

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA:
PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE – POSPETRO**

LORENA SUEDE MIRANDA

**O OSA COMO FERRAMENTA NORTEADORA NA PREVENÇÃO
DE POSSÍVEIS IMPACTOS ECOTOXICOLÓGICOS NO RIO SÃO
PAULO, BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA**

Salvador
2016

LORENA SUEDE MIRANDA

**O OSA COMO FERRAMENTA NORTEADORA NA PREVENÇÃO
DE POSSÍVEIS IMPACTOS ECOTOXICOLÓGICOS NO RIO SÃO
PAULO, BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente - POSPETRO, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores: Dr.^a Olívia Maria Cordeiro de Oliveira
Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira
Dr.^a Vera Lúcia Cândia Souza Santos

Salvador
2016

Ficha catalográfica elaborada pela
Biblioteca do Instituto de Geociências - UFBA

M672 Miranda, Lorena Suede
O OSA como ferramenta norteadora na prevenção de possíveis impactos ecotoxicológicos no rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia / Lorena Suede Miranda.- Salvador, 2016.
72 f. : il. Color.

Orientador: Prof. Dr. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira/Ícaro Thiago Andrade Moreira /Vera Lúcia Cândia Souza Santos
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Geociências, 2016.

1. Petróleo. 2. Derramamento de óleo - Remediação. 3. Geoquímica ambiental - Biorremediação. I. Oliveira, Olívia Maria Cordeiro de/Moreira, Ícaro Thiago Andrade/Santos, Vera Lúcia Cândia Souza. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU: 550.4:504(813.8)

**O OSA COMO FERRAMENTA NORTEADORA NA PREVENÇÃO DE
POSSÍVEIS IMPACTOS ECOTOXICOLÓGICOS NO RIO SÃO
PAULO, BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA.**

por

Lorena Suede Miranda

(Engenheira Ambiental e Sanitária, Universidade Salvador – UNIFACS , -2013, Salvador - BA)

Orientadora: **Profa. Dra. Olivia Maria Cordeiro de Oliveira**

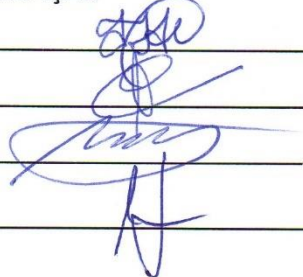
Orientadora: **Profa. Dra. Vera Lucia Cancio Souza Santos**

Orientador: **Prof. Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira**

Submetida em satisfação parcial dos requisitos do grau de

À Câmara de Ensino de Pós-Graduação e Pesquisa da Universidade Federal da Bahia

APROVAÇÃO



BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira (UNIFACS)

Profa. Dra. Ana Cecilia Rizzatti de Albergaria Barbosa (IGEO/UFBA)

Prof. Dr. Gustavo Alonso Muñoz Magna (UNIFACS)

Prof. Dr. José Ângelo Sebastião Araujo dos Anjos (UNIFACS)

Data da Defesa Pública: 28/03/2016

SALVADOR-BAHIA

Março/2016

À minha família, por ser meu refúgio e fortaleza.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me guiado e me guardado em todos os caminhos que trilhei e em mais esta grande etapa da minha vida.

Aos meus pais, Tânia e Justino, e ao meu irmão, Tiago, por serem minha fortaleza e o meu refúgio de cada dia, em especial ao meu pai por toda a dedicação e esforço para que eu consiga alcançar cada objetivo.

Ao meu companheiro, Rafael, pelas palavras de força e pelo incentivo para superar os obstáculos encontrados durante o percurso.

Às minhas orientadoras, Dr^a Olívia Maria Cordeiro e Dr^a Vera Cândia, pela confiança e pelos ensinamentos, e ao meu orientador, Dr. Ícaro Thiago Moreira, também pela confiança e pelos ensinamentos, mas em especial pela amizade e pelo direcionamento profissional.

Ao professor e amigo, Dr. José Ângelo S. A. dos Anjos, pelo incentivo para que eu desse o primeiro passo rumo a este novo caminho, pelas orientações e por ser um exemplo como pessoa e profissional.

À toda a equipe Biotec, em especial Ícaro, Cláudia e Danúzia, por todo o apoio e aprendizado.

Ao professor Anderson Gomes pelo auxílio e presteza.

Ao colega e amigo, Carlito, e aos estudantes de iniciação científica, Adriele, Ilana, Lua, Milton e Samires, por todo o auxílio durante as atividades de campo e laboratório. Cada um foi muito importante para o sucesso dessa pesquisa.

À toda a equipe do NEA/LEPETRO pela orientação e auxílio durante as atividades em laboratório, em especial Gisele, Juci, Sarah, Jorginho, Marcão, Regina, Rui e Jean.

Ao CNPq pelo financiamento da pesquisa e à Capes pela bolsa concedida.

Não to mandei eu? Sê forte e corajoso; não temas,
nem te espantes, porque o SENHOR, teu Deus, é
contigo por onde quer que andares.

Josué 1:9

RESUMO

Estudos recentes têm revelado a ocorrência de um processo natural de interação entre gotículas de óleo e materiais particulados em suspensão (MPS), resultando na formação de agregados estáveis durante semanas, que se dispersam na coluna d'água. Essas interações são conhecidas como agregados óleo-material particulado em suspensão (*Oil-Suspended Particulate Material Aggregates* ou OSAs) e promovem a dispersão do óleo na água, indicam os possíveis locais de destinação do óleo no ambiente e podem, ainda, acelerar a biodegradação. No presente estudo, foram desenvolvidos experimentos testando diferentes salinidades e diferentes concentrações de MPS, com amostras do rio São Paulo, localizado na Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil, objetivando investigar a contribuição dos OSAs na indicação do local de maior probabilidade de sedimentação de óleo na área de estudo com o intuito de prever possíveis riscos ecotoxicológicos ocasionados por derramamentos de petróleo e permitir a aplicação de técnicas preventivas e mitigatórias. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Para a caracterização geoquímica da área de estudo foram usados métodos analíticos para quantificação de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs), carbono orgânico em particulado (COP), nitrito, nitrato, amônia, fósforo assimilável, clorofila e metais. Os experimentos para formação do OSA foram realizados seguindo o protocolo desenvolvido por Moreira (2014) adaptado de Khelifa et al. (2002). Os resultados mostraram que a salinidade e a concentração de MPS interferem na formação dos agregados e, de forma geral, maiores concentrações de MPS e salinidades mais altas tendem a ser mais favoráveis à formação dos OSAs. Além disso, o ponto 3 foi indicado como área mais vulnerável aos possíveis impactos ecotoxicológicos decorrentes de derramamentos de petróleo, seguido do ponto 2 e, por fim, do ponto 1. Desta forma, em casos de derramamentos de petróleo no rio São Paulo, a região correspondente ao ponto 3, mais próximo à nascente, deve ser tratada como área prioritária para a aplicação de técnicas preventivas e mitigatórias, seguida do ponto 2, na parte intermediária, e, então, do ponto 1, correspondente à foz.

PALAVRAS-CHAVE: petróleo, remediação, agregado óleo-material particulado em suspensão.

ABSTRACT

Recent studies have shown the occurrence of a natural process of interaction between oil droplets and suspended particulate material (SPM), resulting in the formation of aggregates, stable during weeks, which are dispersed in the water column. These interactions are known as particulate oil-suspended particulate materials aggregates (OSAs), and promote dispersion of oil in water, indicates the possible oil disposal sites on the environment and can also accelerate the biodegradation. In this study, experiments were carried out by testing different salinities and different concentrations of SPM, with samples of the São Paulo river, located in Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil, aiming to investigate the contribution of OSAs in the indication of the place most likely to oil sedimentation in the study area in order to predict possible ecotoxicological risks caused by oil spills and allow the application of preventive and mitigation techniques. The experiments were performed in the Oil Studies Laboratory (LEPETRO), in the Center of Environmental Studies (NEA) of the Federal University of Bahia (UFBA). For the geochemical characterization of the study area were used analytical methods for the quantification of total petroleum hydrocarbons (HTPs), particulate organic carbon (POC), nitrite, nitrate, ammonia, assimilable phosphorus, chlorophyll and metals. The experiments for the formation of OSA were performed following the protocol developed by Moreira (2014) adapted of Khelifa et al. (2002). The results showed that the salinity and SPM concentration interfere with the formation of aggregates and, generally, higher concentrations of SPM and higher salinities tend to be more favorable to the OSA formation. In addition, the point 3 was nominated as the most vulnerable area to potential ecotoxicological impacts of oil spills, followed by point 2 and, finally, the point 1. Thus, in case of oil spills in the São Paulo river, the region corresponding to point 3, closer to the source, should be treated as a priority area for the application of preventive and mitigation techniques, then point 2, the intermediate part, and then the point 1, corresponding to the mouth.

