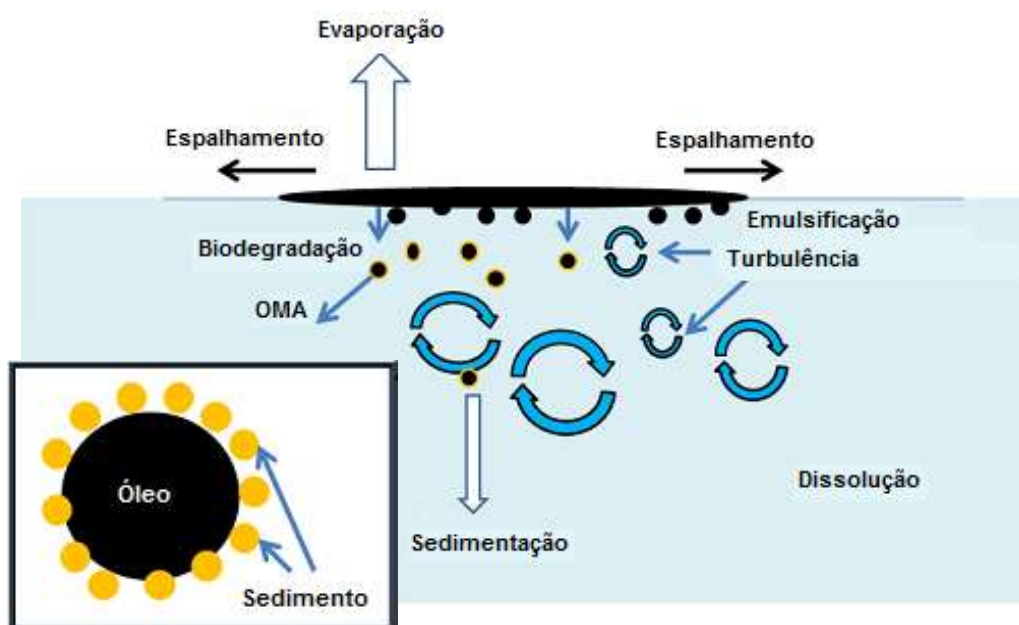
Pesquisas realizadas têm demonstrado que o óleo (petróleo) associado a partículas minerais (adsorvido em sua superfície ou formando agregados) contribuem favoravelmente para a facilitação da remoção e no entendimento do destino de um possível óleo derramado em zonas costeiras de alta e baixa energia, ambientes similares aos encontrados no entorno da Baía de Todos os Santos, e região costeira do extremo sul da Bahia, onde as investigações sobre os OSAs desta pesquisa estão sendo estudadas e testadas (OLIVEIRA, 2011; MOREIRA, 2011; SILVA, 2011; TRINDADE, 2012; SILVA, 2012; RIOS, 2013).

Quando o petróleo é lançado no mar, o espalhamento e a ação de outros agentes intempéricos fragmentam a mancha de óleo formando gotículas que por apresentarem natureza hidrofóbica tendem a interagir com o material particulado

em suspensão (MPS) formando agregados (OSAs) (LEE, 2002; KHELIFA et al., 2002; SUN, 2009; ZHENG, 2009; WANG, ZHENG e LEE, 2013) (**Figura 5**). Algumas nomenclaturas foram empregadas para se referir a esses agregados, tais como: floculação óleo-argila, interação óleo-partículas finas, Agregado Óleo-Mineral (OMA), sendo que atualmente o termo considerado mais coerente é: Agregados de Óleo-Material Particulado em Suspensão (OSAs).

Os Agregados de Óleo-Material Particulado em Suspensão (OSAs) podem ser definidos como uma formação natural microscópica composta por gotículas de óleo e sedimentos finos que interagem espontaneamente em sistemas aquáticos turbulentos formando estruturas estáveis durante semanas (LE FLOCH et al., 2002; STOFFYN-EGLI e LEE, 2002; KHELIFA et al., 2002; SUN et al., 2010).

Figura 5. Processo de intemperismo de óleo no ambiente. Em destaque a formação dos OSAs. Fonte: Modificado de DANCHUK (2009).



O transporte e o destino do petróleo derramado no ambiente podem ser influenciados pela sua agregação com o material particulado em suspensão

presente na área afetada (LEE, 2002; OWENS et al., 2003; BANDARA et al., 2011; BERNABEU et al., 2013) uma vez que a presença do sedimento associado ao óleo estabiliza a gotícula, favorece a dispersão do óleo, modifica a densidade do óleo, diminui suas propriedades adesivas, impedindo assim uma reaglutinação entre as gotículas e também a retenção do óleo na costa (LEE, 2002; OMOTOSO et al., 2002; SUN et al., 2010). Numa primeira instância trata-se, portanto, de uma ação física, onde o OSA age como um dispersante mineral natural.

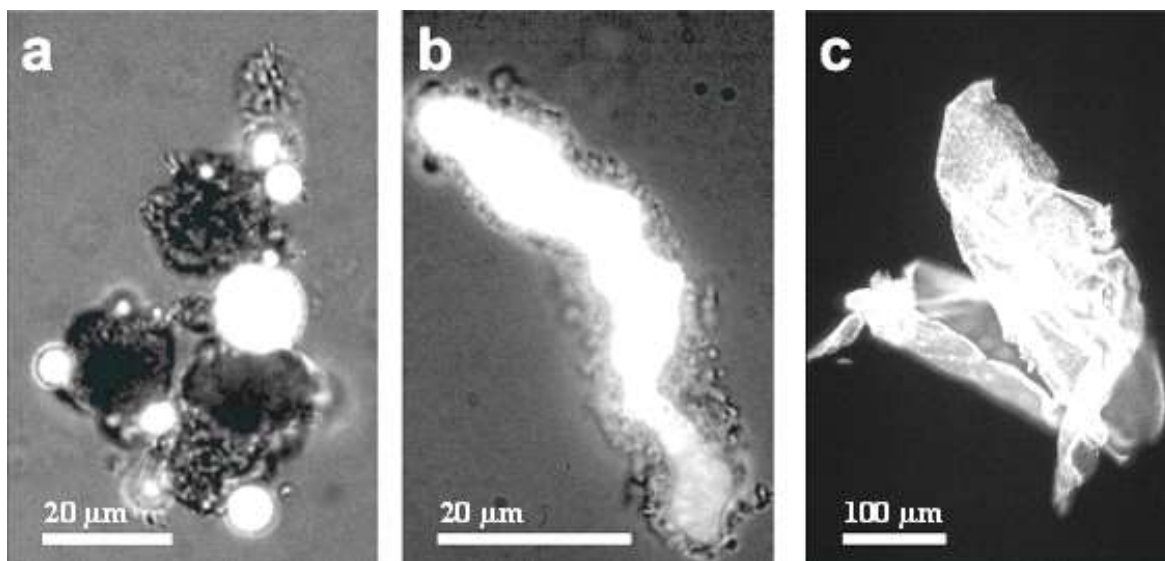
A dispersão dos agregados pode ser horizontal, em função das correntes e/ou vertical, passando da coluna d'água para o sedimento (SILVA, 2012). O transporte vertical é alterado não só por causa de mudanças na densidade do agregado, mas também por causa da redução da porosidade total do sedimento devido à presença do óleo (STERLING JR et al., 2004). Essas alterações se refletem na flutuabilidade dos OSAS que pode ser positiva, negativa ou neutra em relação à água, de forma que essa propriedade é controlada pela relação óleo/material em suspensão em cada agregado individual, bem como a hidrodinâmica local (LEE e STOFFYN-EGLI, 2001).

O OSA aumenta também a área superficial disponível por volume de óleo, tornando o óleo mais acessível para bactérias hidrocarbonoclasticas e permitindo um maior contato com o oxigênio, acelerando assim o processo de biodegradação (LEE et al., 1996; WEISE et al., 1999; OWENS e LEE, 2003; JÉZÉQUEL et al., 2009). Ou seja, secundariamente, o OSA pode agir como um estímulo à biodegradação e assim, o processo não apenas dispersaria o óleo derramado no ambiente, mas efetivamente eliminaria as diferentes frações do petróleo (LEE et al., 1996; WEISE et al., 1999). Para a máxima eficácia da degradação, é preferível que os OSAs permaneçam suspensos na coluna de água, zona eufótica, por mais tempo (MUSCHENHEIM e LEE, 2002).

Estudos laboratoriais constataram três configurações distintas que os OSAs podem apresentar (**Figura 6**): o tipo mais comum é o agregado do tipo gotícula (em inglês: *droplets*), onde uma única gota de óleo estabelece uma agregação com partículas minerais ligadas à sua superfície; agregados do tipo amorfo (em inglês: *solid*), onde a formação não apresenta uma configuração ordenada ou contorno definido e do tipo membranoso (em inglês: *flakes*), no qual

os OSAs se estruturam como folhas finas dando uma aparência membranosa ao agregado (STOFFYN-EGLI e LEE, 2003).

Figura 6. Tipos dos OSAs: a) tipo gotícula, b) tipo sólido/amorfo, c) tipo floco/membranoso. Fonte: Lee, 2002.



Após um diversos estudos desenvolvidos em escala laboratorial e também *in situ* após acidentes ambientais com petróleo, foram observados que os principais fatores que controlam a formação dos OSAs naturalmente são:

(i) Salinidade: Interfere, através da força iônica, na capacidade de floculação das partículas sólidas e modifica também as propriedades das gotículas de óleo afetando a taxa de formação dos OSAs (LE FLOCH et al., 2002). Na água salina esse processo é mais eficiente, pois a presença de cátions livres reduz a força de repulsão eletrostática entre as partículas sedimentares (carregadas negativamente) e aumenta a força de atração molecular que se torna preponderante e possibilita a coalescência entre as partículas sólidas e os compostos polares do petróleo (SUN e ZHENG, 2009). Assim, a formação dos OSAs tem sido mais expressiva na água salgada, embora tenha sido verificada sua formação em águas com salinidade próxima a 1,5 em um derrame no rio

Desaguadero, na Bolívia (LEE et al., 2003). Sugere-se, contudo, que há uma salinidade mínima, abaixo da qual a agregação não ocorre. Esse valor, denominado, salinidade crítica de agregação, é influenciado pelo tipo de sedimento e pelo tipo de óleo (SUN e ZHENG, 2009).

(ii) Material Particulado em Suspensão: A concentração, granulometria e composição mineralógica do material particulado em suspensão controlam também a taxa de formação e formato dos OSAs (AJIJOLAIYA et al., 2006; GUYOMARCH et al., 2002; STOFFYN-EGLI e LEE, 2002). Os OSAs são formados em sedimentos com granulometria de tamanho inferior a 5 μ m, mais frequentemente abaixo de 2 μ m (argila), em função da maior área de superfície específica (SUN e ZHENG, 2009). No entanto, sua formação não pode ser desprezada em sedimentos com granulometria > 10 μ m (SUN e ZHENG, 2009). A assembleia mineralógica também é um fator importante na concentração e tipo de agregado. Os minerais de argila (e.g. caulinita, montmorilonita, illita) em função do espaço apresentado entre as camadas estruturais dos cristais podem abrigar moléculas orgânicas (STOFFYN-EGLI e LEE, 2002). A montmorilonita, por exemplo, é uma argila expansível e com elevada capacidade de troca catiônica (CTC) que favorece a formação dos agregados (LEE et al., 2002), principalmente do tipo membranoso (STOFFYN-EGLI e LEE, 2002). Em contraste, o quartzo, que não apresenta esta estrutura e exibe baixa CTC, tende a formar apenas agregados do tipo gotículas (STOFFYN-EGLI e LEE, 2002).

(iii) Tipo do Óleo: Interfere na formação dos OSAs através de aspectos como viscosidade, densidade e composição. Os agregados se formam preferencialmente com óleos de baixa viscosidade, uma vez que a dispersão do óleo tende a ser intensificada pela sua baixa viscosidade. Lee et al. (1998) calcularam o limiar da viscosidade acima do qual não ocorrerá formação de agregados óleo-mineral como sendo 9500mPa.s. A composição do óleo interfere na agregação no sentido de que compostos polares interagem com as partículas sólidas por intermédio de um cátion (BRAGG e OWENS, 1994). Khelifa et al. (2002) demonstraram que óleos com maior

percentual de resinas e asfaltenos são estabilizados mais facilmente pelos OSAs, porém ressaltam que se trata de óleos mais viscosos e que, portanto, necessitam de maior energia turbulenta para a formação dos agregados.

(iv) Turbulência na área: O nível e duração da energia turbulenta do ambiente, associado à ação das ondas, é um fator chave na formação dos agregados. Este parâmetro determina a dispersão da mancha sobre forma de gotículas. Este fator age como indutor da ressuspensão do sedimento e promove colisões entre as gotículas de óleo e o sedimento, aumentando assim a taxa de formação dos OSAs (SERGY et al., 2003; NIU et al., 2010). Contudo, estudos realizados por Trindade (2011) mostraram que a energia de turbulência deve ser suficiente para que ocorra a agregação, mas não tão alta que faça com que essas interações se quebrem a todo instante, o que pode tornar a dispersão e biodegradação inviável na zona eufótica.

Vale destacar que esses fatores não agem isoladamente, mas devem interagir no sistema, modificando a resposta da agregação e apresentam importância variada de acordo com as condições ambientais. Em ambientes salinos, por exemplo, o tipo de mineral tem importância secundária na formação dos OSAs. Em contraste, com baixas salinidades as propriedades dos minerais controlam a taxa de agregação (SUN e ZHENG, 2009; WANG et al., 2013). Em condições de baixa energia turbulenta, a viscosidade do óleo é o fator dominante. Contudo, em uma situação oposta, o efeito da composição química do óleo não pode ser negligenciado (KHELIFA et al., 2002).

Outros fatores secundários merecem destaques, como a temperatura e quantidade de matéria orgânica no sedimento, que podem interferir na formação dos OSAs. O efeito da salinidade na distribuição do tamanho do agregado pode ter importância mínima em condições de sedimentos com grande conteúdo de matéria orgânica (KHELIFA et al., 2005; WANG et al., 2013).

Somam-se a estes alguns fatores secundários como a temperatura e

quantidade de matéria orgânica no sedimento que podem interferir na formação do OMA. O efeito da salinidade na distribuição do tamanho do agregado pode ter importância mínima em condições de sedimentos com grande conteúdo de matéria orgânica (KHELIFA et al., 2005).

A escala de tempo de formação e estabilização dos OSAs foi avaliada por um modelo preditivo, considerando concentrações de sedimento em suspensão de 0,02; 0,2 e 2,0 kg.m⁻³; concentrações de óleo de 0,01; 0,03 e 0,1 kg.m⁻³ e taxas de dissipação de energia de 0,001; 0,1 e 10 m² s⁻³. O estudo evidenciou que a interação óleo-sedimento ocorreu num período inferior a um dia, indicando que a formação dos OSAs pode ser um agente efetivo de limpeza de costas com altas concentrações de sedimentos e energia hidrodinâmica. Na ausência dessas condições, contramedidas que aumentem a concentração de sedimentos poderiam ser usadas na aceleração da formação dos agregados (HILL et al., 2002; KHELIFA et al., 2002; SANTOS, 2010; RODRIGUES, 2011; TRINDADE, 2011; SILVA, 2012).

3.2.1 Estudos e aplicações dos OSAs

As investigações mais pretéritas relacionadas à formação dos OSAs foram desenvolvidas a partir de grandes acidentes com petroleiros *in situ* e ratificaram a importância e o potencial dos agregados como possíveis agentes de remediação ambiental. Contudo, estudos controlados em laboratório e em escala piloto utilizando a formação dos OSAs como método de tratamento costeiro a derrames de óleo e também no entendimento dos destinos destes agregados nos ecossistemas costeiros são recentes e foram fundamentais para a melhor compreensão desse novo processo, servindo de base para a transformação do entendimento desses agregados como uma ferramenta no Gerenciamento das áreas contaminadas pela indústria petrolífera.

Estudos realizados com sedimentos de uma praia contaminada pelo vazamento do petroleiro *Arrow* na Baía de Chedabucto, Nova Escócia, em 1970, mostraram que mesmo tratando-se de um óleo pesado e um ambiente protegido e de baixa energia, foi observada a em laboratório a formação dos agregados. Assim, foi

demonstrado que o processo de formação dos OSAs pode ser usado para explicar como parte do óleo pesado na costa foi limpo naturalmente neste complexo sistema de baías protegidas (BRAGG e OWENS, 1994).

Outras constatações da limpeza natural também foram documentadas durante vários anos no sítio experimental ao norte da Ilha Baffin (*Baffin Island Oil Spill – BIOS*) que sofreu acidente com petróleo em 1981. Este ambiente também era caracterizado por ter energia de onda muito baixa. As análises em escalas laboratoriais mais uma vez evidenciaram que a agregação entre o óleo e o material particulado em suspensão pode ter sido o mecanismo primário para explicar os processos de limpeza natural (BRAGG e OWENS, 1994).

O derrame na Baía de Tampa (Flórida) em 1993 foi reconhecido como a primeira ação *in situ* utilizando a formação dos OSAs como agentes de remediação induzidos. Inicialmente a limpeza da costa foi feita com técnicas clássicas de remoção manual do óleo da areia tendo sido removidos 26.150m³ de areia, porém a costa continuou com manchas escuras do óleo combustível. Os OSAs foram usados com êxito como uma ferramenta de polimento para limpeza do litoral mesmo tendo em vista que os minerais finos predominantes eram carbonáticos e não argilosos (calcita, aragonita, halita, quartzo) (SUN e ZHENG, 2009).

Outro exemplo da utilização das interações entre o óleo e as partículas minerais como técnica de contramedida a derrames foi o vazamento do *Sea Empress* em South Wales (1996) onde a presença de agregados aumentou imediatamente depois da realocação de sedimentos para a face de praia (LUNEL et al., 1996).

Em 2000, após um derrame acidental de óleo cru no rio Desaguadero, Bolívia, análises mineralógicas revelaram a presença de minerais de argila (esmectita, illita, caulinita) que poderiam ter interagido com o óleo, formando agregados. Posteriormente, testes em laboratório utilizando a água do rio mostrou que eram formados agregados, apesar da baixa salinidade de 1.5 ‰ (LEE et al., 2002).

O Programa Tratamento *In Situ* de Sedimentos com Óleo na Linha de Costa (em inglês: *In Situ Treatment of Oiled Sediment Shorelines - ITOSS*) iniciou um investigação da eficácia de algumas opções de limpeza *in situ* da costa (Sveagrava, Antártica), apropriadas para a aceleração do processo natural de remoção do óleo

em praias com sedimento variando de areia à seixo (SERGY et al., 1999). A formação dos OSAs foi confirmada e este foi identificado como um processo que afeta o destino do óleo e que foi mais predominante depois da realocação do sedimento (OWENS et al., 2003; SERGY et al., 1999). O estudo de toxicidade do material particulado em suspensão associado indicou, com base nas diretrizes regulatórias estabelecidas pelo *Environment Canada for the Microtox Solid-Phase Test* para uso no licenciamento da disposição oceânica de despejos de dragagem, sendo considerado não-tóxico para ambas as praias ($EC_{50} < 1000\text{mg/Kg}$) (LEE et al., 1999).

Como descrito nos parágrafos anteriores mais 95% dos estudos relacionados com os OSAs foram realizados na América do Norte, em ambientes temperados. No que se refere a estudo sobre a formação dos OSAs, inicialmente classificado no Brasil como OMA, em ambientes tropicais merecem destaque os estudos pioneiros realizados a nível laboratorial e de bancada no âmbito do Grupo de Pesquisa: Remediação de Áreas Impactadas por Atividades Petrolíferas (UFBA). 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. Verificou-se que a degradação de óleo foi favorecida pela formação dos OSAs, e que esta teve maior eficiência na salinidade de 36.

Rodrigues (2011) analisou a interação do óleo bruto da bacia do recôncavo com os sedimentos de 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 granulometria na formação dos OSAs. A fração areia foi menos eficiente na formação desses agregados, em comparação com a fração mais fina (argila e silte), o que já era esperado. Também foi evidenciado que as argilas do tipo illita e caulinita presentes nos sedimentos de manguezal às margens do rio São Paulo se mostraram eficientes na formação dos OSAs, indicando que esta área, se afetada por uma chegada de mancha, poderá servir de destino final do óleo.

Trindade (2011) verificou a influência da energia de turbulência na interação entre o óleo da bacia do Recôncavo e sedimentos superficiais da baía de Iguape. Foram testados três diferentes energias de turbulências: 120, 180 e 240 RPM (rotações por minuto) em uma mesa agitadora orbital. Observou-se que tanto a energia quanto o tipo de sedimento controlam a formação dos OSAs. Foram formados

OSAs do tipo amorfo e gotícula, ocorrendo com maior frequência na rotação de 180. Por fim, a cientista concluiu que uma energia maior do que a suficiente pode dificultar a estabilidade dos agregados e conseqüentemente inviabilizar a biodegradação na zona eufótica e também a dispersão natural do óleo.

Em 2011, Silva, iniciou um importante estudo para avaliar a influência dos OSAs como agentes remediadores de petróleo em diferentes tipos de praias (refletivas e dissipativas). Até o momento foram desenvolvidos dois modelos de simulações representativos eficientes que podem ser utilizados como protótipos para testar a técnica em diferentes praias brasileiras que possuam como características os estágios morfodinâmicos dissipativo e/ou refletivo.

Trindade (2012) tem desenvolvido um trabalho que visa a construção de unidades de simulação de manguezal modelos para verificar a formação dos OSAs em zonas de manguezal nos ambientes tropicais. Para tanto serão simulados derrames artificiais de petróleo nos modelos desenvolvidos.

Silva (2012) iniciou uma pesquisa que visa registrar os OSAs como uma técnica de dispersão mineral aplicável aos ambientes de manguezal verificando a potencial adequação do copépode harpacticóide *Tisbe biminiensis* em testes de avaliação de toxicidade relacionados à aplicação dos OSAs como dispersantes de óleos derramados em ecossistema de manguezal em comparação com a exposição do óleo sem estes tipos de dispersantes.

Rios (2013) está desenvolvendo um trabalho de conclusão de curso com o objetivo de avaliar a influência dos sedimentos na formação dos OSAs no rio Paraguassú a partir do experimento com o óleo da bacia do recôncavo, seguindo um Protocolo de avaliação da capacidade de agregação desenvolvido em fase de teste (adaptado de KHELIFA et al., 2002).

Estas pesquisas supracitadas estão sendo inseridas em um banco de dados (LAGO, 2013) que está servindo de base para o desenvolvimento de protocolos que tornarão os OSAs ferramentas norteadoras durante o Gerenciamento de áreas costeiras impactadas por atividades petrolíferas.

3.2.2 Vantagens e limitações dos OSAs como agentes de remediação

A aplicação bem sucedida de técnicas de tratamento *in situ* baseadas no estímulo da formação dos OSAs sugere que esta estratégia de tratamento seja particularmente aplicável para a aceleração da remoção do óleo na linha de costa (KHELIFA; LEE, 2002; LE FLOCH et al., 2002; MUSCHENHEIM; LEE, 2002; OMOTOSO et al., 2002; PAYNE et al., 2003; OWENS et al., 2003; GUENETTE et al., 2003).

As vantagens dessa tecnologia incluem:

- Aceleração da dispersão da mancha de óleo e estabilização do óleo disperso como gotículas na coluna d'água (KHELIFA et al., 2002);
- Redução das propriedades adesivas do óleo (KHELIFA et al., 2002; BRAGG et al., 1994);
- Aumento das taxas de biodegradação (LEE et al., 1996; WEISE et al., 1999; OWENS e LEE, 2003);
- Rapidez na formação dos agregados (HILL et al., 2002);
- Pode ser aplicada na zona costeira, em regiões *offshore* e em áreas com geleiras (LEE et al., 2003);
- Aceleração de um processo natural, e sem adição de produtos químicos ao meio ambiente, sendo assim uma técnica ecologicamente correta.

Limitações:

- Redução da eficiência em ambientes com baixa salinidade (KHELIFA et al., 2002; LE FLOCH et al., 2002)
- Inapropriado em regiões próximas a recifes de corais por aumento da carga sedimentar em suspensão;
- Possibilidade de flutuabilidade negativa dos agregados.
- Possíveis impactos negativos sobre a diversidade biológica.

3.3. GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS NO BRASIL

O crescimento industrial do Brasil tem sido amplamente discutido nos diversos segmentos da economia mundial, atraindo grandes investimentos na mineração, na produção de alimentos, no ramo de educação e treinamento a partir do oferecimento de cursos de qualificação da mão de obra. No entanto, destaca-se relevante crescimento na indústria petrolífera, que fez o país alcançar a quinta colocação entre os países mais ricos deste recurso no mundo. Paradoxalmente, o Brasil não tem se mostrado preparado de uma forma prática para gerenciar os problemas que são inerentes a industrialização, como a poluição ambiental.

De acordo com a CETESB (2013) um Gerenciamento de áreas contaminadas tem o objetivo de minimizar os riscos a que estão sujeitos a população e o meio ambiente, devido a presença de um impacto ambiental derivado de um poluente antrópico. Para tal, deve ser utilizado um conjunto de medidas que assegurem o conhecimento das características dessas áreas e dos impactos por elas causados, de forma a oferecer as ferramentas necessárias para as tomadas de decisões quanto às opções de intervenções e técnicas de remediações mais coerentes.

Como um dos maiores limitantes dos estudos ambientais no mundo é a disponibilidade de recursos, o Gerenciamento de uma área contaminadas deve ser organizado de tal forma que o seu maior objetivo seja de otimizar recursos técnicos e econômicos, com isto, a metodologia utilizada hoje no Brasil, pela CETESB, baseia-se em um planejamento organizado em etapas seqüenciais, onde as informações obtidas em cada etapa é a base para a execução da etapa seguinte.

Levando em consideração o abordado a cima, a CETESB definiu dois processos que constituem a base para o Gerenciamento das áreas contaminadas classificados em (**Figura 7**): (i) o processo de identificação e (ii) o processo de recuperação.

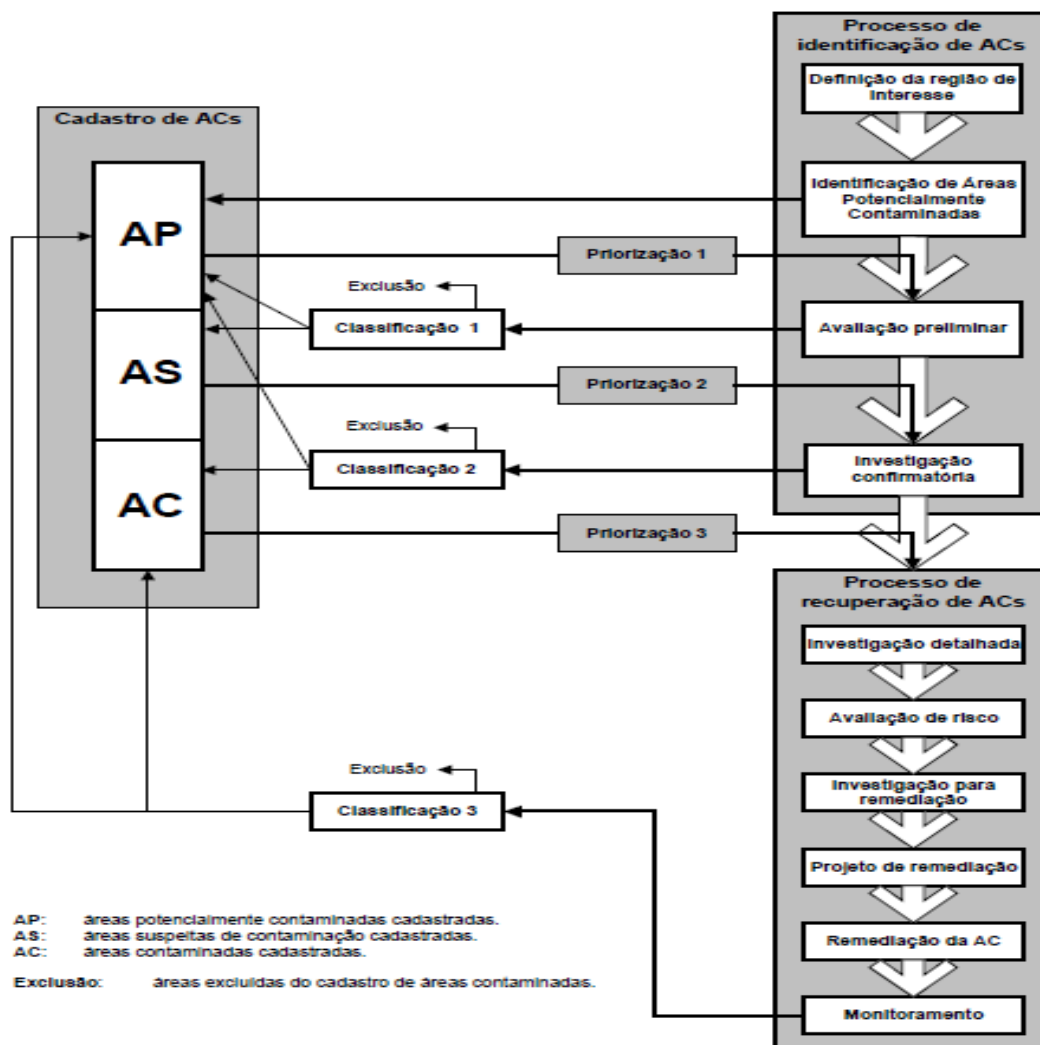
O processo de identificação de áreas contaminadas tem como principal objetivo a localização das áreas contaminadas, sendo divididos em quatro momentos:

1. definição da região de interesse;
2. identificação de áreas potencialmente contaminadas;
3. avaliação preliminar;
4. investigação confirmatória.

O segundo processo, conhecido como o da recuperação das áreas contaminadas tem como principal objetivo a indicação das medidas corretivas nessas áreas que possibilitem recuperá-las para um uso viável com as metas estabelecidas a ser atingidas após a intervenção inicial, levando em consideração o princípio da “aptidão para o uso”. Esse processo é constituído por seis etapas:

1. investigação detalhada;
2. avaliação de risco;
3. investigação para remediação;
4. projeto de remediação;
5. remediação;
6. monitoramento.

Figura 7. Fluxograma do Gerenciamento de áreas contaminadas. (CETESB, 2013)



No decorrer da aplicação das etapas do Gerenciamento, em função do grande número de informação que pode ser levantado referente a cada uma das áreas estudadas, estas poderão ser classificadas como áreas potencialmente contaminadas (APs), áreas suspeitas de contaminação (ASs) e áreas contaminadas (ACs), onde:

A. As **áreas potencialmente contaminadas** (APs) serão aquelas onde estão sendo ou foram desenvolvidas atividades potencialmente contaminadoras, ou seja, onde acontece ou aconteceu o uso de poluentes cujas características físico-químicas, biológicas e toxicológicas podem promover danos e/ou riscos aos bens a proteger.

B. As **áreas suspeitas de contaminação** (ASs) serão aquelas onde, durante a realização da fase da avaliação preliminar, for observado falhas de operação do empreendimento ou, por exemplo, indícios ou constatação de vazamentos e outros. Essas observações induzem a suspeitar da presença de contaminação nos compartimentos ambientais.

C. As **áreas contaminadas** (ACs), serão aquelas onde, a área ou terreno onde há comprovadamente contaminação, confirmada por investigações geoquímicas, que pode determinar danos e/ou riscos aos bens a proteger localizados na própria área e/ou em seus arredores.

Uma vez que o Gerenciamento pode ser conduzido por até mesmo um órgão privado, que possua a atribuição de controlar os problemas ambientais na região de interesse, a eficiência e aceitação da aplicação desta metodologia nas áreas cotaminadas estará associada também ao cumprimento das legislações ambientais vigentes sobre o tipo de problemática abordado nas regiões afetadas.

No âmbito federal existe um grupo da legislação federal com relevância para o problema de áreas contaminadas, que segue apresentado:

- ✓ Lei nº 12.035, de 02/08/2010 – Institui a Política nacional de Resíduos Sólidos;
- ✓ Resolução Conama nº 420, de 28/12/2009 – Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas;
- ✓ Resolução Conama nº 396, de 03/04/2008 – Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências;
- ✓ Resolução Conama nº 334, de 03/04/2003 – Dispõe sobre os procedimentos de licenciamento ambiental de estabelecimentos destinados ao recebimento de embalagens vazias de agrotóxicos;
- ✓ Lei nº 10.165, de 27/12/2000. Altera a Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, que dispõe sobre a Política Nacional de Meio Ambiente,

seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências;

- ✓ Lei nº 9.605, de 12/2/1998 – Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências;
- ✓ Resolução Conama nº 05 de 05/08/1993 – Estabelece definições, classificações e procedimentos mínimos para o gerenciamento de resíduos sólidos oriundos de serviços de saúde, portos e aeroportos, terminais ferroviários e rodoviários;
- ✓ Resolução Conama 02, de 22/08/1991 – Dispõe sobre adoção de ações corretivas, de tratamento e de disposição final de cargas deterioradas, contaminadas ou fora das especificações ou abandonadas;
- ✓ Lei nº 6.938, de 31/8/1981 – Dispõe sobre a Política Nacional de Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências;
- ✓ Lei nº 6.803, de 2/7/1980 – Dispõe sobre as diretrizes básicas para o zoneamento industrial nas áreas críticas de poluição, e dá outras providências;
- ✓ Lei nº 6.766, de 19/12/1979 – Dispõe sobre o parcelamento do solo urbano e dá outras providências.

Em relação ao tema petróleo e meio ambiente especificamente, no Brasil, entre as leis que obrigam às empresas a estarem preparadas para acidentes como derramamentos e vazamentos de óleo, valem como destaque:

- ✓ Resolução CONAMA nº. 398/2008 - dispõe sobre o conteúdo mínimo do plano de Emergência individual para incidentes de poluição por óleo em águas sob jurisdição nacional, originados em portos organizados, instalações portuárias, terminais, dutos, sondas terrestres, plataformas e suas instalações de apoio, refinarias, estaleiros, marinas, clubes náuticos e instalações similares, e orienta a sua elaboração;

- ✓ Lei nº. 9.966/00 (conhecida como “lei do óleo”, de 28 de abril de 2000) - Dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional e dá outras providências;
- ✓ Lei nº 5.357, de 17 de novembro de 1967 - Estabelece penalidades para embarcações e terminais marítimos ou fluviais que lançarem detritos ou óleo em águas brasileiras, e dá outras providências;
- ✓ Decreto no 4.871/03, de 6 de Novembro de 2003 - Dispõe sobre a instituição dos Planos de Áreas para o combate à poluição por óleo em águas sob jurisdição nacional e dá outras providências.

Neste âmbito, inserem-se também as Cartas de Sensibilidade Ambiental a Vazamentos de Óleo (cartas SAO), definidas pelo governo federal, que são parte integrante dos Planos Individuais de Emergência e Planos de Área e constituem um elemento fundamental para o balizamento de ações de resposta a vazamentos de óleo, uma vez que ajudam a delinear, antecipadamente, as estratégias de contenção, remoção e limpeza recomendadas para cada ambiente (Brasil 2004).

Mesmo com todo o respaldo legal que a legislação brasileira oferece como suporte para o desenvolvimento do Gerenciamento nas áreas contaminadas por petróleo, o maior problema atualmente é com a demora nas tomadas de decisões, que geralmente está associada ao desconhecimento do destino final do óleo, que não é necessariamente igual ao caminho da mancha. Os OSAs, que são agregados formados por processos naturais, têm determinado o destino final do óleo na coluna d'água das regiões costeiras, conforme estudos apresentados anteriormente neste documento, sendo assim, utilizá-los como ferramentas que irão nortear o Gerenciamento e que poderá prever os riscos ecológicos de um possível derramamento do petróleo pode ser uma solução eficaz.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia baseou-se em técnicas e procedimentos relacionados a estudos da geoquímica ambiental e do petróleo, em processos naturais de dispersão do óleo, e em processos de remediação de áreas impactadas por petróleo. Parte-se do princípio de que os OSAs formam-se naturalmente com a presença de óleo em ambientes aquáticos salinos/salobros e turbulentos, com o material particulado em suspensão (LE FLOCH et al., 2002; STOFFYN-EGLI e LEE, 2002; SUN et al., 2010). Além disso, sabe-se que em situações de derrames que alcancem os ambientes costeiros à formação dos OSAs é um processo relevante na dispersão natural na coluna d'água e no auxílio da biodegradação do óleo (GUENETTE et al., 2003; KHELIFA e LEE, 2002; LE FLOCH et al., 2002; JÉZÉQUEL et al., 2009). Assim, tem-se como hipótese deste trabalho em que no caso de um lançamento do petróleo em ecossistemas costeiros a interação entre o óleo e o material particulados em suspensão, formando os OSAs, é o que vai determinar o destino final do óleo na coluna d'água, e, também, será importante no entendimento do destino da mancha, o que o torna uma ferramenta norteadora para prever os possíveis riscos ecológicos e no Gerenciamento das áreas contaminadas por petróleo.

A verificação dessa hipótese se deu a partir de desenvolvimentos de protocolos que testaram em laboratório a capacidade da formação dos OSAs na áreas de interesses desta pesquisa (uma historicamente contaminada, Baía de Todos os Santos, e outra com potencial para contaminação, extremo sul da Bahia), utilizando os seus sedimentos naturais interagindo com diferentes óleos derivados do petróleo de interesse para essas regiões estudadas.

As etapas que foram necessárias para o desenvolvimento do trabalho envolvem as linhas de ação que se seguiram: levantamento bibliográfico contínuo; definição do plano de amostragem; caracterização ambiental das áreas de interesses; desenvolvimento do protocolo de coleta; análises físico-químicas nos sedimentos; desenvolvimento do protocolo experimental; e tratamento estatístico dos dados obtidos.

4.1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

Etapa de trabalho que contemplou o levantamento bibliográfico contínuo de dissertações de mestrados, teses de doutorados, publicações em periódicos e anais de congressos/seminários nacionais e internacionais sobre os derramamentos de petróleo em ecossistemas costeiros e suas consequências; formações, vantagens, limitações e aplicações dos OSAs nos derramamentos como um agente de remediação e/ou como ferramenta auxiliar na recuperação ambiental; e sobre os principais tipos de Gerenciamentos ambientais empregados nessas situações.

4.2 AMOSTRAGEM

O plano de amostragem para esta pesquisa foi determinado em função do (a):

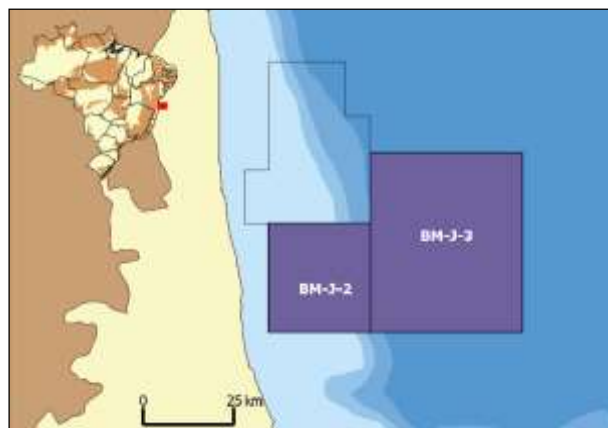
- a. Entendimento da dinâmica da circulação das correntes nas áreas estudadas, compreendendo estas como fatores que determinam a direção do transporte da mancha e em última instância os petróleos associados ao material particulado em suspensão é quem determinarão o destino final do óleo.
- b. Predominância de grãos finos nas fácies sedimentares uma vez que são locais de acumulação preferencial desses sedimentos que na forma de material particulado em suspensão se associam com compostos hidrofóbicos como os hidrocarbonetos derivados do petróleo. Dentro desse contexto, o ecossistema manguezal merece uma atenção especial uma vez que sua vegetação funciona como uma barreira que reduz a velocidade das correntes de maré contribuindo para aumentar a taxa de sedimentação (WANG et al., 2002; SILVA, 2011).

- c. Investigações biogeoquímicas anteriores nos diferentes compartimentos ambientais, para o caso da Baía de Todos os Santos, (ORGE (2000); VEIGA (2003); VENTURINI et al., (2004); CRA (2004); GARCIA et al., (2007); QUEIROZ e CELINO (2008); LIMA (2010); SILVA (2011); MOREIRA et al., (2013)).
- d. Estudos de modelagem do derramamento de petróleo, para o caso do extremo sul da Bahia (ANP, 2002).

A definição das áreas de interesses desta pesquisa foi feita através da avaliação integrada de regiões na Bahia com potencial para a exploração petrolífera, como o extremo sul da Bahia, e em uma área com histórico de contaminação pela indústria do petróleo, como a Baía de Todos os Santos.

O potencial para a exploração petrolífera, no extremo sul da Bahia, foi obtido através da avaliação das rodadas licitatórias da Agência Nacional de Petróleo (ANP) para a Bahia. Foi verificado que na quarta rodada de licitação da ANP foram concedidos blocos de exploração para a Bacia do Jequitinhonha. Estes blocos ocupam áreas entre a ponta de Itapuã (Ilhéus) e a Ilha de Atalaia (Canavieiras). O Bloco mais próximo do litoral, BM-J-2, tem a distância mínima da costa de 16Km e apresenta uma área de 317Km² (**Figura 8**) (ANP, 2002).