KEYWORDS: oil, remediation, oil-suspended particulate material aggregate.

SUMÁRIO

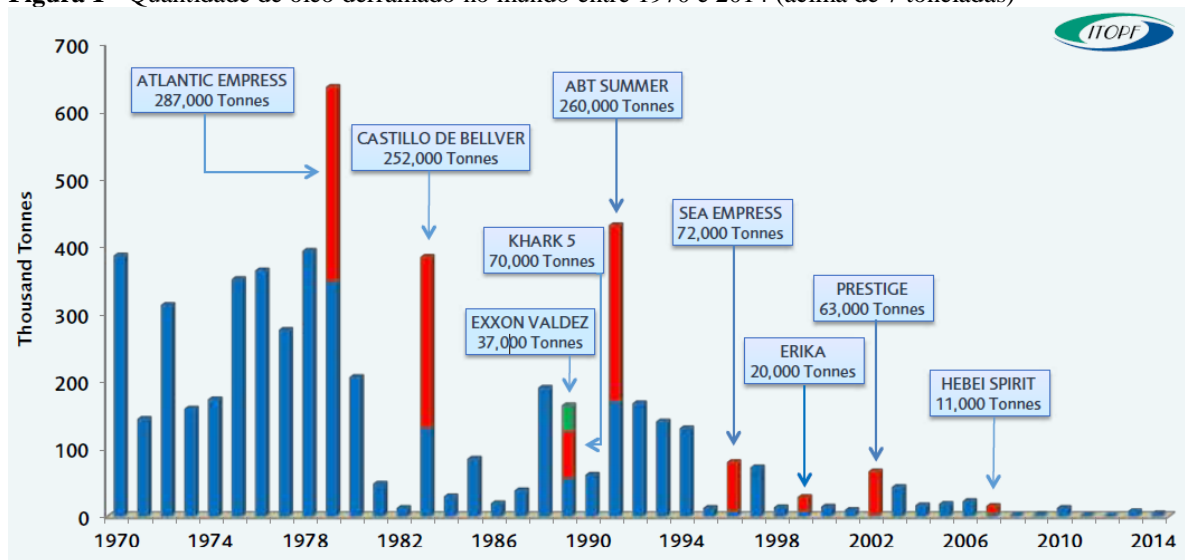
1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1	ÁREA DE ESTUDO	15
3.2	REVISÃO DA LITERATURA	17
3.3	CAMPO	17
3.4	LABORATÓRIO.....	20
3.4.1	Caracterização do óleo.....	21
3.4.2	Pré-tratamento das amostras	21
3.4.3	Métodos analíticos para caracterização da área.....	22
3.4.4	Experimentos para a formação do OSA	23
3.5	ANÁLISE E DIVULGAÇÃO DOS RESULTADOS	25
4	AGREGADO ÓLEO-MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (OSA) – CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	26
5	INVESTIGAÇÃO DE PARÂMETROS GEOQUÍMICOS NO RIO SÃO PAULO, BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL	33
6	AGREGADO ÓLEO-MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO COMO FERRAMENTA DE AUXÍLIO NA PREVENÇÃO DE POSSÍVEIS IMPACTOS ECOTOXICOLÓGICOS NO RIO SÃO PAULO, BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA: INFLUÊNCIA DA SALINIDADE E MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO	46
7	CONCLUSÃO.....	63
	REFERÊNCIAS.....	65

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma importante fonte primária de energia em escala mundial, sendo, ainda, utilizado em diversas atividades e setores industriais como matéria-prima para a produção de diferentes produtos, com baixos custos quando comparado a outras fontes e difícil de ser substituído em curto prazo (GOLDEMBERG et al., 2014; HAUGE et al., 2014; ITOPI, 2015; MARIANO, 2007; SZKLO; SCHAEFFER, 2006). Sua utilização foi bastante difundida a partir da Primeira Guerra Mundial, em função dos avanços industriais, científicos e tecnológicos e da necessidade da utilização de combustíveis (CANELAS, 2007; FUNDÃO, 2010).

Devido à sua composição, o petróleo pode provocar grandes impactos ao meio ambiente, que envolvem não apenas a fauna e a flora, mas também a sociedade (DOS SANTOS, 2012; FARIAS, 2008, p. 48 citado por FUNDÃO et al., 2010; LI, 2014; SØRENSEN, 2012). Ressalta-se a gravidade dos impactos em regiões costeiras, onde é desenvolvida a maior parte das atividades associadas ao petróleo, a exemplo o Brasil, o que torna essas áreas mais vulneráveis (DA CRUZ, 2012).

Figura 1 - Quantidade de óleo derramado no mundo entre 1970 e 2014 (acima de 7 toneladas)



Fonte: ITOPI, 2015.

Os ambientes costeiros são áreas de elevado dinamismo e fragilidade, havendo a constante alteração de suas características. São fontes abundantes de recursos biológicos, sendo responsáveis pela frequente reciclagem de água, nutrientes e outros elementos químicos. Constituem, ainda, áreas de alto interesse ecológico e econômico por favorecerem o acesso da população aos recursos naturais provenientes do mar e servirem como vias de transporte e

comércio (ÂNGULO, 2004; FUNDÃO et al., 2010). De acordo com Da Cruz (2012), EPA (1999) e Noernberg e Lana (2002), acidentes nas atividades petrolíferas de exploração, produção, armazenamento e transporte podem ser ameaças à sobrevivência de espécies ali presentes, sendo ainda frequentes, mesmo com os avanços tecnológicos existentes. O transporte de petróleo se destaca como a principal fonte antrópica de lançamentos deste composto nos ecossistemas marinhos, que está relacionada, em sua maior parte, à operação normal dos navios, em função do rejeito das águas de lastro e das lavagens de tanques (ALEIXO; TACHIBANA; CASAGRANDE, 2007; COSTA, 2012; LENTZ; FELLEMAN, 2003; ZIOLLI, 2002). Como pode ser visto na figura 1, estima-se que, no mundo, aproximadamente 5,74 milhões de toneladas de óleo tenham sido lançadas no oceano entre anos 1970 e 2014, como resultados de incidentes com navios petroleiros (ITOPF, 2015).

Os derramamentos de óleo, em qualquer volume, podem impactar negativamente o ambiente, provocando impactos imediatos e de longo prazo (DOS SANTOS, 2012; LENTZ; FELLEMAN, 2003). O tipo e a severidade do dano, bem como a dificuldade para recuperação da área atingida, podem ser influenciados por diversos fatores, incluindo sazonalidade, volume e características do óleo derramado, localização geográfica e fatores biológicos (GARCIA; LA ROVERE, 2011; IPIECA, 2006; LENTZ; FELLEMAN, 2003; LOPES; MILANELLI; POFFO, 2007).

Entre os impactos provenientes de vazamentos de óleo no mar podem ser citados como exemplos: alterações nas características da água, diminuição da penetração da luz do sol, redução de trocas gasosas, efeitos sobre a alimentação, reprodução, crescimento e outras funções vitais de organismos marinhos, além de asfixia e morte desses organismos (COSTA, 2012; FUNDÃO et al., 2010).

Os impactos agudos, geralmente, estão relacionados a vazamentos pontuais de óleo enquanto os impactos crônicos estão associados a descargas contínuas. Os principais impactos agudos sobre a biota incluem a diminuição da capacidade de reprodução e alimentação, modificações nos mecanismos de desenvolvimento e baixa resistência a doenças. Já os impactos crônicos, apesar de também serem observados os impactos anteriormente citados, são mais difíceis de serem definidos, pois nas áreas de ocorrência pode haver outros elementos poluentes e fatores que venham a interferir nos efeitos observados. Porém, existem evidências de que, mesmo em baixo nível, a exposição crônica a elementos associados ao óleo pode causar efeitos significativos sobre a capacidade reprodutiva e a sobrevivência da biota (GARCIA; LA ROVERE, 2011; RAMSEUR, 2012). Geralmente, os efeitos subletais estão associados a

exposições crônicas, podendo comprometer algumas funções básicas da vida de organismos marinhos, tais como citados anteriormente (ZIOELLI, 2002).

Além dos impactos ambientais, é importante considerar que existem impactos sociais e econômicos associados, já que muitas atividades dependem da qualidade e disponibilidade do recurso ambiental para serem desenvolvidas e muitas famílias utilizam recursos provenientes do mar como fonte de subsistência e alimentação (MIRANDA; ANJOS; MOREIRA, 2014; ZIOELLI, 2002). Algumas vezes, as demandas socioeconômicas podem interferir, estimulando a limpeza da área em casos em que seria mais adequado optar pela recuperação natural ou, ainda, prolongar o processo de limpeza por um tempo superior ao necessário, causando impactos ainda maiores ao ambiente (LOPES; MILANELLI; POFFO, 2007; MIRANDA; ANJOS; MOREIRA, 2014). A alimentação e saúde humanas também são comprometidas, visto que grande parte do alimento é proveniente de ambientes costeiros e que mais da metade da população vive a, pelo menos, 60 km da costa (ZIOELLI, 2002).