Figura 8. Mapa de situação dos blocos exploratórios da Bacia do Jequitinhonha concedidos na quarta rodada licitatória da ANP (ANP, 2002).



4.3 CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DAS REGIÕES DE INTERESSES

Nesta etapa do trabalho foi levantado o maior número de informações secundárias possíveis para cada área nas duas regiões de interesse desta investigação, conforme foi destacado no item 5.1. Os projetos PETROTECMANGUE-BASUL (UFBA-QGEP), RECUPETRO (UFBA-FINEP) e Baía das Baías (UFBA-FAPESB) foram as principais bases de dados. Isso foi levado em consideração, uma vez que para o Gerenciamento ocorrer, esta fase do trabalho, deve ser viabilizada como forma de que os maiores recursos sejam alocados na última etapa do trabalho que será a aplicação das técnicas de remediação. Por tanto, o interesse primordial deste Projeto é coletar os sedimentos, nas áreas definidas, que poderão interagir com o óleo em caso de um futuro derramamento para que a hipótese desta pesquisa seja testada.

Com isso, para cada área definida nas duas regiões de interesses, Baía de Todos os Santos (rio São Paulo) e extremo sul da Bahia (rios Una, Pardo e Jequitinhonha) a coleta do sedimento argiloso foi realizada ao longo de seis estações de coletas nos estuários dos rios, sazonalmente (estações seca e chuvosa), durante a maré baixa, na zona intermareal. O tipo da amostragem que foi utilizada nas áreas definidas foi a composta do sedimento superficial, com no mínimo 30 amostras simples para cada estação de amostragem, durante a maré baixa, dando preferência sempre aos locais em que visualmente predominaram os sedimentos finos (os que geralmente irão interagir de fato com o óleo eventualmente derramado). Para coleta foi utilizado um amostrador de metal inoxidável e as amostras acondicionadas devidamente, seguindo o protocolo de conservação para cada análise a ser realizada no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA).

Dados biológicos, assim como outros dados abióticos que se fizeram necessários para as tomadas de decisões neste Projeto foram levantados de fontes secundárias, conforme o item 5.1.

A partir da experiência de campo e com a confirmação da qualidade necessária das amostras de sedimentos coletadas para os experimentos da

formação dos OSAs foi gerado um Protocolo para disponibilização para aqueles que se interesse em utilizar a metodologia para outra pesquisa.

4.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS NOS SEDIMENTOS

Todos os métodos analíticos foram validados utilizando as figuras de mérito: repetibilidade e reprodutibilidade, sensibilidade, limites de detecção e de quantificação, seletividade, intervalo dinâmico de aplicação, robustez e exatidão mediante análise de material de referência certificado, teste de adição/recuperação, comparação com métodos oficiais e ou ensaios inter-laboratoriais. Sendo assim, segue uma breve descrição sobre cada método analítico que foi utilizado nessa pesquisa:

Hidrocarbonetos em águas: As amostras de águas foram processadas seguindo o método utilizado por Li et al. (2008) e analisadas em um cromatógrafo a gás VARIAN modelo CP 3800 equipado com coluna capilar DB-5 (30m de comprimento, 0,25mm diâmetro interno, 0,25µm de espessura de filme) e detector de ionização de chama (GC-FID). As condições cromatográficas foram: temperatura do injetor de 300°C, temperatura inicial do forno a 40°C (por 2 minutos) numa rampa de 10°C min⁻¹ até 300°C por 12 minutos. O Hélio foi usado como gás carreador a uma vazão de 1,0mL min⁻¹ e uma razão de separação de 10:1.

Caracterização dos OSAs: Para identificação das formas dos OSAs, a fase aquosa de cada amostra dos ensaios realizados foi colocada em placas de Petri e analisadas em um microscópio invertido (Olympus modelo CKX31) com filtros acoplados nas cores azul (faixa de excitação 450-490nm) e verde (faixa de excitação entre 510-560nm) (TRINDADE, 2011).

Análise Granulométrica: Foi realizada em analisador de partículas com difração a Laser Modelo CILAS 1064. O método consiste num pré-tratamento da

amostra com peróxido de hidrogênio para degradar a matéria orgânica. Após essa etapa, é adicionado hexametáfosfato de sódio (dispersante), e as amostras ficam em agitação durante 24 horas para evitar floculação. A classificação das frações granulométricas foi realizada com software GRADISTAT V 5.0®.

Mineralogia nos sedimentos: Foi realizada em um Difratorômetro de Raios-X (RIGAKU, modelo D/MAX 2A) do Laboratório de Difratorometria de Raios-X (IGEO/UFBA). O método consiste num pré-tratamento da amostra com separação da fração argila por meio de agitação numa solução de hidróxido de amônio, posterior secagem a 100°C em estufa e preparo de uma lâmina (ALBERS et al., 2002).

Carbono Orgânico Total (COT): determinado pelo método do dicromato (WALKEY-BLACK, 1947). Este método se baseia nas reações exotérmicas, calor e oxidação da matéria orgânica presente com dicromato de potássio e ácido sulfúrico concentrado, gerando íons cromo III de cor verde, onde o excesso é titulado com sulfato ferroso amoniacal.

Nitrogênio Total: realizada pelo Método de Kjeldahl por via úmida (EMBRAPA, 1999), através de uma mineralização ácida com a amostra e uma mistura digestora, seguida do processo de destilação e retenção da amônia em ácido bórico e titulação com ácido sulfúrico.

Metais: O método consistiu num pré-tratamento da amostra a partir da digestão parcial dos sedimentos com ácido nítrico, em sistema de microondas fechado (ASTM, 1992). A determinação das concentrações dos realizada por Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

Hidrocarbonetos totais do petróleo e aromáticos em sedimentos: A determinação dos compostos orgânicos foi realizada com extração em cromatografia líquida a partir de 10g da amostra de sedimento, sem tratamento prévio, extraída com diclorometano (DCM) num sistema de Soxhlet por 4 horas. Aproximadamente 0,04g do extrato orgânico resultante foi pesado e homogeneizado com alumina, sendo em seguida separado em coluna clean-up com sílica ativada. O fracionamento foi realizado através da eluição com: hexano ultra puro para a separação da fração de hidrocarbonetos saturados (F1); hexano e diclorometano (1:1 v/v) para a fração dos hidrocarbonetos aromáticos (F2); diclorometano e metanol (4:1 v/v) para os compostos NSO (F3). As frações foram então analisadas em um cromatógrafo a gás VARIAN modelo CP 3800 equipado com coluna capilar DB-5 (30m de comprimento, 0,25mm diâmetro interno, 0,25µm de espessura de filme) e detector de ionização de chama (GC - FID). As condições cromatográficas foram: temperatura do injetor de 300°C, temperatura inicial do forno a 40°C (por 2 minutos) numa rampa de 10°C min⁻¹ até 300°C por 12 minutos. O Hélio foi usado como gás carreador a uma vazão de 1,0mL min⁻¹ e uma razão de separação de 10:1 (USEPA 8015B).

Grau API dos óleos: Foi realizado segundo a norma ASTM 5002 e ISO 12.185 com análise no equipamento utilizado da marca Anton Paar, modelo DMA 4500.

Ponto de Fluidez: A amostra foi colocada numa solução com etileno glicol e água e colocada na estufa a temperatura de 60°C para solubilizar e ser analisada no equipamento Cloud Pour Point (HERZOG HCP 852), segundo a norma ASTM D97.

5.5 DESENVOLVIMENTO DO PROTOCOLO EXPERIMENTAL

Para o desenvolvimento do Protocolo experimental como a finalidade de avaliar a capacidade da formação de OSAs em ambientes tropicais a partir dos sedimentos naturais, coletados das regiões de interesse e previamente caracterizados. Foram realizadas diferentes séries de ensaios dentro de erlenmeyers de 250 mL em uma mesa agitadora recíproca com energia constante e temperatura controlada no LEPETRO. Este Protocolo foi confeccionado a partir de uma adaptação da metodologia desenvolvida por Khelifa e colaboradores (2002).

Para cada ponto de sedimento coletado nas diferentes áreas, das duas regiões de interesse, foi estudado em triplicatas, resultando em 18 ensaios por rio, 54 por região de interesse, 108 por campanha, totalizando 216 para este projeto de pesquisa. Com isso, nos próximos tópicos estão as descrições das diferentes séries que foram desenvolvidas para a confecção do Protocolo experimental desta investigação.

4.5.1 Série I

A primeira série de testes desta investigação, Série I (**Tabela 1**), consistiu em avaliar as propriedades físicas e análises químicas utilizando CG / FID nas amostras de sedimentos naturais das áreas escolhidas para medir as concentrações iniciais dos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs) e aromáticos (HPAs), conforme método descrito no item 5.4.

4.5.2 Série II

Na segunda série foram avaliadas as propriedades físicas e químicas dos óleos estudados, Série II (**Tabela 2**). Além disto, foi investigado os efeitos dos OSAs formados enquanto dispersantes naturais sobre a viscosidade do óleo e da interface óleo-água.

Tabela 1. Procedimentos na Série I para o desenvolvimento do Protocolo dos OSAs.

SÉRIE I	Caracterização dos sedimentos
Procedimentos	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Análise granulométrica; ➤ Análises geoquímicas; ➤ Análise da densidade; ➤ Concentração dos HTPs e HPAs.
Resultados esperados	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Percentual de sedimentos finos (argila e siltes). Grãos nesta gama de tamanho determinam a formação dos OSAs (KHELIFA et al., 2002; 2004; 2009; AJIJOLAIYA, 2004; PAYNE et al., 2003). ➤ Características químicas que poderão influenciar positiva ou negativamente na biodegradação; ➤ Densidade dos sedimentos das áreas estudadas. Esta característica poderá determinar o destino do óleo na coluna d'água (WADE e KINN, 1980); ➤ As concentrações dos HTPs e HPAs nas amostras de sedimento. Estas serão consideradas como valores de background nos OSAs.

4.5.3 Série III

Finalmente, a terceira série, Série III, avaliou a capacidade da formação e as características dos OSAs nos diferentes sedimentos coletados (**Tabela 3**). Além disto, foi investigado os efeitos dos OSAs em relação a distribuição dos hidrocarbonetos do petróleo (HTPs e HPAs) na coluna d'água. O que tem sido reportado (Khelifa et al., 2009) é que os compostos saturados tendem a sedimentar com os OSAs de flutuabilidade negativa (estarão no fundo), enquanto que os compostos aromáticos tendem a se associar aos OSAs da coluna d'água.

Tabela 2. Procedimentos na Série II para o desenvolvimento do Protocolo dos OSAs.

SÉRIE II	Caracterização dos óleos
Procedimentos	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Densidade; ➤ Viscosidade com e sem agregação com os sedimentos; ➤ A tensão interfacial com e sem agregação com os sedimentos; ➤ Análise geoquímica dos petróleos.
Resultados esperados	<ul style="list-style-type: none"> ➤ As densidades dos dois óleos; ➤ As variações de viscosidade dos dois tipos óleo em relação ao diferentes tipos de sedimentos; ➤ As variações de tensão interfacial óleo-água dos dois tipos óleo em relação ao diferentes tipos de sedimentos; ➤ Características geoquímicas dos dois tipos de óleos.

Tabela 3. Procedimentos na Série III para o desenvolvimento do Protocolo dos OSAs.

SÉRIE III	Caracterização dos óleos
Procedimentos	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Formação dos OSAs; ➤ Microscopia de Epi-fluorescência; ➤ CG / FID e CG / MS
Condições experimentais	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Ensaios com sedimentos naturais de seis áreas diferentes da Bahia, extremo sul (rios Una, Pardo e Jequitinhonha) e Baía de Todos os Santos (rios São Paulo, Paraguassu e Subaé); ➤ Utilização de 4 concentrações de sedimentos: 50, 100, 200 e 300 mg / L, levando em consideração as diferentes situações que estas áreas poderão estar ao receber a chegada da mancha de óleo; ➤ Testes com dois tipos de óleos crus (200mg): Recôncavo e Campos, por conta das suas características diferentes;

	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mínimo de três réplicas por testes das áreas selecionadas (por causa de possíveis ensaios mal sucedidos).
Resultados esperados	<ul style="list-style-type: none"> ➤ As variações dos tipos de OSAs formados em função dos dois tipos de óleos. Estes dados servirão de base para avaliação do tipo de interação ocorrida em relação as características dos sedimentos; ➤ Destino dos OSAs (flutuabilidade no ensaio) e tamanho dos agregados em relação aos tipos de sedimentos e óleos fisicamente dispersos. Estes resultados servirão de base para a avaliação dos sedimentos como dispersantes naturais; ➤ Concentração e tipos de hidrocarbonetos em relação aos tipos de OSAs formados. Estes dados auxiliarão no entendimento das características dos óleos dispersados em relação a coluna d'água (destino final).

4.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Para análise e descrição dos dados para o desenvolvimento do Protocolo da formação dos OSAs foi realizada primeiramente uma avaliação a partir da estatística descritiva apresentada sob a forma de tabelas e gráficos. Posteriormente, foi utilizado para o tratamento estatístico o aplicativo Statistica for Windows, versão 9.0 da Statsoft. Sendo assim, as etapas desenvolvidas no tratamento estatístico dos dados foram as seguintes:

- análise descritiva para identificação de valores discrepantes;

- teste Kolmogorov-Smirnov foi utilizado para verificar a normalidade dos dados em relação aos dados de caracterização dos sedimentos coletados e também das séries de ensaios pré-definidas;
- teste não paramétrico Kruskal-Wallis para verificar se existem diferenças estatisticamente significativas entre os valores obtidos das concentrações dos hidrocarbonetos para cada sedimento e em cada série pré-definida, avaliando-se a possibilidade de utilização de dados em conjunto;
- comprovação da existência ou não de significância estatística das diferenças observadas entre os dados nos diferentes parâmetros, para cada série pré-estabelecida, pelo método paramétrico Anova, comprovando a possibilidade de utilização como dados em conjunto;
- estatística multivariada: Análise dos Componentes Principais, Análise de Agrupamento Hierárquico, correlação de Pearson, análise de Cluster; para o entendimento integrado dos dados primários desta pesquisa, bem como, com os dados secundários levantados ao longo do estudo.

5. ARTIGOS SUBMETIDOS

5.1. ASSESSMENT OF SOURCES, DISTRIBUTION AND TOXICITY OF HYDROCARBONS (TPH AND PAH) IN SURFACE SEDIMENTS OF TROPICAL ESTUARIES OF NORTHEAST, BRAZIL

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and Total Petroleum Hydrocarbons (TPHs) contamination and toxicity levels in the surface sediments of estuaries of northeast, Brazil were evaluated using sediment quality guidelines (SQGs) and toxic equivalent factors. One hundred and eight sediment samples were collected from three estuaries in south of Bahia, Brazil for TPH and PAH analysis using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Concentrations of total PAHs varies from 24,767 to 1194,827 ng/g and TPH varied from 42,950 to 865,440 µg/g. The spatial distribution of PAHs reveals that PAH concentration is relatively higher in the river mouth regions, especially in the Una river mouth where it gradually diminishes toward the downstream river. Distributions of PAHs showed higher concentrations in the dry season, while the TPHs showed higher concentrations during the rainy season. Diagnostic ratios show that the possible source of PAHs in the estuaries area of the south of Bahia could be coal combustion in the rainy season while in the dry season it could be petroleum combustion and/or a mixed source. Regarding TPHs the source of the

organic matter seems to be of higher plants and bacteria that are present in mangrove ecosystem associated with oil combustion sources in the both seasons. The benzo[a]pyrene-toxicity equivalent concentrations (TEQ_{carc}) of PAHs varied from 5.75 to 399.95 ng TEQ/g. The higher total TEQ_{carc} values were found in the Una estuary on station more nearest of river mouth. PAHs toxicity assessment using the mean effect range-median quotient (m-ERM-q: 0.013–0.441) identified the Una river mouth as most affected area too. Dioxin-toxicity equivalent (TEQ_{fish}: 3.17–344.68 pg TEQ g⁻¹) identified the Jequitinhonha river near the harbor as the most affected area. As compared with US sediment quality guidelines, the observed levels of PAHs in some stations in the Una and Pardo river exceeded the effects range low (ERL) to Fluoranthene and Benzo[a]pyrene composts, which will eventually cause acute biological damage to benthic organisms. As compared with Canada sediment quality guidelines, the observed levels of PAHs in at most stations in the Una and Pardo river exceeded the threshold effect level (TEL) to Fluoranthene, Pyrene, Chrysene, Benzo[a]pyrene and Dibenzo [a,h] anthracene, which will eventually cause a risk of biomagnification for organisms of the mangrove. Based on the analyses using the SQGs, surface sediments from estuaries of south of Bahia were moderately contaminated and most samples have a low probability of toxicity pollution, except for the Una river mouth and Pardo river near harbor. This areas has a medium to high probability of toxicity pollution.

Keywords: Total Petroleum Hydrocarbons (TPH's), Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH), Mangrove sediments, Ecological and toxicological impacts.

1. Introduction

The total hydrocarbons of petroleum (TPH) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are two major classes of compounds that have attracted most investigations of petroleum related hydrocarbons (Benlahcen et al., 1997; Kucuksezgin, Tolga and Gonul, 2012, Silva et al., 2013). They enter the marine environment from various sources. Accidental oil spills, although most newsworthy, are not the only sources of those compounds in the marine environment. AH can be of both petrogenic and biogenic origin, while PAHs can be petrogenic, pyrolytic and biogenic. (Bossert, 1984; Peters et al., 2005; Wang and Stout, 2007).

A high abundance of aliphatic hydrocarbons in sediments is a potential source of pollution. Aside from anthropogenic sources, hydrocarbons also have several natural sources, such as terrestrial plant waxes, marine phytoplankton and bacteria, biomass combustion and diagenetic transformation of biogenic precursors (Gogou et al., 2000). The odd/even n-alkane concentration ratio between C₂₅ and C₃₄, commonly referred to as the carbon preference index (CPI), has been used to indicate their sources. The n-alkane carbon number maximum (n-C_{max}) gives the strongest indication of anthropogenic vs. recent natural biological input (Azevedo et al., 2007).

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are included in the European Union and US EPA priority pollutant lists because PAHs represent the largest group of compounds that are mutagenic, carcinogenic, and teratogenic (Sverdrup

et al., 2002; Qiao et al., 2006). They are one of the most important classes of organic contaminants in marine environments. The major sources of PAHs are both natural and anthropogenic. For examples, the terrestrial deposit of coals, atmospheric input from incomplete combustion (wood burning, forest fire, fossil fuel, and coke oven), oil leaks or spills, and exhaust emission from vehicles are the major sources PAHs in the environments (vanMetre et al., 2000). The effect of PAHs is usually widespread and permanent in environmental media. Most PAHs have high hydrophobicity, and can be sorbed strongly by water-borne organic and inorganic particles. They may eventually sink down to the bottom sediment of an aquatic system. The PAHs found in the sediment are resistant to bacterial degradation in an anoxic environment. Even under favorable conditions, sorbed PAHs are released into the water as an extended source that threatens the aquatic ecosystem through bioaccumulation in the food chain (Zhang and Zheng, 2003; Chen et al., 2013).

Generally speaking southern region of Bahia, in Brazil, is close Una north, widening considerably the municipality to the south end, where in Belmonte platform reaches up to 200km, associated with delta Jequitinhonha, with gradients very low bathymetry isobaths and irregular contours (Bittencourt et al., 2000). This region is one of the most important ecological areas in Brazil. In recent years has aroused great interest due to the discovery of oil wells, which is attracting major companies in the oil sector for the region.

Contamination of the aquatic environment has become a serious problem in many parts of the world, with rivers and bays often seriously affected. Almost all marine coastal ecosystems have complex structural and dynamic

characteristics that can be easily modified by human influence. Estuarine and marine sediments are sinks for various contaminants transported from other ecosystems (Fedo et al., 1996; Nesbitt et al., 1996; Nath et al., 2000; Adamo, 2005, Celino et al., 2008; Moreira et al., 2013).

The objectives of this study were to examine the distribution, composition, source and relative pollution levels of TPH and PAHs in the sediment surfaces and evaluate the potential toxicological and biological impacts on local marine environment of three estuaries of Bahia (Jequitinhonha river in Belmonte, Una river in Una and Pardo river in Canavieiras), in the northeast of Brazil.

2. Materials and methods

2.1. Sediments sampling and analysis

Six sampling stations were selected in each estuary (Una river, Jequitinhonha river and Pardo river) (**Fig. 1**) in a dry season and a rainy season. These sampling points were selected based on the consideration of collecting representative samples that would cover the entire estuaries water body evenly, and best represent possible pollution sources so that an overall evaluation of harbor sediment pollution can be effectively carried out. On-site sampling of all 108 surface sediment (0-5 cm) was done in November, 2012 and in May, 2013 at the 18 locations in each estuaries (**Fig. 1**). A global positioning system (GPS)

was employed to identify the precise location of each sampling site. Surface sediment samples were collected using a stainless sampler, and stored in glass jars (sealed with Teflon-lined cap) in ice. The samples were immediately transported to the laboratory after collection and then stored in a freezer ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$), in accordance with the preservation protocol for sediment samples (D3694-2011 (ASTM 2011)). Subsequently, the samples were dried in a cold lyophilizer for 72 h and sieved through a 2-mm sieve to eliminate coarse rock and plant material. Next, the samples were thoroughly mixed to ensure uniformity.

Particle-size distribution was determined after the organic matter was removed with 30% H_2O_2 , by the Folk and Ward (1957) method.

TPH and PAH levels in the sediment were determined by assaying for total hydrocarbons. The dried sediments (20 g) without previous treatment, were extracted with dichloromethane (80 mL). The extracts were concentrated to allow the solvent to evaporate completely, and then the amount of extracted sludge was determined gravimetrically. After that the eluted was evaporated and then swelled to 1 mL with the same solvent elution. Extracts were quantified using a Varian CP 3800 gas chromatograph equipped with a DB-5 capillary column (30 m length, 0.25 mm ID, 0.25 μm film thickness) and Flame Ionization Detector (FID). GC conditions were as follows: injector temperature, 300°C , starting oven temperature, 40°C ; 40°C (hold 2min) ramp $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ to 300 (hold 12min); detector temperature, 300°C . Helium was used as the carrier gas at a flow rate of 1.0 ml min^{-1} and a split ratio of 10:1 was used. Standard was prepared from the same TPH (C10 – C40) stock chemicals. PAHs added as internal standards (acenaphthene-d10, phenanthrene-d10, and chrysene-d12) and surrogate

standards (2-fluorobiphenyl and 4-terphenyl-d14). The detection limits are 0.06 ng g⁻¹ dw (fluorine, FL) to 0.54 ng g⁻¹ dw (dibenzo[a,h]anthracene, DBA); the relative percent differences of duplicate samples range from 5.24% to 15.6% (n = 3) for all target analyses; the surrogate standard recoveries are 90.2 ± 7.3% for 2-fluorobiphenyl, and 101.2 ± 9.2% for 4-terphenyl-d14 for sediment samples (n = 135), and the recoveries of individual PAHs in reference materials SES-1 (from National Research Council of Canada) are between 83% and 132% (n = 6) of the certified values.

For analytical quality control and analyte quantification, the concentration values for the target compounds were within the assigned reference value of 95% confidence interval for selected hydrocarbon concentrations. The precision of the replicate measurements for the reference materials was better than 10% in the target compounds.

2.2. Statistical analysis

Descriptive statistics were generated to characterize the dataset features using the STATISTICA 9.0® software (StatSoft 2009). A correlation analysis and the principal component analysis (PCA) were applied to discern the relationships between the set of environmental variables analyzed. The hierarchical cluster analysis (HCA) was used to present the data to emphasize potential clusters in the data set. For treatment, the variables used were the sediment grain size, TPHs, PAHs and unresolved complex mixture (UCM), as well as the pristane and

phytane concentrations. Furthermore, the ratio of pristane to phytane Pr/Ph was used to evaluate the different TPH sources, TAR [terrestrial to aquatic ratio = $[(nC27 + nC29 + nC31)/(nC15 + nC17 + nC19)]$], and the ratios nC17/Pr and nC18/Ph were used to estimate the severity of oil contamination.

The following analytical data were taken into account: (a) the amount of each PAH; (b) the sum of 17 PAHs, Σ PAHs; (c) the sum of seven PAHs with low molecular weight (i.e., NA, 2-MP, ACY, ACE, FL, PH, and AN), Σ LPAHs; (d) the sum of 10 PAHs with high molecular weight (i.e., FLU, PY, BaA, CH, BbF, BkF, BaP, DBA, and IP), Σ HPAHs; and (e) the sum of potentially carcinogenic PAHs (i.e., BaA, CH, BbF, BkF, BaP, IP and DBA), Σ CPAHs (US EPA, 1993), and PAHs ratios was used to assess the pyrogenic or petrogenic sources of PAHs in sediments.

The first approach implemented to evaluate the potential biological concerns of sedimentary PAHs levels was carried out by comparing the results with sediment quality guidelines (SQGs) developed by US National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) (Long et al., 1995). The SQGs provides two target values for estimating potential biological effects: effect range low (ERL) and effect range median (ERM). The SQGs provides two target values for estimating potential biological effects: effect range low (ERL) and effect range median (ERM). Furthermore, to assessment the ecological, toxicological and carcinogenic impacts of sediments index proposed by the USEPA and NOAA as were used: the mean effect range-median quotient (m-ERM-q), benzo[a]pyrene-toxicity equivalent (TEQ_{carc}), and dioxin-toxicity equivalent (TEQ_{fish}).

3. Results and discussion

3.1. Concentrations and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (TPHs)

The grain size (sand, silt and clay) distribution in sediment samples are shown **Table 1**. Jequitinhonha estuary sediments are composed mainly of coarse sandy, Pardo estuary sediments are mainly fine sand, Una estuary sediments are mainly silt and clay.

In terms of total hydrocarbons (**Table 2**), concentrations as the sum of TPHs in Jequitinhonha estuary ranged from 42.95 $\mu\text{g g}^{-1}$ (dry season) to 176.07 $\mu\text{g g}^{-1}$ (dry season), with the highest amounts in station (St) 1 and the lowest values in St 5. In the Una estuary the concentrations ranged from 255.87 $\mu\text{g g}^{-1}$ (dry season) to 953.27 $\mu\text{g g}^{-1}$ (rainy season), with the highest amounts in station (St) 5 and the lowest values in St 1. In Pardo estuary the concentrations ranged from 150.79 $\mu\text{g g}^{-1}$ (dry season) to 491.42 $\mu\text{g g}^{-1}$ (rainy season), with the highest amounts in station (St) 5 and the lowest values in St 1. Whereas total hydrocarbon concentrations higher than 500 $\mu\text{g g}^{-1}$ are generally indicative of significant pollution, values below 10 $\mu\text{g g}^{-1}$ are considered unpolluted sediments (Volkman et al., 1992), but can reach up to 30 $\mu\text{g g}^{-1}$ where the n-alkane input derived from plant is significant (Readman et al. 2002). From this assumption only sampling stations in the river Una had values above the established for TPHs. The explanation for this fact is to tell the fine grained sediments found in

the estuary that promotes greater accumulation of hydrocarbons (Moreira et al., 2012; Silva et al., 2013; Chen et al., 2012 and Chen et al., 2013).

The UCM concentrations (**Tables 3 and 4**) in the surface sediment of Jequitinhonha estuary varied from 37.7 (dry season) to 332.58 $\mu\text{g g}^{-1}$ (rainy season), with the highest amounts in station (St) 3 and the lowest values in St 5. In Una estuary ranged from 196.60 $\mu\text{g g}^{-1}$ (dry season) to 688.03 $\mu\text{g g}^{-1}$ (rainy season), with the highest amounts in station (St) 5 and the lowest values in St 1. In Pardo estuary ranged from 132.09 $\mu\text{g g}^{-1}$ (rainy season) to 394.92 $\mu\text{g g}^{-1}$ (rainy season), with the highest amounts in station (St) 2 and the lowest values in St 2. Higher UCM concentrations ($>100 \mu\text{g g}^{-1}$) are usually associated with petroleum input or may also represent the high rate of biodegradation of organic matter in an area (Readman et al. 2002).

The presence of the isoprenoid alkane phytane (2,6,10,14-tetramethylhexadecane) is typically found in oil but is rarely associated with a biogenic source (Volkman et al. 1992; Tolosa et al. 1996); this isoprenoid was detected in almost every station (**Tables 3 and 4**). However, the major concentrations were observed in Una estuary.

Many studies suggest that a high ratio Pr/Ph indicates a biogenic source with a large input of fresh organic matter (Volkman et al. 1992; Tolosa et al. 1996; Readman et al. 2002). However, the crude oils have Pr/Ph values within a narrow range (0.8–3) (Peters et al. 2005), and such geochemical indices should be viewed with caution. In this study, the major ratio Pr/Ph calculated was found in the dry season for the all estuaries. However low values of ratio Pr/Ph was observed in the rainy season.

Samples from sites presented nC15 as the major homologous (nCmax) in the n-alkane distribution, while for the others, nCmax was the nC29, typical of terrestrial plants. These finds are in agreement with TAR [terrestrial to aquatic ratio = $[(nC27 + nC29 + nC31)/(nC15 + nC17 + nC19)]$], which indicates terrigenous inputs to the sediments when values are higher than 1. The ratio of low molecular weight to high molecular weight (LMW/HMW) corroborate with the indicative of terrestrial contribution to the OM in the sediments, with values lower than 1 (**Table 3 and 4**) (Commendatore and Esteves, 2004). The ratio Σ n-alkanes/ nC16 calculated was found all values above of 15 indicating that the organic material is a recent (Commendatore et al., 2000).

Carbon preference index (CPI) values close to 1 indicates petrogenic hydrocarbons inputs to the sediments, while natural inputs have values higher than 3 (Commendatore and Esteves, 2004; Maioli et al., 2010b). Values close to 1 were only found in Jequitinhonha estuary (St. 4) (**Table 3 and 4**), while all the others presented values close to or higher than 3, suggesting a mix of hydrocarbons sources to the sediments.

3.2. Concentrations and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

The PAH concentrations in the sediment samples collected at the different sites are given in **Figure 1**. The total amount of PAHs (Σ PAHs) varied from in the surface sediment of Jequitinhonha estuary from 12.35 (rainy season) to 163.51 ng/g (dry season), with the highest amounts in St 3 and the lowest values in St 1.

In Una estuary ranged from 160.61 ng/g (rainy season) to 687.87 ng/g (dry season), with the highest amounts in St 6 and the lowest values in St 2. In Pardo estuary ranged from 59.25 ng/g (rainy season) to 627.93 ng/g (dry season), with the highest amounts in St 5 and the lowest values in St 1. Based on the pollutant levels suggested by Baumard et al. (1998): (a) low, 0 to 100 ng/g; (b) moderate, 100 to 1000 ng/g; (c) high, 1000 to 5000 ng/g; and (d) very high, >5000 ng/g, the PAH levels in the sediment samples can be classified as moderate for most of the evaluated sites and low for Jequitinhonha estuary: in the St 5 (dry season) and St 1, 2, 4 and 5 (season rainy); for Pardo estuary in the St 1 (rainy season).

The 17 PAHs were divided into three groups according to the number of their aromatic rings: (a) 2- and 3-ring, (b) 4-ring, and (c) 5- and 6-ring PAHs (**Figure 2**). The percentage compositions varied from 3.16 (in the Jequitinhonha estuary - season rainy – St 5) to 46.40% (in the Una estuary - dry season – St 1) for 2-3-ring, 1.80 (in the Jequitinhonha estuary - season dry – St 5) to 45.91% (in the Pardo estuary - season dry – St 3) for 4-ring. For 5 and 6-ring varied 42.88 (in the Jequitinhonha estuary - season dry – St 2) to 95.03% (in the Jequitinhonha estuary - season rainy – St 5). The 4-ring or 5 and 6-ring PAHs are the predominant PAH congeners in the sediment samples collected from all of the locations. The result suggests that the PAH contamination in northeast estuaries of Brazil comes essentially from an identical source and is indicative of a pyrolytic origin.

PAH isomeric ratios have been used to identify different sources that contribute PAHs to environmental samples (Soclo et al., 2000; Guinan et al., 2001; Magi et al., 2002; Yunker et al., 2002; Fang et al., 2007; Jiang et al., 2009).

The predominant sources of PAHs in estuarine/ marine sediments originate from pyrolytic (combustion) or petrogenic (fossil fuel) related activities (Zakaria et al., 2002; Stout et al., 2004). Characterized by predominance of parent compounds with four or more aromatic rings, pyrolytic PAHs are derived during combustion. In contrast, petrogenic PAHs (from petroleum and its by-products) contain only two or three aromatic ring compounds. Therefore, a ratio of low (2- and 3-ring) to high (4- to 6-ring) PAHs has been used to identify pyrogenic (b1) and petrogenic (>1) sources of PAHs in the sediment samples (De Luca et al., 2005; Chen and Chen, 2011). In all of the sampling points, the average $\Sigma\text{LPAH}/\Sigma\text{HPAH}$ ratios were in the range of 0.10–0.79, indicating that they originated from pyrogenic sources.

Other isomeric ratios (**Tables 5, 6 and 7**) have been used to assess the pyrogenic or petrogenic sources of PAHs in sediments: (a) PH/AN (Soclo et al., 2000; Magi et al., 2002; Chen and Chen, 2011) or alternatively, AN/(PH+AN) ratio (Yunker et al., 2002; Zhang et al., 2004; Li et al., 2006; Qiao et al., 2006; Chen and Chen, 2011); (b) FLU/PY (Magi et al., 2002; Chen and Chen, 2011); and (c) FLU/(FLU+PY) (Magi et al., 2002; Zhang et al., 2004; Li et al., 2006; Chen and Chen, 2011). The PH is thermodynamically more stable and its prevalence over AN indicates that the sediment PAHs were mainly the result of petrogenic activities. Indeed, petroleum products usually exhibit a high PH/AN ratio.

Therefore, if the PH/AN ratio is less than 10 (or AN/(PH+AN)<0.1), it signifies that the sediment is mainly contaminated by petrogenic inputs. Moreover, if the PH/AN ratio is higher than 15 (or AN/(PH+AN)>0.1), it typically means that the PAH source is the result of pyrolytic activities (Qiao et al., 2006;

Chen and Chen, 2011). The FLU/PY and FLU/(FLU+PY) ratios are also useful indicators in evaluating the attribution of PAH pollution in sediment (Guinan et al., 2001; Magi et al., 2002; Zhang et al., 2004; Li et al., 2006; Chen and Chen, 2011). Baumard et al. (1998) concluded that a contamination source is due to pyrolytic activities if the ratio of FLU/PY is higher than 1.

Their results also revealed that petrogenic discharges would cause an increase in PAH in sediments if the ratio of FLU/PY is less than 1 (Baumard et al., 1998). Moreover, when FLU/ (FLU+PY) is higher than 0.5, it is an indicator that biomass combustion (grass, wood, or coal combustion) also contributes directly to a PAH increase in sediment (Yunker et al., 2002; Zhang et al., 2004; Qiao et al., 2006; Chen and Chen, 2011). However, if the ratio of FLU/(FLU+PY) is between 0.4 and 0.5, PAHs are usually the result of the combustion of petroleum or its by-products; if the ratio is less than 0.4, typical petroleum contamination is usually the cause of PAHs found in sediment (Yunker et al., 2002; Zhang et al., 2004; Qiao et al., 2006; Chen and Chen, 2011).

As show in **Tables 5, 6 and 7**, the ratios of FLU/PY, Ant/(Ant+Phe), Fl/(Fl+Py), BaA/(BaA+Chr), IP/(IP+Bghi) and BzF/BaP, this indicates that PAH sources could be a mix of petroleum and combustion activities. Results show that AN/(PH+AN) ratios were higher than 0.1 at all sites; FLU/(FLU+PY) ratios in the dry season were higher than 0.5 suggesting that grass, wood, and coal combustion are the possible contributions to PAH contamination; FLU/(FLU+PY) ratios at sites in Jequitinhonha river were less than 0.4 suggesting that mixed sources are the possible sources of PAHs; FLU/(FLU+PY) ratios at the other sites ranging between 0.4 and 0.5 indicate that petroleum combustion is a possible

source of PAHs. The ratio calculations suggest that most sites, located in estuaries of south of Bahia, had different PAH ratios from other sites because coal is used as an energy source in this area.

3.3. Sediment potential toxicity based on carcinogenic PAHs (CPAHs)

The assessment of sediment toxicity in this study was performed based on the total concentration of potentially carcinogenic PAHs (i.e., BaA, CH, BbF, BkF, BaP, IP, and DBA), Σ CPAHs (Qiao et al., 2006; Savinov et al., 2003; Nadal et al., 2004; Chen and Chen, 2011).

Σ CPAH concentration varied from 14,2 to 1011,89 ng/g dw. Σ CPAHs accounted for 32.7 to 95.0% of Σ PAHs in the sediments of estuaries of south of Bahia. Mean Σ CPAH concentrations in the surface sediment this study are shown in **Table S1**. The potential toxicity of sediment was evaluated using the total toxic benzo[a]pyrene equivalent (TEQ_{carc}) (Qiao et al., 2006; Savinov et al., 2003; Nadal et al., 2004; Chen and Chen, 2011). The TEQ_{carc} for all CPAHs was calculated using the following equation: $TEQ_{carc} = (\Sigma C_i \times TEF_i \text{ carc})$, where C_i is the CPAH concentration (ng/g dw) and $TEF_i \text{ carc}$ (toxic equivalency factors) is the toxic factor of carcinogenic PAHs relative to benzo[a]pyrene (BaP). Among all known potentially carcinogenic PAHs, benzo[a]pyrene is the only PAH for which toxicological data are sufficient to derive a carcinogenic potency factor (Peters et al., 1999). According to the US EPA (1993), TEFs for BaA, CH, BbF, BkF, BaP, IP, and DBA are 0.1, 0.001, 0.1, 0.01, 1, 0.1, and 1, respectively. In this study, the total TEQ_{carc} values of sediment samples varied from 9.1 to 400

ng TEQ/g dw, with a mean value of 166 ± 117 ng TEQ/g dw. The higher total TEQcarc value was found at site 6 in Una estuary.

The TEQcarc found in the sediment of estuaries of south of Bahia is lower than in sediment from Meiliang Bay (China), Naples harbor (Italy) and Kaohsiung harbor (Taiwan) (Qiao et al., 2006; Sprovieri et al., 2007; Chen and Chen, 2011), but were higher than in Barents Sea harbors (Russia) (Savinov et al., 2003). Furthermore, as indicated in **Table S1** (Supplementary material) regarding Naples Harbor, the distribution of total TEQcarc values in different locations shows that the location of the maximum value corresponds to the finding of this study in regard to proximity of the industrial area. It (Supplementary material **Table S1**) suggests that these industrial activities play an important role in the leaching of CPAHs into the environment.

Among different CPAHs, contribution to the total TEQcarc decreased in the following order: BaP (99%), DBA (24.0%), BaA (4.4%), BbF (3.9%), IP (3.6%), BkF (0.5%), and CH (0.03%).

3.4. Sediment biological effects based on PAHs

A great quantity of data on chemical analyses on the contaminants and their effects on aquatic organisms and environments have been converted by many researchers into sediment quality guidelines (also known as SQGs) so that the potent toxicity influence of sediment contaminants on the surrounding sea life

and related systems can be evaluated (Zeng et al., 2008). A widely used sediment toxicity screening guideline of the US National Oceanic and Atmospheric Administration provides two target values to estimate potential biological effects: effects range low (ERL) and effects range median (ERM) (Long et al., 1995). The guideline was developed by comparing various sediment toxicity responses of marine organisms or communities with observed PAH concentrations in sediment samples. These two values delineate three concentration ranges for each particular chemical.

When the concentration is below the ERL, then a biological effect may be rare. If the concentration is equal to or greater than the ERL but below the ERM, it indicates that a biological effect will occur occasionally. Concentrations at or above the ERM indicate that a negative biological effect will occur frequently. **Table S2** shows the measured concentrations of PAHs in comparison with the ERM and ERL values. Among the 36 sediment samples collected, the Σ LPAHs are between ERL and ERM in three samples (8.3%), and below ERL in the other samples (91.7%); the Σ HPAHs are between ERL and ERM in five samples (13.9%), but is below ERM in all samples; the Σ PAHs are between ERL and ERM in four samples (11.1%), and below ERL in the other samples (88.9%).

Individual PAHs were above TEL but below PEL in 30 samples, which indicate that biological effects would occur occasionally.