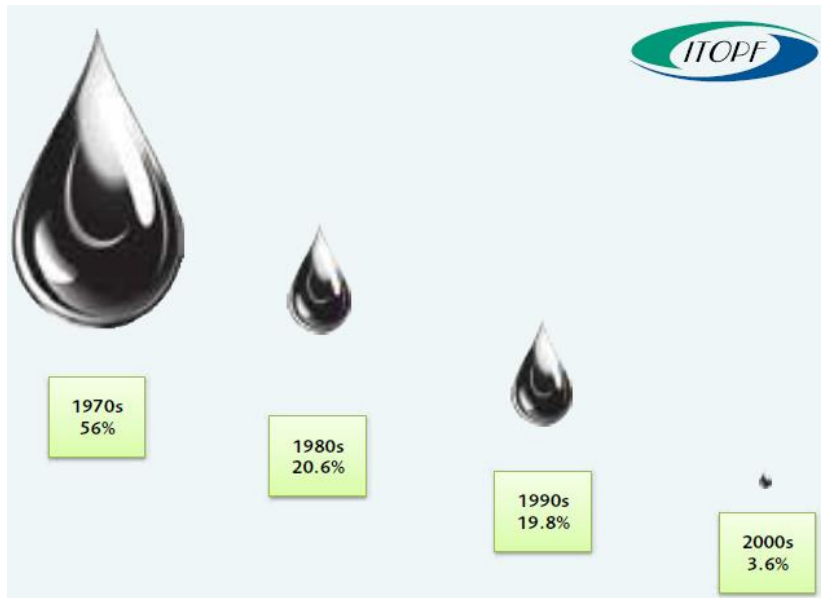
Como pode ser observado na figura 2, nos últimos anos, houve uma redução progressiva do número de acidentes e da quantidade de óleo derramado (ITOPF, 2015). Esta redução está relacionada com o maior cuidado e controle nas atividades de exploração, armazenamento e transporte de petróleo, além da maior preocupação e responsabilidade ambiental. Contudo, o risco de ocorrência de vazamentos e, conseqüentemente, contaminação de ambientes costeiros, ainda existe. Desta forma, faz-se necessário aprimorar continuamente as ferramentas técnicas e científicas para prevenir e mitigar os impactos decorrentes de derramamentos de óleo (CANTAGALLO; MILANELLI; DIAS-BRITO, 2007; MIRANDA; ANJOS; MOREIRA, 2014).

A ocorrência de grandes acidentes com derramamentos de petróleo ao redor do mundo, tais como dos petroleiros Exxon Valdez (1989), Erika (1999) e Prestige (2002) e da plataforma *Deepwater Horizon*, localizada no Golfo do México (2010), estimularam discussões relacionadas aos impactos e aos custos ocasionados por eventos como esses, além de questões sobre a segurança em atividades no setor de óleo e gás (GARZA-GIL; PRADA-BLANCO; VÁSQUEZ-RODRÍGUEZ, 2006; GILL; PICOU; RITCHIE, 2012; KONTOVAS; PSARAFTIS; VENTIKOS, 2010; LOUREIRO et al., 2006).

Existem diversas maneiras de remover o óleo dos ecossistemas costeiros e a capacidade de prever o destino do óleo no ambiente é importante, pois pode auxiliar na escolha dos métodos de limpeza mais adequados e da área prioritária para aplicação destes. Esta escolha deve ser feita com cautela, baseada nas características intrínsecas do ambiente atingido, nas características do óleo derramado e nas técnicas de remediação disponíveis, visto que a

aplicação de métodos inadequados pode ocasionar impactos similares ou até mais sérios que o efeito do óleo (CANTAGALLO; MILANELLI; DIAS-BRITO, 2007; MIRANDA; ANJOS; MOREIRA, 2014; REED; AAMO; DALING, 1995).

Figura 2 - Derramamentos de óleo no mundo por década como porcentagem do total derramado entre 1970 e 2009



Fonte: ITOPF, 2015.

Estudos recentes mostram que os processos intempéricos do petróleo auxiliam na redução dos danos ambientais associados aos derramamentos em ambientes marinhos, inclusive a formação de agregados entre o óleo e o material particulado em suspensão (*Oil-Suspended Particulate Material Aggregates* ou OSAs) (ASSUNÇÃO, 2014; COLOMBO et al., 2005; MOREIRA 2014; SILVA, 2014). O OSAs são formações microscópicas que ocorrem naturalmente, formadas por gotículas de óleo e material particulado em suspensão (MPS), que interagem espontaneamente em regiões aquáticas turbulentas, compondo estruturas que permanecem estáveis durante algumas semanas (BOGLAIENKO; TANSEL, 2015; FLOCH et al., 2002; KHELIFA et al., 2002; STOFFYN-EGLI; LEE, 2002; SUN et al., 2010). Essa formação auxilia na redução dos danos através de processos de dispersão natural e/ou aceleração de processos de biodegradação, uma vez que a superfície de contato se torna maior e, conseqüentemente, o óleo passa a estar mais disponível aos microrganismos do ambiente (MOREIRA, 2014). Porém, existem algumas características importantes que influenciam na formação dos OSAs, como temperatura, hidrodinâmica do local, salinidade, tamanho e concentração das partículas em suspensão, tipo de óleo, entre outras, e que devem ser estudadas para verificar a real eficiência deste processo natural na recuperação do ambiente

(AJIJOLAIYA et al., 2006; GONG et al., 2014; GUYOMARCH; FLOCH; MERLIN, 2002; KHELIFA et al., 2002).

O entendimento da inter-relação entre os fatores intempéricos, como a evaporação, a foto-oxidação e a biodegradação, que promovem a dispersão natural e o destino final do óleo no mar, rios ou sedimentos superficiais é importante para o gerenciamento de áreas contaminadas por petróleo, tornando o OSA uma ferramenta norteadora na tomada de decisões (MOREIRA, 2014).

Para o desenvolvimento do presente trabalho, o rio São Paulo foi escolhido como área de estudo, uma vez que estudos anteriores realizados por Moreira (2014) mostraram, através de resultados de análises de hidrocarbonetos de petróleo, que nesta região existe a contaminação por petróleo.

2 OBJETIVOS

Os objetivos foram divididos em geral e específicos, conforme descrito a seguir.

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a contribuição dos Agregados Óleo-Material Particulado em Suspensão (OSAs) na indicação do local de maior probabilidade de sedimentação de óleo no rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia, com o intuito de prever possíveis riscos ecotoxicológicos ocasionados por derramamentos de petróleo e permitir a aplicação de técnicas preventivas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar geoquimicamente o MPS em pontos ao longo do rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia;
- aprimorar protocolo para avaliação da capacidade de agregação entre o MPS e o óleo utilizados;
- avaliar a interação entre o MPS e o óleo utilizados;
- avaliar de que forma os OSAs auxiliam na indicação do destino final do óleo no rio São Paulo;
- indicar os locais com maior probabilidade para sedimentação do óleo, tendo o OSA como ferramenta norteadora.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia para o desenvolvimento do trabalho baseou-se em procedimentos, técnicas e contínua revisão da literatura de temas associados à geoquímica do petróleo e meio ambiente, remediação de áreas contaminadas por petróleo, características e aplicações dos OSAs, entre outros. Além disso, incluiu a coleta de amostras na área de interesse, a realização de experimentos e análises laboratoriais e a análise e divulgação dos resultados obtidos.

3.1 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreende o rio São Paulo, localizado na Baía de Todos os Santos (BTS), Bahia (figura 3). A área da BTS foi escolhida por apresentar um histórico de contaminação associado às atividades petrolíferas, sendo área modelo para a realização de vários estudos vinculados ao grupo “Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo”, da Universidade Federal da Bahia (Assunção, 2014; MOREIRA, 2014, RIOS, 2014).

A Baía de Todos os Santos é a segunda maior baía localizada no litoral do Brasil, com área aproximada de 1.100 Km² (LIMA; LESSA, 2002). Está sobre as rochas sedimentares da bacia sedimentar do Recôncavo, que consiste, na verdade, numa sub-bacia do conjunto de bacias conhecido como Recôncavo-Tucano-Jatobá (DOMINGUEZ; BITTENCOURT, 2009).

A área possui clima tropical-úmido, apresentando médias anuais de 25,2° C para temperatura, 2.100 mm para precipitação e 1.002 mm para evaporação. É um sistema estuarino com morfologia dependente dos movimentos tectônicos da região entre as falhas geológicas presentes em Salvador e Maragogipe. Na BTS, há descarga de três bacias de drenagem de maior porte (ligadas aos rios Paraguaçu, Jaguaripe e Subaé) e 91 bacias de menor porte (LESSA et al., 2009).

Xavier (2002) realizou um estudo para avaliar a circulação residual da BTS e o tempo que o corpo d'água leva para ser renovado. Estes são itens importantes a serem estudados, já que influenciam não só na distribuição de sedimentos e nutrientes, como também de contaminantes e outros elementos. Sugeriu-se que na maior parte da BTS há escoamento preferencial de vazante, indicando o favorecimento ao acúmulo de contaminantes.

No litoral da Bahia existem 347 comunidades pesqueiras, abrigadas em 44 municípios que estão reunidos em cinco setores de pesca, incluindo o Litoral Norte, a Baía de Todos os Santos/Recôncavo, o Baixo Sul, o Litoral Sul e o Extremo Sul. No setor correspondente à Baía

de Todos os Santos/Recôncavo estão incluídos 16 municípios e um total de 173 comunidades pesqueiras. Na BTS, a produção pesqueira é uma atividade de grande importância, principalmente para as comunidades de baixa renda, seja como fonte de renda ou de alimentação (SOARES et al., 2009).

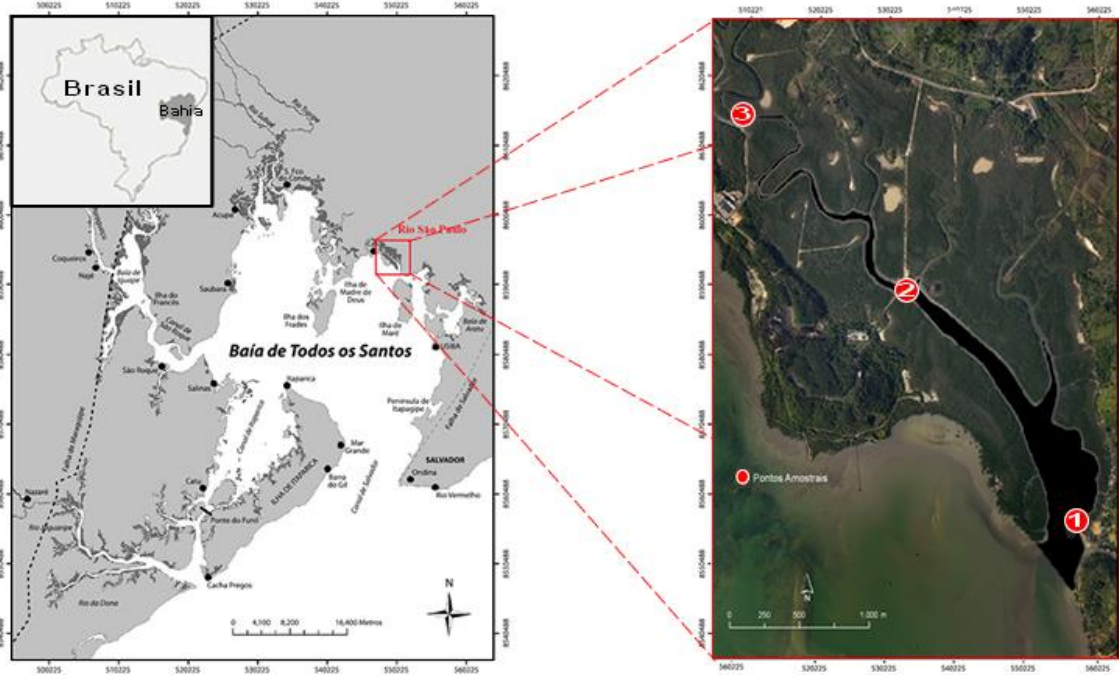
O estuário do rio São Paulo está localizado na porção superior da Baía de Todos os Santos, mais precisamente no município de Candeias, região metropolitana de Salvador, Recôncavo Baiano. Este rio apresenta grande relevância ambiental e social, sendo constantemente submetido a impactos ambientais por estar rodeado por diversas atividades industriais e estar próximo a municípios e povoados (RAMOS JÚNIOR, 2012).

A bacia hidrográfica a qual o rio São Paulo pertence está limitada ao norte com a bacia do rio Joanes, ao sul limita-se com a BTS, ao leste com as bacias dos rios Petecada, Bonessu e Jacarenga e a oeste com as bacias dos rios Mataripe e Paramirim. Possui extensão de 17 Km, sendo 9 Km do curso médio margeados por manguezais, área de drenagem abrangendo 37 Km², com vazão média de 0,3 m³ s⁻¹. Este rio não é tributário e não possui afluentes de grande porte. Ele deságua no sentido norte-sul da BTS, compreendendo os municípios de Candeias e São Francisco do Conde, além dos povoados Dendê, Querente e Caboto (BAHIA, 2000 citado por RAMOS JÚNIOR, 2012).

Quanto às características hidrogeológicas do rio São Paulo, podem ser observados o domínio dos sedimentos recentes, incluindo aluviões e coluviões e o macro domínio de rochas sedimentares cretáceas. Os aluviões e coluviões apresentam permeabilidade média alta e espessuras que atingem até dez metros. O macro domínio de rochas sedimentares cretáceas, que é subdividido em domínios das formações Marizal, Barreiras, São Sebastião e Ilhas, apresenta permeabilidade entre média e alta e espessura variando de 100 a 500 metros (BAHIA, 1994 citado por RAMOS JÚNIOR, 2012).

Nas proximidades do rio São Paulo são desenvolvidas atividades industriais havendo, inclusive, refinarias de petróleo. Ocorrências de vazamentos de óleo já foram registradas na região (JESUS, 2011). Sendo assim, o estudo da área com o objetivo investigar a contribuição dos OSAs na indicação do local de maior probabilidade de sedimentação de óleo no rio São Paulo, de forma a auxiliar na previsão de possíveis riscos ecotoxicológicos ocasionados por derramamentos de petróleo, é de grande contribuição e relevância.

Figura 3 - Mapa de localização do rio São Paulo e pontos de coleta das amostras



Fonte: adaptado de LESSA et al. (2009).

3.2 REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura foi realizada contemplando o levantamento de informações em livros, teses, dissertações, monografias, artigos científicos, publicações em periódicos e anais de congressos, além de outros materiais que contribuíram de maneira relevante com a construção do trabalho. Entre as informações buscadas estão a caracterização da região de interesse, os derramamentos de óleo e seus impactos no ambiente, os fatores que influenciam a formação dos OSAs, suas vantagens e limitações e sua utilização como ferramenta de auxílio à remediação de áreas impactadas por petróleo.

3.3 CAMPO

As coletas foram realizadas no mês de julho de 2015, nas margens de três pontos distintos do rio São Paulo, sendo eles o ponto 01, equivalente à foz (figura 4), o ponto 02, localizado em um píer intermediário entre os pontos 01 e 03, (figura 5 e figura 6) e o ponto 03, local mais próximo a nascente possível de acessar (figura 7). Para coleta do material particulado a ser usado nos experimentos de formação dos OSAs foram utilizados recipientes de 20 litros, sendo coletados aproximadamente 300 litros no ponto 1, 260 litros no ponto 2 e 240 litros no ponto 3. A variação dos volumes coletados ocorreu em função das diferentes concentrações de

MPS em cada um dos pontos, que foram testados antes da realização do campo. Além disso, foram usadas garrafas âmbar de um litro para coletar a água a ser usada na caracterização da área de estudo, totalizando 18 litros por ponto. Em cada ponto foi utilizada uma sonda multiparâmetro para medir parâmetros como pH, salinidade, oxigênio dissolvido e temperatura. As amostras das garrafas âmbar foram transportadas até o laboratório em caixas térmicas, em condições refrigeradas, e, em seguida, armazenadas em congelador. Já os recipientes de 20 litros foram transportados em temperatura ambiente e resfriados ao chegarem ao laboratório. Alguns dados obtidos em campo encontram-se no quadro 1.

Figura 4 - Ponto 1 (foz) de coleta de amostras para caracterização geoquímica e experimentos de formação do OSA



Fonte: o autor.

Figura 5 - Ponto 2 (píer) de coleta de amostras para caracterização geoquímica e experimentos de formação do OSA



Fonte: o autor.

Figura 6 - Ponto 2 (píer) de coleta de amostras para caracterização geoquímica e experimentos de formação do OSA



Fonte: o autor.

Figura 7 - Ponto 3 (mais próximo à nascente) de coleta de amostras para caracterização geoquímica e experimentos de formação do OSA



Fonte: o autor.