Besides using SQGs, the mean ERM quotient (m-ERM-q), which calculates the mean quotients for all PAHs, can be used as another approach to assess possible biological effects of pollutants by comparing their concentrations with the limit concentrations. The m-ERM-q is calculated using the formula

suggested by Long et al. (1998): $m\text{-ERM-q} = \sum(C_i/ERMi)/n$, where C_i is the sediment concentration of pollutant i , $ERMi$ is the ERM value for pollutant i and n is the number of pollutants. The $m\text{-ERM-q}$ values of sediment from each site range from 0.007 to 0.44 with a mean value of 0.2. According to Long et al. (2000), the $m\text{-ERM-q}$, which is related to toxicity, can be divided to four categories, less than 0.1, 0.11 to 0.51, 0.51 to 1.5 and greater than 1.5. A $m\text{-ERM-q}$ of less than 0.1 indicates a 11% probability of toxicity; 0.11-0.5 represents 30% probability of toxicity; 0.51-1.5 indicates 46% probability of toxicity; and greater than 1.5 has a 75% probability of toxicity. Furthermore, the percentage of samples in these four categories can also be used to classify the site as low, medium-low, medium-high and high priority sites, respectively. The distribution of all samples ($n=80$) shows that 100% of the samples belonged to medium-low priority sites (Supplementary material Table S4). According to this classification, all samples on Pardo e Una estuary (100%) have a medium probability of toxicity (30–46%). All other sampling in Jequitinhonha river can be classified as low priority and medium-low priority sites.

Similar to TEQ_{carc} , the total toxic dioxin equivalent (TEQ_{fish}) can provide a useful normalized database for screening the PAHs toxicity (Colombo et al., 2006). Total sediment TEQ_{fish} for 10 individual PAHs can be calculated using the following equation: $TEQ_{\text{fish}} = (\sum C_i \times FPF^{\text{fish}_i})$, where C_i is the PAHs concentration ($\text{ng g}^{-1} \text{ dw}$); FPF^{fish_i} (fish potency factors) is the fish potency factor for 10 individual PAHs with respect to the potency of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD). The FPFs derived from CYP1A inducing and AhR binding data (see Supplementary material Table S3) have been compiled by Barron et al.

(2004). As expected from the PAHs concentration patterns, **Table S3**, TEQ_{fish} is the highest in samples collected at the Pardo estuary mouth (344 ± 14 pg TEQ g^{-1}); it decreases for samples collected at Una estuary mouth (141 ± 12 pg TEQ g^{-1}), and Jequitinhonha estuary mouth (47 ± 4 pg TEQ g^{-1}) (Supplementary material Table S3). The PAHs TEQ_{fish} values of sediments at Una and Pardo estuary mouth (144 – 344 pg TEQ g^{-1}) are in the lower range of data reported in literature for coastal sediments of the Río de la Plata Estuary (0.08 – 395 pg g^{-1}) (Colombo et al., 2006), Tokyo Bay (66 – 8330 pg g^{-1}) (Kannan et al., 2000), and Mediterranean sediments (4.6 – 2000 pg g^{-1}) (Eljarrat et al., 2001). Among the 36 samples of sediments, only seven samples (mainly Jequitinhonha estuary) have TEQ g^{-1} values less than the sediment safe value of 20 pg TEQ g^{-1} (Eljarrat et al., 2001); however, all samples for sediment collected at Una estuary mouth and Pardo estuary mouth have samples with TEQ values exceeding NOEC (no observed effect concentration) of 100 pg TEQ g^{-1} (Colombo et al., 2006). The contribution to the total TEQ_{fish} for the 10 PAHs has the following decreasing order: BaP ($76.2 \pm 6.1\%$) > BkF ($74.1 \pm 4.3\%$) > IP ($44.4 \pm 5.6\%$) > BaA ($7.1 \pm 4.2\%$) > DBA ($6.5 \pm 4.3\%$) > BbF ($4.4 \pm 0.5\%$) > CH ($1.5 \pm 0.6\%$) > BP ($0.20 \pm 0.26\%$) > PY ($0.02 \pm 0.01\%$) > FLU ($<0.0002\%$). This observation signifies that the presence of BaP, IP and BkF in sediment of south of Bahia, especially near the Una and Pardo estuaries mouth, deserves more concerns.

This study uses SQGs developed by Long et al. (1995) to examine the ecological effect of PAHs in local sediment. The environmental value range was acquired by reviewing the conditions of locations with different climatic and geographical conditions from the research region resulting in possible variances

between ecological assessment results and actual conditions (Long et al., 2000). Nevertheless, the value range allows for quick information identification of sediment quality, probability ratio, and toxicity ratio (Long et al., 1998; Long and MacDonald, 1998; Long et al., 2000). Therefore it is useful for an initial ecological risk assessment. Due to negative carcinogenic, teratogenic and environmental effects caused by the presence of this pollutant on biological and non-biological factors in our water systems, it is essential and necessary to continue conducting local biological toxicity experiments in order to protect against the problem reaching a stage in which the livelihood of local residents and health of the local environment can no longer be sustained.

5. Conclusions

TPHs and PAHs were detected in surface sediment samples collected in three estuaries of northeast of Brazil (Jequitinhonha, Una and Pardo rivers). The highest levels of PAHs were found in sediment samples collected in the vicinity of a river mouth situated in the estuaries where concentrations exceeded ERL indicating that there is a danger of acute biological damage. Distributions of PAHs during both the wet and dry seasons show that PAHs are more easily dispersed in the receiving sea water leading to a wider range of chemical distribution. Therefore, most of the chemicals accumulate in the mouth of estuaries. The possible source of PAHs in the Jequitinhonha estuary could be coal combustion while in the other estuaries it could be petroleum combustion and/or a mixed

source. The results of potential toxicity and biological effect evaluations show that surface sediment from northeast estuaries of Brazil is moderately contaminated and most samples have a low probability of toxicity pollution, except the Una and Pardo estuaries mouth, situated in the north part of estuary area. It has a medium to high probability of toxicity pollution.

Acknowledgements

This study has been carried out with the financial support of the CNPq, QGEP and FAPEX.

References

APHA (American Public Health Association). Standard methods for the examination of water and wastewater. 22st ed. Washington, DC: APHA-AWWA-WEF; 2003.

Baumard P, Budzinski H, Garrigues P. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. *Environ Toxicol Chem* 1998;17:765–76.

Casado-Martínez MC, Buceta JL, Belzunce MJ, DelValls TA. Using sediment quality guidelines for dredged material management in commercial ports from Spain. *Environ Int* 2006;32:388–96.

Chen CW, Chen CF. Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan.

Mar Pollut Bull 2011;63:417–23.

Chen CW, Kao CM, Chen CF, Dong CD. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere* 2007;66:1431–40.

Chen CW, Chen CF, Dong CD, Tu YT. Composition and source apportionment of PAHs in sediments at river mouths and channel in Kaohsiung Harbor, Taiwan. *J Environ Monit* 2012;14:105–15.

De Luca G, Furesi A, Micera G, Panzanelli A, Piu PC, Pilo MI, et al. Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia Harbor (Northern Sardinia, Italy). *Mar Pollut Bull* 2005;50:1223–32.

Fang MD, Hsieh PC, Ko FC, Baker JE, Lee CL. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Kaoping River and Submarine Canyon system. *Mar Pollut Bull*, 2007;54:1179–89.

Guinan J, Charlesworth M, Service M, Oliver T. Sources and geochemical constraints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of two Northern Irish sea-loughs. *Mar Pollut Bull*, 2001;42:1073–81.

Hegeman WJM, Van der Weijden CH, Loch JPG. Sorption of benzo[a]pyrene and phenanthrene on suspended harbor sediment as a function of suspended sediment concentration and salinity: a laboratory study using the cosolvent partition coefficient. *Environ Sci Technol*, 1995;29:363–71.

Jiang JJ, Lee CL, Fang MD, Liu JT. Polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments of southwest Taiwan: an appraisal of diagnostic ratios in source recognition. *Mar Pollut Bull*, 2009;58:752–60.

Kim GB, Maruya KA, Lee RF, Lee JH, Koh CH, Tanabe S. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea. *Mar Pollut Bull*, 1999;38:7-15.

Kim LH, Choi E, Stenstrom MK. Sediment characteristics, phosphorus types and phosphorus release rates between river and lake sediments. *Chemosphere* 2003;50:

53–61.

Li G, Xia X, Yang Z, Wang R, Voulvoulis N. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. *Environ Pollut*, 2006;144:985–93.

Lin CE, Chen CT, Kao CM, Hong A, Wu CY. Development of the sediment and water

quality management strategies for the Salt-water River, Taiwan. *Mar Pollut Bull*, 2011;63:528–34.

Long ER, MacDonald DD. Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. *Hum Ecol Risk Assess* 1998;4: 1019–39.

Long ER, MacDonald DD, Smith SL, Calder FD. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuary sediments. *Environ Manage*, 1995;19:81–97.

Long ER, Field LJ, MacDonald DD. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. *Environ Toxicol Chem* 1998;17:714–27.

Long ER, MacDonald DD, Severn CG, Hong CB. Classifying probabilities of acute toxicity in marine sediments with empirically derived sediment quality guidelines. *Environ Toxicol Chem*, 2000;19:2598–601.

Luo XJ, Mai BX, Yang QS, Chen SJ, Zeng EY. Distribution and partition of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface water of the Pearl River Estuary, South China. *Environ Monit Assess*, 2008;145:427–36.

Magi E, Bianco R, Ianni C, Carro MD. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. *Environ Pollut* 2002;119:91–8.

Means JC. Influence of salinity upon sediment–water partitioning of aromatic hydrocarbons. *Mar Chem*, 1995;51:3-16.

Moreira, ITA, Oliveira, OMC, Triguís, JA, Santos, AMP, Queiroz, AFS, Martins, CM S, Silva, CS, & Jesus, RS. Phytoremediation using *Rizophora mangle* L. in mangrove sediments contaminated by persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs). *Microchemical Journal*, 2011;99: 376–382.

Moreira, ITA, Oliveira, OMC, Triguís, JA, Queiroz, AFS, Ferreira, SLC, Martins, CM S, Silva, ACM, & Falcão, BA. Phytoremediation in mangrove sediments impacted by persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) using *Avicennia schaueriana*. *Marine Pollution Bulletin*, 2013;67(1–2): 130–136.

Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL. Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain. *Environ Pollut*, 2004;132:1-11.

Oen AMP, Cornelissen G, Breedveld GD. Relation between PAH and black carbon contents in size fractions of Norwegian harbor sediments. *Environ Pollut*, 2006;141: 370–80.

Pereira WE, Hostetler FD, Luoma SN, van Green A, Fuller CC, Anima RJ. Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, California. *Mar Chem*, 1999;64:99-113.

Peters CA, Knightes CD, Brown DG. Long-term composition dynamics of PAH containing NAPLs and implications for risk assessment. *Environ Sci Technol*, 1999;33:4499–507.

Qiao M, Wang C, Huang S, Wang D, Wang Z. Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. *Environ Int*, 2006;32:28–33.

Savinov VM, Savinova TN, Matishov GG, Dahle S, Næc K. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorines (OCs) in bottom sediments of the Guba Pechenga, Barents Sea, Russia. *Sci Total Environ* 2003;306:39–56.

Silva CS, Moreira ITA, Oliveira OMC, Queiroz AFS, Garcia KS, Falcão BA. Spatial distribution and concentration assessment of total petroleum hydrocarbons in the intertidal zone surface sediment of Todos os Santos Bay, Brazil, *Environ Monit Assess*, 2013; DOI 10.1007/s10661-013-3456-0.

Soclo HH, Garrigues P, Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Mar Pollut Bull*, 2000;40:387–96.

Sprovieri M, Feo ML, Prevedello L, Manta DS, Sammartino S, Tamburrino S, et al. Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbour (southern Italy). *Chemosphere*, 2007;67:998-1009.

SSOPWB. Water quality and ecological health investigation of Kaohsiung City's Rivers. Project report (in Chinese). Sewage Systems Office of Public Works Bureau, Kaohsiung City Government; 2006. Taiwan, ROC.

Storelli MM, Marcotrigiano GO. Polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in sediments from the Mar Piccol, Ionian Sea, Italy. *Bull Environ Contam Toxicol* 2000;65: 537–44.

Stout SA, Uhler AD, Emsbo-Mattingly SD. Comparative evaluation of background anthropogenic hydrocarbons in surficial sediments from nine urban waterway. *Environ Sci Technol*, 2004;38:2987–94.

Sverdrup LE, Nielsen T, Krogh PH. Soil ecotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in relation to soil sorption, lipophilicity, and water solubility. *Environ Sci Technol*, 2002;36:2429–35.

Tolun LG, Okay OS, Grains AF, Tolay M, Tüfekci H, Kiratli N. The pollution status and the toxicity of surface sediments in Izmit Bay (Marmara Sea), Turkey. *Environ Int*, 2001;26:163–8.

US EPA. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, EPA/600/R-93/089. Washington, DC: Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency; 1993.

van Metre PC, Mahler BJ, Furlong ET. Urban sprawl leaves its PAH signature. *Environ Sci Technol*, 2000;34:4064–70.

Wang XC, Zhang YX, Chen RF. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. *Mar Pollut Bull* 2001;2:1139–49.

Xie LQ, Xie P, Tang HJ. Enhancement of dissolved phosphorus release from sediment to lake water by *Microcystis* blooms — an enclosure experiment in a hyper-eutrophic, subtropical Chinese lake. *Environ Pollut*, 2003;122:391–9.

Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D, Sylvestre S. PAHs in the Fraser River Basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org Geochem*, 2002;33:489–515.

Zakaria MP, Takada H, Tsutsumi S, Ohno K, Yamada J, Kouno E, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs. *Environ Sci Technol*, 2002;36:1907–18.

Zeng F, Cui KY, Xie ZY, Liu M, Li YJ, Zen ZX, et al. Occurrence of phthalate esters in water and sediment of urban lakes in a subtropical city, Guangzhou, South China. *Environ Int*, 2008;34:372–80.

Zhang C, Zheng G. Characterization and desorption kinetics of PAHs from contaminated sediment in Houston Ship Channel. *Environmental Institute of Houston 2003 Annual Report*; 2003. p. 39–41.

Zhang J, Cai LZ, Yuan DX, Chen M. Distribution and sources of polynuclear aromatic hydrocarbons in mangrove surficial sediments of Deep Bay, China. *Mar Pollut Bull*, 2004;49:479–86.

Zhou JL, Hong H, Zhang Z, Maskaoui K, Chen W. Multi-phase distribution of organic micropollutants in Xiamen Harbour, China. *Water Res*, 2000;34:2132–50.

Figures, tables and Supplementary material

Figure 1 – Station of collect in estuaries of south Bahia. (a) Una estuary; (b) Pardo estuary; (c) Jequitinhonha estuary.

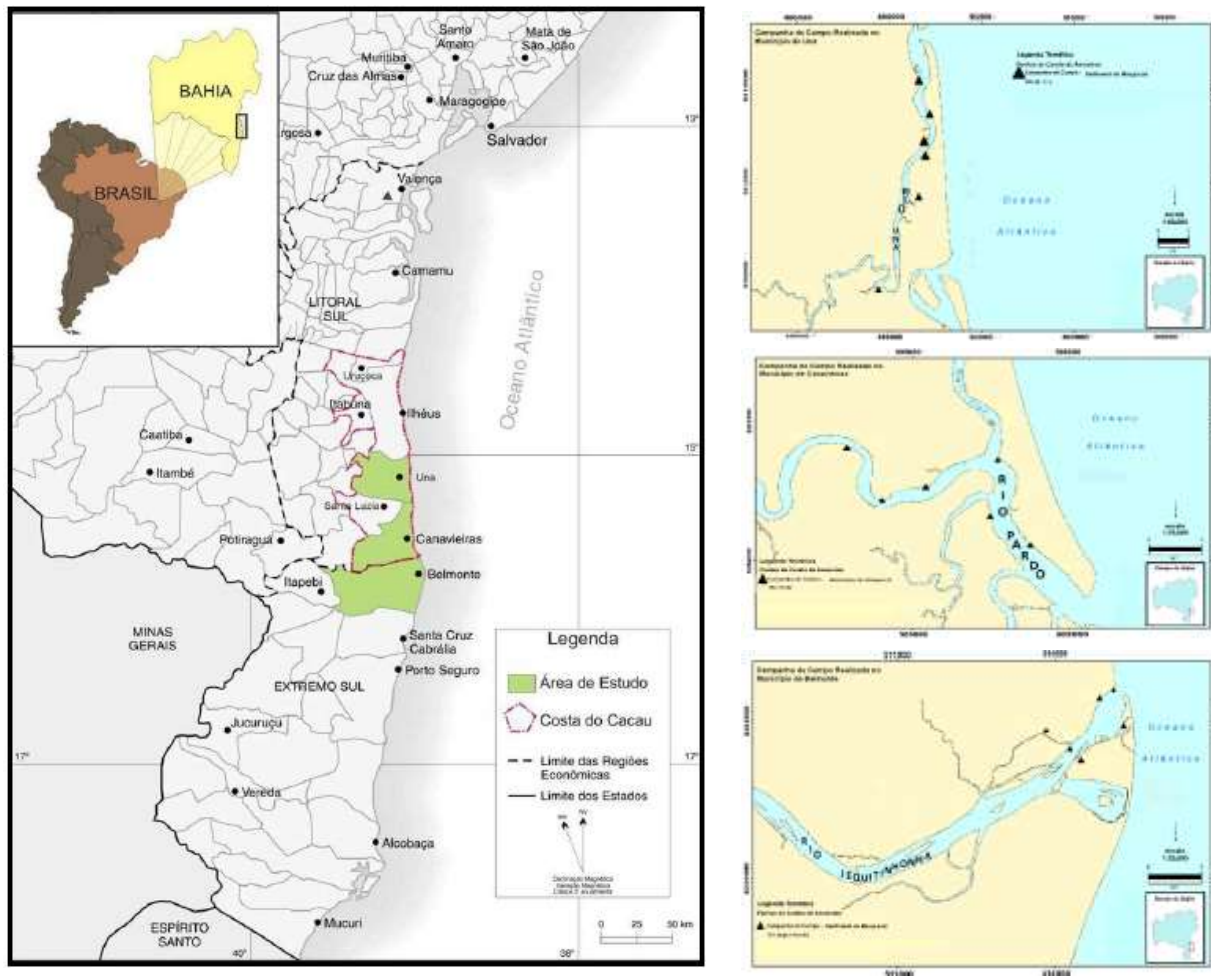


Table 1 – Size distribution of sediments of south Bahia estuaries. (Ud) Una estuary; Cd) Pardo estuary; (Bd) Jequitinhonha estuary.

Satations	Dry		Wet	
	Sand	Mud	Sand	Mud
Cd1	83,21%	16,79%	83,21%	16,79%
Cd2	69,10%	40,44%	69,10%	40,44%
Cd3	81,75%	25,15%	81,75%	25,15%
Cd4	50,37%	55,32%	50,37%	55,32%
Cd5	50,23%	50,79%	50,23%	50,79%
Cd6	91,28%	27,81%	91,28%	27,81%
Bd1	95,09%	4,91%	95,09%	4,91%
Bd2	85,89%	14,11%	85,89%	14,11%
Bd3	94,97%	5,03%	94,97%	5,03%
Bd4	94,45%	5,55%	94,45%	5,55%
Bd5	91,87%	8,13%	91,87%	8,13%
Bd6	86,36%	13,64%	86,36%	13,64%
Ud1	33,43%	66,57%	33,43%	66,57%
Ud2	20,02%	79,98%	20,02%	79,98%
Ud3	20,53%	79,66%	20,53%	79,66%
Ud4	23,41%	76,59%	23,41%	76,59%
Ud5	13,48%	86,52%	13,48%	86,52%
Ud6	12,54%	87,46%	12,54%	87,46%

Table 2 – Total petroleum hydrocarbons ($\mu\text{g/g}$) of south Bahia estuaries. (Ud) Una estuary; Cd) Pardo estuary; (Bd) Jequitinhonha estuary.

Satations	Dry	Wet
Cd1	355,80	172,23
Cd2	150,79	491,42
Cd3	190,10	428,27
Cd4	276,11	173,37
Cd5	195,69	262,72
Cd6	181,16	443,40
Bd1	176,07	107,11
Bd2	78,43	113,30
Bd3	89,22	455,15
Bd4	60,23	161,45
Bd5	42,95	160,77
Bd6	73,45	124,74
Ud1	255,87	340,55
Ud2	312,05	573,71
Ud3	309,00	647,09
Ud4	311,75	311,39
Ud5	666,05	953,27
Ud6	470,31	865,44

Table 3 – Index to Total petroleum hydrocarbons in dry season of south Bahia estuaries. (Ud) Una estuary; Cd) Pardo estuary; (Bd) Jequitinhonha estuary.

Stations	Pr	Ph	TPH	UCM	Pr/Ph	Pr/n-C17	Ph/n-C18	Σ n-alkans / nC16	CPI	TAR
Cd1	0,12	0,13	176,07	146,50	5,54	1,61	27,70	382,90	9,62	31,89792
Cd2	0,03	0,06	78,43	71,61	1,32	1,32	2,03	407,61	5,21	10,36074
Cd3	0,05	0,11	89,22	55,37	0,41	0,74	2,61	186,01	6,00	11,05213
Cd4	0,01	0,02	60,23	55,71	0,94	4,40	2,59	575,77	5,19	19,99508
Cd5	0,00	0,00	42,95	37,70	1,06	2,71	1,28	2260,21	4,18	146,6902
Cd6	0,07	0,06	73,45	64,56	1,68	0,87	10,13	123,36	3,81	4,951136
Bd1	0,13	0,09	355,80	241,63	10,33	16,10	1,40	3308,10	9,90	44,9733
Bd2	0,05	0,06	150,79	132,09	0,83	25,37	2,28	3750,71	5,93	50,58151
Bd3	0,11	0,04	190,10	165,99	12,35	1,75	0,70	263,16	8,66	23,54239
Bd4	0,23	0,01	276,11	223,87	89,93	3,14	1,48	803,17	7,29	26,9018
Bd5	0,10	0,10	195,69	161,70	0,99	1,88	1,47	989,44	7,74	33,81237
Bd6	0,11	0,13	181,16	154,29	0,87	0,76	4,65	555,98	5,89	17,92618
Ud1	0,15	0,11	255,87	196,60	16,16	1,86	12,00	1093,76	9,72	33,68027
Ud2	0,18	0,00	312,05	242,16	48,85	2,19	0,10	1414,88	12,85	42,52006
Ud3	0,13	0,08	309,00	229,36	8,89	2,57	1,54	1803,37	11,96	57,46046
Ud4	0,07	0,01	311,75	238,14	11,20	2,56	0,14	1197,82	11,51	65,53701
Ud5	0,23	0,64	666,05	517,13	0,99	1,61	1,76	3974,59	8,20	42,44729
Ud6	0,17	0,59	470,31	374,86	0,28	2,20	5,42	2668,16	8,62	65,24091

Table 4 – Index to Total petroleum hydrocarbons in wet season of south Bahia estuaries. (Ud) Una estuary; Cd) Pardo estuary; (Bd) Jequitinhonha estuary.

Stations	Pr	Ph	TPH	UCM	Pr/Ph	Pr/n-C17	Ph/n-C18	Σ n-alkans / nC16	CPI	TAR
Cd1	0,01	0,08	107,11	99,98	0,13	0,71	2,19	380,42	9,67	13,82499
Cd2	0,05	0,03	113,30	101,54	1,31	0,51	0,48	123,40	8,82	4,66185
Cd3	0,12	0,45	455,15	332,58	0,26	3,40	346,29	2813,76	21,45	29,54287
Cd4	0,03	0,05	161,45	146,33	0,55	9,96	2,10	1026,92	0,54	4,400167
Cd5	0,04	0,13	160,77	143,05	0,27	3,39	102,33	3234,27	8,01	89,74565
Cd6	0,02	0,01	124,74	112,74	1,81	0,45	0,36	122,37	4,98	3,88821
Bd1	0,03	0,08	172,23	147,54	0,33	1,16	1,51	2290,18	7,00	19,00928
Bd2	0,13	0,36	491,42	394,92	0,35	1,56	278,65	830,66	12,94	38,49557
Bd3	0,13	0,01	428,27	344,16	11,34	1,32	0,78	635,82	9,43	38,14723
Bd4	0,02	0,01	173,37	158,14	2,49	1,74	0,20	1313,41	6,70	12,04698
Bd5	0,09	0,21	262,72	223,22	0,43	1,47	2,66	1081,64	7,28	32,01625
Bd6	0,14	0,24	443,40	355,60	0,57	1,13	2,19	2237,33	7,49	58,02586
Ud1	0,07	0,23	340,55	268,51	0,31	0,67	179,75	715,28	18,19	24,77669
Ud2	0,31	0,19	573,71	449,31	1,67	2,01	40,61	1164,09	14,86	37,06886
Ud3	0,47	0,39	647,09	494,43	1,20	2,99	45,51	1315,93	15,29	43,69277
Ud4	0,02	0,04	311,39	257,14	0,55	0,48	29,83	1925,51	12,78	44,1691
Ud5	0,47	1,14	953,27	688,03	0,41	1,75	143,75	1044,62	27,86	42,23562
Ud6	0,33	1,38	865,44	641,59	0,24	2,16	4,90	2026,41	14,40	80,10329

Figure 2 – Poliaromatics hydrocarbons of petroleum (ng/g) of south Bahia estuaries. (Ud) Una estuary; (Cd) Pardo estuary; (Bd) Jequitinhonha estuary.

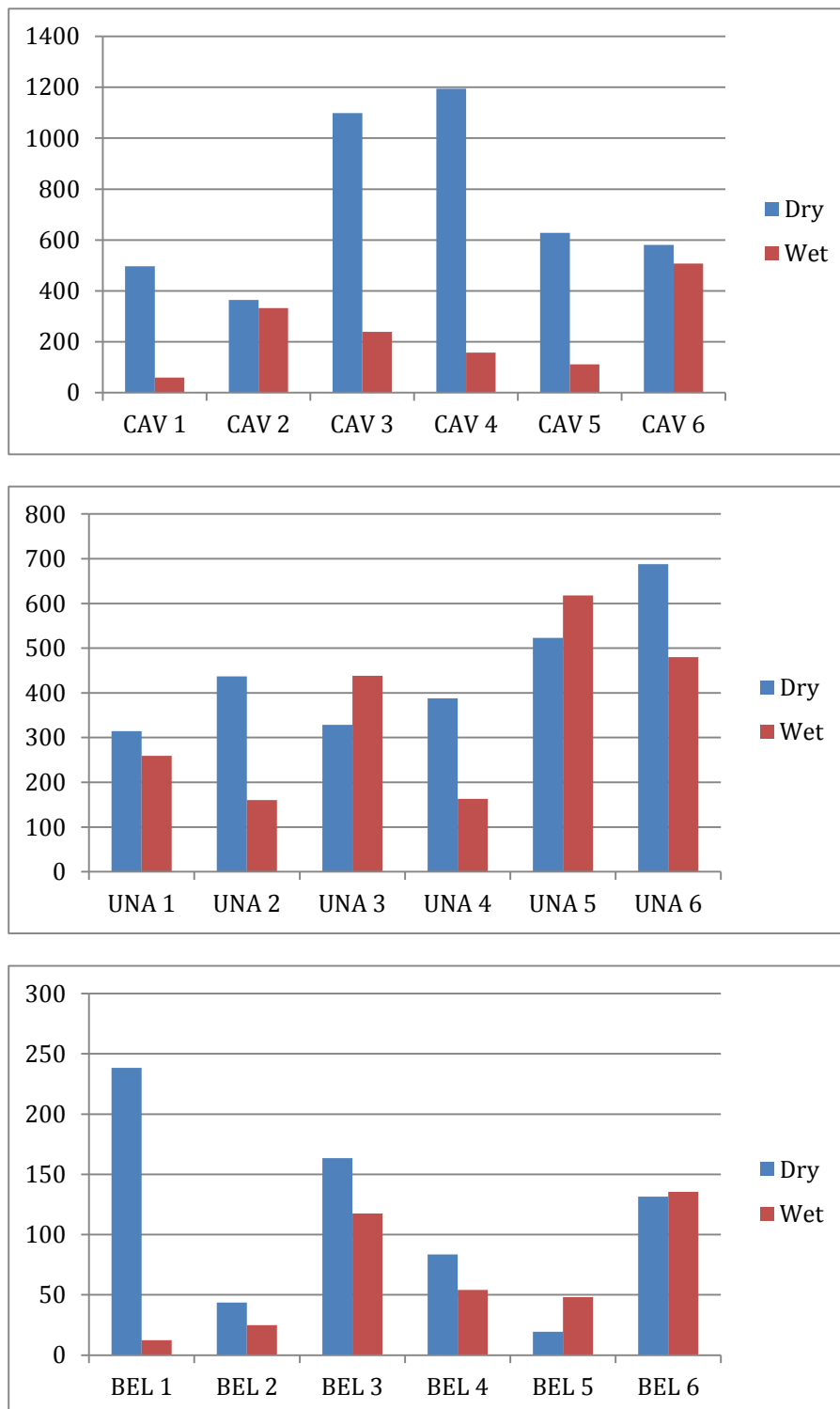


Figure 3 – Distribution of rings (%) of south Bahia estuaries.

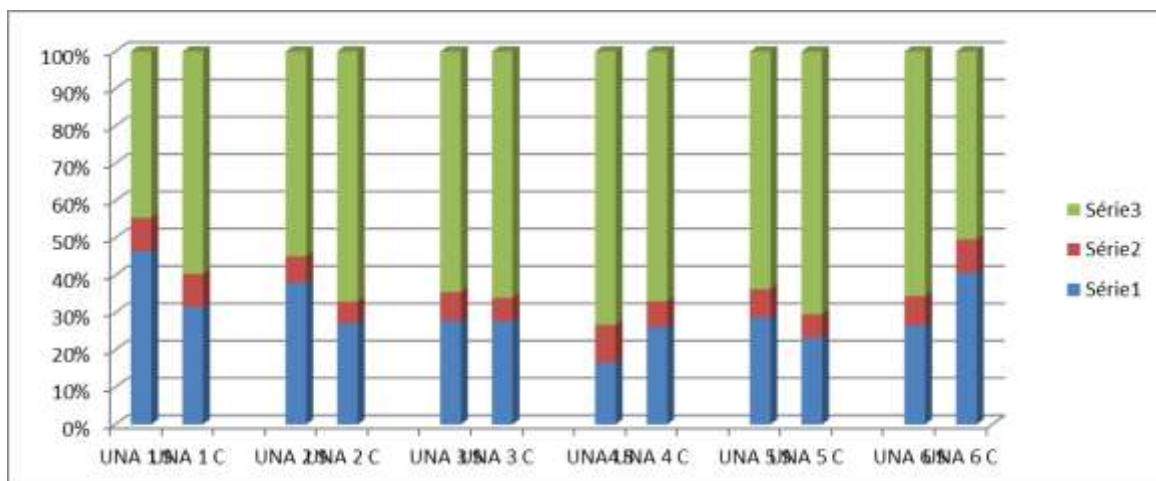
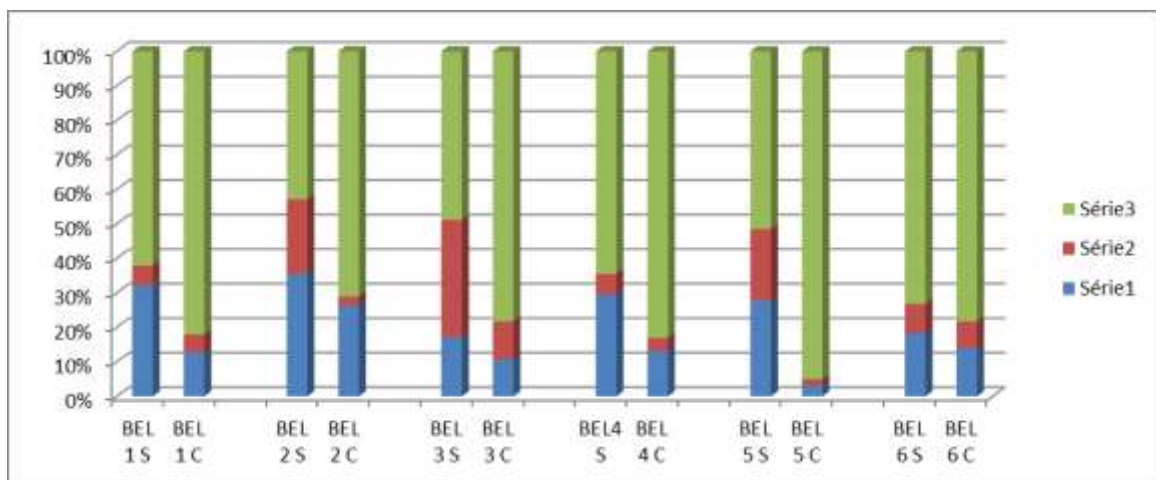
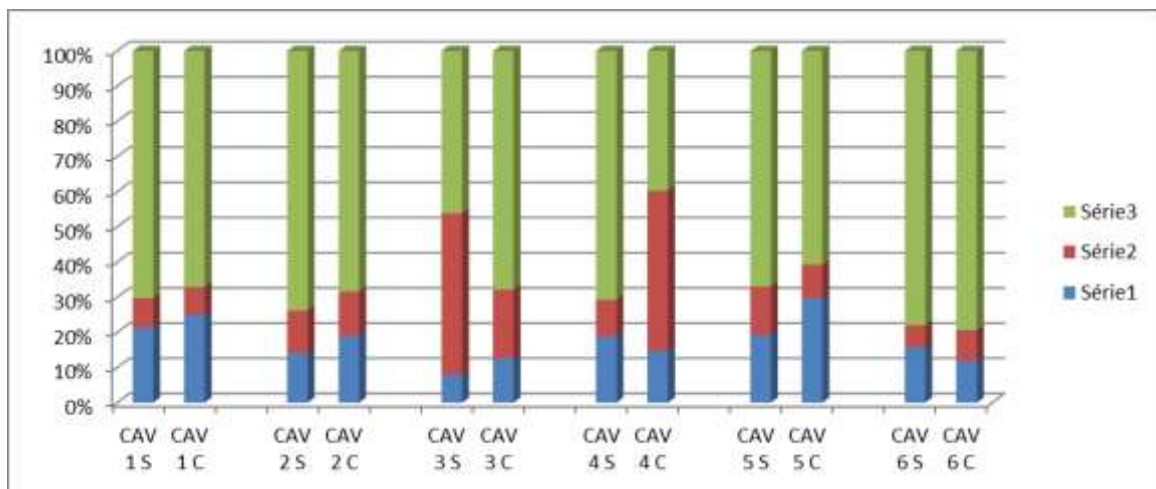


Table 5 – Index to Poliaromatics hydrocarbons (PAHs) Pardo estuary (Canavieiras) of south Bahia estuaries. (D) Dry season; (W) Wet season.

Station	Flu/Py r	BaP/Chr r	Ant/(Ant+Phe))	Fl/(Fl + Pyr)	BaA/(BaA + Chr)	IP/(IP + BgHi)	BzF/Ba P	LMW/HM W	LPAHs (2- 3)	MPAHs (4)	HPAHs (5- 6)
1 – D	1,15	1,70	0,45	0,54	0,63	0,48	0,06	0,27	106,04	41,90	349,50
1 – W	1,20	1,46	0,39	0,55	0,59	0,59	0,07	0,33	14,79	4,69	39,77
2 – D	0,61	1,21	0,47	0,37	0,55	0,51	0,06	0,17	51,64	43,96	269,21
2 – W	1,24	1,55	0,35	0,55	0,61	0,67	0,10	0,24	63,38	41,87	227,54
3 – D	1,45	1,31	0,18	0,59	0,57	0,61	1,01	0,08	87,30	504,65	507,24
3 – W	1,33	2,97	0,45	0,57	0,69	0,52	2,19	0,46	25,04	40,61	112,65
4 – D	0,84	1,16	0,43	0,44	0,54	0,58	0,08	0,23	226,44	123,23	845,16
4 – W	1,28	1,18	0,50	0,56	0,54	0,63	0,11	0,18	25,69	17,00	115,34
5 – D	1,17	1,06	0,50	0,54	0,51	0,58	0,12	0,24	120,97	86,45	420,51
5 – W	1,29	1,02	0,41	0,56	0,50	0,64	0,89	0,49	32,99	10,75	67,57
6 – D	0,91	0,97	0,42	0,46	0,49	0,44	0,05	0,18	91,41	36,52	452,97
6 – W	1,34	1,19	0,42	0,57	0,54	0,62	0,07	0,14	60,26	44,67	402,85

Abbreviations: Fluoranthene/Pyrene (Flu/Pyr), Benzo(a)pyrene/Chrysene (BaP/Chr), Anthracene/(Anthracene + Phenanthrene): Ant/(Ant+Phe), Fluorene/(Fluorene + Pyrene): Fl/Fl + Pyr, Benzo(a)anthracene/(Benzo(a)anthracene + Chrysene): BaA/(BaA + Chr), Indeno(123cd)pyrene/(Indeno(123cd)pyrene + Benzo(ghi)perylene): IP/(IP+Bghi), Benzo(b)fluoranthenes + Benzo(k)fluoranthenes/Benzo(a)pyrene (BzF/BaP), Lower-molecular weight parents/ Higher-molecular weight parents (LMW/HMW), Low molecular weight(LPAHs), Medium molecular weight (MPAHs), High molecular weight(HPAHs).

Table 6 – Index to Poliaromatics hydrocarbons (PAHs) Jequitinhonha estuary (Belmonte) of south Bahia estuary. (D) Dry season; (W) Wet season.

Station	Flu/Py	BaP/Chr	Ant/(Ant+Phe)	Fl/(Fl + Py)	BaA/(BaA + Chr)	IP/(IP + Bghi)	BzF/BaP	LMW/HMW	LPAHs (2-3)	MPAHs (4)	HPAHs (5-6)
1 – D	0,97	0,80	0,48	0,49	0,44	0,33	0,05	0,46	76,56	13,89	147,85
1 – W	1,13	0,78	0,33	0,53	0,44	0,48	0,04	0,10	1,57	0,64	10,14
2 – D	0,91	0,76	0,12	0,47	0,42	0,54	0,40	0,59	15,50	9,40	18,70
2 – W	1,27	0,84	0,16	0,56	0,46	0,52	0,03	0,36	6,52	0,65	17,59
3 – D	1,26	0,98	0,28	0,56	0,49	0,67	1,31	0,23	28,18	55,41	79,93
3 – W	5,08	37,82	0,38	0,67	0,93	0,43	0,04	0,13	12,67	12,92	91,96
4 – D	0,69	0,94	0,50	0,41	0,48	0,47	0,02	0,41	24,62	5,01	53,82
4 – W	1,25	1,13	0,54	0,56	0,53	0,41	0,04	0,15	7,15	2,03	44,89
5 – D	0,29	0,63	0,07	0,23	0,30	0,07	0,67	0,73	5,37	4,04	9,98
5 – W	4,48	5,25	0,05	0,65	0,62	0,57	0,03	0,03	1,52	0,87	45,67
6 – D	0,75	0,55	0,32	0,42	0,35	0,31	0,05	0,22	24,05	11,21	96,14
6 – W	1,33	0,74	0,48	0,57	0,42	0,45	0,08	0,16	18,92	10,57	105,94

Abbreviations: Fluoranthene/Pyrene (Flu/Pyr), Benzo(a)pyrene/Chrysene (BaP/Chr), Anthracene/(Anthracene + Phenanthrene): Ant/(Ant+Phe), Fluorene/(Fluorene + Pyrene): Fl/Fl + Pyr, Benzo(a)anthracene/(Benzo(a)anthracene + Chrysene): BaA/(BaA + Chr), Indeno(123cd)pyrene/(Indeno(123cd)pyrene + Benzo(ghi)perylene): IP/(IP+Bghi), Benzo(b)fluoranthenes + Benzo(k)fluoranthenes/Benzo(a)pyrene (BzF/BaP), Lower-molecular weight parents/ Higher-molecular weight parents (LMW/HMW), Low molecular weight(LPAHs), Medium molecular weight (MPAHs), High molecular weight(HPAHs).

Table 7 – Index to Poliaromatics hydrocarbons (PAHs) Una estuary (Una) of south Bahia estuary. (D) Dry season; (W) Wet season.

Station	Flu/Py r	BaP/Chr r	Ant/(Ant+Phe)	Fl/(Fl + Py)	BaA/(BaA + Chr)	IP/(IP + Bghi)	BzF/Ba P	LMW/HM W	LPAHs (2- 3)	MPAHs (4)	HPAHs (5- 6)
1 – D	1,03	1,96	0,40	0,50	0,66	0,08	0,11	0,79	145,89	28,39	140,16
1 – W	1,36	2,58	0,46	0,57	0,72	0,51	0,05	0,42	77,58	15,79	165,73
2 – D	0,93	1,58	0,36	0,48	0,61	0,47	0,08	0,60	166,25	30,84	240,00
2 – W	1,03	1,92	0,42	0,51	0,66	0,57	1,05	0,36	44,40	16,29	99,92
3 – D	0,46	1,98	0,46	0,31	0,66	0,50	0,10	0,39	91,35	25,28	211,98
3 – W	0,82	2,50	0,33	0,45	0,71	0,48	0,05	0,44	128,68	24,13	285,57
4 – D	1,22	2,00	0,52	0,47	0,66	0,52	0,09	0,21	64,56	38,99	284,12
4 – W	1,15	2,27	0,55	0,53	0,69	0,51	0,06	0,22	28,65	11,72	122,71
5 – D	0,87	2,51	0,39	0,46	0,71	0,51	0,06	0,40	149,71	39,92	333,28
5 – W	1,40	3,01	0,29	0,58	0,75	0,45	0,05	0,41	175,14	43,38	399,52
6 – D	0,71	1,62	0,35	0,41	0,62	0,46	0,05	0,36	182,67	54,26	450,94
6 – W	1,13	2,10	0,38	0,53	0,68	0,41	0,05	0,25	120,94	35,18	443,34

Abbreviations: Fluoranthene/Pyrene (Flu/Pyr), Benzo(a)pyrene/Chrysene (BaP/Chr), Anthracene/(Anthracene + Phenanthrene): Ant/(Ant+Phe), Fluorene/(Fluorene + Pyrene): Fl/Fl + Pyr, Benzo(a)anthracene/(Benzo(a)anthracene + Chrysene): BaA/(BaA + Chr), Indeno(123cd)pyrene/(Indeno(123cd)pyrene + Benzo(ghi)perylene): IP/(IP+Bghi), Benzo(b)fluoranthenes + Benzo(k)fluoranthenes/Benzo(a)pyrene (BzF/BaP), Lower-molecular weight parents/ Higher-molecular weight parents (LMW/HMW), Low molecular weight(LPAHs), Medium molecular weight (MPAHs), High molecular weight(HPAHs).