Quadro 1 - Dados obtidos em campo (rio São Paulo) através da sonda multiparâmetro

Dados	Ponto 01	Ponto 02	Ponto 03
Coordenadas	X → 24S550714 Y → 8592694	X → 24S549918 Y → 8598635	X → 24S548303 Y → 8595307
Temperatura (°C)	26,61	26,90	26,05
pH	7,43	7,35	7,15
Oxigênio dissolvido (%)	61,3	58,9	52,4

Fonte: o autor.

3.4 LABORATÓRIO

As análises e os experimentos foram realizados no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), localizado no Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Foram usados métodos analíticos para quantificação de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs), carbono orgânico em particulado (COP), nitrito, nitrato, amônia, fósforo, clorofila, metais e para os experimentos de formação dos OSAs.

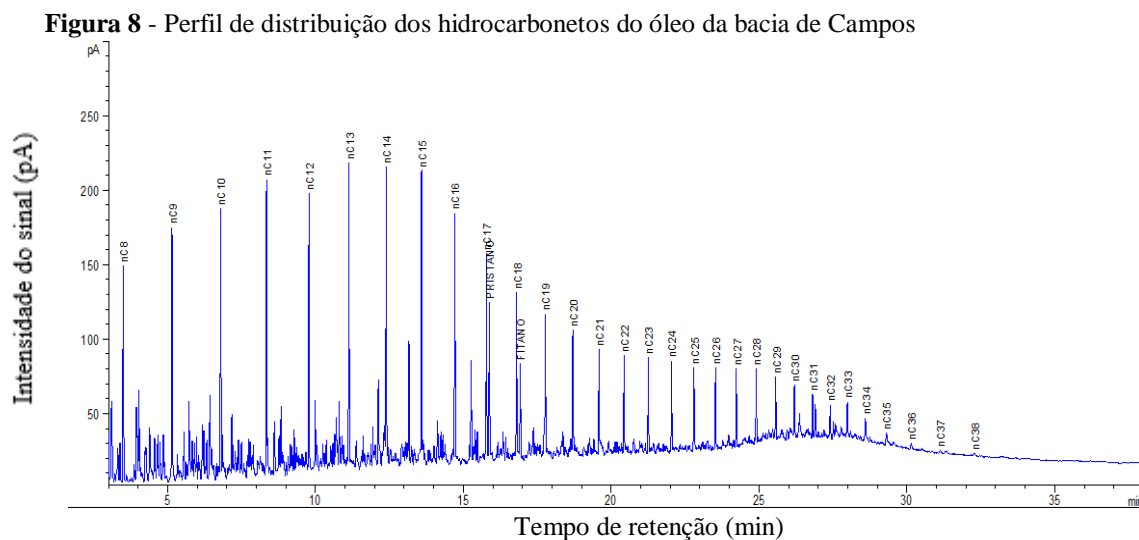
3.4.1 Caracterização do óleo

Para a realização dos experimentos foi utilizado o óleo proveniente da bacia de Campos, cujas propriedades de densidade e viscosidade foram determinadas no *Environment Canada Laboratory*. Outras características foram determinadas a partir da leitura de amostras do óleo por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC/FID) (quadro 2). Na figura 8 é possível observar o perfil de distribuição dos hidrocarbonetos do óleo da bacia de Campos.

Quadro 2 – Propriedades do óleo da bacia de Campos

Propriedade	Resultado
Densidade (ρ)	0,881423 g mL ⁻¹
Viscosidade (η)	36,44 m Pa s
Pristano	160,878 mg L ⁻¹
Fitano	106,377 mg L ⁻¹
HTP	22021,019 mg L ⁻¹
UCM	13786,034 mg L ⁻¹

Fonte: Assunção, 2014; o autor.



Fonte: o autor.

3.4.2 Pré-tratamento das amostras

No laboratório, os recipientes de 20 litros foram deixados em repouso, em condições refrigeradas, até que o material particulado decantasse. A água foi, então, retirada com o auxílio de mangueiras de silicone e descartada. O material particulado foi transferido, gradativamente,

para vidrarias menores até que estivessem em béqueres previamente pesados. Este material passou por processo de secagem em um liofilizador, sendo obtida a massa do MPS seco. Já a água coletada nas garrafas âmbar para as análises de carbono orgânico em particulado, clorofila, metais no particulado e hidrocarbonetos totais de petróleo no particulado foi filtrada para que apenas o MPS ficasse retido no filtro.

3.4.3 Métodos analíticos para caracterização da área

Foram utilizados métodos validados pelo Lepetro para a caracterização da área de estudo, que incluiu análises de fósforo assimilável, nitrito, nitrato, amônia, carbono orgânico em particulado (COP), metais, clorofila e hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs).

3.4.3.1 Fósforo assimilável

Para determinação de fósforo foi usado o método Lepetro 023, que associa os métodos descritos por Aspila (1976) e Grasshoff (1983). Este método consiste na formação do ácido molibdofosfórico, posteriormente reduzido com ácido ascórbico, que resulta no complexo de fosfomolibdênio com cor azul. A determinação de fósforo foi realizada por espectrofotometria.

3.4.3.2 Nitrito, nitrato e amônia

Para a determinação de nitrito, nitrato e amônia, a água passou por processo de filtração, através de membranas de acetato de celulose, com porosidade de 0,45 µm, para a retirada do MPS. As amostras para leitura de amônia passaram por destilação através do método Kjeldhal por via úmida (EMBRAPA, 1999). Em seguida, as amostras passaram por cromatografia iônica para a obtenção dos resultados.

3.4.3.3 Carbono orgânico em particulado (COP)

As amostras de água foram filtradas, em membranas de fibra de vidro, para que o MPS ficasse retido. Em seguida, foi realizada a determinação de COP utilizando o método Lepetro 024 adaptado de Strickland e Parsons (1972). A leitura foi feita a partir de espectrofotometria.

3.4.3.4 Metais

A água foi filtrada utilizando membranas de acetato de celulose, para separar as duas matrizes a serem analisadas (água e MPS). As análises dos metais na água e no MPS foram feitas segundo a metodologia SM 3030E. Os metais foram extraídos a partir de digestão parcial e a leitura foi feita por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

3.4.3.5 Clorofila-a

As amostras foram determinadas a partir do método descrito por Smeww (2012). As amostras foram filtradas na ausência de luz através de filtros de acetato de celulose. Os filtros foram inseridos em tubos falcon com acetona, agitados e refrigerados a 4°C por 24 horas. Após esse período, os filtros foram macerados, passaram por processo de centrifugação e foi feita a determinação em espectrofotômetro.

3.4.3.6 Hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs)

A determinação foi feita a partir do método USEPA 3540C, por sistemas de extração Soxhlet. Posteriormente, a leitura foi realizada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC/FID).

3.4.4 Experimentos para a formação do OSA

Os experimentos para a formação dos OSAs foram realizados com base na metodologia descrita por Moreira (2014), adaptada de Khelifa et al. (2002), tendo dois objetivos principais:

- determinar a capacidade de agregação do MPS coletado em cada um dos três pontos de amostragem;
- otimizar a quantidade de MPS usada através da determinação da concentração de MPS que propicia a maior agregação, sendo testadas as concentrações 100 mg L⁻¹, 200 mg L⁻¹, 400 mg L⁻¹, 1000 mg L⁻¹.

O experimento foi realizado em três séries distintas, correspondentes às salinidades 35 (com amostras do ponto 01), 20 (com amostras do ponto 02) e 10 (com amostras do ponto 03). Para cada série foram testadas as quatro concentrações de MPS, em triplicatas. Além disso,

foram feitos testes com salinidade 0 e testes sem adição de MPS, para observar mais claramente a influência da salinidade e da presença de MPS na formação dos agregados. Para todos os ensaios foram utilizados 50 mg de óleo da bacia de Campos. O experimento foi realizado em três etapas, correspondentes a três dias consecutivos, conforme descrito a seguir.

3.4.4.1 Etapa 1

Em cada ensaio foram adicionados 250 mL de água salina artificial e a quantidade correspondente de MPS a um erlenmeyer de 500 mL. Em seguida, os erlenmeyers foram submetidos à agitação em mesa agitadora recíprocante, modelo Marconi MA 570, por um minuto, a velocidade máxima, para a hidratação do MPS, e deixados em repouso por um período de, aproximadamente, doze horas.

3.4.4.2 Etapa 2

Na segunda etapa, os erlenmeyers foram submetidos à agitação em mesa agitadora recíprocante por um minuto, em velocidade máxima, e em seguida foram adicionados 50 mg de óleo com auxílio de uma micropipeta. Após esse procedimento, os erlenmeyers foram, mais uma vez, submetidos à agitação, desta vez por um período de três horas, a aproximadamente 126 ciclos por minuto. Em seguida, foram deixados em repouso por, aproximadamente, doze horas.