Table S1: TEQ carc - Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration (ng/g dw) in the sediment of South of Bahia estuaries.

Site	2-ring		3-ring			4-ring				5-ring			6-ring			
	NA ^a	ACE	AC	FL	PH	AN	FLU	PY	BaA	CH	BbF	BkF	BaP	DBA	IP	BP
Belmonte, Dry																
1	0,267000	0,003480	0,269000	0,041100	129,450000	2,310000	0,323000	0,267000	0,003480	0,269000	0,041100	129,450000	2,310000	0,323000	0,267000	0,003480
2	0,120000	0,001590	0,163000	0,019300	11,310000	0,050000	0,208000	0,120000	0,001590	0,163000	0,019300	11,310000	0,050000	0,208000	0,120000	0,001590
3	1,025000	0,009750	1,051000	0,102700	31,910000	11,610000	1,015000	1,025000	0,009750	1,051000	0,102700	31,910000	11,610000	1,015000	1,025000	0,009750
4	0,005000	0,000050	0,078000	0,004200	49,280000	0,050000	0,155000	0,005000	0,000050	0,078000	0,004200	49,280000	0,050000	0,155000	0,005000	0,000050
5	0,007000	0,000200	0,008000	0,035300	5,600000	0,100000	0,004000	0,007000	0,000200	0,008000	0,035300	5,600000	0,100000	0,004000	0,007000	0,000200
6	0,088000	0,001580	0,252000	0,018500	84,170000	0,990000	0,220000	0,088000	0,001580	0,252000	0,018500	84,170000	0,990000	0,220000	0,088000	0,001580
Belmonte, rainy																
1	0,011000	0,000150	0,022000	0,002300	9,070000	0,040000	0,031000	0,011000	0,000150	0,022000	0,002300	9,070000	0,040000	0,031000	0,011000	0,000150
2	0,015000	0,000170	0,023000	0,001900	16,190000	0,140000	0,045000	0,015000	0,000170	0,023000	0,001900	16,190000	0,140000	0,045000	0,015000	0,000170
3	1,051000	0,000940	0,128000	0,013100	80,460000	2,300000	0,283000	1,051000	0,000940	0,128000	0,013100	80,460000	2,300000	0,283000	1,051000	0,000940
4	0,045000	0,000400	0,088000	0,006900	40,740000	0,120000	0,101000	0,045000	0,000400	0,088000	0,006900	40,740000	0,120000	0,101000	0,045000	0,000400
5	0,037000	0,000070	0,110000	0,000700	41,430000	0,540000	0,172000	0,037000	0,000070	0,110000	0,000700	41,430000	0,540000	0,172000	0,037000	0,000070
6	0,171000	0,002310	0,361000	0,033800	89,220000	0,050000	0,417000	0,171000	0,002310	0,361000	0,033800	89,220000	0,050000	0,417000	0,171000	0,002310
Una, Dry																
1	0,901000	0,004670	0,548000	0,070900	114,970000	3,420000	0,070000	0,901000	0,004670	0,548000	0,070900	114,970000	3,420000	0,070000	0,901000	0,004670
2	0,892000	0,005570	0,646000	0,086800	192,120000	4,840000	1,551000	0,892000	0,005570	0,646000	0,086800	192,120000	4,840000	1,551000	0,892000	0,005570
3	1,008000	0,005090	0,647000	0,101700	163,990000	4,220000	1,348000	1,008000	0,005090	0,647000	0,101700	163,990000	4,220000	1,348000	1,008000	0,005090
4	1,283000	0,006370	0,844000	0,126500	230,420000	3,030000	1,536000	1,283000	0,006370	0,844000	0,126500	230,420000	3,030000	1,536000	1,283000	0,006370
5	1,579000	0,006290	0,642000	0,107700	287,630000	3,770000	1,250000	1,579000	0,006290	0,642000	0,107700	287,630000	3,770000	1,250000	1,579000	0,006290
6	1,163000	0,007160	0,792000	0,126300	389,980000	6,580000	1,303000	1,163000	0,007160	0,792000	0,126300	389,980000	6,580000	1,303000	1,163000	0,007160
Una, rainy																
1	0,717000	0,002810	0,359000	0,038100	143,740000	1,590000	0,660000	0,717000	0,002810	0,359000	0,038100	143,740000	1,590000	0,660000	0,717000	0,002810
2	0,623000	0,003290	0,406000	0,037100	75,100000	2,070000	0,853000	0,623000	0,003290	0,406000	0,037100	75,100000	2,070000	0,853000	0,623000	0,003290
3	1,103000	0,004380	0,548000	0,067400	246,790000	2,720000	1,134000	1,103000	0,004380	0,548000	0,067400	246,790000	2,720000	1,134000	1,103000	0,004380
4	0,463000	0,002040	0,283000	0,037200	104,030000	0,990000	0,562000	0,463000	0,002040	0,283000	0,037200	104,030000	0,990000	0,562000	0,463000	0,002040
5	1,984000	0,006710	0,728000	0,101000	338,180000	5,280000	1,728000	1,984000	0,006710	0,728000	0,101000	338,180000	5,280000	1,728000	1,984000	0,006710
6	1,148000	0,006020	0,714000	0,115300	278,890000	5,740000	1,594000	1,148000	0,006020	0,714000	0,115300	278,890000	5,740000	1,594000	1,148000	0,006020
Canavieiras, Dry																
1	0,696000	0,007340	0,889000	0,102700	299,020000	2,280000	1,410000	0,696000	0,007340	0,889000	0,102700	299,020000	2,280000	1,410000	0,696000	0,007340
2	1,239000	0,005720	0,717000	0,077200	235,620000	0,050000	0,956000	1,239000	0,005720	0,717000	0,077200	235,620000	0,050000	0,956000	1,239000	0,005720

3	10,230000	0,077760	9,132000	0,771000	191,010000	12,230000	8,230000	10,230000	0,077760	9,132000	0,771000	191,010000	12,230000	8,230000	10,230000	0,077760
4	2,799000	0,024110	3,067000	0,262200	726,430000	2,160000	3,456000	2,799000	0,024110	3,067000	0,262200	726,430000	2,160000	3,456000	2,799000	0,024110
5	1,723000	0,016260	2,156000	0,196400	340,730000	1,370000	2,192000	1,723000	0,016260	2,156000	0,196400	340,730000	1,370000	2,192000	1,723000	0,016260
6	0,703000	0,007200	1,059000	0,103500	393,360000	1,690000	1,617000	0,703000	0,007200	1,059000	0,103500	393,360000	1,690000	1,617000	0,703000	0,007200
Canavieiras, rainy																
1	0,140000	0,000960	0,120000	0,013700	34,320000	0,050000	0,167000	0,140000	0,000960	0,120000	0,013700	34,320000	0,050000	0,167000	0,140000	0,000960
2	1,486000	0,010580	1,314000	0,119500	188,640000	2,200000	1,378000	1,486000	0,010580	1,314000	0,119500	188,640000	2,200000	1,378000	1,486000	0,010580
3	0,315000	0,002530	0,337000	0,032000	60,540000	0,180000	0,449000	0,315000	0,002530	0,337000	0,032000	60,540000	0,180000	0,449000	0,315000	0,002530
4	0,407000	0,003330	0,451000	0,044100	86,500000	10,140000	0,600000	0,407000	0,003330	0,451000	0,044100	86,500000	10,140000	0,600000	0,407000	0,003330
5	0,235000	0,002250	0,379000	0,035700	50,260000	1,090000	0,559000	0,235000	0,002250	0,379000	0,035700	50,260000	1,090000	0,559000	0,235000	0,002250
6	0,995000	0,008680	1,232000	0,115700	351,810000	2,740000	1,489000	0,995000	0,008680	1,232000	0,115700	351,810000	2,740000	1,489000	0,995000	0,008680
	0,140000	0,000960	0,120000	0,013700	34,320000	0,050000	0,167000	0,140000	0,000960	0,120000	0,013700	34,320000	0,050000	0,167000	0,140000	0,000960
ERL ^d	160	44	16	19	240	85,3	600	665	261	384	-	-	430	63,4	-	-
ERM ^d	2100	640	500	540	1500	1100	5100	2600	1600	2800	-	-	1600	260	-	-
TEL ^e	34,6	NA	NA	21,2	86,7	46,9	113	153	74,8	108	NA	NA	88,8	6,22	NA	NA
PEL ^e	391	NA	NA	144	544	245	1494	1398	693	846	NA	NA	763	135	NA	NA

^a NA: naphthalene, 2-MP: 2-methylnaphthalene, ACE: acenaphthylene, AC: acenaphthene, FL: fluorene, PH: phenantrene, AN: anthracene, FLU: fluoranthene, PY: pyrene, BaA: benzo[a]anthracene, CH: chrysene, BbF: benzo[b]fluoranthene, BkF: benzo[k]fluoranthene, BaP: benzo[a]pyrene, IP: indeno[1,2,3-cd]pyrene, DBA: dibenzo[a,h]anthracene and BP: benzo[g,h,i]perylene

^b ΣLPAHs: sum of NA, 2-MP, ACE, AC, FL, PH, and AN; ΣHPAHs: sum of FLU, PY, BaA, CH, BbF, BkF, BaP, IP, DA, and BP; ΣPAHs: sum of 17 PAHs.

^c n.d.: non detectable (lower than detectable limit).

^d ERL and ERM refers to the effects range low and median (Long et al., 1995).

^d TEL and PEL refers to the threshold effects level and probable effects level (McDonald et al., 1996).

Table S2 ERM - Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration (ng/g dw) in the sediment of South of Bahia estuaries.

Site	2-ring	3-ring					4-ring					5-ring	6-ring			
	NA ^a	ACE	AC	FL	PH	AN	FLU	PY	BaA	CH	BbF	BkF	BaP	DBA	IP	BP
Belmonte, Dry																
1	0,002033	0,000453	0,005440	0,001241	0,023867	0,029827	0,000739	0,001527	0,001669	0,001243	0,001431	0,002537	0,080906	0,008885	0,002033	0,000453
2	0,000024	0,001359	0,000100	0,000093	0,008393	0,001718	0,000614	0,001342	0,000750	0,000568	0,000867	0,001191	0,007069	0,000192	0,000024	0,001359
3	0,000976	0,002078	0,000180	0,000722	0,011560	0,006336	0,003849	0,006069	0,006406	0,003482	0,005590	0,006340	0,019944	0,044654	0,000976	0,002078
4	0,000024	0,001703	0,000100	0,000093	0,007880	0,010509	0,000394	0,001115	0,000031	0,000018	0,000415	0,000259	0,030800	0,000192	0,000024	0,001703
5	0,000071	0,000219	0,002160	0,000074	0,002460	0,000236	0,000167	0,001123	0,000044	0,000071	0,000043	0,002179	0,003500	0,000385	0,000071	0,000219
6	0,000900	0,000313	0,004020	0,000944	0,009113	0,005245	0,000686	0,002019	0,000550	0,000564	0,001340	0,001142	0,052606	0,003808	0,000900	0,000313
Belmonte, rainy																
1	0,000071	0,000078	0,000100	0,000111	0,000667	0,000236	0,000041	0,000065	0,000069	0,000054	0,000117	0,000142	0,005669	0,000154	0,000071	0,000078
2	0,000100	0,000078	0,002360	0,000148	0,002807	0,000718	0,000037	0,000054	0,000094	0,000061	0,000122	0,000117	0,010119	0,000538	0,000100	0,000078
3	0,000419	0,000078	0,000720	0,001926	0,003687	0,004373	0,000202	0,000169	0,006569	0,000336	0,000681	0,000809	0,050288	0,008846	0,000419	0,000078
4	0,000533	0,000891	0,000160	0,000241	0,001607	0,002573	0,000129	0,000204	0,000281	0,000143	0,000468	0,000426	0,025463	0,000462	0,000533	0,000891
5	0,000024	0,000078	0,000100	0,000093	0,000833	0,000055	0,000069	0,000027	0,000231	0,000025	0,000585	0,000043	0,025894	0,002077	0,000024	0,000078
6	0,000329	0,000219	0,000100	0,000278	0,006213	0,007782	0,000733	0,001085	0,001069	0,000825	0,001920	0,002086	0,055763	0,000192	0,000329	0,000219
Una, Dry																
1	0,002495	0,000703	0,000100	0,001019	0,056727	0,046964	0,001337	0,003035	0,005631	0,001668	0,002915	0,004377	0,071856	0,013154	0,002495	0,000703
2	0,003843	0,000406	0,000100	0,001148	0,066293	0,049064	0,001553	0,003242	0,005575	0,001989	0,003436	0,005358	0,120075	0,018615	0,003843	0,000406
3	0,002938	0,000078	0,000100	0,001241	0,029673	0,033936	0,000624	0,002665	0,006300	0,001818	0,003441	0,006278	0,102494	0,016231	0,002938	0,000078
4	0,004114	0,000672	0,000100	0,001426	0,018260	0,027127	0,002096	0,003504	0,008019	0,002275	0,004489	0,007809	0,144013	0,011654	0,004114	0,000672
5	0,005676	0,000344	0,000100	0,001056	0,057353	0,049791	0,001600	0,003719	0,009869	0,002246	0,003415	0,006648	0,179769	0,014500	0,005676	0,000344
6	0,003848	0,000844	0,000100	0,002278	0,076180	0,055764	0,002525	0,008692	0,007269	0,002557	0,004213	0,007796	0,243738	0,025308	0,003848	0,000844
Una, rainy																
1	0,002514	0,000188	0,000360	0,000481	0,025900	0,029900	0,000655	0,000950	0,004481	0,001004	0,001910	0,002352	0,089838	0,006115	0,002514	0,000188
2	0,002681	0,000281	0,001640	0,000630	0,013293	0,015900	0,000675	0,001285	0,003894	0,001175	0,002160	0,002290	0,046938	0,007962	0,002681	0,000281
3	0,004886	0,000094	0,003360	0,000111	0,051313	0,036045	0,000776	0,001831	0,006894	0,001564	0,002915	0,004160	0,154244	0,010462	0,004886	0,000094
4	0,001733	0,000094	0,000620	0,000778	0,007307	0,012064	0,000533	0,000892	0,002894	0,000729	0,001505	0,002296	0,065019	0,003808	0,001733	0,000094
5	0,005086	0,000359	0,004220	0,003722	0,075453	0,042664	0,001963	0,002623	0,012400	0,002396	0,003872	0,006235	0,211363	0,020308	0,005086	0,000359
6	0,003471	0,001094	0,000060	0,002389	0,035233	0,043136	0,001227	0,002373	0,007175	0,002150	0,003798	0,007117	0,174306	0,022077	0,003471	0,001094
Canavieiras, Dry																
1	0,000295	0,000422	0,000100	0,006778	0,037033	0,041709	0,002335	0,003946	0,004350	0,002621	0,004729	0,006340	0,186888	0,008769	0,000295	0,000422
2	0,000029	0,000109	0,000840	0,001778	0,017780	0,021327	0,002147	0,007819	0,007744	0,002043	0,003814	0,004765	0,147263	0,000192	0,000029	0,000109

3	0,001695	0,014109	0,001840	0,006204	0,039613	0,010027	0,037655	0,050985	0,063938	0,027771	0,048574	0,047593	0,119381	0,047038	0,001695	0,014109
4	0,003924	0,004031	0,000100	0,002333	0,082133	0,082818	0,006973	0,013681	0,017494	0,008611	0,016314	0,016185	0,454019	0,008308	0,003924	0,004031
5	0,003362	0,001766	0,000100	0,001500	0,037773	0,050236	0,005620	0,009350	0,010769	0,005807	0,011468	0,012123	0,212956	0,005269	0,003362	0,001766
6	0,002652	0,000547	0,000100	0,001685	0,029540	0,036564	0,001973	0,004704	0,004394	0,002571	0,005633	0,006389	0,245850	0,006500	0,002652	0,000547
Canavieiras, rainy																
1	0,000029	0,000078	0,000100	0,000111	0,005920	0,005173	0,000249	0,000408	0,000875	0,000343	0,000638	0,000846	0,021450	0,000192	0,000029	0,000078
2	0,002005	0,001641	0,000100	0,001111	0,023353	0,017536	0,004078	0,005712	0,009288	0,003779	0,006989	0,007377	0,117900	0,008462	0,002005	0,001641
3	0,000419	0,000094	0,000100	0,000093	0,004047	0,003018	0,000886	0,001281	0,001969	0,000904	0,001793	0,001975	0,037838	0,000692	0,000419	0,000094
4	0,000471	0,000297	0,000100	0,000204	0,008553	0,010482	0,001057	0,001619	0,002544	0,001189	0,002399	0,002722	0,054063	0,039000	0,000471	0,000297
5	0,002095	0,000344	0,000100	0,000352	0,011200	0,010282	0,000680	0,001031	0,001469	0,000804	0,002016	0,002204	0,031413	0,004192	0,002095	0,000344
6	0,002390	0,001266	0,000220	0,000907	0,021253	0,019955	0,002949	0,004231	0,006219	0,003100	0,006553	0,007142	0,219881	0,010538	0,002390	0,001266
	0,000029	0,000078	0,000100	0,000111	0,005920	0,005173	0,000249	0,000408	0,000875	0,000343	0,000638	0,000846	0,021450	0,000192	0,000029	0,000078
ERL ^d	160	44	16	19	240	85,3	600	665	261	384	–	–	430	63,4	–	–
ERM ^d	2100	640	500	540	1500	1100	5100	2600	1600	2800	–	–	1600	260	–	–
TEL ^e	34,6	NA	NA	21,2	86,7	46,9	113	153	74,8	108	NA	NA	88,8	6,22	NA	NA
PEL ^e	391	NA	NA	144	544	245	1494	1398	693	846	NA	NA	763	135	NA	NA

^a NA: naphthalene, 2-MP: 2-methylnaphthalene, ACE: acenaphthylene, AC: acenaphthene, FL: fluorene, PH: phenantrene, AN: anthracene, FLU: fluoranthene, PY: pyrene, BaA: benzo[a]anthracene, CH: chrysene, BbF: benzo[b]fluoranthene, BkF: benzo[k]fluoranthene, BaP: benzo[a]pyrene, IP: indeno[1,2,3-cd]pyrene, DBA: dibenzo[a,h]anthracene and BP: benzo[g,h,i]perylene

^b ΣLPAHs: sum of NA, 2-MP, ACE, AC, FL, PH, and AN; ΣHPAHs: sum of FLU, PY, BaA, CH, BbF, BkF, BaP, IP, DA, and BP; ΣPAHs: sum of 17 PAHs.

^c n.d.: non detectable (lower than detectable limit).

^d ERL and ERM refers to the effects range low and median (Long et al., 1995).

^e TEL and PEL refers to the threshold effects level and probable effects level (McDonald et al., 1996).

Table S3 – TEQ fish Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration (ng/g dw) in the sediment of South of Bahia estuaries.

Site	2-ring		3-ring		4-ring				5-ring			6-ring				
	NA ^a	ACE	AC	FL	PH	AN	FLU	PY	BaA	CH	BbF	BkF	BaP	DBA	IP	BP
Belmonte, Dry																
1	0,0000075400	0,00152845	0,534000	0,229332	0,446540	5,260800	31,585800	0,628320	6,072400	0,0618120	0,0000075400	0,00152845	0,534000	0,229332	0,446540	5,260800
2	0,0000062600	0,00134365	0,240000	0,104781	0,270580	2,470400	2,759640	0,013600	3,910400	0,0173400	0,0000062600	0,00134365	0,240000	0,104781	0,270580	2,470400
3	0,0000392600	0,00607530	2,050000	0,642525	1,744660	13,145600	7,786040	3,157920	19,082000	0,0558960	0,0000392600	0,00607530	2,050000	0,642525	1,744660	13,145600
4	0,0000040200	0,00111650	0,010000	0,003295	0,129480	0,537600	12,024320	0,013600	2,914000	0,0176460	0,0000040200	0,00111650	0,010000	0,003295	0,129480	0,537600
5	0,0000017000	0,00112420	0,014000	0,013180	0,013280	4,518400	1,366400	0,027200	0,075200	0,0063240	0,0000017000	0,00112420	0,014000	0,013180	0,013280	4,518400
6	0,0000070000	0,00202125	0,176000	0,104122	0,418320	2,368000	20,537480	0,269280	4,136000	0,0449820	0,0000070000	0,00202125	0,176000	0,104122	0,418320	2,368000
Belmonte, rainy																
1	0,0000004200	0,00006545	0,022000	0,009885	0,036520	0,294400	2,213080	0,010880	0,582800	0,0026520	0,0000004200	0,00006545	0,022000	0,009885	0,036520	0,294400
2	0,0000003800	0,00005390	0,030000	0,011203	0,038180	0,243200	3,950360	0,038080	0,846000	0,0039780	0,0000003800	0,00005390	0,030000	0,011203	0,038180	0,243200
3	0,0000020600	0,00016940	2,102000	0,061946	0,212480	1,676800	19,632240	0,625600	5,320400	0,0385560	0,0000020600	0,00016940	2,102000	0,061946	0,212480	1,676800
4	0,0000013200	0,00020405	0,090000	0,026360	0,146080	0,883200	9,940560	0,032640	1,898800	0,0147900	0,0000013200	0,00020405	0,090000	0,026360	0,146080	0,883200
5	0,0000007000	0,00002695	0,074000	0,004613	0,182600	0,089600	10,108920	0,146880	3,233600	0,0131580	0,0000007000	0,00002695	0,074000	0,004613	0,182600	0,089600
6	0,0000074800	0,00108570	0,342000	0,152229	0,599260	4,326400	21,769680	0,013600	7,839600	0,0513060	0,0000074800	0,00108570	0,342000	0,152229	0,599260	4,326400
Una, Dry																
1	0,0000136400	0,00303765	1,802000	0,307753	0,909680	9,075200	28,052680	0,930240	1,316000	0,0867000	0,0000136400	0,00303765	1,802000	0,307753	0,909680	9,075200
2	0,0000158400	0,00324555	1,784000	0,367063	1,072360	11,110400	46,877280	1,316480	29,158800	0,1515720	0,0000158400	0,00324555	1,784000	0,367063	1,072360	11,110400
3	0,0000063600	0,00266805	2,016000	0,335431	1,074020	13,017600	40,013560	1,147840	25,342400	0,1393320	0,0000063600	0,00266805	2,016000	0,335431	1,074020	13,017600
4	0,0000213800	0,00350735	2,566000	0,419783	1,401040	16,192000	56,222480	0,824160	28,876800	0,1451460	0,0000213800	0,00350735	2,566000	0,419783	1,401040	16,192000
5	0,0000163200	0,00372295	3,158000	0,414511	1,065720	13,785600	70,181720	1,025440	23,500000	0,1242360	0,0000163200	0,00372295	3,158000	0,414511	1,065720	13,785600
6	0,0000257600	0,00870100	2,326000	0,471844	1,314720	16,166400	95,155120	1,789760	24,496400	0,1868640	0,0000257600	0,00870100	2,326000	0,471844	1,314720	16,166400
Una, rainy																
1	0,0000066800	0,00095095	1,434000	0,185179	0,595940	4,876800	35,072560	0,432480	12,408000	0,0652800	0,0000066800	0,00095095	1,434000	0,185179	0,595940	4,876800
2	0,0000068800	0,00128590	1,246000	0,216811	0,673960	4,748800	18,324400	0,563040	16,036400	0,0658920	0,0000068800	0,00128590	1,246000	0,216811	0,673960	4,748800
3	0,0000079200	0,00183260	2,206000	0,288642	0,909680	8,627200	60,216760	0,739840	21,319200	0,1276020	0,0000079200	0,00183260	2,206000	0,288642	0,909680	8,627200
4	0,0000054400	0,00089320	0,926000	0,134436	0,469780	4,761600	25,383320	0,269280	10,565600	0,0562020	0,0000054400	0,00089320	0,926000	0,134436	0,469780	4,761600
5	0,0000200200	0,00262570	3,968000	0,442189	1,208480	12,928000	82,515920	1,436160	32,486400	0,2182800	0,0000200200	0,00262570	3,968000	0,442189	1,208480	12,928000
6	0,0000125200	0,00237545	2,296000	0,396718	1,185240	14,758400	68,049160	1,561280	29,967200	0,2159340	0,0000125200	0,00237545	2,296000	0,396718	1,185240	14,758400
Canavieiras, Dry																
1	0,0000238200	0,00395010	1,392000	0,483706	1,475740	13,145600	72,960880	0,620160	26,508000	0,1523880	0,0000238200	0,00395010	1,392000	0,483706	1,475740	13,145600
2	0,0000219000	0,00782705	2,478000	0,376948	1,190220	9,881600	57,491280	0,013600	17,972800	0,0928200	0,0000219000	0,00782705	2,478000	0,376948	1,190220	9,881600

3	0,0003840800	0,05103560	20,460000	5,124384	15,159120	98,688000	46,606440	3,326560	154,724000	0,5435580	0,0003840800	0,05103560	20,460000	5,124384	15,159120	98,688000
4	0,0000711200	0,01369445	5,598000	1,588849	5,091220	33,561600	177,248920	0,587520	64,972800	0,2563260	0,0000711200	0,01369445	5,598000	1,588849	5,091220	33,561600
5	0,0000573200	0,00935935	3,446000	1,071534	3,578960	25,139200	83,138120	0,372640	41,209600	0,1559580	0,0000573200	0,00935935	3,446000	1,071534	3,578960	25,139200
6	0,0000201200	0,00470855	1,406000	0,474480	1,757940	13,248000	95,979840	0,459680	30,399600	0,2121600	0,0000201200	0,00470855	1,406000	0,474480	1,757940	13,248000
Canavieiras, rainy																
1	0,0000025400	0,00040810	0,280000	0,063264	0,199200	1,753600	8,374080	0,013600	3,139600	0,0118320	0,0000025400	0,00040810	0,280000	0,063264	0,199200	1,753600
2	0,0000416000	0,00571725	2,972000	0,697222	2,181240	15,296000	46,028160	0,598400	25,906400	0,0613020	0,0000416000	0,00571725	2,972000	0,697222	2,181240	15,296000
3	0,0000090400	0,00128205	0,630000	0,166727	0,559420	4,096000	14,771760	0,048960	8,441200	0,0291720	0,0000090400	0,00128205	0,630000	0,166727	0,559420	4,096000
4	0,0000107800	0,00162085	0,814000	0,219447	0,748660	5,644800	21,106000	2,758080	11,280000	0,0384540	0,0000107800	0,00162085	0,814000	0,219447	0,748660	5,644800
5	0,0000069400	0,00103180	0,470000	0,148275	0,629140	4,569600	12,263440	0,296480	10,509200	0,0333540	0,0000069400	0,00103180	0,470000	0,148275	0,629140	4,569600
6	0,0000300800	0,00423500	1,990000	0,572012	2,045120	14,809600	85,841640	0,745280	27,993200	0,0971040	0,0000300800	0,00423500	1,990000	0,572012	2,045120	14,809600
ERL ^d	160	44	16	19	240	85,3	600	665	261	384	–	–	430	63,4	–	–
ERM ^d	2100	640	500	540	1500	1100	5100	2600	1600	2800	–	–	1600	260	–	–
TEL ^e	34,6	NA	NA	21,2	86,7	46,9	113	153	74,8	108	NA	NA	88,8	6,22	NA	NA
PEL ^e	391	NA	NA	144	544	245	1494	1398	693	846	NA	NA	763	135	NA	NA

^a NA: naphthalene, 2-MP: 2-methylnaphthalene, ACE: acenaphthylene, AC: acenaphthene, FL: fluorene, PH: phenantrene, AN: anthracene, FLU: fluoranthene, PY: pyrene, BaA: benzo[a]anthracene, CH: chrysene, BbF: benzo[b]fluoranthene, BkF: benzo[k]fluoranthene, BaP: benzo[a]pyrene, IP: indeno[1,2,3-cd]pyrene, DBA: dibenzo[a,h]anthracene and BP: benzo[g,h,i]perylene

^b ΣLPAHs: sum of NA, 2-MP, ACE, AC, FL, PH, and AN; ΣHPAHs: sum of FLU, PY, BaA, CH, BbF, BkF, BaP, IP, DA, and BP; ΣPAHs: sum of 17 PAHs.

^c n.d.: non detectable (lower than detectable limit).

^d ERL and ERM refers to the effects range low and median (Long et al., 1995).

^e TEL and PEL refers to the threshold effects level and probable effects level (McDonald et al., 1996).

5.2. LABORATORY STUDY ON FORMATION OF OIL-SPM AGGREGATES (OSA) IN MANGROVE ESTUARY: A METHOD FOR ASSESSING ECOLOGICAL IMPACTS OF PETROLEUM

Abstract

In order to evaluate the ecological impacts of petroleum in tropical mangrove environments, we applied a laboratory model to OSA formation to predict the fate of oil in the water column and in which sector of the estuary using the sediment of tropical mangrove. Sediment concentrations varied from 50 to 300 mg/L and salinity varied 10 to 30 ppt. The experiments were performed using crude oil of Campos basin (Brazil). After the experiment evaluated the concentration of oil in bottom and suspended. The OSA formation scattered from 11 to 39% (salinity 10:30 respectively) of the oil towards the bottom. Regarding the oil was dispersed in the water column, the range of 1 to 8% (salinity 10:30 respectively) was observed. The greater toxicity of the oil to benthic organisms (sedimented oil) Tto south of Bahia estuaries was observed for the sector closest to the sea with increasing salinity mangrove. To São Paulo river greater toxicity of the oil to benthic organisms was observed in central sector of estuary in function of organic matter concentration in this area. This result was increased at the highest concentrations of sediment used (300 mg / L) on two areas. The same occurred in the toxicity of the oil to the planktonic and nektonic organisms (oil suspension). The concentration of organic matter was also important for the dispersion of the

oil in the water column (suspended and bottom) factor, especially for the study in the Todos os Santos Bay area. Results showed that this method is appropriate for assessment of ecological impacts of petroleum in tropical mangroves.

Keywords: Petroleum impacts, Ecological impacts, Mangrove, Oil-Suspended Particulate Material (OSA).

1. Introduction

The oil spilled in aquatic ecosystems suffer weathering due to physical, chemical and biological processes that interact to determine its rate of degradation and persistence in the environment [1]. Based on these interactions, research understanding of the dispersion of oil and natural remediation of contaminated environments are constantly expanding oil [2, 3, 4, 5]. One of these aspects is based on the formation of aggregates Oil-Suspended Particulate Matter (Oil Suspended Particulate Material Aggregates - OSA).

The Oil-suspended Particulate Material aggregates (OSA) may be defined as a microscopic natural formation comprising oil droplets and fine sediment that interact in turbulent water systems spontaneously form stable structures for weeks and determine the fate of the oil column d of water in an ecosystem [6, 7, 8, 9].

The efficient use of OSA can be a guiding tool in the management of an area impacted by oil activities and as a tool for predicting the ecological impacts of oil in an ecosystem or even as a possible method for in situ remediation. However, still depends on a better understanding of the factors that influence them, especially when dealing with tropical ecosystems, where the available data are still insufficient. Thus, this study proposes an understanding of the formation and behavior (natural contributions to the dispersion, biodegradation of oil in the water column and sediments) of the OSA, compared to the intrinsic conditions of complex environments reviews [10, 11]. Models are being used in simulations of systematic protocols developed bench overlooking the responses becomes a tool that helps in decision making for planning a Managing affected areas [12, 13].

With the assumption that the interaction of oil with suspended particulate material will determine the fate of the oil in the water column in an ecosystem, this study aimed to evaluate the formation of OSA in the laboratory using sediment of a mangrove ecosystem located in northern Todos os Santos Bay and estuaries of south Bahia, Brazil. The concentration of total petroleum hydrocarbons (TPHs) dispersed to the bottom and suspended and their toxicity risks to organisms in the mangrove has been reported.

2. Material and methods

2.1. Sediment sampling and analysis

Surfaces sediments mangrove samples used in the experiment were collected in three sectors at 0-10cm deep in Todos os Santos Bay (region with many activities in the petroleum industry: extraction, transportation and refining) and south of Bahia area (Una, Canavieiras and Belmonte estuaries), Bahia, Brazil. The sectors was separated in salinity function. The total petroleum hydrocarbons (TPH's) were determined by USEPA 8015B method. Particle-size distribution was determined after the organic matter was removed with 30% H₂O₂, by the Folk and Ward method [14]. Soil organic matter was determined using a modified Mebius method [15]. Total N was determined by the Kjeldahl's digestion, distillation and titration method [16] and available P by the Olsen extraction method [17].

2.2. Experimental model to OSA formation and analysis

The OSA formation were developed with reciprocating shaker set at the minimum speed capable of continuously disrupting the layer surface oil, 126 cycles/min and 22mm length [12]. The experiments were run at 24 °C, during 03 hours. Each test consisted of 250 mL with different salinity waters (10, 20 and 30 ppt). The concentration of sediments was varied too (50, 200 and 300 mg/L) for each salinity. Was added in the experiment approximately 50 mg/L of oil (Campos's basin). After the preset shaking time, the oil–sediment–seawater suspensions were allowed to settle overnight. Negatively buoyant and suspensions OSAs were separated for oil extraction and total GC detectable

petroleum hydrocarbons (GC-TPH) analysis using the analytical procedure described in other studies [10, 12, 13].

Campos crude oil was used in this study. Oil density was measured using DMA 5000 Density Meter at 15 °C. The performance of the instrument was verified using para-xylene five times. The density of Campos oil was measured for six times and the average was 0.8823 g/mL.

Oil viscosity was measured using HAAKE Viscotester VT 550 with the NV sensor system at 15 °C in the Environment Canada Laboratory. The performance of the instrument was verified using ethylene glycol eight times. The viscosity of Campos oil was measured three times and the average was 36.44 mPa s.

Oil hydrocarbon distributions were measured using a Varian CP 3800 Gas Chromatograph equipped with a Flame-Ionization Detector (GC-FID) equipped with a DB-5 capillary column (30 m length, 0.25 mm ID, 0.25 μ m film thickness) and Flame Ionization Detector (FID) in Federal Bahia University Laboratory (LEPETRO/NEA). GC conditions were as follows: injector temperature, 300° C, starting oven temperature, 40° C; 40° C (hold 2min) ramp 10° C min⁻¹ to 300 (hold 12min); detector temperature, 300° C. Helium was used as the carrier gas at a flow rate of 1.0 ml min⁻¹ and a split ratio of 10:1 was used. Standard was prepared from the same TPH (C10 – C40) stock chemicals. Campos present an increase in its chromatogram of n-alkanes of low molecular weight (nC10-nC17), suggesting typical marine oils. The value of the Pr / Ph > 1 is indicative of a deposition environment with oxidizing conditions (oxidase). The nC17/nC29 ratio greater than 1, it is important to intake of marine indicator material. The Pr/nC17

and less than 1 Ph/nC18 relationships, and the value of CPI = 1.07, are indicative of maturity for this oil. There were observed, likewise evidence of biodegradation.

2.3. Statistical analysis

It was applied to principal components analysis (PCA) to the average concentrations of all the data analyzed in surface sediments of each type of remediation, in order to find the main variables that influence the OSA formation. Other statistical tests were applied to the K-means, the Kolmogorov-Smirnov test for multiple parametric Turkey-Kramer test and Pearson correlation. All statistical evaluation was performed using the STATISTICA 9.0 and GraphPad Software.

3. Results and discussion

3.1. Effect of the sediment concentration and salinity on OSA formation

As shown in **Fig. 1** and in **Table 1**, sediment concentration has significant effects on OSA formation in sediments of estuaries. For energy level mixing used in this study, the data showed that increase of sediment concentration accelerates the process of OSA formation and enhances slightly its efficiency

combined with other factors [6, 7, 8, 9, 12, 13]. In the São Paulo river, **Fig. 2**, for 10 ppt (salinity) was observed dispersion of 7.48%, 10.46%, 11.58%; for 20 ppt (salinity) was observed dispersion of 15.60%, 25.20%, 27.20%; for 30 ppt (salinity) was observed dispersion of 11.70%, 23.78%, 25.47% to the bottom for sediment concentration of 50, 200 and 300 mg/L, respectively. However, in this river for 10 ppt (salinity) was observed dispersion of 2.44%, 3.78%, 4.12%; in this river for 20 ppt (salinity) was observed dispersion of 3.40%, 4.73%, 6.90%; in this river for 30 ppt (salinity) was observed dispersion of 3.12%, 3.96%, 4.11% to the suspended for sediment concentration of 50, 200 and 300 mg/L, respectively. These results corroborate with others research in this area that confirms that the central sector of the estuary has the highest oil pollution in the Todos os Santos bay [10, 11, 18]

In **Fig. 3** and in **Table 1**, confirms the same premise of the river Pardo energy that increase of sediment concentration accelerates the process of OSA formation and enhances its efficiency combined with other factors. For 10 ppt was observed dispersion of 7.48%, 10.46%, 11.58%; for 20 ppt was observed dispersion of 8.20%, 15.40%, 22.60%; for 30 ppt was observed dispersion of 13.47%, 18.00%, 31.60% to the bottom for sediment concentration of 50, 200 and 300 mg/L, respectively. However, in this river for 10 ppt was observed dispersion of 1.02%, 1.42%, 2.09%; in this river for 20 ppt was observed dispersion of 1.80%, 2.00%, 2.74%; in this river for 30 ppt was observed dispersion of 2.60%, 3.00%, 3.60% to the suspended for sediment concentration of 50, 200 and 300 mg/L, respectively. These results show that besides the concentration of suspended sediment, salinity should play an important role in

dispersing the oil in the Pardo river. This fact is confirmed in other studies in different regions. [6-9].

The same is confirmed in Jequitinhonha estuary in **Fig. 4** and in **Table 1**, that increase of sediment and salinity concentration accelerates the process of OSA formation and enhances its efficiency combined with other factors. For 10 ppt was observed dispersion of 4.40%, 8.00%, 9.40%; for 20 ppt was observed dispersion of 7.40%, 8.80%, 14.20%; for 30 ppt was observed dispersion of 10.00%, 46.00%, 29.40% to the bottom for sediment concentration of 50, 200 and 300 mg/L, respectively. However, in this river for 10 ppt was observed dispersion of 2.68%, 3.53%, 3.86%; in this river for 20 ppt was observed dispersion of 3.05%, 3.59%, 4.00%; in this river for 30 ppt was observed dispersion of 3.65%, 4.21%, 4.87% to the suspended for sediment concentration of 50, 200 and 300 mg/L, respectively. Again salinity was an important factor in the dispersion of the oil. Important effects of salinity on dispersion of the oil and on surface properties of oil droplets also have been reported in the literature [19]. These studies speculated that the rapid increase of OSA formation and the dispersion of oil droplet characteristics when the salinity increases are produced by the combined effects of salinity on the adsorption of small particles of sediment (clay and silt particles) on the surface of oil droplets, because of the diminution of electrokinetic charges of both oil droplets and the particles, and by the flocculation of these particles. This experimental research provides quantitative information that proves to previously report [12, 13].

The Una estuary follows the same characteristics of aggregation between oil and sediment estuaries of southern Bahia. As shown in **Fig. 5** and in **Table 1**, that increase of sediment and salinity concentration accelerates the process of

OSA formation and enhances its efficiency combined with other factors. For 10 ppt was observed dispersion of 8.50%, 12.20%, 15.20%; for 20 ppt was observed dispersion of 13.40%, 18.10%, 24.80%; for 30 ppt was observed dispersion of 23.00%, 28.40%, 39.00% to the bottom for sediment concentration of 50, 200 and 300 mg/L, respectively. However, in this river for 10 ppt was observed dispersion of 2.00%, 2.60%, 4.03%; in this river for 20 ppt was observed dispersion of 3.40%, 4.40%, 5.38%; in this river for 30 ppt was observed dispersion of 4.45%, 5.67%, 8.32% to the suspended for sediment concentration of 50, 200 and 300 mg/L, respectively. The Una river showed the highest concentration of oil dispersed into the bottom (39.00%) and also in suspension (8.32%) indicating that other geochemical factors are influencing the sediment for these results. Also, the effect of sediment concentration showed on the OSA formation can be interpreted by the population balance equation describing the multiaggregation process between sediment particles and suspended oil droplets. This premise believes that aggregation rate is proportional to the product of concentrations of the two parameters [19].

3.2. Integrated Assessment of the analyzed geochemical parameters

To evaluate in an integrated manner how organic matter, phosphorus and nitrogen influence the aggregation and dispersion of total petroleum the Principal Components Analysis (PCA) which had as main objective to obtain a small number of linear combinations of all variables, which makes environmental events understandable, besides the Pearson correlation was initially used, which aimed to get an indication of the strength and direction of linear relationship between the variables in both remediation models, if not explained by Pearson Correlation.

The principal component analysis (PCA) applied in this experiment showed that the two main factors can explain 80.70% of the considered analytical data variation, with the first factor alone explained 55.59% of the data (**Figure 6**). The values of salinity (10, 20 and 30 ppt), sediment concentrations (50, 200 and 300 mg/L), O.M, P and N are well represented in the graph. We observed strong positive correlation between the concentrations of sediments, suggesting that these factors acted convergent for dispersion of oil in the estuaries. However, it was evident that the dispersion was independent of the variable P. Nitrogen parameter presented a positive correlation with the dispersion of oil in sediments of estuaries indicating that in a case of shedding those areas that could be a positive factor for the aid of biodegradation of oil in the area. Finally, it was found in this estuary a very strong positive correlation between the dispersion of the oil with organic matter. This is a result is expected, as has already been reported in several other studies [6, 8, 19].

The hierarquic component analysis (HCA) showed (**Figure 7**) positive correlation between the dispersion of the petroleum in the stations UNA 2 and 3 (B), RSP 2 (B) and CAV 3 (B) with concentrations of sediments, mainly to UNA 3 that also presented correlation with O.M. The stations UNA 3 (S), RSP 2 (S) and CAV 3 (S) presented strong positive correlation with P, N and O.M on dispersion of petroleum indicating that in the regions in a case of oil spill these areas could be higher biodegradation. The other station do not presented strong positive correlation with the parameters.

The use of Pearson correlation, **Table 2**, with data from the experiment of OSA formation showed positive correlation between dispersion of the oil (bottom and suspended) with parameters following descending order: O.M > P > N. The

same occurred between sand with mud sediment ($p = 0.5$). The Cluster analysis (**Figure 8**) showed the separation of the groups for in descending order of the stations that showed the greatest dispersion of used oil: UNA 3, RSP 2, CAV 3, UNA 2, BEL 1, CAV 1, BEL 3, UNA 1, CAV 2, BEL 2, RSP 3, RSP 1.

3.3. Ecological risks assessment in the estuaries of tropical environment

To evaluate the potential ecological impacts of oil dispersed by aggregation with sediment, it is important to study the geochemical characteristics of sediment and of the water of estuary. The breakup of oil slicks into small droplets and their interactions with sediments fines have been studied experimentally by a number of authors. Factors (such as salinity, sediment concentration, oil and clay type, and temperature) that may affect the formation of OSAs have been investigated [6, 7, 8, 19]. Although studies have been conducted to investigate the conditions OSA formation and predict the potential for OSA formation, very little work has been conducted to study the influence of geochemical parameters on OSAs formation by tropical environment sediments and to evaluate the ecological risks of the oil dispersed by OSAs to nektonic (suspended oil) and benthic (bottom oil) organisms of mangrove.

The São Paulo river had the highest risk of toxicity in the central sector of the estuary where the possibility of up to 34.10% of the oil is dispersed in this region, which could have a dispersion of up to 27.20% for the bottom sediment, providing toxicological hazards to organisms benthic and up 6.90% for the nektonic and planktonic organisms.

The Pardo River had the highest ecological risk of oil spill for the third sector of the estuary, the mouth, where the possibility of up to 35.20% of the oil is dispersed, offering a risk of up to 31.60% of the oil dispersed to benthic organisms and up to 3.60 % for the organisms that live in the water column .

The Jequitinhonha, in turn, presented the greatest risk of spreading the oil also to a mouth of the estuary, with up to 34.27 % oil. For benthic organisms could be dispersed to 29.40% of the spilled oil, as for planktonic and nektonic Organisms would be available by 4.87% in the area of spilled oil.

The Una river showed the greatest dispersion of oil in the experiments. Up to 47.32% oil with sediment from the mouth of the estuary was observed. The ecological risk to benthic organisms can reach 39.00%, while for the living organisms in the water column there is the possibility of dispersion until 8.32% of the spilled oil.

4. Conclusions

The results showed that the formation of OSA in tropical ecosystems and strongly enabled by high concentrations of suspended particulate material, the high temperatures and high concentrations of organic matter associated with fine sediments in tropical estuarine ecosystems associated with mangroves. Integrated assessment showed that the geochemical parameters jointly exert an important role in dispersing the oil in tropical ecosystems, especially the

concentration of organic matter associated with clay and silt particles. Salinity also played an important role in dispersing the oil, especially when combined with the favorable characteristics of sediments from the estuaries studied. The estuary of the São Paulo had a greater likelihood of ecological risks to the central sector, while the estuaries of southern Bahia had higher risks in their mouths. This experiment showed that it is possible to use the understanding of the formation of OSAS to assess potential ecological risks of oil spill in a tropical ecosystem such as mangroves.

Acknowledgements

This study has been carried out with the financial support of the FAPEX, CNPq and QGEP.

REFERENCES

- [1] Colombo, J. C.; Barreda, A., Bilos, C., Cappelletti, N., Migoya, M. C., Skorupka, C. (2005). Oil spill in the Rio de la Plata Estuary, Argentina: 2-hydrocarbon disappearance rates in sediments and soils. *Environmental Pollution*, 134, 267–276.
- [2] Santos-Echeandia, J., Prego, R., Cobelo-Garcia, A. (2008). Influence of the heavy fuel spill from the Prestige tanker wreckage in the overlying seawater column levels of copper, nickel and vanadium (NE Atlantic ocean), *J. Mar. Syst.*, 72, 350–357.

[3] Li, C. H., Zhou, H. W., Wong, Y. S., & Tam, N. F. (2009). Vertical distribution and anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments in Hong Kong, South China. *Science of The Total Environment*, 21(407), 5772–5779.

[4] Barbier, E. B., Koch, E. W., Siliman, B. R., Hacker, S. D., Wolanski, E., & Primavera, J. (2008). Coastal ecosystem based management with nonlinear ecological functions and values. *Science*, 318, 321–323.

[5] Moreira, I. T. A., Oliveira, O. M. C., Triguís, J. A., Queiroz, A. F. S., Barbosa, R. M., Anjos, J. A. S. A., Reyes, C. Y., Silva, C. S., Trindade, M. C. L., Rios, M. C. (2013). Evaluation of the effects of metals on biodegradation of total petroleum hydrocarbons. *Microchemical Journal*, 110, 215-220.

[6] Le Floch, S., Guyomarcha, J., Merlina, F., Stoffyn-Egli, P., Dixonc, J. (2002). The Influence of Salinity on Oil–Mineral Aggregate Formation. *Spill Science & Technology Bulletin*, 8, 65-71.

[7] Stoffyn-Egli, P. & Lee. K. (2002). Formation and Characterization of Oil–Mineral Aggregates. *Spill Science & Technology Bulletin*, 8, 31-44.

[8] Khelifa, A., Stoffyn-Egli, P., Hill, P. S. & Lee, K. (2002). Characteristics of Oil Droplets Stabilized by Mineral Particles: Effects of Oil Type and Temperature. *Spill Science & Technology Bulletin*, 8, 19-30.

[9] Sun, J., Khelifa, A., Zheng, X., Wang, Z., So, L. L., Wong, S., Yang, C., Fieldhous, B. (2009). A laboratory study on the kinetics of the formation of oil-suspended particulate matter aggregates using the NIST-1941b sediment. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 1701-1707.

[10] Moreira, I. T. A., Oliveira, O. M. C., Triguís, J. A., Santos, A. M. P., Queiroz, Martins, C. M. S., Silva, C. S., Jesus, R. S. (2011). Phytoremediation using *Rizophora mangle* L. in mangrove sediments contaminated by persistent total petroleum hydrocarbons (TPH's). *Microchemical Journal*, 99, 376-382.

[11] Moreira, I. T. A., Oliveira, O. M. C., Triguís, J. A., Queiroz, Ferreira, S. L. C., Martins, C. M. S., Silva, A. C. M., Falcão, B. A. (2013). Phytoremediation in mangrove sediments impacted by persistent total petroleum hydrocarbons (TPH's) using *Avicennia schaueriana*. *Marine Pollution Bulletin*, 67, 130-136.

[12] Khelifa, A., Stoffyn-Egli, P., Hill, P.S., Lee, K. (2005). Effects of salinity and clay type on oil–mineral aggregation. *Mar. Environ. Res*, 59, 235–254.

[13] Lee, K., Weise, A.M., St-Pierre, S. (1996). Enhanced oil biodegradation with mineral fine interaction. *Spill Sci. Technol. Bull*,3 (4), 263–267.

[14] Folk, R. L., Ward, W. C. (1957). Brazos river bar: A study of significant of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology*, 27, 3–26.

[15] Nelson, D. W., Sommers, L. E. (1982). Total carbon, organic carbon and organic matter. In: Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R. (Eds.), *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. SSSA Madison, WI, 539–577.

[16] Bremner, J. M., Mulvaney, C. S., 1982. Nitrogen–Total. In: Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R. (Eds.), *Methods of soil analysis, Part 2. Chemical and microbiological properties*; SSSA Madison WI, 595–624.

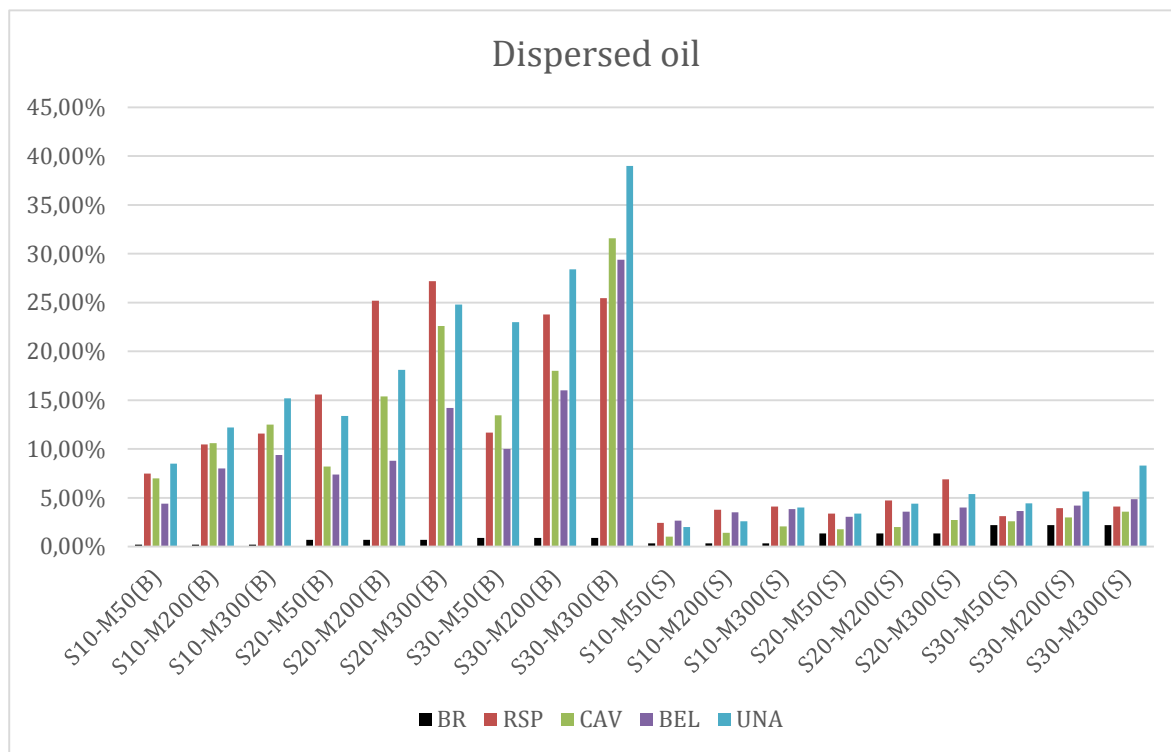
[17] Olsen, S. R., Dean, L. A. (1982). Phosphorus. In: Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R. (Eds.), *Methods of Soil Analysis Part 2 Chemical and Microbiological Properties*. SSSA Madison, WI, 1035–1049.

[18] Celino, J.J., Cordeiro, O.M.C., Hadlich, G.M., Queiroz, A.F.S., Garcia, K.S., 2008. Assessment of contamination by trace metals and petroleum hydrocarbons in sediments from the tropical estuary of Todos os Santos Bay, Brazil. *Rev. Bras. Geoc.* 38(4), 753-760.

[19] Guyomarch, J., Le Floch, S., Merlin, F. (2002). Effect of Suspended Mineral Load, Water Salinity and Oil Type on the Size of Oil–Mineral Aggregates in the Presence of Chemical Dispersant. *Spill Science & Technology Bulletin*, 8, 95-100.

FIGURES AND TABLES

Figure 1 – Dispersed oil by OSA formation in sediment of São Paulo estuary (RSP), Pardo estuary (CAV), Jequitinhonha estuary (BEL).



Abbreviations: S10 (Salinity: 10ppt); S20 (Salinity: 20ppt); S30 (Salinity: 30ppt); M50 (Sediment Concentration: 50 mg/L); M200 (Sediment Concentration: 200 mg/L); M300 (Sediment Concentration: 300 mg/L); (B): Dispersed oil to bottom; (S): Dispersed oil to water column;

Table 1 – Dispersed oil (%) by OSA formation in sediment of São Paulo estuary (RSP), Pardo estuary (CAV), Jequitinhonha estuary (BEL).

Stations	M50	M200	M300	O.M	P	N
1 - RSP (B)	7,48%	10,46%	11,58%	5,042	1,7	0,231
2 - RSP (B)	15,60%	25,20%	27,20%	13,196	3,8	0,364
3 - RSP (B)	11,70%	23,78%	25,47%	4,692	1,6	0,208
1 - RSP (S)	2,44%	3,78%	4,12%	5,042	1,7	0,231
2 - RSP (S)	3,40%	4,73%	6,90%	13,196	3,8	0,364
3 - RSP (S)	3,12%	3,96%	4,11%	4,692	1,6	0,208
1 - CAV (B)	7,00%	10,60%	12,50%	5,351162	4,6	0,207253
2 - CAV (B)	8,20%	15,40%	22,60%	3,854582	2,4	0,25814
3 - CAV (B)	13,47%	18,00%	31,60%	6,078379	9	0,271693
1 - CAV (S)	1,02%	1,42%	2,09%	5,351162	4,6	0,207253
2 - CAV (S)	1,80%	2,00%	2,74%	3,854582	2,4	0,25814
3 - CAV (S)	2,60%	3,00%	3,60%	6,078379	9	0,271693
1 - BEL (B)	4,40%	8,00%	9,40%	3,266353	4,6	0,128371
2 - BEL (B)	7,40%	8,80%	14,20%	4,784861	2	0,092972
3 - BEL (B)	10,00%	16,00%	29,40%	5,907692	0,7	0,036384
1 - BEL (S)	2,68%	3,53%	3,86%	3,266353	4,6	0,128371
2 - BEL (S)	3,05%	3,59%	4,00%	4,784861	2	0,092972
3 - BEL (S)	3,65%	4,21%	4,87%	5,907692	0,7	0,036384
1 - UNA (B)	8,50%	12,20%	15,20%	5,6925	2,7	0,240869
2 - UNA (B)	13,40%	18,10%	24,80%	7,776626	3,6	0,223908
3 - UNA (B)	23,00%	28,40%	39,00%	13,16826	4,2	0,337025
1 - UNA (S)	2,00%	2,60%	4,03%	5,6925	2,7	0,240869
2 - UNA (S)	3,40%	4,40%	5,38%	7,776626	3,6	0,223908
3 - UNA (S)	4,45%	5,67%	8,32%	13,16826	4,2	0,337025

Figure 2 – Dispersed oil by OSA formation in sediment of São Paulo estuary (RSP).

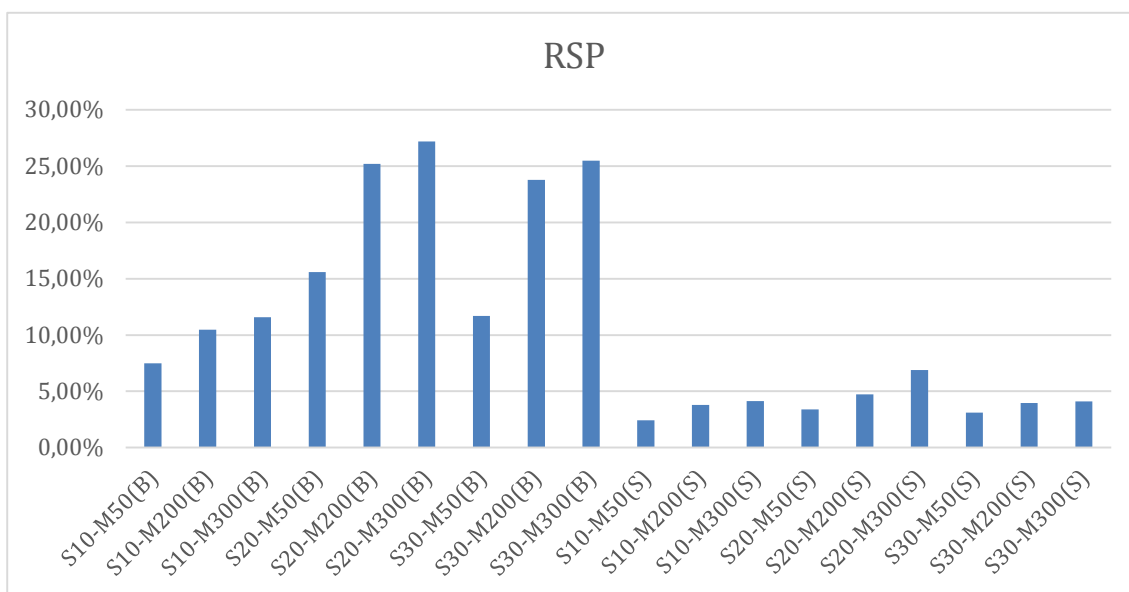


Figure 3 – Dispersed oil by OSA formation in sediment of Pardo estuary (CAV).

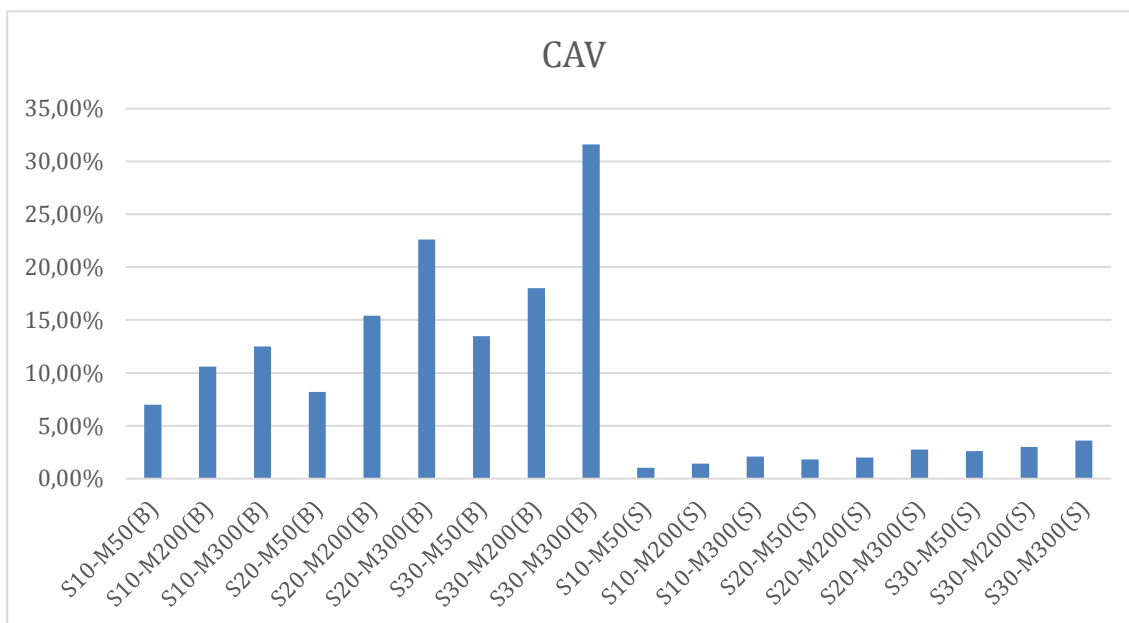


Figure 4 – Dispersed oil by OSA formation in sediment of Jequitinhonha estuary (BEL).

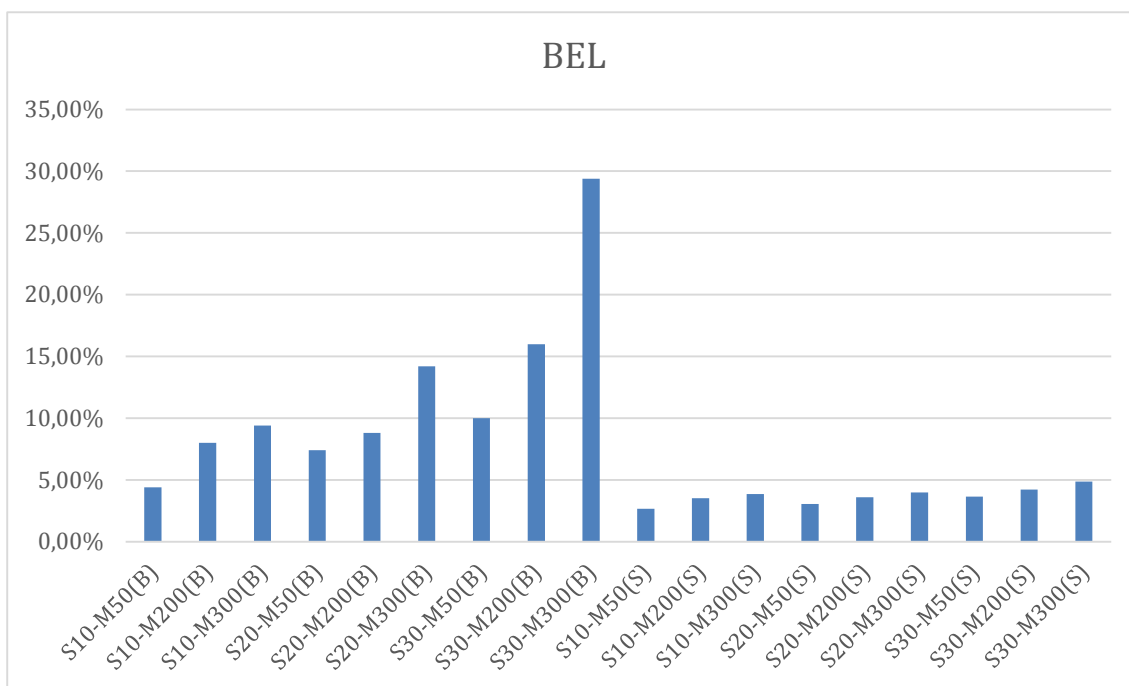


Figure 5 – Dispersed oil by OSA formation in sediment of Una estuary (Una).

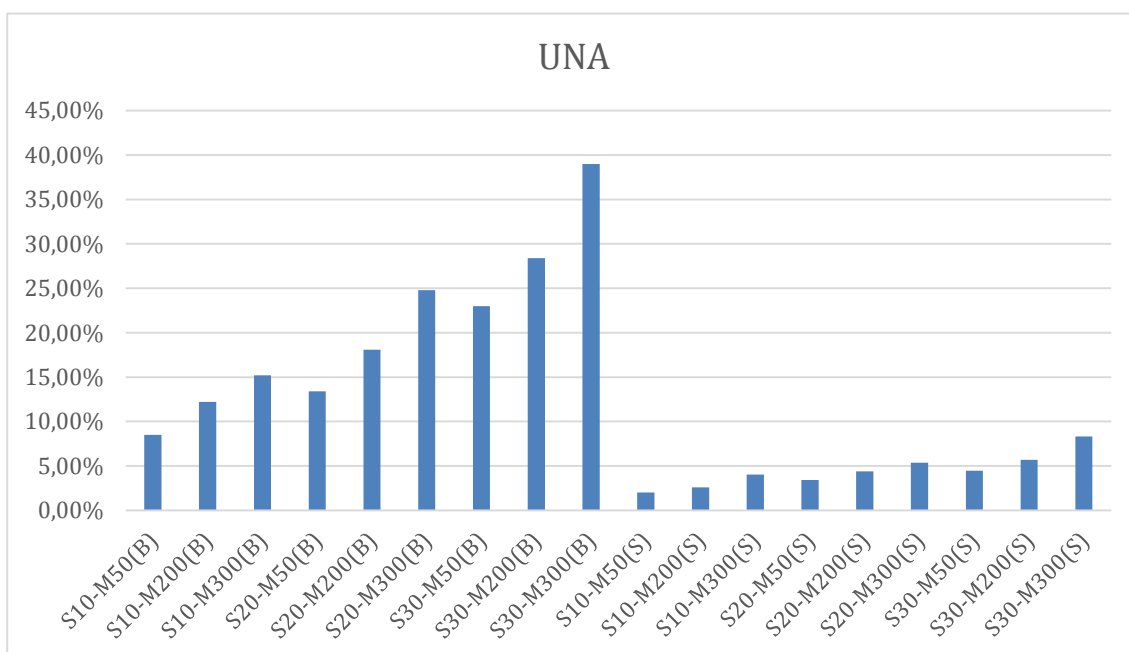


Figure 6 – PCA applied in experiment OSA formation in sediment of estuaries of Bahia, Brazil.

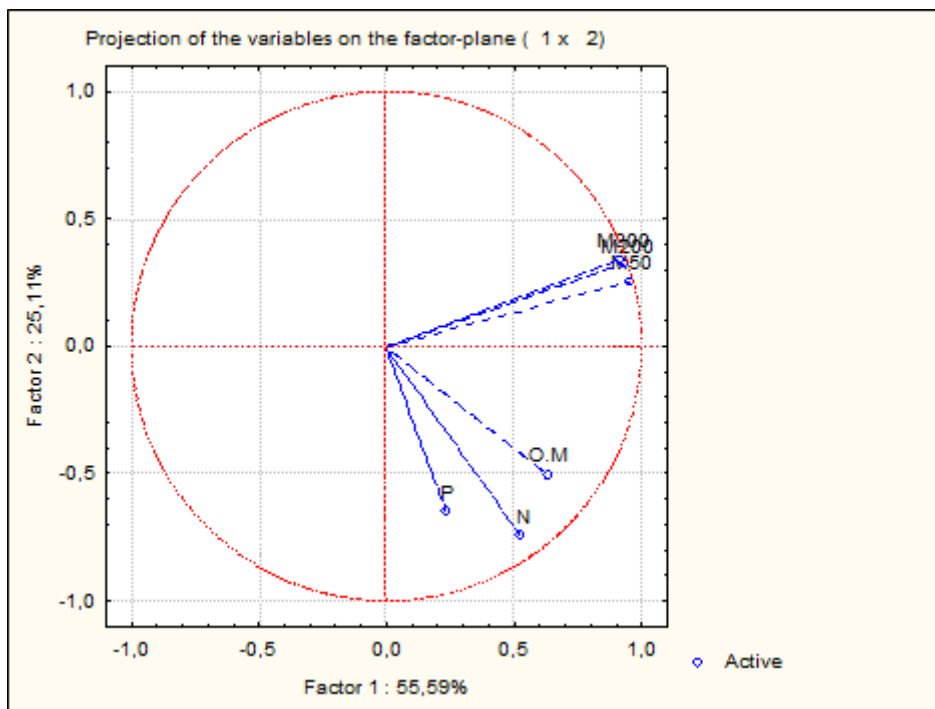


Figure 7 – HCA applied in experiment OSA formation in sediment of estuaries of Bahia, Brazil.

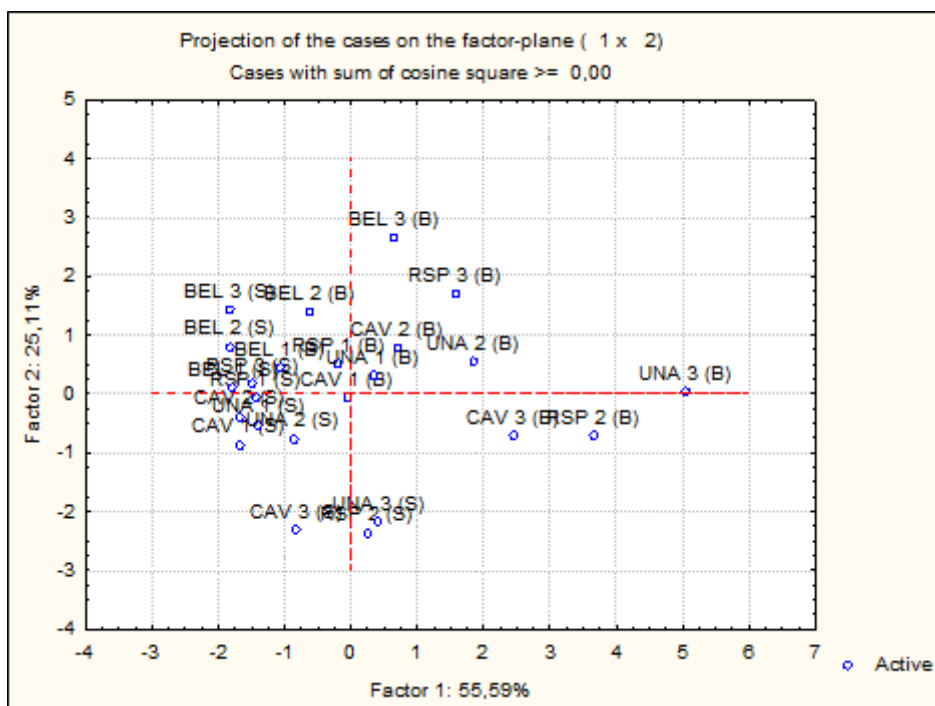
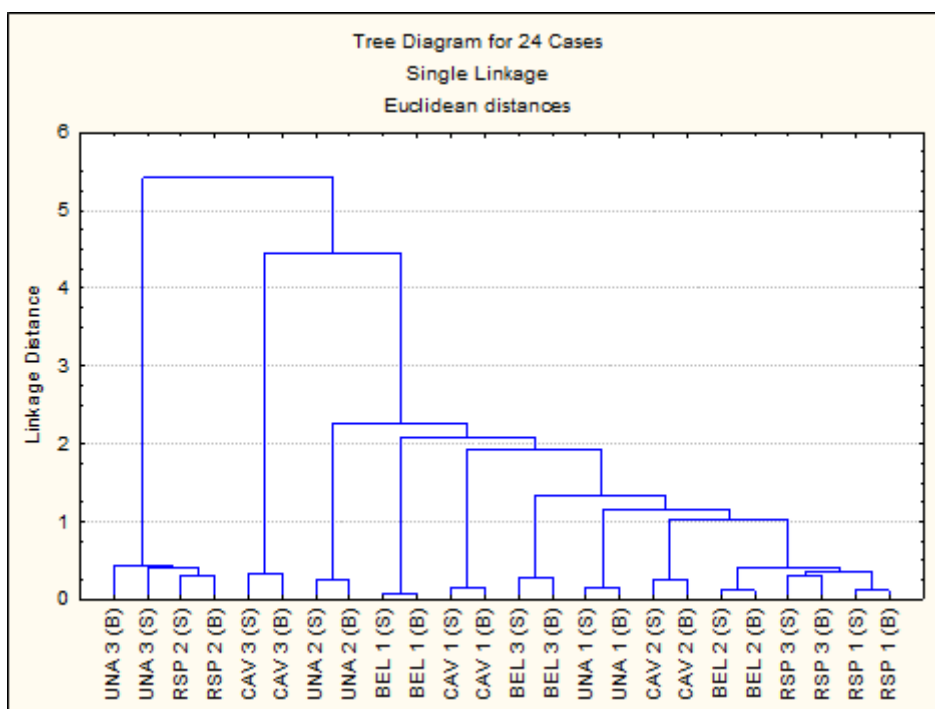


Table 2 – Pearson correlation applied in experiment OSA formation in sediment of estuaries of Bahia, Brazil.

	M50	M200	M300	M.O	F	N
M50	1,000000					
M200	0,963099	1,000000				
M300	0,953206	0,957793	1,000000			
M.O	0,447746	0,367904	0,338017	1,000000		
F	0,103068	0,035224	0,090286	0,172667	1,000000	
N	0,291328	0,269482	0,198245	0,661678	0,417714	1,000000

Figure 8 – Cluster analysis applied in experiment OSA formation in sediment of estuaries of Bahia, Brazil.



5.3. SPATIAL DISTRIBUTION AND CONCENTRATION ASSESSMENT OF TOTAL PETROLEUM HYDROCARBONS IN THE INTERTIDAL ZONE SURFACE SEDIMENT OF TODOS OS SANTOS BAY, BRAZIL

Abstract

The primary objective of this study was to investigate the concentrations and spatial distribution of the total petroleum hydrocarbons (TPHs) in the intertidal zone surface sediment of Todos os Santos Bay, Brazil, to assess the distribution and degree of contamination by TPHs, measure the level of TPH degradation in the surface sediment, and identify the organic matter sources. The surface sediment used in this study was collected in 50 stations, and TPHs, isoprenoid alkanes (pristane and phytane), and unresolved complex mixture (UCM) were analyzed by gas chromatography with a flame ionization detector. The total concentrations ranged from 0.22 to 40,101 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight and showed a strong correlation with the total organic carbon (TOC) content. The highest TPH concentrations were observed in samples from the mangrove sediments of a river located near a petroleum refinery. Compared with other studies in the world, the TPH concentrations in the intertidal surface sediment of Todos os Santos Bay were below average in certain stations and above average in others. An analysis of the magnitude of UCM (0.11 to 17,323 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight) and the ratios nC17/Pr and nC18/Ph suggest that an advanced state of oil weathering, which indicates previous contamination. The molar C/N ratios varied between 5 and 43, which indicate organic matter with a mixed origin comprising marine and continental contributions.

Keywords: Sediment. Intertidal. TPHs. Todos os Santos Bay. Contamination.

5.4. ENRICHMENT AND GEO-ACCUMULATION OF METALS AND ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT OF SEDIMENTS OF THE ESTUARIES OF SOUTH OF BAHIA, BRAZIL

ABSTRACT

Metals concentrations in sediments of the estuaries of south Bahia, Brazil stream: were investigated using enrichment factor (EF), Geoaccumulation Index (Igeo) and Metal Pollution Index (MPI) to determine metal accumulation, distribution and its pollution status in the estuaries. Sediment samples were collected from eighteen sites during two year monitoring in dry and rainy seasons (2012–2013). Metals toxicity risk was assessed using Sediment Quality Guidelines (SQGs), effect range low/effect range median values (ERL/ERM), and threshold effect level/probable effect level (TEL/PEL). Greater mean concentrations of Ni, Mn and Pb were recorded in rainy season whereas metal accumulation pattern in dry season followed the order: Fe > Zn > V > Ba > Cr > Cu > Ni > Pb > Cd. Enrichment factor (EF) and geoaccumulation (Igeo) values showed that sediments were loaded with Mn, Cu, V and Cd. Comparison with uncontaminated background values showed higher concentrations of Cd than respective average references values. Concentrations of Cd were above ERL values; however, concentration not exceeded the ERM values. Sediment contamination was attributed to anthropogenic and natural processes. The results can be used for effective management of sediment mangrove of estuaries of south Bahia. Brazil.

Keywords: Sediments; Multivariate analysis; Enrichment factor; Geo-accumulation index; metals.

1. Introduction

Sediment quality is an indicator of water pollution that manifests pollutant variations. Sediment provides a site for biogeochemical cycling and the foundation of the food web (Burton et al., 2001). Sediments have been used as an important tool to assess the health status of aquatic ecosystems (Birch et al., 2001) and are an integral component for functioning of ecological integrity. Sediments act as a sink of organic as well as inorganic pollutants (heavy metals) and provide a history of anthropogenic pollutant input (Santos Bermejo et al., 2003) and environmental changes (Shomar et al., 2005). Metals enter the aquatic ecosystems through point sources such as industrial, municipal and domestic wastewater effluents as well as diffuse sources which include surface runoff, erosion, and atmospheric deposition.

Sediment pollution with metals is a worldwide problem (Fernandes et al., 2008 and Kucuksezgin et al., 2008) and is considered to be a serious threat to the aquatic ecosystem because of their toxicity, ubiquitous and persistence nature, non-biodegradability and ability to bio-accumulate in food chain (Duman et al., 2007). Sediments serve as the largest pool of metals in aquatic environment. More than 90% of the metal load in the aquatic systems has been found to be associated with suspended particulate matter and sediments (Amin et al., 2009 and Zheng et al., 2008). Metals in suspended particulates settle down and pool up in sediments (Kucuksezgin et al., 2008), while the dissolved metals adsorb onto fine particles which may carry them to bottom sediments (K.P. Singh et al., 2005). Distribution of metals is influenced by the mineralogical and

chemical composition of suspended material, anthropogenic influences, deposition, sorption, enrichment in organism (Jain et al., 2007), and various physico-chemical characteristics (K.P. Singh et al., 2005).

Sediment has widely been studied for anthropogenic impacts on the mangrove environment (Sayadi et al., 2010). Various studies have reported sediment quality assessments, distribution and contamination of metals and quantification of pollution load in sediments of different rivers such as the Po River, Italy (Viganò et al., 2003), the River Gomti, India (V.K. Singh et al., 2005), the Songhua River, China (Lin et al., 2008), and the Shur River (Karbassi et al., 2008), the Khoshk River (Salati and Moore, 2010) in Iran and Todos os Santos Bay (Hatje & Barros, 2012) in Brazil. However, river sediment contamination has sparsely been investigated in estuaries of south of Bahia in general and no information is available for the Una, Pardo and Jequitinhonha rivers and its associated streams. These rivers flow directly into the Atlantic Ocean, however before that supply a large population living in northeastern Brazil. The estuaries in south of Bahia can become subjected to metals pollution due to a rapid increase in population and unplanned human settlements in its catchment area, petroleum activities, washing activities (human, animal and laundry), recreational activities, poultry waste discharge, dumping of solid waste and direct and/or indirect discharge of untreated domestic effluents. Therefore, the importance to investigate metals contamination, distribution and possible sources.

The present study aimed to (1) determine the accumulation, spatial and temporal distribution trends, and source identification of heavy metals in sediments of estuaries of south of Bahia, Brazil and its tributaries, (2) quantify the

extent of metal pollution using enrichment factor (EF), geoaccumulation indices (Igeo) and metal pollution index (MPI), and (3) assess ecological risk of sediments using sediment quality guidelines viz., effect range low/effect range median values (ERL/ERM), and threshold effect level/probable effect level (TEL/PEL).

2. Materials and methods

2.1. Study area

The study area is located in the southern region of Bahia, Brazil (**Figure 1**), comprising the lower course of the Una, Pardo and Jequitinhonha, covering the districts of Una, Canavieiras and Belmonte, respectively.

The region is marked by a warm and humid climate without dry season, with heavier rainfall in the months from March to July and rainfall rates over 1600 mm annually. The average maximum temperature is over 24 ° C and the mean minimum of 21 ° C. Have relative humidity above 85 %, which decreases inwards (BAHIA, 1997).

The watershed area of the Una River covers an area of about 1755 km ², part of Watershed East. Born in contours Aratacas - BA, which runs 94 km from its headwaters to the mouth, in the town of Una, passing by only four cities (HIGESA ENGINEERING, 1996). The mean flow in the region is on the order of

44.6 m³ / s, according to the State Water Resources Plan for the State of Bahia (PERH-BA, 2003).

The Pardo River Basin is the second largest in the Southeast Region of Bahia, covering 16 cities, including Canavieiras (BAHIA, 1996). Cut the states of Minas Gerais and Bahia, with a corresponding to 32,050 km², where 59.5 % are in the state of Bahia area. Has an extension of 565 km, completing its journey in the city of Canavieiras (XAVIER, 2009) . The average flow of the basin is about 69.1 m³ / s at the mouth (PERH-BA, 2003).

The watershed area of the River Jequitinhonha covers an area of 70,315 km², being the northeastern part of the state of Minas Gerais, comprising 66,319 km² and small sector of southeastern Bahia, corresponding to 3996 km², draining the state area of 5 cities (PERH-BA, 2003). Has an extension of 920 km, and suffers by damming two dams along its route, subsequently emptying at Belmonte (IGAM, 2009). Has a great potential water with an average flow at the mouth of the order of 535.1 m³ / s (PERH-BA, 2003).