3.4.4.3 Etapa 3

Na terceira etapa, foram removidas, de cada amostra, alíquotas de 50 mL da coluna d'água e do fundo, de forma cuidadosa, a fim de evitar a perturbação do meio. Em seguida foi realizada a extração líquido-líquido para a retirada do material de interesse da análise. A extração líquido-líquido foi realizada conforme descrito a seguir.

1. Adição da alíquota em funil de 250 mL;
2. Adição de 50 mL de diclorometano;
3. Agitação do funil por um período de 30 segundos;
4. Filtração à vácuo utilizando membrana de fibra de vidro previamente calcinada, apenas da fase inferior presente no funil.

Os procedimentos correspondentes aos passos 2, 3 e 4, descritos acima, foram realizados três vezes para cada amostra. Em seguida, transferiu-se o material filtrado para um balão de fundo redondo para passar por rotoevaporação e ser transferido para vials previamente pesados. Os vials com o óleo proveniente da extração foram novamente pesados, obtendo-se a massa do óleo. Após serem avolumados a uma concentração de $0,05\text{mg}/\mu\text{L}$, as amostras foram enviadas para leitura no cromatógrafo a gás VARIAN, com coluna capilar DB-5 e detector de ionização de chama (GC-FID).

3.5 ANÁLISE E DIVULGAÇÃO DOS RESULTADOS

As análises dos resultados obtidos foram realizadas a partir da estatística descritiva. Foi feita análise descritiva para identificar valores discrepantes e os dados foram resumidos e mostrados em forma de gráficos e tabelas para o melhor entendimento e observação da influência dos diferentes parâmetros avaliados sobre a formação do OSA. A divulgação dos dados será feita a partir de publicações em revistas nacionais e internacionais de conceito A, B1 e B2, na área de geociências, de forma a contribuir como trabalho científico, visto que o OSA ainda trata-se de um tema pouco explorado e que requer novas contribuições nos âmbitos técnico e científico.

4 AGREGADO ÓLEO-MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (OSA) – CONSIDERAÇÕES GERAIS

RESUMO

Os impactos ambientais associados aos derramamentos de petróleo em ecossistemas costeiros são minimizados em função da ação de processos intempéricos que ocorrem naturalmente no ambiente, promovendo transformações físico-químicas que aceleram a biodegradação. Estudos recentes mostram que a interação entre gotículas de óleo e o material particulado em suspensão (MPS), formam agregados microscópicos que permanecem estáveis durante algumas semanas, chamados agregados óleo-material particulado em suspensão (OSAs). Os OSAs promovem a dispersão do óleo no ambiente aquático, determinando seu destino e acelerando o processo de biodegradação natural. A interação entre o óleo e o MPS é influenciada por alguns fatores tais como a salinidade, o sedimento/MPS, o tipo de óleo e a energia turbulenta do local. Desta forma, ao conhecer os elementos que interferem na formação do OSA, bem como a maneira como interferem, as vantagens e limitações e os estudos e aplicações, pode auxiliar no gerenciamento eficiente de áreas costeiras contaminadas por petróleo, tornando OSA uma ferramenta norteadora na tomada de decisões a fim de prevenir e remediar impactos ecotoxicológicos.

PALAVRAS-CHAVE: agregado óleo-material particulado em suspensão, OSA, petróleo, ambiente costeiro, remediação.

4.1 INTRODUÇÃO

Os ambientes costeiros são áreas de elevado dinamismo e fragilidade, havendo a constante alteração de suas características. São fontes abundantes de recursos biológicos, sendo responsáveis pela frequente reciclagem de água, nutrientes e outros elementos químicos. Constituem, ainda, áreas de alto interesse ecológico e econômico por favorecerem o acesso da população aos recursos naturais provenientes do mar e servirem como vias de transporte e comércio (ÂNGULO, 2004; FUNDÃO et al., 2010).

O petróleo é uma importante fonte primária de energia em escala mundial, sendo, ainda, utilizado em diversas atividades e setores industriais como matéria-prima para a produção de diferentes produtos (MARIANO, 2007; SZKLO; SCHAEFFER, 2006). Devido à sua composição, ao ser lançado no mar, o petróleo pode provocar grandes impactos, que envolvem não apenas a fauna e a flora, mas também a sociedade (DOS SANTOS, 2012; FARIAS, 2008, p. 48 citado por FUNDÃO et al., 2010; SØRENSEN, 2012).

Algumas pesquisas têm mostrado que a associação entre partículas minerais e gotículas de óleo facilitam a retirada e o entendimento do destino final do óleo derramado em determinado ambiente aquático (MOREIRA, 2014; SILVA, 2014; TRINDADE, 2011).

O óleo derramado em ambiente aquático é espalhado e fragmentado em função da ação de agentes intempéricos, formando gotículas de natureza hidrofóbica que, por esta razão, tendem a se associar com o material particulado em suspensão (MPS), formando pequenos agregados (KHELIFA et al., 2002; LEE, 2002; WANG et al., 2011). Atualmente, esses agregados são mais conhecidos como Agregados Óleo-Material Particulado em Suspensão (OSAs), sendo definidos como formações microscópicas que ocorrem naturalmente, formadas por gotículas de óleo e sedimentos finos e que interagem espontaneamente em regiões aquáticas turbulentas, compondo estruturas que permanecem estáveis durante algumas semanas (BOGLAIENKO; TANSEL, 2015; FLOCH et al., 2002; KHELIFA et al., 2002; STOFFYN-EGLI; LEE, 2002; SUN et al., 2010).

Existem algumas características importantes que influenciam na formação dos OSAs, como a salinidade, o sedimento/MPS, o tipo de óleo e a energia turbulenta do local, que devem ser estudadas para verificar a real eficiência deste processo natural na recuperação de ambientes aquáticos (AJJOLAIYA et al., 2006; GONG et al., 2014; GUYOMARCH; FLOCH; MERLIN, 2002; KHELIFA et al., 2002).

4.2 ASPECTOS QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO DOS OSAS

A partir de vários estudos, em laboratório e em campo, foram identificados os principais fatores que influenciam a formação espontânea dos OSAs, conforme mostrado a seguir (MOREIRA, 2014).

4.2.1 Salinidade

A salinidade ou força iônica é um aspecto importante na formação dos OSAs, uma vez que interfere na floculação de partículas sólidas e altera características da superfície das gotículas de óleo, interferindo na associação entre o material particulado em suspensão e o óleo (GONG et al., 2014).

Moreira et al. (2015) realizaram experimentos que comprovaram que o aumento da salinidade favorece a formação dos OSAs em ambientes costeiros. Floch et al. (2002) mostraram que a presença de sais dissolvidos é necessária para a formação dos OSAs e que esta aumenta conforme a salinidade aumenta, porém, acima de certa concentração de sais a formação de agregados tende a ser constante. Neste estudo, observou-se ainda que a eficiência máxima de retirada de óleo pela formação dos OSAs foi diferente para cada experimento, mesmo quando usada a mesma concentração de sais, o que sugere que a salinidade não deve ser considerada isoladamente, sendo necessário avaliar outros fatores envolvidos, tais como as características do óleo e do sedimento/MPS. Além disso, estudos realizados por Danchuk (2009) mostraram que a salinidade é fortemente influenciada pela sazonalidade.

4.2.2 Sedimento/MPS

As características dos sedimentos/MPS também influenciam a formação dos OSAs como o tamanho, a concentração e a área de superfície das partículas (AJJOLAIYA et al., 2006; BOGLAIENKO; TANSEL, 2015; GONG et al., 2014; GUYOMARCH; FLOCH; MERLIN, 2002; KHELIFA et al., 2002; MOREIRA et al., 2015; SØRENSEN; MELBYE; BOOTH, 2014).

A eficiência da captura de óleo através da formação dos OSAs aumenta conforme a concentração de sedimentos/MPS também aumenta. Além disso, a diminuição do tamanho das partículas e, conseqüentemente, o aumento da área de superfície também auxiliam na maior eficiência da formação dos agregados (AJJOLAIYA et al., 2006; BOGLAIENKO; TANSEL, 2015; MOREIRA et al., 2015; SØRENSEN; MELBYE; BOOTH, 2014; SUN et al., 2010; ZHANG et al., 2010). A hidrofobia dos minerais também é um fator que promove a formação dos OSAs, uma vez que eleva a afinidade das partículas com as gotículas de óleo. Porém, a hidrofobia excessiva pode ocasionar a formação de agregados muito pesados, aumentando a taxa de sedimentação (ZHANG et al., 2010).