2.2. Sediment sampling

Six sampling stations were selected in each estuary (Una river, Jequitinhonha river and Pardo river) in a dry season and a rainy season. These sampling points were selected based on the consideration of collecting representative samples

that would cover the entire estuaries water body evenly, and best represent possible pollution sources so that an overall evaluation of harbor sediment pollution can be effectively carried out. On-site sampling of all 108 surface sediment (0-5 cm) was done in November, 2012 and in May, 2013 at the 18 locations in each estuaries (**Fig. 1**). A global positioning system (GPS) was employed to identify the precise location of each sampling site. Surface sediment samples were collected using a stainless sampler, and stored in glass jars (sealed with Teflon-lined cap) in ice. The samples were immediately transported to the laboratory after collection and then stored in a freezer ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$), in accordance with the preservation protocol for sediment samples (D3694-2011 (ASTM 2011)). Subsequently, the samples were dried in a cold lyophilizer for 72 h and sieved through a 2-mm sieve to eliminate coarse rock and plant material. Next, the samples were thoroughly mixed to ensure uniformity.

Particle-size distribution was determined after the organic matter was removed with 30% H_2O_2 , by the Folk and Ward (1957) method.

2.3. Determination of metals

For the measurement of bioavailable metal concentrations, acid digests of each sediment sample were prepared using USEPA method 3051. Each sediment sample measuring 0.5 g was digested in 10 ml of ultrapure HNO_3 using Microwave Accelerated Reaction System (MARS, CEM®), filtered, and diluted.

Total metal concentration of Cr, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, and Zn was determined in triplicate in air/acetylene flame using Fast Sequential Atomic Absorption Spectrophotometer (Varian FSAA-240). Results of triplicate analyses revealed good reproducibility of the equipment. Analytical blanks and standard reference material were run in the same way as the samples and metal concentrations were determined using standard solutions prepared in the same acid matrix. Sediment reference material CRM 320 was used (N = 3) to ensure the validation of data and the accuracy and precision of analytical method. The recoveries were 84–105% for all metals regarding their certified/non-certified values, which in general are considered satisfactory. Bioavailable metal concentrations were expressed in mg/kg dry sediments.

All the reagents used were of supra quality and of analytical grade. All solutions were prepared using ultra pure water. All plastic, quartz and glassware were soaked in HNO₃ (10%) for at least 24 h and rinsed repeatedly with ultra pure water.

2.4. Quantification of sediment pollution

2.4.1. Enrichment factor (EF)

Normalized enrichment factor is applied (Salati and Moore, 2010) to differentiate metal source originating from anthropogenic and natural means (Selvaraj et al., 2004). **$EF = (C_x/C_{Fe\text{-sample}}) / (C_x/C_{Fe\text{-background sample}})$** where, $(C_x/C_{Fe\text{-sample}})$ is the ratio of concentration of the element of concern (C_x) to that of Fe (C_{Fe}) in the sediment sample ($\mu\text{g/g}$ dry weight) and $(C_x/C_{Fe\text{-background sample}})$ is the same ratio in an unpolluted reference sample. This involves normalization of the sediment with respect to reference elements such as Al, and Fe (Acevedo-Figueroa et al., 2006, Amin et al., 2009, Huang and Lin, 2003 and Karbassi et al., 2008), Mn, Ti and Sc (Salati and Moore, 2010), and Li and Cs (Pereira et al., 2007). Geochemical normalization has also extensively been used to calculate enrichment and to reduce metal variability caused by grain size and mineralogy of sediments (Zhang and Shan, 2008). Normalized EF of metals in Kurang pore water sediments of each site was calculated using Eq. (1). Iron (Fe) was used as a reference element to calculate anthropogenic metal enrichments as described by Loska et al. (1997). The lowest average concentration of metals reported in this study was used as background values for metals (Cr, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, and Zn). Based on EF values, all the sites were categorized into six main classes (**Table 1**) (Birch and Olmos, 2008).

2.4.2. Geoaccumulation index (Igeo)

Geoaccumulation index (I_{geo}) was developed by Müller (1979) and had widely been used in trace metal studies of sediments and soils (Amin et al., 2009 and Singh et al., 2005b). To quantify the degree of metal pollution in sediments of this study, I_{geo} was calculated according to Muller and is given in Eq: $I_{geo} = (\log_2 C_n / 1.5 B_n)$. where C_n is the concentration of the examined metal in the sediment, B_n is the geochemical background value of a given metal in this study and the factor 1.5 is used to account the possible variations in the background values. The results were interpreted using I_{geo} classes given in **Tables 2** and **3**.

2.4.3. Metal pollution index

The overall metal load in sediments at each site was compared using metal pollution index (MPI) and was calculated after Usero et al. (1997) using Eq: $MPI_n = (C_{f1} \times C_{f2} \times C_{f3} \times \dots \times C_{fn})^{1/n}$, where C_{f_n} is the concentration of the metal n in the sample, **Table 4**.

2.5. Statistical analysis

All statistical evaluation was performed using the STATISTICA 9.0 and GraphPad Software. Analysis of variance (ANOVA) was carried out to assess mean significant differences of studied parameters between the two seasons. Cluster analysis was used to identify spatial variability between the sites based on physicochemical parameters. Factor analysis based on principal component analysis (PCA/FA) was used to ascertain sources of contamination (natural and anthropogenic). PCA/FA was applied on total data. Correlation matrix using Pearson's moment correlation coefficient was used to identify interrelationship between metals and other parameters and to support results obtained by PCA/FA.

3. Results and discussions

3.1. Metal concentrations in sediments, spatial and seasonal distribution

The concentration ranges of metals in surface sediments of the Pardo estuary (Canavieiras) were as follows: Ba, 13.92–39.69 mg/Kg; Cd, 0.38–1.20 mg/Kg; Cr, 10.73–29.38 mg/Kg; Cu, 4.70–12.17 mg/Kg; Fe, 8394.15–22575.63 mg/Kg; Mn, 78.67–424.97 mg/Kg; Ni, 3.40–12.08 mg/Kg; Pb, 3.50–12.66 mg/Kg; V, 13.93–43.76 mg/Kg and Zn, 15.89–51.09 mg/Kg (Table 1). The concentration ranges of metals in surface sediments of the Jequitinhonha estuary (Belmonte) were as follows: Ba, 21.43–41.52 mg/Kg; Cd, 0.02–0.55 mg/Kg; Cr, 1.06–16.25

mg/Kg; Cu, 0.33–8.37 mg/Kg; Fe, 701.61–10902.73 mg/Kg; Mn, 32.31–193.54 mg/Kg; Ni, 0.63–6.83 mg/Kg; Pb, 1.23–9.95 mg/Kg; V, 1.65–23.84 mg/Kg and Zn, 2.00–23.92 mg/Kg (Table 2). The concentration ranges of metals in surface sediments of the Una estuary (Una) were as follows: Ba, 22.59–41.71 mg/Kg; Cd, 0.53–1.51 mg/Kg; Cr, 22.30–35.34 mg/Kg; Cu, 6.14–13.52 mg/Kg; Fe, 14289.55–24749.37 mg/Kg; Mn, 247.30–407.28 mg/Kg; Ni, 7.96–51.18 mg/Kg; Pb, 7.36–11.84 mg/Kg; V, 32.85–51.18 mg/Kg and Zn, 31.89–52.74 mg/Kg (Table 5).

Concentrations of all metals were significantly different between seasons ($p \leq 0.05$) and greater at sampling sites in Una estuary mouth in close vicinity of semi-urban areas with anthropogenic activities. In dry and wet season metals concentrations in sediment samples followed the order: Fe > Zn > V > Ba > Cr > Cu > Ni > Pb > Cd. In wet season concentrations of all metals were lower in sediment samples. The results suggest that may be due to dilution during rainfall which mixes polluted and unpolluted water and decrease the metal concentrations in wet season (Collvin, 1985). However, higher concentration of these metals in dry season in sediment samples could be attributed to the decrease in water level and drought condition (Gupta et al., 2009). Sometimes, the variations in metal concentrations may also be influenced by changes in lithological inputs, hydrological effects, geological features, cultural influences and type of vegetation cover (Jain et al., 2007).

Higher concentrations of metals are generally found in the fine-grained sediments in the Una estuary, especially in the river mouth near sea, which seems to be the contribution of metals from sea ocean and wastewater discharge urbane region. In the Pardo river, a central deposition zone, fine-size materials

were flocculated by the 'aggregation' of suspended sediments with high organic matter. It has been noted that flocculation causing deposition of suspended particulates substantially increases sedimentary metals concentrations (Zhang et al., 1992). Away from the southwestern and northwestern region, concentrations of metals decreased in both an source and mouth direction. There is a positive correlation between trace metal and the mean grain size of sediments, suggesting that grain size is one of the important controlling factors affecting concentrations of trace metals in estuaries sediments. Additionally, the spatial distribution of trace metals and fine-grained (clay+silt) sediments in the estuaries generally exhibited similar patterns. Trace metals showed obviously positive correlation with clay and silt contents with the correlation coefficients and negative correlation with sand content with the correlation coefficients as Jequitinhonha river. It indicated that Fe, Zn, V, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb and Cd tended to accumulate in fine particles which might be a major carrier for transporting these metals from rivers to south of Bahia. These relationships are consistent with trace metal associations reported for field-collected sediments from estuary, coastal and shelf environments (Nolting et al., 1999, Zhou et al., 2004, Fang et al., 2009, Amano et al., 2011 and Yuan et al., 2012). Fine-grained sediments tend to have relatively high metal concentration due in part to a higher specific surface area, ionic attraction, inorganic or organic complexation, and precipitation (Zhang et al., 2009). The negative correlations between metals and sandy component, suggest the lack of accumulation of trace metals in this portion. Therefore, it is reasonable to hypothesize that sediment origin, hydrodynamic transport and depositional mechanism of the fine-grained sediment could be the dominant

factors in controlling the transport and fate of trace metals in the estuaries of south of Bahia, Brazil.

3.2. *Enrichment factor (EF)*

A comparison of metal concentration in sediments with background reference values is generally used to assess metal enrichment (Tuna et al., 2007). Enrichment of metals with respect to their background standard values in our study indicated that metal accumulation was either by natural or anthropogenic sources (Sayadi et al., 2010). Mean EF values of Ba, Cd, Cr, Cu, Ni and V were greater in dry season, and followed the order: $Cd > V > Cu > Ni > Cr > Ba$. In wet season the majors mean EF values was of Mn, Pb and Zn, and followed the order: $Mn > Zn > Pb$. Lower values of metal EF wet season can be related to high flow rate which may cause transport of sediments. Mean concentration of Ba and Cu, at the Jequitinhonha estuary (stations 6 and 5 respectively), Mn, at the Una estuary (station 1) and Pb, at the Pardo estuary (station 1) in wet season were higher with respective to average iron values (**Table 1**). Mean concentration of Cd and Cr, at the Una estuary (stations 6 and 2 respectively), Ni, V and Cr, at the Pardo estuary (station 2) in dry season were higher with respective to average iron values. The results suggested that these sites were located in urban areas and received municipal effluents, solid waste dumping and surface runoff. In Jequitinhonha EF values of Ba, Cr, Mn, Ni, Pb, V and Zn; in Pardo EF values of Cu and in Una EF values of Ba, Cr, Pb and Zn

were < 1 and suggested no enrichment of these metals. In Jequitinhonha EF values of Cd (in dry season) and Cu (in stations 1, 2 and 3); in Pardo EF values of Ba, Cd and Cr (dry season) and Mn, Ni, Pb, V and Zn (all stations in booth season) and in Una EF values of Cd (dry season) and Mn, Ni and V (all stations in booth season) were < 3 and suggested a minor enrichment of these metals. The EF values of the station 1 (U1) (3.73 in wet season) and U3 (3.04 in wet season) in Una estuary showed moderate enrichment for Mn.

The results suggested that greater EF values of Mn can be attributed to surface runoff (Boxall et al., 2000) and input of organic wastes which is associated from municipal sewage and solid waste (Alagarsamy, 1991). Metals such as Mn, Cu, Zn and Pb have a high affinity to humic substances present in organic matter. The presence and quantity of organic matter differentially influence the binding of metals within the sediments and reduce the adsorption of Cd and Co as well as increased adsorption of Mn. This metal has been associated to a greater extent with colloidal materials in surface runoff that can easily be transported in river flow (Tomlinson et al., 1980; Makepeace et al., 1995; Priju and Narayana, 2006; Praveena et al., 2007; Wakida et al., 2008; Sayadi et al., 2010).

3.3. Index of geoaccumulation (I_{geo})

I_{geo} values have been used to explain sediment quality (Karbassi et al., 2008); however, I_{geo} is not readily comparable to the other indices of metal enrichment due to the nature of the I_{geo} calculation, which involves a log function, and a background multiplication of 1.5 (Abraham and Parker, 2008). The I_{geo} of sampling sites during the dry and wet seasons are presented in Table 4 and Table 5. The I_{geo} values of Ba, Cd, Cr, Cu and Fe indicated no pollution in sediment samples of Pardo estuary. The I_{geo} values of Ni, Pb, V and Zn indicated no pollution in sediment samples of Una estuary. In the Jequitinhonha estuary, all values indicated moderate to highest accumulation. The I_{geo} values of Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V and Zn indicated moderate pollution in the Pardo estuary. The I_{geo} values of Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and V indicated moderate pollution in the Una estuary. The highest I_{geo} values were found for the estuary Jequitinhonha can be explained by lower background values used for this river in this study, **Table 2**.

3.4. Metal pollution index (MPI) and comparison with sediment quality guidelines (SQGs)

The MPI values of Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V and Zn in all sediment samples are summarized in **Table 3**. MPI indicated metal pollution load at the each site. In dry season, higher MPI values were measured at the station 3 to Pardo estuary (C3), at the station 1 to Jequitinhonha estuary (B1) and at the

station 6 to Una estuary (U6), whereas in wet season, the higher MPI values were recorded at the station 3 to Pardo estuary (C3), at the station 5 to Jequitinhonha estuary (B5) and at the station 6 to Una estuary (U6). In dry season the highest MPI value was measured at the site U6 (46.26) and in wet season at the site U6 too (46.26).

Total heavy metal concentrations have increasingly been used in the assessment of the environmental status of aquatic environments, but more important is whether toxicants are available to living organisms and whether they are entering the food chain (Birch and Taylor, 1999). Sediment quality guidelines (SQGs) were used to assess the quality of sediments and provide tolerable concentrations of sediment-bound contaminants in order to protect the living organisms living in or near sediments and the comparison of measured concentrations of various contaminants (Violintzis et al., 2009). To evaluate possible environmental consequences of studied metals, comparison was made with concentrations of Cr, Cu, Ni, Cd, Zn and Pb measured in sediments to the numerical sediment quality guidelines of effect range low (ERL) and effect range median (ERM) threshold effect level (TEL) and probable effect level (PEL). ERL and TEL values represent chemical concentrations below which adverse biological effects were rarely observed (Long et al., 1998 and MacDonald et al., 2000). In contrast, ERM and PEL values represent chemical concentrations above which effects are more frequently expected. The results showed that Cr, Cu, Ni, Zn and Pb concentrations dry season and wet season were below the ERL values (81 µg/g, 34 µg/g, 20.9 µg/g, 150 µg/g and 46.7 µg/g, respectively) and ERM values (370 µg/g, 270 µg/g, 51.6 µg/g, 410 µg/g and 218 µg/g, respectively).

Cd concentrations in the seven sites (C1, C2, C5, U1, U2, U3 and U4) during dry season were close to the TEL value (0.68 $\mu\text{g/g}$) but none exceeded the ERL (1.2 $\mu\text{g/g}$) and ERM (9.6 $\mu\text{g/g}$) values. In wet season, Cd concentrations in the nine sites (C2, C3, C4, C6, U2, U3, U4, U5 and U6) were close to the TEL value (0.68 $\mu\text{g/g}$) but none exceeded the ERL (1.2 $\mu\text{g/g}$) and ERM (9.6 $\mu\text{g/g}$) values. In dry season, Cd concentrations in sediment samples from the sites C4 (1.20 $\mu\text{g/g}$), C6 (1.21 $\mu\text{g/g}$), U5 (1.27 $\mu\text{g/g}$) and U6 (1.51 $\mu\text{g/g}$) exceeded the ERL value of 1.20 $\mu\text{g/g}$ which signify that any living organism living within or close to these sites could potentially experience adverse effects. Cd is highly mobile in the sediment. It is the only metal which can potentially be harmful to aquatic organisms in the estuaries of south Bahia as its concentration at four sites was above the ERL values indicating its potential toxicity for aquatic organisms and can potentially be harmful to aquatic biota. It is therefore suggested that follow-up monitoring should be continued at these sites.

3.5. Integrated assessment based on PCA/FA and correlation matrix (CM)

To evaluate in an integrated manner how metals and size distribution of sediments influence spatial distribution of the metals in the estuaries, Pearson correlation was initially used, which aimed to get an indication of the strength and direction of linear relationship between the variables in the three estuaries, besides the Principal Components Analysis (PCA) which had as main objective

to obtain a small number of linear combinations of all variables, which makes environmental events understandable, if not explained by Pearson Correlation.

The principal component analysis (PCA) applied in dry season showed in the estuaries (B - Jequitinhonha, U - Una, C - Pardo) that the two main factors can explain 96.69% of the considered analytical data variation, with the first factor alone explained 86.12% of the data (**Figure 2**). The values of Sand, Mud, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V and Zn are well represented in the graph. We observed strong positive correlation between the metals with mud sediments, suggesting that these factors acted convergent for distribution in the stations in the river. However, it was evident that the accumulation of the metals was independent of the variable sand sediment. Finally, it was found in this estuary a very strong positive correlation between the metals available, except to Mn. This fact must have occurred, because the metals in sediments should have the same source of origin in this region. The hierarquic component analysis (HCA), **Figure 3**, showed positive correlation between the mud sediment with spatial distribution of metals in the Jequitinhonha river, mainly to the Ba. However, it was observed the strong positive correlation between mud with spatial distribution of the metals in Una estuary, mainly to Cd, Fe and Zn. Regarding the Pardo estuary was evidenced moderate correlation between mud with metals distribution in the sediments, mainly to the Mn. The use of Pearson correlation, **Table 6**, with data from the dry season showed strong negative correlation between sand sediment with metals following descending order: $V > Cd > Cr > Ni > Fe > Zn > Mn > Pb > Cu > Ba$. The same occurred between sand with mud sediment ($p = -0.98$). However, was observed positive correlation between mud sediment with metals following descending order: $V > Cd > Cr > Ni > Fe > Zn > Mn > Pb > Cu > Ba$.

With these integrated analyzes it became evident that the metals had their distribution in sediments of estuaries governed by the smaller size of the sediment dry season. This result corroborates what is already published in the literature (Moreira et al., 2013; Celino & Queiroz, 2008). The Cluster analysis (**Figure 4**) showed the separation of two groups for the stations studied in the estuaries of south Bahia. B5, B6, B2, B4, B3, C5 stations seem to have their features covered by sand sediments. While the others the clayey sediment regulates stations.

The principal component analysis (PCA) applied in wet season, **Figure 5**, showed in the estuaries (B - Jequitinhonha, U - Una, C - Pardo) that the two main factors can explain 93.44% of the considered analytical data variation, with the first factor alone explained 86.35% of the data (Figure 3). The values of Sand, Mud, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V and Zn are well represented in the graph. We observed strong positive correlation between the metals with mud sediments too, suggesting that these factors acted convergent for distribution in the stations in the river. Likewise, it was evident that the accumulation of the metals was independent of the variable sand sediment. Finally, it was found in this estuary a very strong positive correlation between the metals available, except to Ba. This fact must have occurred, because the metals in sediments should have the same source of origin in this region that in the dry season. The hierarquic component analysis (HCA), **Figure 6**, showed positive correlation between the sand sediment with spatial distribution of metals in the Jequitinhonha river, mainly to the Mn and Ba. However, it was observed the moderate positive correlation between mud with spatial distribution of the metals in Una estuary, mainly to Ni, Mn Pb, and Zn. Regarding the Pardo estuary was evidenced strong correlation

between mud with metals distribution in the sediments, mainly to the Mn, Pb, Cu and Ba. The use of Pearson correlation, **Table 7**, with data from the dry season showed strong negative correlation between sand sediment with metals following descending order: Cd > Fe > Cr > Mn > V > Zn > Ni > Pb > Cu > Ba. The same occurred between sand with mud sediment ($p = -1.00$). However, was observed positive correlation between mud sediment with metals following descending order: Cd > Fe > Cr > Mn > V > Zn > Ni > Pb > Cu > Ba. With these integrated analyzes it became evident that the metals had their distribution in sediments of estuaries governed by the smaller size of the sediment wet season, as noted in the wet season also. This result corroborates what is already published in the literature (Moreira et al., 2013; Celino & Queiroz, 2008). The Cluster analysis (**Figure 7**) showed the separation of two groups for the stations studied in the estuaries of southern Bahia. U6, U5, C6, U3, U4, C4, C3, U2, C2 and U1 stations seem to have their features covered by mud sediments. While the others the sand sediment regulates stations.

4. Conclusions

The results suggest that the evaluated areas have low or moderate pollution. Greater mean concentrations of Ni, Mn and Pb were recorded in rainy season whereas metal accumulation pattern in dry season followed the order: Fe > Zn > V > Ba > Cr > Cu > Ni > Pb > Cd. Enrichment factor (EF) and geoaccumulation (I_{geo}) values showed that sediments were loaded with Mn, Cu, V and Cd. Comparison with uncontaminated background values showed higher concentrations of Cd than respective average references values. PI values highlighted that total metal load on each site was mainly influenced by anthropogenic activities. Concentrations of Cd were above ERL values; however, concentration not exceeded the ERM values. Sediment contamination was attributed to anthropogenic and natural processes. Based on our results it is suggested that Pardo and Una estuaries should be given priority for effective waste management purposes. The results can be used for effective management of sediment mangrove of estuaries of south Bahia. Brazil.

Acknowledgements

This study has been carried out with the financial support of the FAPEX, CNPq and QGEP.

REFERENCES

Abraham G, Parker R. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand.

Environ Monit Assess 2008;136:227–38.

Acevedo-Figueroa D, Jiménez B, Rodríguez-Sierra C. Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. Environ Pollut 2006;141:336–42.

Adomako D, Nyarko B, Dampare S, Serfor-Armah Y, Osae S, Fianko J, et al. Determination of toxic elements in waters and sediments from River Subin in the Ashanti Region of Ghana. Environ Monit Assess 2008;141:165–75.

Alagarsamy R. Organic carbon in the sediments of Mandovi estuary, Goa. Indian J Mar Sci 1991;20. [221-222 pp.].

Amin B, Ismail A, Arshad A, Yap CK, Kamarudin MS. Anthropogenic impacts on heavy metal concentrations in the coastal sediments of Dumai, Indonesia. Environ Monit Assess 2009;148:291–305.

Avila-Pérez P, Balcázar M, Zarazúa-Ortega G, Barceló-Quintal I, Diaz-Delgado C. Heavy metal concentrations in water and bottom sediments of a Mexican reservoir. Sci Total Environ 1999;234:185–96.

Bhuiyan MAH, Suruvi NI, Dampare SB, Islam M, Quraishi SB, Ganyaglo S, et al. Investigation of the possible sources of heavy metal contamination in lagoon and

canal water in the tannery industrial area in Dhaka, Bangladesh. *Environ Monit Assess* 2011;175:633–49.

Birch GF, Olmos MA. Sediment-bound heavy metals as indicators of human influence and biological risk in coastal water bodies. *ICES J Mar Sci* 2008;65:1407–13.

Birch G, Taylor S. Source of heavy metals in sediments of the Port Jackson estuary, Australia. *Sci Total Environ* 1999;227:123–38.

Birch G, Taylor S, Matthai C. Small-scale spatial and temporal variance in the concentration of heavy metals in aquatic sediments: a review and some new concepts. *Environ Pollut* 2001;113:357–72.

Boxall A, Comber S, Conrad A, Howcroft J, Zaman N. Inputs, monitoring and fate modelling of antifouling biocides in UK estuaries. *Mar Pollut Bull* 2000;40:898–905.

Burton AG, Baudor, Beltrami M, Rowland C. Assessing sediment contamination using six toxicity assays. *J Limnol* 2001;60:263–7.

Collvin L. The effect of copper on growth, food consumption and food conversion of perch *Perca fluviatilis* L. Offered maximal food rations. *Aquat Toxicol* 1985;6:105–13.

Duman F, Aksoy A, Demirezen D. Seasonal variability of heavy metals in surface sediment of Lake Sapanca, Turkey. *Environ Monit Assess* 2007;133:277–83.

Fernandes C, Fontainhas-Fernandes A, Cabral D, Salgado MA. Heavy metals in water, sediment and tissues of *Liza saliens* from Esmoriz–Paramos lagoon, Portugal. *Environ Monit Assess* 2008;136:267–75.

Gupta A, Rai DK, Pandey RS, Sharma B. Analysis of some heavy metals in the riverine water, sediments and fish from river Ganges at Allahabad. *Environ Monit Assess* 2009;157:449–58.

Huang K-M, Lin S. Consequences and implication of heavy metal spatial variations in sediments of the Keelung River drainage basin, Taiwan. *Chemosphere* 2003;53:1113–21.

Jain C, Malik D, Yadav R. Metal fractionation study on bed sediments of Lake Nainital, Uttaranchal, India. *Environ Monit Assess* 2007;130:129–39.

Karbassi A, Monavari S, Bidhendi GRN, Nouri J, Nematpour K. Metal pollution assessment of sediment and water in the Shur River. *Environ Monit Assess* 2008;147:107–16.

Kucuksezgin F, Uluturhan E, Batki H. Distribution of heavy metals in water, particulate matter and sediments of Gediz River (Eastern Aegean). *Environ Monit Assess* 2008;141:213–25.

Li X, Shen Z, Wai OW, Li Y-s. Chemical partitioning of heavy metal contaminants in sediments of the Pearl River Estuary. *Chem Speciat Bioavailab* 2000;12:17–25.

Lin C, He M, Zhou Y, Guo W, Yang Z. Distribution and contamination assessment of heavy metals in sediment of the Second Songhua River, China. *Environ Monit Assess* 2008;137:329–42.

Long ER, MacDonald DD, Smith SL, Calder FD. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ Manag* 1995;19:81–97.

Long ER, Field LJ, MacDonald DD. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. *Environ Toxicol Chem* 1998;17:714–27.

Loska K, Cebula J, Pelczar J, Wiechuła D, Kwapuliński J. Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. *Water Air Soil Pollut* 1997;93:347–65.

MacDonald DD, Ingersoll C, Berger T. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch Environ Contam Toxicol* 2000;39:20–31.

Makepeace DK, Smith DW, Stanley SJ. Urban stormwater quality: summary of contaminant data. *Crit Rev Environ Sci Technol* 1995;25:93–139.

Müller G. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. *Umschau* 1979;79:778–83.

Nikolskii NN. Practical soil science. *Soil Sci* 1964;98:347.

Pereira E, Baptista-Neto JA, Smith BJ, Mcallister JJ. The contribution of heavy metal pollution derived from highway runoff to Guanabara Bay sediments: Rio de Janeiro/ Brazil. *An Acad Bras Cienc* 2007;79:739–50.

Praveena S, Ahmed A, Radojevic M, Abdullah M, Aris A. Factor-cluster analysis and enrichment study of mangrove sediments—an example from Mengkabong Sabah. *Malays J Anal Sci* 2007;2:421–30.

Priju C, Narayana A. Spatial and temporal variability of trace element concentrations in a tropical lagoon, southwest coast of India: environmental implications. *J Coast Res* 2006:1053–7.

Rodríguez-Barroso M, García-Morales J, Oviedo MC, Alonso JQ. An assessment of heavy metal contamination in surface sediment using statistical analysis. *Environ Monit Assess* 2010;163:489–501.

Salati S, Moore F. Assessment of heavy metal concentration in the Khoshk River water and sediment, Shiraz, Southwest Iran. *Environ Monit Assess* 2010;164:677–89.

Salomons W, Förstner U. *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag; 1984.

Santos Bermejo J, Beltrán R, Gómez Ariza J. Spatial variations of heavy metals contamination in sediments from Odiel river (Southwest Spain). *Environ Int* 2003;29:69–77.

Sayadi M, Sayyed M, Kumar S. Short-term accumulative signatures of heavy metals in river bed sediments in the industrial area, Tehran, Iran. *Environ Monit Assess* 2010;162:465–73.

Selvaraj K, Ram Mohan V, Szefer P. Evaluation of metal contamination in coastal sediments of the Bay of Bengal, India: geochemical and statistical approaches. *Mar Pollut Bull* 2004;49:174–85.

Shomar B, Müller G, Yahya A. Seasonal variations of chemical composition of water and bottom sediments in the wetland of Wadi Gaza, Gaza Strip. *Wetl Ecol Manag* 2005;13:419–31.

Singh KP, Malik A, Sinha S, Singh VK, Murthy RC. Estimation of source of heavy metal contamination in sediments of Gomti river (India) using principal component analysis. *Water Air Soil Pollut* 2005a;166:321–41.

Singh VK, Singh KP, Mohan D. Status of heavy metals in water and bed sediments of river Gomti—a tributary of the Ganga river, India. *Environ Monit Assess* 2005b;105:43–67.

Tomlinson D, Wilson J, Harris C, Jeffrey D. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresun* 1980;33:566–75.

Tuna AL, Yilmaz F, Demirak A, Ozdemir N. Sources and distribution of trace metals in the Saricay Stream basin of southwestern Turkey. *Environ Monit Assess* 2007;125:47–57.

Turekian KK, Wedepohl KH. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol Soc Am Bull* 1961;72:175–92.

Usero J, Gonzalez-Regalado E, Gracia I. Trace metals in the bivalve molluscs *Ruditapes decussatus* and *Ruditapes philippinarum* from the Atlantic coast of Southern Spain. *Environ Int* 1997;23:291–8.

Viganò L, Arillo A, Buffagni A, Camusso M, Ciannarella R, Crosa G, et al. Quality assessment of bed sediments of the Po River (Italy). *Water Res* 2003;37:501–18.

Violintzis C, Arditsoglou A, Voutsas D. Elemental composition of suspended particulate matter and sediments in the coastal environment of Thermaikos Bay, Greece: delineating the impact of inland waters and wastewaters. *J Hazard Mater* 2009;166:1250–60.

Wakida F, Lara-Ruiz D, Temores-Pena J, Rodriguez-Ventura J, Diaz C, Garcia-Flores E. Heavy metals in sediments of the Tecate River, Mexico. *Environ Geol* 2008;54:637–42.

Yan Z, Tang D. Changes in suspended sediments associated with 2004 Indian Ocean tsunami. *Adv Space Res* 2009;43:89–95.

Zhang H, Shan B. Historical records of heavy metal accumulation in sediments and the relationship with agricultural intensification in the Yangtze–Huaihe region, China. *Sci Total Environ* 2008;399:113–20.

Zheng N, Wang Q, Liang Z, Zheng D. Characterization of heavy metal concentrations in the sediments of three freshwater rivers in Huludao City, Northeast China. *Environ Pollut* 2008;154:135–42.

FIGURES AND TABLES

Figure 1 – Station of collect in estuaries of south Bahia. (a) Una estuary; (b) Pardo estuary; (c) Jequitinhonha estuary.

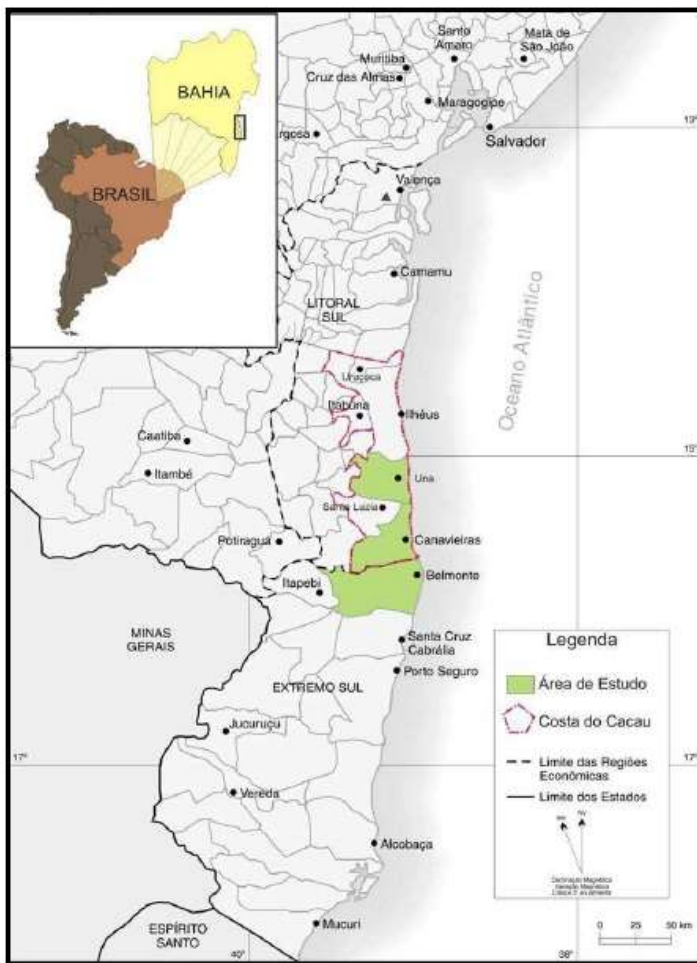


Table 1 – Enrichment factor (EF) of sediments of south Bahia estuaries. (U) Una estuary; C) Pardo estuary; (B) Jequitinhonha estuary.

Sites	Season	EF Ba	EF Cd	EF Cr	EF Cu	EF Fe	EF Mn	EF Ni	EF Pb	EF V	EF Zn
C 1	Dry	0,98	1,30	1,14	0,91	1,00	1,74	1,49	1,40	1,31	1,14
C 1	Wet	0,62	0,68	0,91	0,75	1,00	1,50	0,79	1,57	1,12	1,00
C 2	Dry	1,09	1,30	1,17	1,07	1,00	2,05	1,50	1,41	1,36	1,32
C 2	Wet	0,82	0,91	1,02	0,86	1,00	2,29	1,15	1,52	1,18	1,15
C 3	Dry	1,02	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,22	1,00	1,00	1,00
C 3	Wet	0,96	0,89	1,08	0,95	1,00	1,53	1,27	1,41	1,23	1,26
C 4	Dry	1,15	1,41	1,17	1,02	1,00	2,06	1,47	1,24	1,29	1,23
C 4	Wet	1,00	0,90	1,00	0,96	1,00	1,81	1,20	1,29	1,14	1,27
C 5	Dry	0,94	1,33	0,96	0,94	1,00	1,78	1,27	1,06	1,03	1,07
C 5	Wet	0,70	0,68	0,91	0,86	1,00	1,24	0,68	1,29	1,01	1,03
C 6	Dry	1,21	1,46	1,07	1,08	1,00	1,63	1,39	1,22	1,22	1,19
C 6	Wet	1,01	0,98	1,02	0,96	1,00	1,68	1,15	1,12	0,98	1,19
B 1	Dry	0,55	1,32	0,99	1,37	1,00	0,33	0,70	0,42	0,93	0,77
B 1	Wet	0,68	0,35	0,88	1,19	1,00	0,41	0,52	0,49	0,85	0,89
B 2	Dry	0,64	1,00	0,83	1,10	1,00	0,25	0,62	0,30	0,79	0,81
B 2	Wet	0,51	0,18	0,70	0,93	1,00	0,26	0,15	0,45	0,74	0,80
B 3	Dry	0,65	1,26	0,89	1,19	1,00	0,37	0,66	0,35	0,83	0,72
B 3	Wet	0,38	0,70	0,77	1,27	1,00	0,12	0,31	0,37	0,85	0,64
B 4	Dry	0,60	1,17	0,88	1,07	1,00	0,31	0,70	0,32	0,80	0,74
B 4	Wet	0,63	0,49	0,87	1,04	1,00	0,49	0,45	0,50	0,86	0,80
B 5	Dry	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
B 5	Wet	1,61	0,34	1,06	2,44	1,00	0,25	0,61	0,79	1,23	1,01
B 6	Dry	1,85	1,23	0,74	1,52	1,00	0,62	0,65	0,46	0,82	0,78
B 6	Wet	2,14	0,20	0,88	1,65	1,00	0,49	0,28	0,70	0,90	0,88
U 1	Dry	1,06	1,51	1,07	0,88	1,00	2,65	1,22	0,56	1,20	0,85
U 1	Wet	0,95	0,91	0,97	0,75	1,00	3,73	0,96	0,67	1,15	0,84
U 2	Dry	0,97	1,59	1,14	1,02	1,00	2,92	1,18	0,56	1,30	0,86
U 2	Wet	0,93	1,02	1,04	0,87	1,00	2,90	0,98	0,66	1,19	0,86
U 3	Dry	0,91	1,61	1,04	0,95	1,00	2,04	1,10	0,47	1,17	0,82
U 3	Wet	1,04	1,07	1,02	0,84	1,00	3,04	1,00	0,54	1,09	0,91
U 4	Dry	0,87	1,63	1,06	0,99	1,00	2,08	1,09	0,57	1,29	0,79
U 4	Wet	1,02	1,04	1,05	0,89	1,00	2,80	1,04	0,59	1,16	0,91
U 5	Dry	0,84	1,71	1,00	0,98	1,00	2,05	1,03	0,44	1,11	0,83
U 5	Wet	0,81	1,01	0,97	0,95	1,00	2,74	0,87	0,57	1,05	0,83
U 6	Dry	1,21	1,80	1,05	1,19	1,00	2,17	0,99	0,46	1,16	0,80
U 6	Wet	1,10	1,17	0,94	1,04	1,00	2,26	0,80	0,48	0,98	0,81

Table 2 – Geoaccumulation index (I_{geo}) of sediments of south Bahia estuaries.

(U) Una estuary; (C) Pardo estuary; (B) Jequitinhonha estuary.

Sites	Season	Igeo Ba	Igeo Cd	Igeo Cr	Igeo Cu	Igeo Fe	Igeo Mn	Igeo Ni	Igeo Pb	Igeo V	Igeo Zn
C 1	Dry	0,20	0,61	0,42	0,10	0,23	1,03	0,80	0,72	0,62	0,42
C 1	Wet	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,69	0,00	0,75	0,27	0,11
C 2	Dry	0,23	0,49	0,34	0,21	0,11	1,14	0,69	0,60	0,55	0,51
C 2	Wet	0,36	0,51	0,69	0,44	0,65	1,85	0,85	1,25	0,89	0,85
C 3	Dry	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C 3	Wet	0,72	0,60	0,88	0,70	0,77	1,38	1,11	1,27	1,07	1,10
C 4	Dry	0,89	1,17	0,91	0,71	0,68	1,73	1,24	1,00	1,05	0,98
C 4	Wet	0,75	0,59	0,75	0,68	0,75	1,60	1,01	1,11	0,93	1,09
C 5	Dry	0,26	0,77	0,31	0,26	0,36	1,19	0,70	0,45	0,40	0,46
C 5	Wet	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,00	0,35	0,00	0,02
C 6	Dry	0,93	1,19	0,75	0,76	0,65	1,36	1,13	0,93	0,94	0,90
C 6	Wet	0,86	0,82	0,87	0,78	0,84	1,59	1,04	1,00	0,82	1,09
B 1	Dry	2,50	3,78	3,35	3,83	3,37	1,78	2,85	2,11	3,26	3,00
B 1	Wet	2,31	1,36	2,69	3,13	2,88	1,58	1,93	1,84	2,64	2,70
B 2	Dry	1,39	2,02	1,76	2,16	2,03	0,01	1,34	0,31	1,69	1,72
B 2	Wet	1,40	0,00	1,85	2,26	2,37	0,44	0,00	1,21	1,94	2,04
B 3	Dry	2,55	3,51	2,99	3,42	3,17	1,74	2,58	1,64	2,89	2,69
B 3	Wet	1,91	2,79	2,93	3,66	3,31	0,20	1,62	1,86	3,08	2,66
B 4	Dry	1,85	2,83	2,41	2,69	2,60	0,91	2,08	0,93	2,27	2,16
B 4	Wet	2,35	1,98	2,83	3,08	3,02	2,00	1,85	2,03	2,80	2,69
B 5	Dry	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B 5	Wet	3,46	1,21	2,86	4,06	2,77	0,74	2,07	2,43	3,07	2,78
B 6	Dry	2,86	2,28	1,55	2,58	1,97	1,29	1,36	0,84	1,68	1,62
B 6	Wet	3,41	0,00	2,13	3,04	2,31	1,27	0,45	1,79	2,16	2,13
U 1	Dry	0,34	0,85	0,36	0,06	0,25	1,66	0,54	0,00	0,52	0,02
U 1	Wet	0,35	0,30	0,39	0,02	0,43	2,33	0,37	0,00	0,62	0,17
U 2	Dry	0,59	1,31	0,83	0,67	0,64	2,19	0,87	0,00	1,02	0,42
U 2	Wet	0,61	0,74	0,77	0,52	0,72	2,25	0,69	0,12	0,97	0,50
U 3	Dry	0,52	1,34	0,70	0,58	0,65	1,68	0,79	0,00	0,87	0,36
U 3	Wet	0,83	0,88	0,81	0,53	0,78	2,38	0,78	0,00	0,91	0,65
U 4	Dry	0,44	1,35	0,73	0,62	0,64	1,70	0,77	0,00	1,01	0,31
U 4	Wet	0,86	0,89	0,89	0,67	0,83	2,31	0,89	0,07	1,04	0,69
U 5	Dry	0,53	1,55	0,79	0,75	0,78	1,82	0,83	0,00	0,93	0,51
U 5	Wet	0,61	0,92	0,87	0,83	0,90	2,36	0,70	0,10	0,98	0,64
U 6	Dry	1,22	1,80	1,02	1,20	0,95	2,07	0,94	0,00	1,16	0,64
U 6	Wet	1,18	1,27	0,95	1,10	1,05	2,22	0,73	0,00	1,01	0,74

Table 3 – Class Geoaccumulation index (I_{GEO} Class) of sediments of south Bahia estuaries. (U) Una estuary; C) Pardo estuary; (B) Jequitinhonha estuary.

Sites	Season	Igeo Ba	Igeo Cd	Igeo Cr	Igeo Cu	Igeo Fe	Igeo Mn	Igeo Ni	Igeo Pb	Igeo V	Igeo Zn
C 1	Dry	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1
C 1	Wet	0	0	0	0	1	1	0	1	1	1
C 2	Dry	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1
C 2	Wet	1	1	1	1	1	2	1	2	1	1
C 3	Dry	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C 3	Wet	1	1	1	1	1	2	1	2	2	2
C 4	Dry	1	2	1	1	1	2	2	1	2	1
C 4	Wet	1	1	1	1	1	2	2	2	1	2
C 5	Dry	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1
C 5	Wet	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1
C 6	Dry	1	2	1	1	1	2	2	1	1	1
C 6	Wet	0	1	1	1	1	2	2	1	1	2
B 1	Dry	3	4	4	4	4	2	3	3	4	3
B 1	Wet	3	2	3	4	3	2	2	2	3	3
B 2	Dry	2	3	2	3	3	1	2	1	2	2
B 2	Wet	2	0	2	3	3	1	0	2	2	3
B 3	Dry	3	4	3	4	4	2	3	2	3	3
B 3	Wet	2	3	3	4	4	1	2	2	4	3
B 4	Dry	2	3	3	3	3	1	3	1	3	3
B 4	Wet	3	2	3	4	4	2	2	3	3	3
B 5	Dry	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B 5	Wet	4	2	3	5	3	1	3	3	4	3
B 6	Dry	3	3	2	3	2	2	2	1	2	2
B 6	Wet	4	0	3	4	3	2	1	2	3	3
U 1	Dry	1	1	1	1	1	2	1	0	1	1
U 1	Wet	1	1	1	1	1	3	1	0	1	1
U 2	Dry	1	2	1	1	1	3	1	0	2	1
U 2	Wet	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1
U 3	Dry	1	2	1	1	1	2	1	0	1	1
U 3	Wet	1	1	1	1	1	3	1	0	1	1
U 4	Dry	1	2	1	1	1	2	1	0	2	1
U 4	Wet	1	1	1	1	1	3	1	1	2	1
U 5	Dry	1	2	1	1	1	2	1	0	1	1
U 5	Wet	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1
U 6	Dry	2	2	2	2	1	3	1	0	2	1
U 6	Wet	2	2	1	2	2	3	1	0	2	1

Table 4 – Metal pollution index (MPI) of sediments of south Bahia estuaries. (U) Una estuary; C) Pardo estuary; (B) Jequitinhonha estuary.

Sites	Season	MPI
C 1	Dry	31,27
C 1	Wet	22,33
C 2	Dry	30,66
C 2	Wet	38,98
C 3	Dry	14,91
C 3	Wet	42,50
C 4	Dry	44,85
C 4	Wet	41,58
C 5	Dry	31,31
C 5	Wet	19,78
C 6	Dry	42,35
C 6	Wet	42,86
B 1	Dry	24,51
B 1	Wet	15,34
B 2	Dry	8,44
B 2	Wet	7,65
B 3	Dry	20,40
B 3	Wet	16,38
B 4	Dry	13,04
B 4	Wet	17,12
B 5	Dry	2,07
B 5	Wet	18,10
B 6	Dry	10,82
B 6	Wet	11,31
U 1	Dry	30,03
U 1	Wet	31,74
U 2	Dry	40,50
U 2	Wet	39,27
U 3	Dry	37,06
U 3	Wet	40,72
U 4	Dry	37,98
U 4	Wet	42,78
U 5	Dry	39,86
U 5	Wet	42,16
U 6	Dry	48,17
U 6	Wet	46,26

Table 5 – Metals concentrations (mg/kg) of sediments of south Bahia estuaries. (U) Una estuary; C) Pardo estuary; (B) Jequitinhonha estuary.

Sites	Season	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
C 1	Dry	24,03	0,81	21,58	7,55	14761,26	241,28	8,91	8,66	32,23	31,92
C 1	Wet	13,93	0,38	15,72	5,72	13525,97	189,91	4,35	8,86	25,22	25,70
C 2	Dry	24,56	0,74	20,34	8,18	13581,52	260,40	8,25	8,00	30,60	34,07
C 2	Wet	26,77	0,75	25,94	9,58	19794,31	424,97	9,20	12,55	38,76	43,02
C 3	Dry	14,25	0,35	10,74	4,71	8394,16	78,68	4,17	3,51	13,94	15,90
C 3	Wet	34,35	0,80	29,54	11,46	21468,89	308,13	11,03	12,66	43,76	51,10
C 4	Dry	38,67	1,19	30,28	11,57	20202,94	390,60	12,09	10,50	43,24	47,16
C 4	Wet	35,13	0,79	27,02	11,35	21129,21	358,40	10,30	11,38	39,94	50,84
C 5	Dry	25,09	0,90	19,90	8,49	16168,68	270,06	8,32	7,18	27,62	32,88
C 5	Wet	14,50	0,35	14,39	6,00	12422,72	144,82	3,41	6,72	20,92	24,17
C 6	Dry	39,70	1,20	27,08	11,99	19757,68	302,33	11,16	10,06	40,18	44,36
C 6	Wet	37,96	0,93	29,39	12,17	22575,64	354,66	10,49	10,53	36,79	50,89
B 1	Dry	21,43	0,56	16,25	7,14	10902,73	166,23	6,83	7,97	23,84	23,92
B 1	Wet	18,79	0,10	10,28	4,41	7738,89	145,12	3,60	6,62	15,50	19,52
B 2	Dry	9,93	0,17	5,40	2,25	4299,90	48,76	2,40	2,29	8,03	9,90
B 2	Wet	9,99	0,04	5,73	2,41	5440,70	65,96	0,73	4,28	9,57	12,35
B 3	Dry	22,19	0,46	12,67	5,38	9461,04	161,52	5,64	5,76	18,49	19,41
B 3	Wet	14,21	0,28	12,10	6,36	10442,28	55,54	2,91	6,71	21,01	18,92
B 4	Dry	13,61	0,29	8,44	3,26	6368,20	91,27	3,99	3,54	12,01	13,36
B 4	Wet	19,28	0,16	11,30	4,25	8543,28	193,54	3,42	7,58	17,37	19,40
B 5	Dry	2,52	0,03	1,06	0,34	701,62	32,32	0,63	1,23	1,66	2,00
B 5	Wet	41,52	0,09	11,56	8,38	7188,53	81,13	3,97	9,95	20,89	20,63
B 6	Dry	27,40	0,20	4,65	3,01	4134,49	118,65	2,42	3,31	7,98	9,24
B 6	Wet	40,05	0,04	6,98	4,13	5215,99	117,07	1,29	6,41	11,08	13,10
U 1	Dry	22,59	0,79	22,30	6,14	14289,55	247,31	8,98	7,36	32,85	31,90
U 1	Wet	22,79	0,54	22,74	5,94	16094,95	392,09	7,97	9,97	35,25	35,57
U 2	Dry	26,90	1,08	30,87	9,33	18673,24	356,14	11,32	9,59	46,37	42,29
U 2	Wet	27,16	0,73	29,72	8,46	19689,98	372,40	9,99	11,98	44,78	44,63
U 3	Dry	25,52	1,10	28,35	8,77	18799,98	250,60	10,68	8,22	41,92	40,37
U 3	Wet	31,77	0,80	30,41	8,47	20531,00	407,28	10,58	10,24	42,89	49,37
U 4	Dry	24,30	1,11	28,90	9,06	18718,79	254,32	10,55	9,80	45,99	39,12
U 4	Wet	32,37	0,81	32,28	9,33	21248,38	388,52	11,43	11,61	46,97	50,80
U 5	Dry	25,77	1,28	30,03	9,90	20634,31	275,99	10,99	8,41	43,68	44,90
U 5	Wet	27,19	0,83	31,73	10,47	22406,14	400,91	10,06	11,87	45,03	49,21
U 6	Dry	41,71	1,52	35,35	13,53	23195,36	328,92	11,82	9,82	51,19	49,07
U 6	Wet	40,57	1,05	33,66	12,60	24749,37	365,30	10,22	11,04	46,23	52,74

Figure 2 – PCA applied in estuaries of south Bahia in dry season. (a) Una estuary; (b) Pardo estuary; (c) Jequitinhonha estuary.

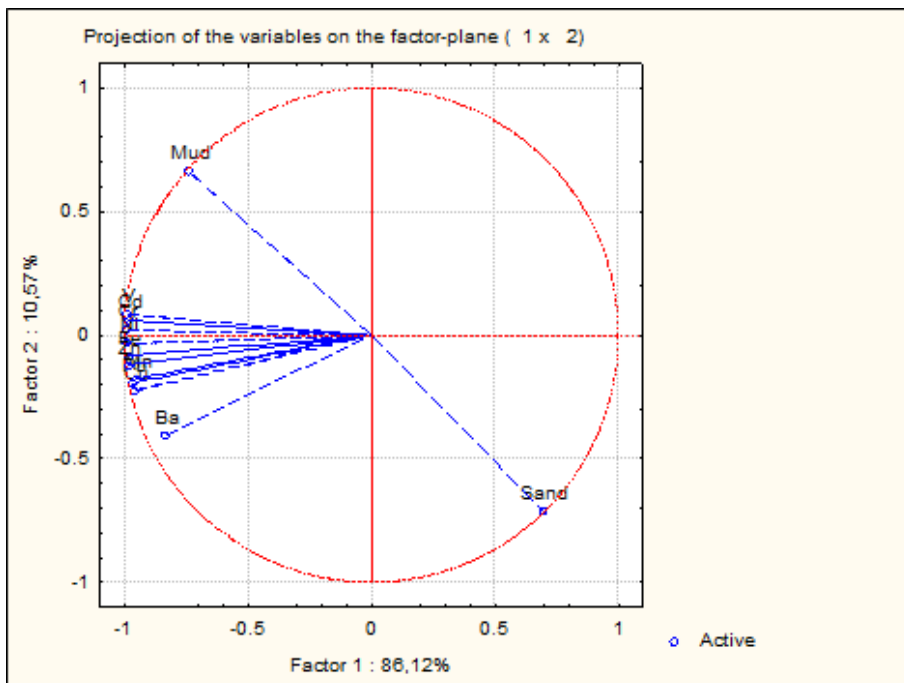


Figure 3 – HCA applied in estuaries of south Bahia in dry season. (a) Una estuary; (b) Pardo estuary; (c) Jequitinhonha estuary.

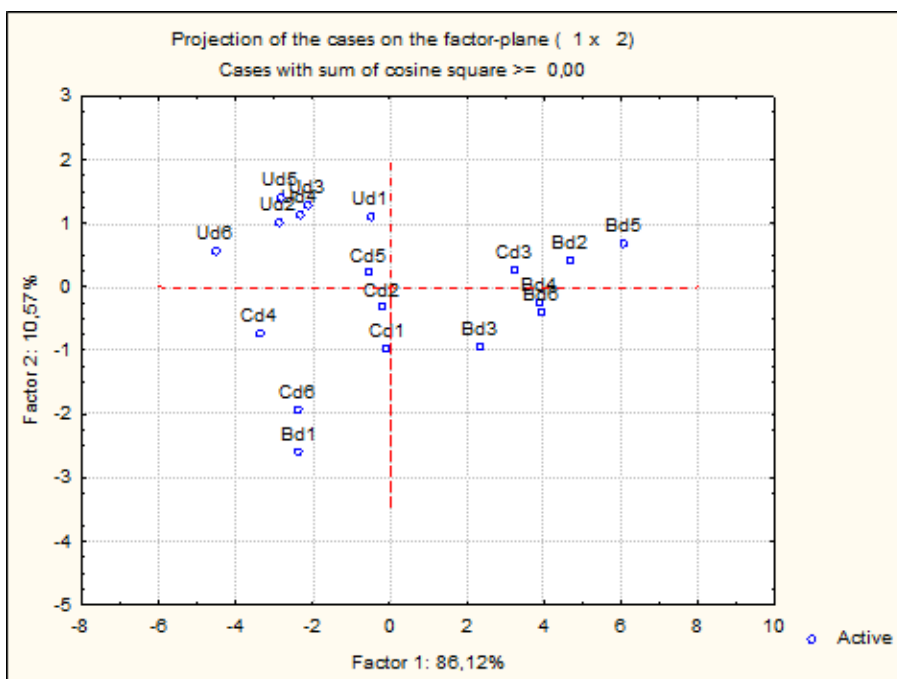


Figure 4 – Cluster analysis applied in estuaries of south Bahia in dry season. (a) Una estuary; (b) Pardo estuary; (c) Jequitinhonha estuary.

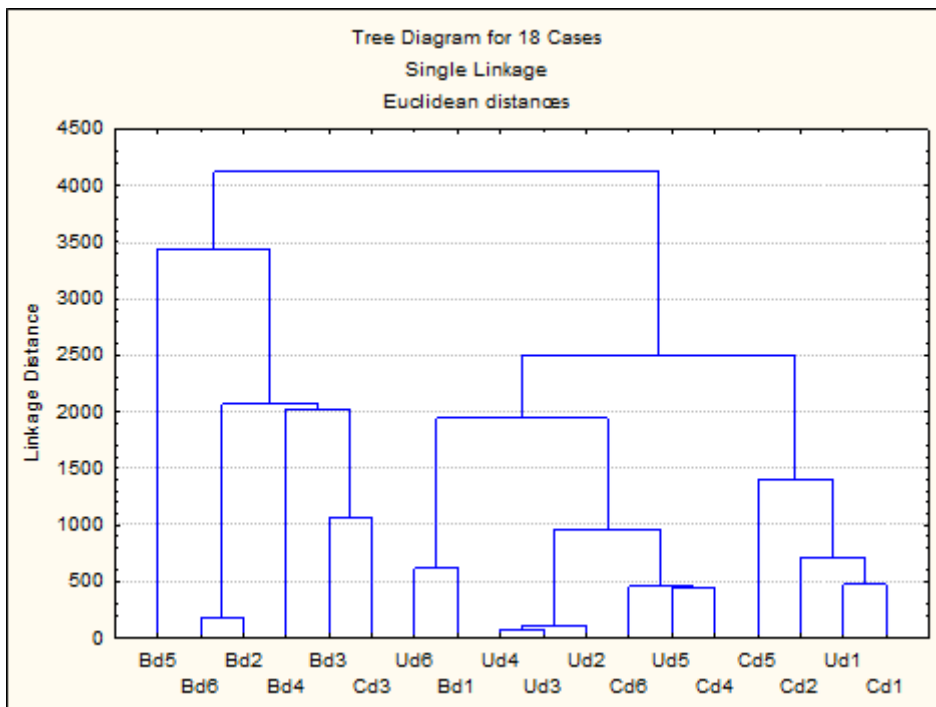


Figure 5 – PCA applied in estuaries of south Bahia in wet season. (a) Una estuary; (b) Pardo estuary; (c) Jequitinhonha estuary.

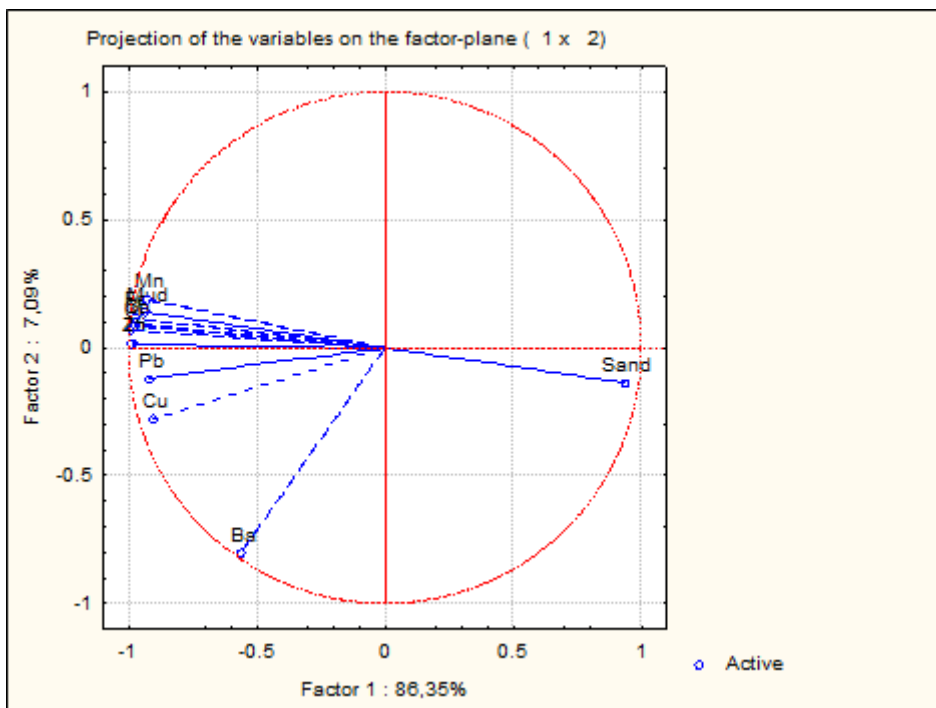


Figure 6 – HCA applied in estuaries of south Bahia in wet season. (a) Una estuary; (b) Pardo estuary; (c) Jequitinhonha estuary.

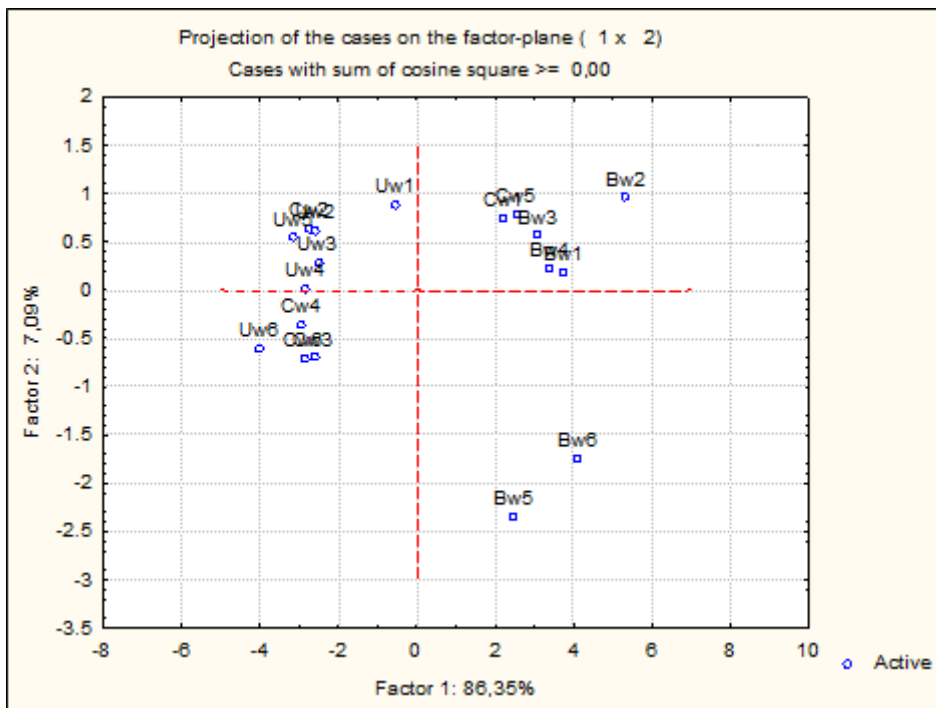


Figure 7 – Cluster analysis applied in estuaries of south Bahia in wet season. (a) Una estuary; (b) Pardo estuary; (c) Jequitinhonha estuary.

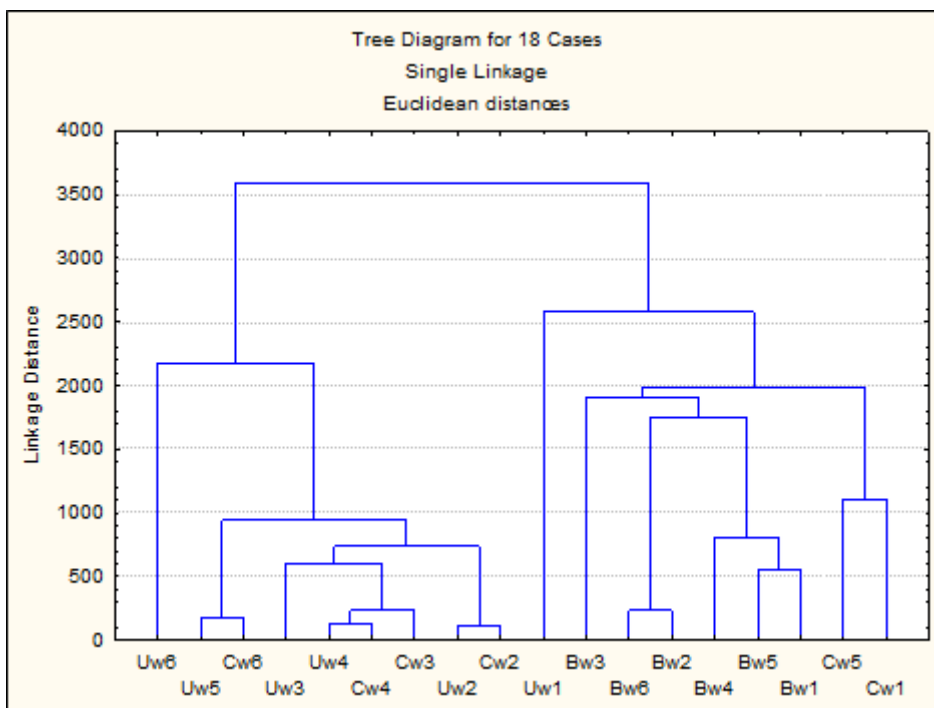


Table 6 – Pearson correlation applied in estuaries of south Bahia in dry season.

	Sand	Mud	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Sand	1,00	-0,99	-0,32	-0,72	-0,70	-0,50	-0,62	-0,54	-0,65	-0,52	-0,74	-0,59
Mud	-0,99	1,00	0,38	0,77	0,74	0,57	0,66	0,59	0,70	0,57	0,78	0,64
Ba	-0,32	0,38	1,00	0,81	0,79	0,91	0,83	0,86	0,81	0,85	0,77	0,84
Cd	-0,72	0,77	0,81	1,00	0,98	0,95	0,97	0,90	0,97	0,92	0,98	0,96
Cr	-0,70	0,74	0,79	0,98	1,00	0,95	0,99	0,93	0,99	0,96	0,99	0,98
Cu	-0,50	0,57	0,91	0,95	0,95	1,00	0,97	0,93	0,95	0,95	0,92	0,98
Fe	-0,62	0,66	0,83	0,97	0,99	0,97	1,00	0,94	0,98	0,96	0,96	0,99
Mn	-0,54	0,59	0,86	0,90	0,93	0,93	0,94	1,00	0,95	0,96	0,91	0,96
Ni	-0,65	0,70	0,81	0,97	0,99	0,95	0,98	0,95	1,00	0,98	0,98	0,98
Pb	-0,52	0,57	0,85	0,92	0,96	0,95	0,96	0,96	0,98	1,00	0,95	0,97
V	-0,74	0,78	0,77	0,98	0,99	0,92	0,96	0,91	0,98	0,95	1,00	0,96
Zn	-0,59	0,64	0,84	0,96	0,98	0,98	0,99	0,96	0,98	0,97	0,96	1,00

Table 7 – Pearson correlation applied in estuaries of south Bahia in wet season.

	Sand	Mud	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Sand	1,00	-1,00	-0,44	-0,91	-0,90	-0,80	-0,90	-0,90	-0,88	-0,82	-0,90	-0,89
Mud	-1,00	1,00	0,44	0,91	0,90	0,80	0,90	0,90	0,88	0,82	0,90	0,89
Ba	-0,44	0,44	1,00	0,46	0,49	0,68	0,43	0,41	0,53	0,58	0,47	0,53
Cd	-0,91	0,91	0,46	1,00	0,98	0,89	1,00	0,89	0,95	0,84	0,95	0,98
Cr	-0,90	0,90	0,49	0,98	1,00	0,87	0,98	0,92	0,98	0,89	0,99	0,99
Cu	-0,80	0,80	0,68	0,89	0,87	1,00	0,89	0,70	0,87	0,86	0,85	0,90
Fe	-0,90	0,90	0,43	1,00	0,98	0,89	1,00	0,90	0,96	0,86	0,97	0,98
Mn	-0,90	0,90	0,41	0,89	0,92	0,70	0,90	1,00	0,93	0,84	0,91	0,91
Ni	-0,88	0,88	0,53	0,95	0,98	0,87	0,96	0,93	1,00	0,92	0,98	0,99
Pb	-0,82	0,82	0,58	0,84	0,89	0,86	0,86	0,84	0,92	1,00	0,92	0,89
V	-0,90	0,90	0,47	0,95	0,99	0,85	0,97	0,91	0,98	0,92	1,00	0,97
Zn	-0,89	0,89	0,53	0,98	0,99	0,90	0,98	0,91	0,99	0,89	0,97	1,00

6. PATENTES SUBMETIDAS

6.1 SISTEMA PARA AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE AGREGADOS DE ÓLEO-MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO EM REGIÕES DE MANGUEZAL E ESTUARINAS TROPICAIS



Universidade Federal da Bahia
Pro-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Núcleo Inovação Tecnológica

FORMULÁRIO DE INFORMAÇÕES DA PROPRIEDADE INTELECTUAL - FIPI

Processo No. (para uso do NIT)

1. Título da Invenção				2. Área de Pesquisa	
Sistema para avaliação da formação de agregados de óleo-material particulado em suspensão em regiões de manguezal e estuarinas tropicais				Oceanografia / Geoquímica	
3. Pesquisador Responsável: Olívia Maria Cordeiro de Oliveira					
4. Nome(s) do(s) Inventor (es)	Unidade	Grupo de Pesquisa	Laboratório	Telefone	E-mail
Ícaro Thiago Andrade Moreira	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA)	71-8836-6553	icarotam@gmail.com
Olívia Maria Cordeiro de Oliveira	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	LEPETRO/NEA	71-3283-8635	olivia@ufba.br
Antônio Fernando de Souza Queiroz	IGEO/UFBA	Manguezais do Estado da Bahia	LEPETRO/NEA	71-3283-8636	queiroz@ufba.br
<u>Ali Khelifa</u>	<u>Environment Canada</u>	<u>Environment Canada</u>	Emergencies, Operational Analytical Laboratories	71-3283-8632	Ali.Khelifa@ec.gc.ca
Manoel Jerônimo Moreira Cruz	IGEO/UFBA	<u>Hidrogeoquímica-UFBA</u>	LEA/UFBA	71 3332-1051	jc9508@gmail.com
Sérgio Luís Costa Ferreira	IQ/UFBA	<u>Quimiometria-UFBA</u>	LAQUIM/UFBA A	71 8845-6739	slfc@ufba.br
<u>Zhendi Wang</u>	<u>Environment Canada</u>	<u>Environment Canada</u>	<u>Emergencies, Operational Analytical Laboratories</u>		Zhendi.Wang@ec.gc.ca

RESUMO

O presente invento diz respeito a um sistema para modelagem natural do derramamento de petróleo em mesoescala desenvolvido para avaliação da formação do OSA (Agregados de Óleo-Material Particulado em Suspensão) a partir da interação entre o Material Particulado em Suspensão coletados em áreas de manguezal e estuarinas, com diferentes tipos de petróleo (pesados e leves). Para alcançar os resultados o sistema consiste em um modelo que foi desenvolvido através da construção de unidades de simulação (mesa agitadora), que funciona para agitação recíproca (126 ciclos por minuto), simulando a turbulência marinha desejada. Sobre a unidade de simulação, estão os erlenmeyers (500mL) onde são adicionadas águas salinas preparadas e/ou coletadas na área que deseja ser avaliada a formação do OSA, diferentes concentrações de MPS (25; 50; 100; 150; 200; 300 mg) e uma massa de óleo (50 mg). Cada erlenmeyer é uma repetição para o sistema desenvolvido, resultando em uma unidade de simulação com três réplicas para cada ponto amostrado em campo, podendo ser simulados até 03 pontos coletados em campo por vez. Este sistema apresentou uma boa reprodutibilidade dos dados para a formação do OSA, não apresentando diferença significativa entre as réplicas, mas com resultados claros quando testadas as influências da salinidade, do MPS e do óleo para a formação em cada área avaliada.

Mais particularmente a presente invenção refere-se a um Sistema para Avaliação da formação do OSA em diferentes áreas tropicais (manguezal e estuários), tornando-se uma ferramenta de prevenção que poderá prever qual a área que é mais propícia para a formação do OSA, e, conseqüentemente, auxiliando na tomada de decisões durante o gerenciamento das áreas contaminadas pelo derramamento de petróleo e seus derivados.

6.2 SISTEMA PARA AVALIAÇÃO DOS RISCOS ECOTOXICOLÓGICOS DO DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO SOBRE OS ORGANISMOS PLANCTÔNICOS E NECTÔNICOS EM REGIÕES DE MANGUEZAL E ESTUARINAS TROPICAIS



Universidade Federal da Bahia
Pro-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Núcleo Inovação Tecnológica

FORMULÁRIO DE INFORMAÇÕES DA PROPRIEDADE INTELECTUAL - FIPI						Processo No. (para uso do NIT)
1. Título da Invenção					2. Área de Pesquisa	
Sistema para avaliação dos riscos <u>ecotoxicológicos</u> do derramamento de petróleo sobre os organismos <u>planctônicos</u> e <u>nectônicos</u> em regiões de manguezal e estuarinas tropicais					Oceanografia / Geoquímica	
3. Pesquisador Responsável: <u>Olivia Maria Cordeiro de Oliveira</u>						
4. Nome(s) do(s) Inventor (es)	Unidade	Grupo de Pesquisa	Laboratório	Telefone	E-mail	
Ícaro Thiago Andrade Moreira	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA)	71-8836-6553	icarotam@gmail.com	
Olivia Maria Cordeiro de Oliveira	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	LEPETRO/N EA	71-3283-8635	olivia@ufba.br	
Antônio Fernando de Souza Queiroz	IGEO/UFBA	Manguezais do Estado da Bahia	LEPETRO/N EA	71-3283-8636	queiroz@ufba.br	
Carine Santana Silva	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	LEA/UFBA	71-3283-8632	Nea-igeo@gmail.com	
Maria Clara de Luna Freire Trindade	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	LEA/UFBA	71-3283-8632	Nea-igeo@gmail.com	
<u>Narayana</u> Flora Costa Escobar	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	LEPETRO/N EA	71-3283-8632	Nea-igeo@gmail.com	
Ana Carina Matos Silva	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	LEPETRO/N EA	71-3283-8632	Nea-igeo@gmail.com	

RESUMO

O presente invento diz respeito a um sistema para modelagem natural do derramamento de petróleo em mesoescala desenvolvido para avaliação dos riscos ecotoxicológicos do petróleo sobre os organismos planctônicos e nectônicos a partir da análise do petróleo contido no OSA (Agregados de Óleo-Material Particulado em Suspensão) de fluabilidade neutra (coluna d'água) coletados em sistemas de manguezal e estuarinas simulados, com diferentes tipos de petróleo (pesados e leves).

Para alcançar os resultados o processo consiste em um modelo que foi desenvolvido que simula a turbulência marinha desejada. Sobre a unidade de simulação, estão os erlenmeyers (500mL) onde são adicionadas águas salinas preparadas e/ou coletadas na área que deseja ser avaliado a formação do OSA, diferentes concentrações de MPS (25; 50; 100; 150; 200; 300 mg) e uma massa de óleo (50 mg). Após 03 horas de agitação é realizada a coleta do OSA de fluabilidade neutra (o intervalo entre 150mL – 100mL de amostra contida na coluna d'água dos erlenmeyers). Essas amostras coletadas são aplicadas extrações com Diclorometano (80mL) e em seguida é realizada a avaliação da concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs) e os poliaromáticos do petróleo (HPAs). Este sistema apresentou uma boa reprodutividade dos dados para a em relação as concentrações do petróleo, não apresentando diferença significativa entre as réplicas, mas com resultados claros quando testadas as influências de diferentes salinidades, de MPS e de óleo para a ecotoxicidade sobre os organismos planctônicos e nectônicos em cada área testada.

Mais particularmente a presente invenção refere-se a um Sistema para Avaliação dos riscos ecotoxicológicos do petróleo sobre os organismos planctônicos e nectônicos em diferentes áreas tropicais (manguezal e estuários), tornando-se uma ferramenta de prevenção que poderá prever qual a área que é mais propícia para os riscos da formação do OSA sobre os organismos presentes na coluna d'água, e, conseqüentemente, auxiliando na tomada de decisões durante o gerenciamento das áreas contaminadas pelo derramamento de petróleo e seus derivados.

6.3 SISTEMA PARA AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DOS AGREGADOS DE ÓLEO-MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO SOBRE AS BACTÉRIAS MARINHAS HIDROCARBONOCLÁSTICAS EM REGIÕES DE MANGUEZAL E ESTUARINAS TROPICAIS



Universidade Federal da Bahia
Pro-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Núcleo Inovação Tecnológica

FORMULÁRIO DE INFORMAÇÕES DA PROPRIEDADE INTELECTUAL - FIPI						Processo No. (para uso do NIT)
1. Título da Invenção			2. Área de Pesquisa			
Sistema para avaliação da influência da formação dos agregados de óleo-material particulado em suspensão sobre as bactérias marinhas hidrocarbonoclásticas em regiões de manguezal e estuarinas tropicais			Oceanografia / Geoquímica			
3. Pesquisador Responsável: Olívia Maria Cordeiro de Oliveira						
4. Nome(s) do(s) Inventor (es)	Unidade	Grupo de Pesquisa	Laboratório	Telefone	E-mail	
Ícaro Thiago Andrade Moreira	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA)	71-8836-6553	icarotam@gmail.com	
Olívia Maria Cordeiro de Oliveira	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	LEPETRO/NEA	71-3283-8635	olivia@ufba.br	
Antônio Fernando de Souza Queiroz	IGEO/UFBA	Manguezais do Estado da Bahia	LEPETRO/NEA	71-3283-8636	queiroz@ufba.br	
Ana Paula Nascimento de Carvalho	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	LEA/UFBA	71-3283-8632	Nea-igeo@gmail.com	
André Luiz Amorim dos Santos Júnior	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	LEA/UFBA	71-3283-8632	Nea-igeo@gmail.com	
Claudia Yolanda Reyes	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	LEPETRO/NEA	71-3283-8632	Nea-igeo@gmail.com	
Luana Sena Ferreira	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	LEPETRO/NEA	71-3283-8632	Nea-igeo@gmail.com	
Fernanda Maria de Santana Almeida	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	LEPETRO/NEA	71-3283-8632	Nea-igeo@gmail.com	

RESUMO

O presente invento diz respeito a um sistema para modelagem natural do derramamento de petróleo em mesoescala desenvolvido para avaliação da influência da formação dos Agregados de Óleo-Material Particulado em Suspensão (OSA) sobre as bactérias marinhas hidrocarbonoclásticas (biodegradadoras de petróleo) em diferentes regiões de manguezal e estuarinas tropicais atingidas por derramamento de diferentes tipos de petróleo.

Para alcançar os resultados o processo consiste em um modelo que foi desenvolvido que simula a turbulência marinha desejada. Sobre a unidade de simulação, estão os erlenmeyers (500mL) onde são adicionadas águas salinas preparadas e/ou coletadas na área que deseja ser avaliado a formação do OSA, diferentes concentrações de MPS (25; 50; 100; 150; 200; 300 mg) e uma massa de óleo (50 mg). Após 03 horas de agitação é realizada a coleta do OSA de flutuabilidade neutra (o intervalo entre 150mL – 100mL de amostra contida na coluna d'água dos erlenmeyers). Estas amostras são transferidas para outros erlenmeyers contendo 90mL de água peptonada estéril a 0,1%. Cada amostra foi agitada a 200rpm/30minutos. Para a contagem de colônias, foi utilizada a técnica de plaqueamento por "microgota", onde foram feitas diluições decimais em ágar nutriente (AGAR). As placas foram incubadas a $25^{\circ} \text{C} \pm 1^{\circ} \text{C}$ por 24 horas. Após a incubação, as placas selecionadas foram as que continham entre 1-30 colônias. O número de colônias contadas foi multiplicado pelo inverso da diluição e os resultados expressos em Unidades Formadoras de Colônias (UFC). Este sistema apresentou uma boa reprodutividade dos dados entre as réplicas.

Mais particularmente a presente invenção refere-se a um Sistema para Avaliação influência da formação dos Agregados de Óleo-Material Particulado em Suspensão (OSA) sobre as bactérias marinhas hidrocarbonoclásticas (biodegradadoras de petróleo) em diferentes regiões de manguezal e estuarinas tropicais atingidas por derramamento de diferentes tipos de petróleo, tornando-se uma ferramenta de prevenção que poderá prever qual a área que é mais propícia para biodegradação do petróleo a partir da influência da formação do OSA.

6.4 SISTEMA PARA AVALIAÇÃO DOS RISCOS ECOTOXICOLÓGICOS DO DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO SOBRE OS ORGANISMOS BENTÔNICOS EM REGIÕES DE MANGUEZAL E ESTUARINAS TROPICAIS



Universidade Federal da Bahia
Pro-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Núcleo Inovação Tecnológica

FORMULÁRIO DE INFORMAÇÕES DA PROPRIEDADE INTELECTUAL - FIPI					Processo No. (para uso do NIT)
1. Título da Invenção					2. Área de Pesquisa
Sistema para avaliação dos riscos <u>ecotoxicológicos</u> do derramamento de petróleo sobre os organismos bentônicos em regiões de manguezal e estuarinas tropicais					Oceanografia / Geoquímica
3. Pesquisador Responsável: Olívia Maria Cordeiro de Oliveira					
4. Nome(s) do(s) Inventor (es)	Unidade	Grupo de Pesquisa	Laboratório	Telefone	E-mail
Ícaro Thiago Andrade Moreira	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA)	71-8836-6553	icarotam@gmail.com
Olívia Maria Cordeiro de Oliveira	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	LEPETRO/N EA	71-3283-8635	olivia@ufba.br
Antônio Fernando de Souza Queiroz	IGEO/UFBA	Manguezais do Estado da Bahia	LEPETRO/N EA	71-3283-8636	queiroz@ufba.br
Mariana Cruz Rios	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	LEA/UFBA	71-3283-8632	Nea-igeo@gmail.com
<u>Ramilla</u> Vieira de Assunção	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	LEA/UFBA	71-3283-8632	Nea-igeo@gmail.com
Ana Clara Bomfim Ribeiro	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	LEPETRO/N EA	71-3283-8632	Nea-igeo@gmail.com
Taís de Sousa Pereira	IGEO/UFBA	Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo	LEPETRO/N EA	71-3283-8632	Nea-igeo@gmail.com

RESUMO

O presente invento diz respeito a um sistema para modelagem natural do derramamento de petróleo em mesoescala desenvolvido para avaliação dos riscos ecotoxicológicos do petróleo sobre os organismos bentônicos a partir da análise do petróleo contido no OSA (Agregados de Óleo-Material Particulado em Suspensão) de flutuabilidade negativa coletados em sistemas de manguezal e estuarinas simulados, com diferentes tipos de petróleo (pesados e leves).

Para alcançar os resultados o processo consiste em um modelo que foi desenvolvido que simula a turbulência marinha desejada. Sobre a unidade de simulação, estão os erlenmeyers (500mL) onde são adicionadas águas salinas preparadas e/ou coletadas na área que deseja ser avaliado a formação do OSA, diferentes concentrações de MPS (25; 50; 100; 150; 200; 300 mg) e uma massa de óleo (50 mg). Após 03 horas de agitação é realizada a coleta do OSA de flutuabilidade negativa (os últimos 50mL de amostra contida nos fundos dos erlenmeyers). Essas amostras coletadas são aplicadas extrações com Diclorometano (80mL) e em seguida é realizada a avaliação da concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs) e os poliaromáticos do petróleo (HPAs). Este sistema apresentou uma boa reprodutividade dos dados para a em relação as concentrações do petróleo, não apresentando diferença significativa entre as réplicas, mas com resultados claros quando testadas as influências de diferentes salinidades, de MPS e de óleo para a ecotoxicidade sobre os organismos bentônicos em cada área.