Stoffyn-Egli e Lee (2002) mostraram, através de experimentos usando caulinita, quartzo e montmorilonita, que o tipo de OSA formado depende do tipo de mineral ao qual as gotículas de óleo se associam. Em todos os casos testados, a caulinita e o quartzo formaram somente agregados do tipo gotícula, sempre havendo algum agregado flutuante com gotículas de óleo maiores e/ou menos grãos do que os agregados de flutuabilidade negativa. Já com a montmorilonita os agregados foram do tipo floco de flutuabilidade predominantemente positiva ou neutra. Em testes com diferentes proporções de montmorilonita e caulinita houve predominância de agregados em forma de flocos e, para que o OSA fosse visível foi necessária a presença de 80% de caulinita, mostrando que a montmorilonita é mais eficiente na limpeza do óleo. Por outro lado, o quartzo apresentou tendência a formar somente agregados em forma de gotículas.

A partir de um modelo numérico, Bandara, Yapa e XIE (2011) mostraram que mais de 80% do óleo derramado no ambiente pode interagir com o MPS, sendo que até 65% de óleo pode ser removido da coluna de água na forma de OSAs.

4.2.3 Tipo de óleo

Características do óleo como viscosidade, composição e densidade irão interferir na formação dos OSAs. Os agregados formam-se mais facilmente com óleos de viscosidades baixas, já que estes tendem a uma maior dispersão e, conseqüentemente, maior possibilidade de choque com as partículas em suspensão (LEE et al., 2003; MOREIRA, 2014; STOFFYN-EGLI; LEE, 2002). A viscosidade está diretamente associada à temperatura, de forma que quanto maior for a temperatura, menor será a viscosidade do óleo (STOFFYN-EGLI; LEE, 2002).

As formas dos agregados também sofrem influência da temperatura, sendo mais comuns a formação de gotículas alongadas e não esféricas à temperaturas mais elevadas. No entanto, geralmente a maioria dos OSAs tem formato esférico independentemente da temperatura e do tipo de óleo (KHELIFA et al. 2002).

Ainda em experimentos realizados por Khelifa et al. (2002) foi mostrado que os OSAs estabilizam mais facilmente os óleos com percentual mais alto de resinas e asfaltenos. No entanto, estes tipos de óleo são mais viscosos, logo precisam ser submetidos a uma quantidade de energia turbulenta maior para que os agregados sejam formados.

Sørensen, Melbye e Booth (2014) realizaram testes de agregação com quatro tipos de óleos diferentes e, embora todos os tipos usados tenham exibido alterações, foram observadas

diferenças bastante significativas na quantidade total de óleo que foi adsorvido, sendo que houve maior adsorção do óleo mais pesado.

Guyomarch, Floch e Merlin (2002) relataram, a partir de resultados experimentais, que a adsorção de óleo por argila aumentou conforme o teor de asfaltenos também aumentou e sugeriram que a formação dos OSAs é provocada pela interação entre compostos polares do petróleo e argila de carga negativa. Sendo assim, a alta polaridade dos asfaltenos pode ser responsável pela adsorção preferencial de óleo ricos em asfaltenos pelo MPS.

4.2.4 Energia turbulenta

A energia turbulenta é um aspecto fundamental que influencia a quantidade de óleo incorporada à fase sólida e, conseqüentemente, a formação dos OSAs (STOFFYN-EGLI; LEE, 2002; SUN et al., 2010; SUN et al., 2014; TRINDADE, 2011). A turbulência promove a quebra da mancha de óleo em partículas menores e a colisão entre as partículas menores suspensas na água. Quanto maior o número de colisões maior será a taxa de floculação (DANCHUK, 2009). Porém, a turbulência deve ser suficiente para promover a formação dos agregados, mas não tão elevada de forma que as interações formadas se quebrem a todo instante, o que pode comprometer os processos de biodegradação e dispersão na zona eufótica (TRINDADE, 2011).

O aumento da energia acelera a formação dos OSAs, tornando-a mais eficiente. Porém, o efeito da turbulência é mais pronunciado à baixas concentrações de MPS em comparação à concentrações mais altas, já que, em baixas concentrações é necessário que haja maior energia para que as gotículas de óleo e as partículas em suspensão se choquem. Além disso, quanto maior a duração da energia de mistura, maior será a formação de agregados (SUN et al., 2010; SUN et al., 2014).

A energia de mistura desempenha, ainda, importante papel no tamanho e na distribuição dos tamanhos dos OSAs, além de melhorar o processo de dispersão tornando a interação entre as gotículas de óleo e o material particulado em suspensão mais eficiente (ZHANG et al., 2010).

Estudos realizados por Zhang et al. (2010) e por Sun et al. (2014) demonstram que o tamanho médio e a distribuição de tamanho dos agregados são influenciados pela energia e também por propriedades físico-químicas dos minerais.

4.3 VANTAGENS E LIMITAÇÕES

A aplicação dos OSAs como estratégia de tratamento de áreas contaminadas por petróleo apresenta vantagens e limitações. As vantagens incluem:

- maior velocidade do processo de dispersão da mancha de óleo e estabilização das gotículas na coluna d'água sob forma de agregados (KHELIFA et al., 2002);
- diminuição de propriedades adesivas do óleo (KHELIFA et al., 2002);
- elevação das taxas de biodegradação do petróleo, uma vez que este se torna mais disponível em função da maior área de superfície (LEE; WEISE; ST-PIERRE, 1996; OWENS; LEE, 2003);
- aplicação possível de ser realizada em zonas costeiras, áreas de geleiras, além de regiões *offshore* (LEE et al., 2003);
- método ecologicamente correto, uma vez que não é necessária a adição de produtos químicos para promover a aceleração de um processo que ocorre naturalmente (TRINDADE, 2011).

Entre as limitações estão:

- menor eficiência em áreas de salinidades baixas (KHELIFA et al., 2002; FLOCH et al., 2002);
- inapropriado em áreas de recifes de corais em função do aumento da carga sedimentar (TRINDADE, 2011);
- possibilidade de haver flutuabilidade negativa dos agregados (MOREIRA, 2014).

4.4 ESTUDOS E APLICAÇÕES

As observações mais antigas sobre os OSAs foram desenvolvidas *in situ* a partir de acidentes envolvendo derramamentos de óleo por navios petroleiros e afirmaram a importância e eficiência dos agregados como prováveis agentes para a remediação de áreas contaminadas. Porém, estudos controlados realizados em laboratório e em escala piloto ainda são recentes e buscam o melhor entendimento a respeito dos agregados como instrumento para o gerenciamento de áreas contaminadas (MOREIRA, 2014).

O derramamento do Exxon Valdez, no Alaska, foi um dos primeiros relatos da possibilidade de utilização dos OSAs na limpeza de óleo derramado. Alguns cientistas observaram a remoção de óleo em áreas de baixa turbulência e supuseram que o acontecimento estava associado à floculação de partículas de argila com óleo (BRAGG; OWENS, 1995).

O primeiro estudo de avaliação da interação entre gotículas de óleo, partículas de argila e água do mar foi realizado utilizando sedimentos coletados na Baía de Chedabucto e o experimento BIOS, na região da ilha de Baffin. Nas duas localidades a energia hidrodinâmica era baixa e houve uma redução considerável da quantidade de óleo no ambiente. Além disso, em ambas havia grande concentração de argila e experimentos laboratoriais revelaram a ocorrência da interação óleo-argila (OWENS; LEE, 2003).

Em testes de laboratório, Bragg e Yang (1995) demonstraram que a formação significativa dos OSAs ocorria somente em água do mar. Porém, um derramamento no Rio Desaguadero, na Bolívia, revelou a relevância da formação dos agregados em locais de águas doces. Lee, Stoffyn-Egli e Owens (2001; 2002) avaliaram o balanço de massa, em que cerca de 27-37% do petróleo derramado não foi possível de ser contabilizado e, então, atribuíram essa perda à formação dos OSAs. Posteriormente, testes laboratoriais confirmaram a presença de agregados nas águas do rio Desaguadero, que apresentava salinidade 1,5.

Moreira (2014), Silva (2014) e Trindade (2011) realizaram estudos que mostraram a eficiência dos OSAs na região da Baía de Todos os Santos, indicando alguns fatores envolvidos na formação desses agregados, como os sedimentos/MPS, a energia, o tipo de óleo e a salinidade.

4.5 CONCLUSÃO

O desenvolvimento de atividades petrolíferas em regiões costeiras torna esses ambientes bastante vulneráveis aos impactos relacionados aos derramamentos de óleo. Os vazamentos de petróleo provocam grandes danos à fauna e à flora, desencadeando ainda prejuízos socioeconômicos, considerando que os humanos necessitam de recursos naturais provenientes de ambientes costeiros para a alimentação e para desenvolver atividades econômicas.