Mais particularmente a presente invenção refere-se a um Sistema para Avaliação dos riscos ecotoxicológicos do petróleo sobre os organismos bentônicos em diferentes áreas tropicais (manguezal e estuários), tornando-se uma ferramenta de prevenção que poderá prever qual a área que é mais propícia para os riscos da formação do OSA sobre os organismos presentes nos sedimentos de fundo, e, conseqüentemente, auxiliando na tomada de decisões durante o gerenciamento das áreas contaminadas pelo derramamento de petróleo e seus derivados.

7. CONCLUSÕES

Os dados dos hidrocarbonetos de petróleo no sedimento mostraram que o rio São Paulo apresenta uma elevada toxicidade para os organismos presentes no seu estuário, principalmente no setor central, por conta de um histórico de contaminação. Para os estuários do sul da Bahia, os níveis mais elevados de HPAs foram encontrados em amostras de sedimentos nas fozes dos estuários onde as concentrações excederam ERL indicando que existe perigo para danos biológicos agudo. A possível fonte de HPAs no estuário do Jequitinhonha pode ser a combustão do carvão, enquanto nos outros estuários pode ser a combustão de petróleo e/ou uma fonte mista. Os resultados para os índices de toxicidade e efeito biológico mostram que os sedimentos de superfície do estuário do sul da Bahia são moderadamente contaminados e a maioria das amostras têm uma baixa probabilidade de toxicidade, com exceção das fozes dos estuários dos rios Una e Pardo onde existe uma média a alta probabilidade de poluição.

Os dados de metais mostraram que as áreas avaliadas no sul da Bahia têm um gradiente de poluição que vai de baixa a moderada. Maiores concentrações médias de Ni, Mn e Pb foram registrados na estação chuvosa enquanto que o padrão de acumulação de metais na estação seca seguiu a ordem: $Fe > Zn > V > Ba > Cr > Cu > Ni > Pb > Cd$. O Fator de enriquecimento (FE) e os valores de geoacumulação (I_{geo}) mostraram que os sedimentos foram carregados com Mn, Cu, V e Cd. A comparação com os valores de background apresentaram maiores concentrações de Cd do que respectivos valores de referência médios. As concentrações de Cd foram acima dos valores ERL, no entanto, a concentração não excederam os valores de ERM. A contaminação dos sedimentos foi atribuída aos processos antrópicos em alguns casos e a outros os processos naturais. Com base nos resultados sugere-se que deve ser dada prioridade aos estuários do rio Una e Pardo para fins de gestão eficaz dos resíduos nas áreas.

Os resultados do estudo em escala piloto, mostraram que o protocolo de formação do OSA em zonas de manguezal foi eficiente e reprodutível. Com o

modelo desenvolvido foi possível definir quais áreas de cada estuário com maior probabilidade da sedimentação do óleo e/ou solubilização do petróleo em suspensão.

O estudo constatou que no rio São Paulo, BTS, a zona intermediária apresenta maior chance de sedimentação do óleo em função das características dos sedimentos, principalmente devido a alta concentração da matéria orgânica presentes nessa área. Foi observada a possibilidade de até 34,10% do óleo se dispersa na região, o que poderia ter uma dispersão de até 27,20% para o sedimento de fundo, fornecendo riscos toxicológicos para os organismos bentônicos e até 6,90% para os organismos nectônicos e planctônicos.

Os dados mostraram que no sul da Bahia os estuários apresentam maiores chance de sedimentação do óleo nas fozes dos rios com riscos de até 47%, 35%, 34% de dispersão (rio Una, rio Pardo e rio Jequitinhonha, respectivamente), promovendo sérios riscos toxicológicos para os organismos bentônicos (39% para Una, 31% para o rio Pardo e 29% para o rio Jequitinhonha), para os planctônicos e nectônicos (8% para Una, 4% para o rio Pardo e 3% para o rio Jequitinhonha).

As análises integradas mostraram que os sedimentos com maiores concentrações de matéria orgânica possuem uma maior capacidade de agregação, principalmente se ocorrer em ambiente de maior salinidade.

É importante avaliar se o modelo desenvolvido para formação do OSA em escala piloto neste estudo é tão eficaz *in situ*, em grande escala, como foi observado em condições de laboratório.

Sugere-se o desenvolvimento de estudos mais detalhados para a formação do OSA, especialmente avaliando os resultados com um maior número de coletas e se possível para formação de uma laboratório no campo, aproximando mais ainda os resultados com a realidade encontrada nas áreas avaliadas.

Novas pesquisas sobre a ecotoxicidade do petróleo sedimentado associado ao MPS no ambiente são necessárias para avaliar se essa formação gera co-produtos tóxicos ao ecossistema de manguezal.

Por fim, é válido ressaltar que a utilização do OSA como uma ferramenta para nortear o gerenciamento de uma área impactada por petróleo e os seus riscos ecológicos foi eficaz e torna-se promissora para futuros estudos ambientais.

8. REFERÊNCIAS

ABRAHIM, G.; PARKER, R. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. **Environ Monit Assess**, v.136, p.227–38, 2008.

ACEVEDO-FIGUEROA, D.; JIMÉNEZ, B.; RODRIGUEZ-SIERRA, C. Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. **Environ Pollut**, v.141, p.336–42, 2006.

ADOMAKO, D.; NYARKO, B.; DAMPARE, S.; SERFOR-ARMAH, Y.; OSAE, S.; FIANKO, J. Determination of toxic elements in waters and sediments from River Subin in the Ashanti Region of Ghana. **Environ Monit Assess**, v.141, p.165–75, 2008.

AGUIAR, P. C. B.; MOREAU, M. S. S.; FONTES, E. O. Impactos na dinâmica ambiental do município de Canavieiras (BA) tendo a RESEX como fator de influência. In: **Anais do VIII ENCONTRO BAIANO DE GEOGRAFIA/X SEMANA DE GEOGRAFIA DA UESB**. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2011.

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.

ALAGARSAMY, R. Organic carbon in the sediments of Mandovi estuary, Goa. **Indian J Mar Sci**, v. 20, p.221-222, 1991.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A.O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v.48, p. 305, 2002.

AMIN, B.; ISMAIL, A.; ARSHAD, A.; YAP, C.K.; KAMARUDIN, M. S. Anthropogenic impacts on heavy metal concentrations in the coastal sediments of Dumai, Indonesia. **Environ Monit Assess**, v.148, p.291–305, 2009.

ANP, Agência Nacional do Petróleo. 2002. Brasil Round 4. Disponível em:< [http:// www.anp.gov.br/brasilrounds/round4/index.htm](http://www.anp.gov.br/brasilrounds/round4/index.htm) >. Acesso em setembro de 2011.

APHA (American Public Health Association). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22st ed. Washington, DC: APHA-AWWA-WEF; 2003.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard practice for extraction of trace elements from sediments**. 11p., 1992.

ATLAS, R. M.; RAYMOND, R. L. Stimulated petroleum biodegradation. **Critical Reviews In Microbiology**, Louisville, v. 5, n. 4, p.371-386, 1997.

AVILA-PÉREZ, P.; BALCÁZAR, M.; ZARAZÚA-ORTEGA, G.; BARCELÓ-QUINTAL, I.; DIAZ-DELGADO, C. Heavy metal concentrations in water and bottom sediments of a Mexican reservoir. **Sci Total Environ**,v.234, p.185–96, 1999.

BACKHUS, D. A.; GOLINI, C.; CASTELLANOS, E. Evaluation of Fluorescence Quenching for Assessing the Importance of Interactions between Nonpolar Organic Pollutants and Dissolved Organic Matter. **Environ. Sci. Technology**, v. 37, p.4717-4723, 2003.

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

BARBIER, E. B.; KOCH, E. W.; SILIMAN, B. R.; HACKER, S. D.; WOLANSKI, E.; PRIMAVERA, J. Coastal ecosystem based management with nonlinear ecological functions and values. **Science**, v.318, p.321–323, 2008.

BASTOS, A. C.; SILVA, C. G. Caracterização morfodinâmica do litoral Norte Fluminense, RJ, Brasil. **Revista Brasileira de Oceanografia**, v. 48, n. 1, p. 41-60, 2000.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. **Environ Toxicol Chem**, v.17, p.765–76, 1998.

BERNABEU, A. M.; S. FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, F.; BOUCHETTE, D.; REY, A.; ARCOS, J. M.; BAYONA, J. Recurrent arrival of oil to Galician coast: The final step of the Prestige deep oil spill. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250–251, p. 82-90, 2013.

BHUIYAN, M. A. H.; SURUVI, N. I.; DAMPARE, S. B.; ISLAM, M.; QURAIISHI, S. B.; GANYAGLO, S. Investigation of the possible sources of heavy metal contamination in lagoon and canal water in the tannery industrial area in Dhaka, Bangladesh. **Environ Monit Assess**, v.175, p.633–49, 2011.

BIRCH, G. F.; OLMOS, M. A. Sediment-bound heavy metals as indicators of human influence and biological risk in coastal water bodies. **ICES J Mar Sci**, v.65, p.1407–13, 2008.

BIRCH, G.; TAYLOR, S. Source of heavy metals in sediments of the Port Jackson estuary, Australia. **Sci Total Environ**, v.227, p.123–38, 1999.

BIRCH, G.; TAYLOR, S.; MATTHAI, C. Small-scale spatial and temporal variance in the concentration of heavy metals in aquatic sediments: a review and some new concepts. **Environ Pollut**, v.113, p.357–72, 2001.

BITTENCOURT, A. C. S. P.; DOMINGUEZ, J. M. L.; MARTIN, L.; SILVA, I. R. Patterns of Sediment Dispersion Coastwise the State of Bahia – Brazil. In: **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 72, n. 2, p. 271-287, 2000.

BOXALL, A.; COMBER, S.; CONRAD, A.; HOWCROFT, J.; ZAMAN, N. Inputs, monitoring and fate modelling of antifouling biocides in UK estuaries. **Mar Pollut Bull**, v.40, p.898–905, 2000.

BRAGG, J. R.; OWENS, E. H. Clay–oil flocculation as a natural cleansing process following oil spills – Part 1: studies of shoreline sediments and residues from past spills. In: **Proceedings of 17th Arctic and Marine Oilspill Program (AMOP) Technical Seminar**. Environment Canada, Ottawa, ON, p. 1–23, 1994.

BREMNER, J. M.; MULVANEY, C. S. **Nitrogen–Total**. In: Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R. (Eds.), *Methods of soil analysis, Part 2. Chemical and microbiological properties*; SSSA Madison WI, 595–624, 1982.

BRASIL. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resoluções vigentes publicadas entre julho de 1984 e novembro de 2008**. 2. ed. / Conselho Nacional do Meio Ambiente. – Brasília; 928 p. 2008.

BURNS, G.; ROBERT, P.; PETER TEBEAU, DAGMAR SCHMIDT ETKIN. Looking to the Future—Setting the Agenda for Oil Spill Prevention, Preparedness and Response in the 21st Century. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 7, p. 31-37, 2002.

BURTON, A. G.; BAUDOR, BELTRAMI, M.; ROWLAND, C. Assessing sediment contamination using six toxicity assays. **J Limnol**, v.60, p.263–7, 2001.

CALLEGARI-JACQUES, S. M. **Bioestatística: princípios e aplicações**. Ed: Arned. Porto Alegre. 2003. 255 p.

CALLIARI, L. J.; MUEHC, D.; HOEFEL, F. G.; TOLDO, J. R. E. Morfodinâmica

praial: uma breve revisão. **Revista Brasileira de Oceanografia**, n.51, p. 63-78, 2003.

CASADO-MARTÍNEZ, M. C.; BUCETA, J. L.; BELZUNCE, M. J.; DELVALLS, T. A. Using sediment quality guidelines for dredged material management in commercial ports from Spain. **Environ Int**, v.32, p.388–96, 2006.

CBPM, 2003. **Geologia e Recursos Minerais do Estado da Bahia – Sistema de Informações Geográficas – SIG. Mapas nas escalas 1:1.000.000 e 1:2.000.000. Companhia Baiana de Pesquisa Mineral. CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Ministério de Minas e Energia. CD-ROM.**

CELINO, J. J.; CORDEIRO, O. M. C.; HADLICH, G. M.; QUEIROZ, A. F. S.; GARCIA, K. S. Assessment of contamination by trace metals and petroleum hydrocarbons in sediments from the tropical estuary of Todos os Santos Bay, Brazil. **Rev. Bras. Geoc.** v.38(4), p.753-760, 2008.

CHEN, C. W.; CHEN, C. F. Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. **Mar Pollut Bull**,v.63, p.417–23, 2011.

CHEN, C. W.; KAO, C. M.; CHEN, C. F.; DONG, C. D. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. **Chemosphere**, v.66, p.1431–40, 2006.

CHEN, C. W.; CHEN, C. F.; DONG, C. D.; TU, Y. T. Composition and source apportionment of PAHs in sediments at river mouths and channel in Kaohsiung Harbor, Taiwan. **J Environ Monit**, v.14, p.105–15, 2012.

CLOUTIER, D.; GHARBI, S.; BOULÉ, M. 2005. On the oil-mineral aggregation

process: a promising response technology in ice-infested waters. In: **International oil spill conference**. American Petroleum Institute, Washington, DC, Publication n. 4529, p. 167–176, 2005.

COLOMBO, J. C.; BARREDA, A.; BILOS, C.; CAPPELLETTI, N.; MIGOYA, M. C. 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.

COLLVIN, L. The effect of copper on growth, food consumption and food conversion of perch *Perca fluviatilis* L. Offered maximal food rations. **Aquat Toxicol**, v.6, p.105–13, 1985.

COUTO, E. A. Diagnóstico estratégico do Sul da Bahia. In: **Revista eletrônica Cesesb**. Itamaraju, 2006. Disponível em: http://www.cesesb.edu.br/site/arquivos/pdf/revista_eletronica/administracao/3edicao/diagnosticoestrategico>. Acesso em: 15 set. 2011.

DAGNINO, A.; E VIARENGO, A. Development of a decision support system to manage contamination in marine ecosystems. **Science of The Total Environment**, v. 466-467, p. 119-126, 2014.

DANCHUK, N. S. The fate and transport of light petroleum hydrocarbons in the lower Mississippi river delta. Tese de doutorado: Graduate Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, p. 131, 2009.

DE LUCA, G.; FURESI, A.; MICERA, G.; PANZANELLI, A.; PIU, P. C.; PILO, M. I. Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia Harbor (Northern Sardinia, Italy). **Mar Pollut Bull**, v.50, p.1223–32, 2005.

DOMINGUEZ, J. M. L. **Evolução quaternária da planície costeira associada**

à foz do rio Jequitinhonha (BA): influência das variações do nível do mar e da deriva litorânea dos sedimentos. Salvador. Dissertação do Mestrado: Curso de Pós-Graduação em Geologia, Instituto de Geociências, UFBA, p. 79. 1983.

DOMINGUEZ, J. M. L.; BITTENCOURT, A. C. S. P. Utilização de padrões de sedimentação costeira como indicadores Paleoclimáticos naturais (proxies). **Revista Brasileira de Geociências** v. 24, n. p. 13-12, 1994.

DUMAN, F.; AKSOY, A.; DEMIREZEN, D. Seasonal variability of heavy metals in surface sediment of Lake Sapanca, Turkey. **Environ Monit Assess**, v.133, p.277–83, 2007.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes.** SILVA, F. C. da coord. Campinas: Embrapa Informática Agropecuária; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, p.370, 1999.

FANG, M. D.; HSIEH, P. C.; KO, F. C.; BAKER, J. E.; LEE, C. L. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Kaoping River and Submarine Canyon system. **Mar Pollut Bull**, v.54, p.1179–89, 2007.

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.

FARIAS, L. G. Q. O desafio da sustentabilidade nas áreas costeiras do sul da Bahia. **Revista Urutágua** - revista acadêmica multidisciplinar. Universidade Estadual de Maringá. n.12, 10 p., 2003.

FERNANDES, C.; FONTAINHAS-FERNANDES, A.; CABRAL, D.; SALGADO, M. A. Heavy metals in water, sediment and tissues of *Liza saliens* from Esmoriz–Paramos lagoon, Portugal. **Environ Monit Assess**, v.136, p.267–75, 2008.

FOLK, R. L.; WARD, W. C. Brazos river bar: A study of significant of grain size parameters. **Journal of Sedimentary Petrology**, 27, 3–26, 1957.

GUINAN, J.; CHARLESWORTH, M.; SERVICE, M.; OLIVER, T. Sources and geochemical constraints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of two Northern Irish sea-loughs. **Mar Pollut Bull**,v.42, p.1073–81, 2001.

GUPTA, A.; RAI, D. K.; PANDEY, R. S.; SHARMA, B. Analysis of some heavy metals in the riverine water, sediments and fish from river Ganges at Allahabad. **Environ Monit Assess**, v.157, p.449–58, 2009.

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

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.

HEGEMAN, W. J. M., VAN DER WEIJDEN, C. H, LOCH, J. P. G. Sorption of benzo[a]pyrene and phenanthrene on suspended harbor sediment as a function of suspended sediment concentration and salinity: a laboratory study using the cosolvent partition coefficient. **Environ Sci Technol**,v.29, p.363–71, 1995.

HILL, P. S.; KHELIFA, A.; LEE, K. Time Scale for Oil Droplet Stabilization by Mineral Particles in Turbulent Suspensions. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 1, p. 73–81, 2002.

HOEFEL, F. G. Morfodinâmica de praias arenosas oceânicas: uma revisão

bibliográfica. Itajaí: Editora da UNIVALI. 1º ed., p. 92, 1998.

HORIKAWA, K. Nearshore dynamics and costal process. 1º ed. University of Tokoyo Press, 522 p., 1988.

HUANG, K-M.; LIN, S. Consequences and implication of heavy metal spatial variations in sediments of the Keelung River drainage basin, Taiwan. **Chemosphere**, v.53, p.1113–21, 2003.

ITOPF, International Tanker Owners Pollution Federation. 1999. **New Directions in Marine Pollution Control**. Disponível em:< <http://www.itopf.com> >. Acesso: 15 jan. 2011.

ITOPF, International Tanker Owners Pollution Federation. 2012. **Data & Statistics**. Disponível em: < <http://www.itopf.com> >. Acesso: 04 jun. 2012.

ITOPF, International Tanker Owners Pollution Federation. 2011. **Shoreline Clean Up**. Disponível em: < <http://www.itopf.com> >. Acesso: 12 dez. 2011.

JAHNS, H. O.; BRAGG, J. R.; DASH, L. C.; OWENS, E. H. Natural cleaning of shorelines following the Exxon Valdez spill. In: **Proceedings of the 1991 International Oil Spill Conference**. American Petroleum Institute, Washington, DC, Publication n. 4529, p. 167–176, 1991.

JAIN, C.; MALIK, D.; YADAV, R. Metal fractionation study on bed sediments of Lake Nainital, Uttaranchal, India. **Environ Monit Assess**, v.130, p.129–39, 2007.

JIANG, J. J.; LEE, C. L; FANG, M. D.; LIU, J. T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments of southwest Taiwan: an appraisal of diagnostic ratios in source recognition. **Mar Pollut Bull**,v.58, p.752–60, 2009.

KARBASSI, A.; MONAVARI, S.; BIDHENDI, G. R. N.; NOURI, J.; NEMATPOUR, K. Metal pollution assessment of sediment and water in the Shur River. **Environ Monit Assess**, v.147, p.107–16, 2008.

KUCUKSEZGIN, F.; ULUTURHAN, E.; BATKI, H. Distribution of heavy metals in water, particulate matter and sediments of Gediz River (Eastern Aegean). **Environ Monit Assess**, v.141, p.213–25, 2008.

KIM, G. B.; MARUYA, K. A.; LEE, R. F.; LEE, J. H.; KOH, C. H.; TANABE, S. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea. **Mar Pollut Bull**, v.38, p.7-15, 1999.

KHELIFA, A.; STOFFYN-EGLI, P.; P. S.; HILL; LEE, K. Characteristics of Oil Droplets Stabilized by Mineral Particles: Effects of Oil Type and Temperature. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 1, p. 19–30, 2002.

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

KIM, L. H.; CHOI, E.; STENSTROM, M. K. Sediment characteristics, phosphorus types and phosphorus release rates between river and lake sediments. **Chemosphere**, v.50, p.53–61, 2003.

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

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

LEE, K., STOFFYN-EGLI, P., OWENS, E.H. The OSSA II pipeline river spill: natural mitigation of a riverine oil spill by oil–mineral fine interaction. **Spill Science & Technology Bulletin**, v.7, n.1, p.149–154, 2002.

LEE, K. G.; STOFFYN-EGLI, P.; OWENS, E. H., SERGY, G. A.; GUENETTE, C. C.; PRINCE, R. C. Oil–mineral aggregate formation on oiled beaches: natural attenuation and sediment relocation. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 3, p. 285–296, 2003.

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. 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.

LEE, K., STOFFYN-EGLI, P., 2001. Characterization of oil–mineral aggregates. In: **Proceedings International Oil Spill Conference**. American Petroleum Institute, Washington DC, p. 991–996, 2001.

LEE, K., WEISE, A.M., ST-PIERRE, S. Enhanced oil biodegradation with mineral fine interaction. **Spill Sci. Technol. Bull**, v.3 (4), p.263–267, 1996.

LI, X.; SHEN, Z.; WAI, O. W.; LI, Y-S. Chemical partitioning of heavy metal contaminants in sediments of the Pearl River Estuary. **Chem Speciat Bioavailab**, v.12, p.17–25, 2000.

LIN, C.; HE, M.; ZHOU, Y.; GUO, W.; YANG Z. Distribution and contamination assessment of heavy metals in sediment of the Second Songhua River, China. **Environ Monit Assess**, v.137, p.329–42, 2008.

LI, Z.; LEE, K.; KING, T; BOUFADEL, M.; VENOSA, A. D. Assessment of chemical dispersant effectiveness in a wave tank under regular non-breaking and breaking wave conditions. **Marine Pollution Bulletin**, n. 56, p. 903–912, 2008.

LUNEL, T. K.; LEE, K.; SWANNELL, R. Shoreline clean up during the Sea Empress incident: The role of surf washing (clay-oil flocculation), dispersants and bioremediation. In: **Proceedings of the 19th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar**. Environment Canada, Ottawa, Ontario, p. 1521 – 1540, 1996.

LI, G.; XIA, X.; YANG, Z.; WANG, R.; VOULVOULIS, N. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. **Environ Pollut**, v.144, p.985–93, 2006.

LI, C. H.; ZHOU, H. W.; WONG, Y. S.; TAM, N. F. Vertical distribution and anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments in Hong Kong, South China. **Science of The Total Environment**, v.21(407), p.5772–5779, 2009.

LIN, C. E.; CHEN, C. T.; KAO, C. M.; HONG, A.; WU, C. Y. Development of the sediment and water quality management strategies for the Salt-water River, Taiwan. **Mar Pollut Bull**, v.63, p.528–34, 2011.

LONG, E. R.; MACDONALD, D. D. Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. **Hum Ecol Risk Assess**, v.4, p.1019–39, 1998.

LONG, E. R.; MACDONALD, D. D.; SMITH, S. L.; CALDER, F. D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuary sediments. **Environ Manage**, v.19, p.81–97, 1995.

LONG, E. R.; FIELD, L. J.; MACDONALD, D. D. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. **Environ Toxicol Chem**, v.17, p.714–27, 1998.

LONG, E. R.; MACDONALD, D. D.; SEVERN, C. G.; HONG, C. B. Classifying probabilities of acute toxicity in marine sediments with empirically derived sediment quality guidelines. **Environ Toxicol Chem**, v.192, p.598–601, 2000.

LONG, E. R.; MACDONALD, D. D.; SMITH, S. L.; CALDER, F. D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environ Manag**, v.19, p.81–97, 1995.

LONG, E. R.; FIELD, L. J.; MACDONALD, D. D. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. **Environ Toxicol Chem**, v.17, p.714–27, 1998.

LOSKA, K.; CEBULA, J.; PELCZAR, J.; WIECHUŁA, D.; KWAPULIŃSKI, J. Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. **Water Air Soil Pollut**, v.93, p.347–65, 1997.

LUO, X. J.; MAI, B. X.; YANG, Q. S.; CHEN, S. J.; ZENG, E. Y. Distribution and partition of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface water of the Pearl River Estuary, South China. **Environ Monit Assess**, v.145, p.427–36, 2008.

MACDONALD, D. D.; INGERSOLL, C.; BERGER, T. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. **Arch Environ Contam Toxicol**, v.39, p.20–31, 2000.

MAGI, E.; BIANCO, R.; IANNI, C.; CARRO, M. D. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. **Environ Pollut**, v.1199, p1–8, 2002.

MAKEPEACE, D. K.; SMITH, D. W.; STANLEY, S. J. Urban stormwater quality: summary of contaminant data. **Crit Rev Environ Sci Technol**, v.25, p.93–139, 1995.

MEANS, J. C. Influence of salinity upon sediment–water partitioning of aromatic hydrocarbons. **Mar Chem**, v51, p.3-16, 1995.

MOREIRA, I. T. A.; OLIVEIRA, O. M. C.; TRIGUIS, J. A.; DOS SANTOS, A. M. P.; QUEIROZ, A. F. S.; MARTINS, C. M. S.; SILVA, C. S.; JESUS, R. S. Phytoremediation using *Rizophora mangle* L. in mangrove sediments contaminated by persistent total petroleum hydrocarbons (TPH's). **Microchemical Journal**, v.99, p.376 - 382, 2011.

MOREIRA, I. T. A.; OLIVEIRA, O. M. C.; TRIGUIS, J. A.; SANTOS, A. M. P.; QUEIROZ, A. F. S.; MARTINS, C. M. S.; SILVA, C. S.; JESUS, R. S. Phytoremediation using *Rizophora mangle* L. in mangrove sediments contaminated by persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs). **Microchemical Journal**, v.99, p.376–382, 2011.

MOREIRA, I. T. A.; OLIVEIRA, O. M. C.; TRIGUIS, J. A.; QUEIROZ, A. F. S.; MARTINS, A. C. M.; SILVA.; FALCÃO, B. A. Phytoremediation in mangrove sediments impacted by persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) using *Avicennia schaueriana*. **Marine Pollution Bulletin**, v.67(1–2), p.130–136, 2013.

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

MÜLLER, G. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. *Umschau* 1979;79:778–83. Nikolskii NN. Practical soil science. **Soil Sci**, v.98, p.325-347, 1964.

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.

NADAL, M., SCHUHMACHER, M., DOMINGO, J. L. Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain. **Environ Pollut**, v.132, p.1-11, 2004.

NELSON, D. W., SOMMERS, L. E. **Total carbon, organic carbon and organic matter**. In: Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R. (Eds.), *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. SSSA Madison, WI, 539–577, 1982.

OEN, A. M. P., CORNELISSEN, G., BREEDVELD, G. D. Relation between PAH and black carbon contents in size fractions of Norwegian harbor sediments. **Environ Pollut**, v.141, p.370–80, 2006.

PEREIRA, E.; BAPTISTA-NETO, J. A.; SMITH, B. J.; MCALLISTER, J. J. The contribution of heavy metal pollution derived from highway runoff to Guanabara Bay sediments: Rio de Janeiro/ Brazil. **An Acad Bras Cienc**, v.79, p.739–50, 2007.

PEREIRA, W. E.; HOSTETLER, F. D.; LUOMA, S. N.; VAN GREEN, A.; FULLER, C. C.; ANIMA, R. J. Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, California. **Mar Chem**, v.64, p.99-113, 1999.

PETERS, C. A.; KNIGHTES, C. D.; BROWN, D. G. Long-term composition dynamics of PAH containing NAPLs and implications for risk assessment. **Environ Sci Technol**, v.33, p.4499–507, 1999.

PRAVEENA, S.; AHMED, A.; RADOJEVIC, M.; ABDULLAH, M.; ARIS, A. Factor-cluster analysis and enrichment study of mangrove sediments—an example from Mengkabong Sabah. **Malays J Anal Sci**, v.2, p.421–30, 2007.

PRIJU, C.; NARAYANA, A. Spatial and temporal variability of trace element concentrations in a tropical lagoon, southwest coast of India: environmental implications. **J Coast Res**, v.45, p.1053–7, 2006.

QIAO, M.; WANG, C.; HUANG, S.; WANG, D.; WANG, Z. Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, **China**. **Environ Int**, v.32, p.28–33, 2006.

NASCIMENTO, L. Caracterização geoambiental da linha de costa da costa do Cacau - litoral sul da Bahia. Dissertação de mestrado: Curso de Pós-Graduação em Geologia, Instituto de Geociências, UFBA, p. 143. 2006.

NIU, H.; LI, Z.; LEE, K.; KEPKAY, P.; MULLIN, J. V. Modelling the Transport of Oil–Mineral-Aggregates (OMAs) in the Marine Environment and Assessment of Their Potential Risks. **Environ Model Assess**, n. 3, p. 10 – 25, 2010.

NORDVIK, ATLE B. The technology windows-of-opportunity for marine oil spill response as related to oil weathering and operations. **Spill Science & Technology**, v. 2, p. 17-46, 1995.

NOAA. National Oceanic and Atmospheric Administration. Screening quick reference tables. **Hazmat Report**, v. 99, n.1. Washington, NOAA, 12p, 1999.

OLSEN, S. R., DEAN, L. A. **Phosphorus**. In: Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R. (Eds.), *Methods of Soil Analysis Part 2 Chemical and Microbiological Properties*. SSSA Madison, WI, 1035–1049, 1982.

OMOTOSO, O.E.; MUNOZ, V. A.; MIKULA, R.J. Mechanisms of Crude Oil–Mineral Interactions. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 1, p. 45–54, 2002.

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.

PAYNE, J. R.; CLAYTON, J. R.; KIRSTEIN, E. Oil/suspended particulate material interactions and sedimentation. **Science & Technology Bulletin**, v.8, n.3, p. 201–221, 2003.

RODRIGUES, A.J.C. Caracterização de agregados de óleo-partícula mineral: procedimentos para aceleração da remediação de derrames de petróleo em ambientes costeiros. Monografia de Graduação: Geologia, Instituto de Geociências, UFBA, p. 54. 2011.

RODRÍGUEZ-BARROSO, M.; GARCÍA-MORALES, J.; OVIEDO, M. C.; ALONSO, J. Q. An assessment of heavy metal contamination in surface sediment using statistical analysis. **Environ Monit Assess**, v.163, p.489–501, 2010.

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

SAVINOV, V. M., SAVINOVA, T. N., MATISHOV, G. G., DAHLE, S., NÆC, K. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorines (OCs) in bottom sediments of the Guba Pechenga, Barents Sea, Russia. **Sci Total Environ**, v.306, p.39–56, 2003.

SALATI, S., MOORE, F. Assessment of heavy metal concentration in the Khoshk River water and sediment, Shiraz, Southwest Iran. **Environ Monit Assess**, v.164, p.677–89, 2010.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. Springer-Verlag; 1984.

SANTOS, J.; BELTRÁN, R.; GÓMEZ, J. Spatial variations of heavy metals contamination in sediments from Odiel river (Southwest Spain). **Environ Int**, v.29, p.69–77, 2003.

SAYADI, M.; SAYYED, M.; KUMAR, S. Short-term accumulative signatures of heavy metals in river bed sediments in the industrial area, Tehran, Iran. **Environ Monit Assess**, v.162, p.465–73, 2010.

SELVARAJ, K.; MOHAN, V.; SZEFER, P. Evaluation of metal contamination in coastal sediments of the Bay of Bengal, India: geochemical and statistical approaches. **Mar Pollut Bull**, v.49, p.174–85, 2004.

SHOMAR, B.; MÜLLER, G.; YAHYA, A. Seasonal variations of chemical composition of water and bottom sediments in the wetland of Wadi Gaza, Gaza Strip. **Wetl Ecol Manag**, v.13, p.419–31, 2005.

SINGH, K. P.; MALIK, A.; SINHA, S.; SINGH, V. K.; MURTHY, R. C. Estimation of source of heavy metal contamination in sediments of Gomti river (India) using principal component analysis. **Water Air Soil Pollut**, v.166, p.321–41, 2005.

SINGH, V. K.; SINGH, K. P.; MOHAN, D. Status of heavy metals in water and bed sediments of river Gomti—a tributary of the Ganga river, India. **Environ Monit Assess**, v.105, p.43–67, 2005.

SILVA, C. S., MOREIRA, I. T. A., OLIVEIRA, O. M. C., QUEIROZ, A. F. S., GARCIA, K. S., FALCÃO, B. A. Spatial distribution and concentration assessment of total petroleum hydrocarbons in the intertidal zone surface sediment of Todos os Santos Bay, Brazil, **Environ Monit Assess**, DOI 10.1007/s10661-013-3456-0, 2013.

SOCLO, H. H., GARRIGUES, P., EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. **Mar Pollut Bull**, v.40, p.387–96, 2000.

SPROVIERI, M., FEO, M. L., PREVEDELLO, L., MANTA, D. S., SAMMARTINO, S., TAMBURRINO, S. Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and

polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbour (southern Italy). **Chemosphere**, v.67, p.998-1009, 2007.

STORELLI, M. M., MARCOTRIGIANO, G. O. Polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in sediments from the Mar Piccol, Ionian Sea, Italy. **Bull Environ Contam Toxicol**, v.65, p.537–44, 2000.

STOUT, S. A., UHLER, A. D., EMSBO-MATTINGLY, S. D. Comparative evaluation of background anthropogenic hydrocarbons in surficial sediments from nine urban waterway. **Environ Sci Technol**, v.38, p.2987–94, 2004.

SVERDRUP, L. E., NIELSEN, T., KROGH, P. H. Soil ecotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in relation to soil sorption, lipophilicity, and water solubility. **Environ Sci Technol**, v.36, p.2429–35, 2002.

SANTAS, R.; SANTAS P. Effects of wave action on the bioremediation of crude oil saturated hydrocarbons. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 5, p. 434-439, 2000.

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**. Monografia de Graduação: Geologia, Instituto de Geociências, UFBA, p. 54. 2010.

SANTOS-ECHEANDIA, J., PREGO, R., COBELO-GARCIA, A. Influence of the heavy fuel spill from the Prestige tanker wreckage in the overlying seawater column levels of copper, nickel and vanadium (NE Atlantic ocean). **J. Mar. Syst**, v.72, p.350–357, 2008.

SERGY, G. A.; GUÉNETTE, C.C.; OWENS, E. H.; PRINCE, R. C.; LEE, K. In-situ Treatment of Oiled Sediment Shorelines. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 3, p. 237–244, 2003.

SERGY, G. A.; GUÉNETTE, C.C.; OWENS, E. H.; PRINCE, R. C.; LEE, K. Treatment of oiled sediment shorelines by sediment relocation. In: **Oil Spill Conference**. American Petroleum Institute, Washington DC, p. 991–996, 1999.

SHAW, J. M. A Microscopic View of Oil Slick Break-up and Emulsion Formation in Breaking Waves. 2003. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 5, pp. 491–501, 2003.

SHEN, L.; JAFFÉ, R. Interactions between dissolved petroleum hydrocarbons and pure and humic acid-coated mineral surfaces in artificial seawater. **Marine Environmental Research**, v.49, p. 217- 231, 2000.

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

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

SUN, 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, X.; WANG, Z.; SO, L. L.; WONG, S.; YANG, C.; FIELDHOUSE, B. A laboratory study on the kinetics of the formation of oil-suspended particulate matter aggregates using the NIST-1941b sediment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, p. 1701-1707, 2010.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia do petróleo**. José Eduardo Thomas, organizador. 2 ed., Rio de Janeiro, Editora Interciência. 271p., 2001.

TOMLINSON, D.; WILSON, J.; HARRIS, C.; JEFFREY, D. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. **Helgoländer Meeresun**, v.33, p.566–75, 1980.

TRINDADE, M. C. L. F. **Formação e caracterização de agregados óleo-mineral em diferentes energias hidrodinâmicas**. Monografia de Graduação: Oceanografia, Instituto de Geociências, UFBA, p. 57. 2011.

TUNA, A. L.; YILMAZ, F.; DEMIRAK, A.; OZDEMIR, N. Sources and distribution of trace metals in the Saricay Stream basin of southwestern Turkey. **Environ Monit Assess**, v.125, p.47–57, 2007.

TUREKIAN, K. K.; WEDEPOHL, K. H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. **Geol Soc Am Bull**, v.72, p.175–92, 1961.

USERO, J.; GONZALEZ-REGALADO, E.; GRACIA I. Trace metals in the bivalve molluscs *Ruditapes decussatus* and *Ruditapes philippinarum* from the Atlantic coast of Southern Spain. **Environ Int**, v.23, p.291–298, 1997.

VIGANÒ, L.; ARILLO, A.; BUFFAGNI, A.; CAMUSSO, M.; CIANNARELLA, R.; CROSA, G. Quality assessment of bed sediments of the Po River (Italy). **Water Res**, v.37, p.501–518, 2003.

VIOLINTZIS, C.; ARDITSOGLOU, A.; VOUTSA, D. Elemental composition of suspended particulate matter and sediments in the coastal environment of Thermaikos Bay, Greece: delineating the impact of inland waters and wastewaters. **J Hazard Mater**, v.166, p.1250–1260, 2009.

WALKLEY, A. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. **Soil Sci**. 63:251-263, 1947.

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 lowtemperature environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 72, p. 205-212, 2013.

WANG, C.; CHEN, B.; ZHANG, B.; HE, S.; ZHAO, M. Fingerprint and weathering characteristics of crude oils after Dalian oil spill, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 71, p. 64-68, 2013.

WAKIDA, F.; LARA-RUIZ, D.; TEMORES-PENA, J.; RODRIGUEZ-VENTURA, J.; DIAZ, C.; GARCIA-FLORES, E. Heavy metals in sediments of the Tecate River, Mexico. **Environ Geol**, v.54, p.637–42, 2008.

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

WRIGHT, L.D.; SHORT, A. D. Morphodynamics variability of surf zones and beaches: a synthesis. **Marine Geology**, v. 56, p. 93 – 118, 1984.

TOLUN, L. G.; OKAY, O. S.; GRAINS, A. F.; TOLAY, M.; TÜFEKCI, H.; KIRATLI, N. The pollution status and the toxicity of surface sediments in Izmit Bay (Marmara Sea), Turkey. **Environ Int**, v.26, p.163–8, 2001.

US EPA. **Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons**, EPA/600/R-93/089. Washington, DC: Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency; 1993.

VAN METRE, P. C.; MAHLER, B. J.; FURLONG, E. T. Urban sprawl leaves its PAH signature. **Environ Sci Technol**, v.34, p.4064–70, 2000.

WANG, X. C.; ZHANG, Y. X.; CHEN, R. F. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. **Mar Pollut Bull**, v.2, p.1139–49, 2001.

XIE, L. Q.; XIE, P.; TANG, H. J. Enhancement of dissolved phosphorus release from sediment to lake water by *Microcystis* blooms — an enclosure experiment in a hyper-eutrophic, subtropical Chinese lake. **Environ Pollut**, v.122, p.391–9, 2003.

YAN, Z.; TANG, D. Changes in suspended sediments associated with 2004 Indian Ocean tsunami. **Adv Space Res**, v.43, p.89–95, 2009.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R. H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River Basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Org Geochem**, v.33, p.489–515, 2002.

ZAKARIA, M. P.; TAKADA, H.; TSUTSUMI, S.; OHNO, K.; YAMADA, J.; KOUNO, E. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs. **Environ Sci Technol**, v.36, p.1907–18, 2002.

ZENG, F.; CUI, K. Y.; XIE, Z. Y.; LIU, M.; LI, Y. J.; ZEN, Z. X. Occurrence of phthalate esters in water and sediment of urban lakes in a subtropical city, Guangzhou, South China. **Environ Int**, v.34, p.372–80, 2008.

ZHANG, C.; ZHENG, G. **Characterization and desorption kinetics of PAHs from contaminated sediment in Houston Ship Channel**. Environmental Institute of Houston 2003 Annual Report. p. 39–41, 2003.

ZHANG, J.; CAI, L. Z.; YUAN, D. X.; CHEN, M. Distribution and sources of polynuclear aromatic hydrocarbons in mangrove surficial sediments of Deep Bay, China. **Mar Pollut Bull**, v.49, p.479–86, 2004.

ZHANG, H.; SHAN, B. Historical records of heavy metal accumulation in sediments and the relationship with agricultural intensification in the Yangtze–Huaihe region, China. **Sci Total Environ**, v.399, p.113–120, 2008.

ZHENG, N.; WANG, Q.; LIANG, Z.; ZHENG, D. Characterization of heavy metal concentrations in the sediments of three freshwater rivers in Huludao City, Northeast China. **Environ Pollut**, v.154, p.135–142, 2008.

ZHOU, J. L.; HONG, H.; ZHANG, Z.; MASKAOUI, K.; CHEN, W. Multi-phase distribution of organic micropollutants in Xiamen Harbour, China. **Water Res**, 2000;34:2132–50.

ANEXOS

NORMAS DE SUBMISSÃO PARA REVISTA
Science of total environment

NORMAS DE SUBMISSÃO PARA REVISTA
Microchemical Journal

NORMAS DE SUBMISSÃO PARA REVISTA
Marine pollution bulletin

NORMAS DE SUBMISSÃO PARA REVISTA
Envinronmental Monitoring and assessment