Para mitigar os impactos causados pelos derramamentos de petróleo é importante conhecer a inter-relação entre os fatores intempéricos que promovem a dispersão natural e o destino final do óleo nos ambientes costeiros. Aspectos como a salinidade, as características do óleo derramado, o tipo e a concentração do sedimento/MPS e a energia de mistura influenciam na formação dos agregados, devendo ser avaliadas de forma integrada. Sendo assim, conhecer o processo de formação do OSA, bem como os fatores que influenciam esta formação é relevante para o gerenciamento de áreas costeiras contaminadas por petróleo, tornando OSA uma ferramenta norteadora na tomada de decisões a fim de prevenir e remediar impactos ecotoxicológicos.

5 INVESTIGAÇÃO DE PARÂMETROS GEOQUÍMICOS NO RIO SÃO PAULO, BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL

RESUMO

A contaminação de ambientes costeiros é um problema ambiental significativo, que atinge diversas regiões em nível mundial, em especial áreas próximas às indústrias e centros urbanos. Alguns elementos, quando presentes em concentrações elevadas, constituem forte ameaça ao ambiente em função de sua ecotoxicidade, persistência e capacidade de bioacumulação podendo, inclusive, atingir os seres humanos. Nas proximidades do rio São Paulo, localizado na Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil, área de estudo no desenvolvido dessa pesquisa, estão presentes comunidades e indústrias que desenvolvem atividades capazes de provocar impactos ambientais. Nos últimos anos, problemas ambientais relacionados à preservação de ecossistemas, bem como a preocupação com a melhoria da qualidade de vida das populações têm sido tratados com maior seriedade. Sendo assim, é importante conhecer as características ambientais de uma área em um dado momento, para que as fontes de contaminação sejam identificadas e medidas de preservação e recuperação possam ser tomadas de forma coerente e responsável. O presente artigo traz resultados obtidos a partir de análises laboratoriais feitas com amostras de águas superficiais e material particulado em suspensão (MPS) provenientes do rio São Paulo, localizado na Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil, com o objetivo de avaliar parâmetros que podem influenciar na qualidade ambiental da área. Para isso, foram avaliados os parâmetros fósforo assimilável, nitrito, nitrato, amônia, clorofila, carbono orgânico em particulado (COP), metais e hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs).

PALAVRAS-CHAVE: estuário do rio São Paulo, caracterização geoquímica, Baía de Todos os Santos.

5.1 INTRODUÇÃO

Os ambientes costeiros constituem regiões de alta fragilidade e dinamismo, com constantes alterações de suas características (ÂNGULO, 2004). São áreas de elevado interesse ecológico e econômico, já que favorecem o acesso da população aos diversos recursos provenientes do mar (MIRANDA; DOS ANJOS; MOREIRA, 2014).

A pressão para o desenvolvimento mais acelerado faz com que as civilizações modernas busquem por novas tecnologias que, por vezes, aumentam a concentração de determinados elementos no ambiente. A contaminação em ecossistemas estuarinos é uma das consequências das atividades antrópicas, que pode ocasionar impactos ambientais significativos e, inclusive, se tornar um problema de saúde pública (HATJE et al., 2009; PEREIRA, 2014).

Algumas atividades antrópicas comprometem seriamente os sistemas aquáticos, provocando alterações em suas características naturais e no funcionamento de processos biogeoquímicos. Os rios estão entre os ambientes aquáticos mais afetados em função de sua vasta utilização em diversas atividades e, por essa razão, maior atenção tem sido dada a qualidade da água (MARQUES; OLIVEIRA; MACHADO, 2003; TUNDISI et al., 2006).

Nas proximidades da Baía de Todos os Santos existem vários municípios nos quais estão presentes diversas indústrias que desenvolvem diferentes atividades. São exemplos o estaleiro do Paraguaçu, o estaleiro Enseada do Paraguaçu, o Centro Industrial de Aratu (CIA) e, mais próximo do rio São Paulo, a refinaria Landulpho Alves (RLAM) (HATJE et al., 2009; MILAZZO, 2011). Apesar de agregarem valores socioeconômicos, essas atividades contribuem para a degradação ambiental e, conseqüentemente, podem atingir os seres humanos direta ou indiretamente (HATJE et al., 2009; MILAZZO, 2011).

Nas últimas décadas, os problemas ambientais associados à preservação de ecossistemas, bem como a preocupação com a melhoria da qualidade de vida das populações têm sido tratados com maior seriedade. Desta forma, faz-se necessário conhecer as características ambientais de uma área em um dado momento, para que as fontes de contaminação sejam identificadas e medidas de preservação e recuperação possam ser tomadas de forma coerente e responsável.

O fósforo e o nitrogênio são nutrientes que influenciam positivamente no processo de biodegradação, já que estimulam a atividade microbiana, sendo importantes para caracterizar o ambiente. O carbono orgânico é o maior constituinte da matéria orgânica,

que aumenta a interação, por exemplo, entre as gotículas de petróleo e o material particulado em suspensão (MPS). A análise de COP traz informações acerca da concentração de matéria orgânica na área de interesse.

É importante, ainda, analisar concentrações de metais, já que alguns metais podem ser tóxicos e, quando presentes em altas concentrações, podem causar impactos significativos nos ecossistemas.

A clorofila-*a* está presente em organismos fitoplanctônicos e pode ser utilizada como parâmetro para monitoramento da qualidade da água, já que a presença de algas e cianobactérias em águas para uso humano pode provocar efeitos na sua qualidade, causando, dentre outros efeitos, o aumento na concentração de matéria orgânica particulada.

Por serem predominantes na composição do petróleo, os hidrocarbonetos são usados como indicadores de contaminação por esse composto, sendo, portanto, importante realizar a análise dos HTPs para caracterização geoquímica de uma determinada área de estudo.

O presente artigo traz resultados obtidos a partir de análises laboratoriais feitas com amostras do rio São Paulo, localizado na Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil, com o objetivo de avaliar parâmetros que podem influenciar na qualidade ambiental da área. Para isso, foram avaliados os parâmetros: fósforo assimilável, nitrito, nitrato, amônia, clorofila, carbono orgânico em particulado (COP), metais e hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs).

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia baseou-se em procedimentos, técnicas e revisão da literatura de temas associados à geoquímica ambiental. Além disso, incluiu a coleta de amostras na área de interesse, a realização de análises laboratoriais e a análise e divulgação dos resultados obtidos.

5.2.1 Área de estudo

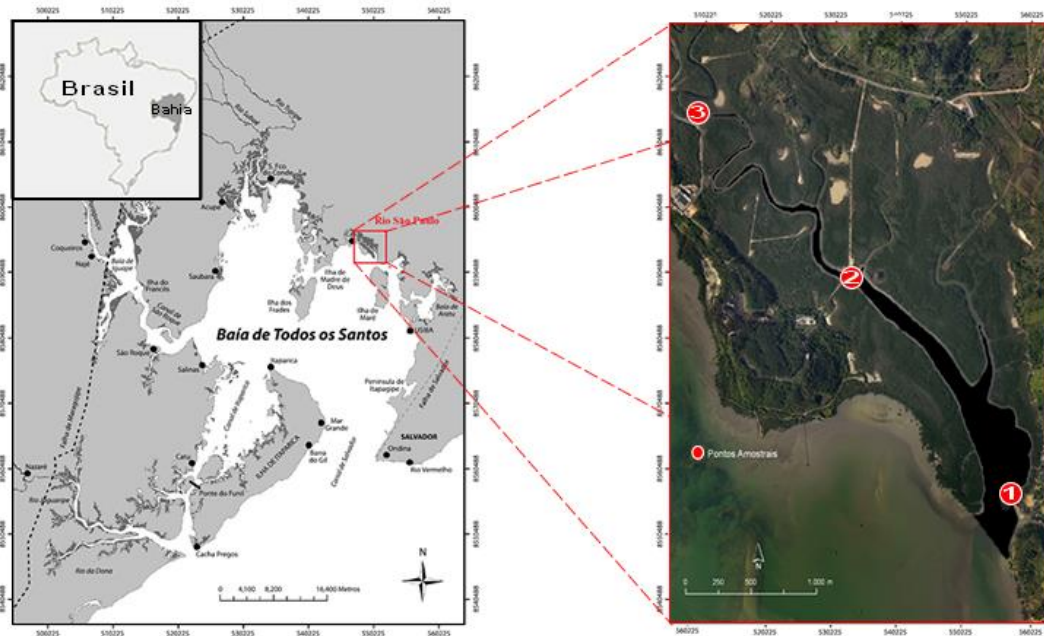
A área de estudo compreende o rio São Paulo, localizado na Baía de Todos os Santos (BTS), Bahia (figura 9). A área foi escolhida em função da presença de diversas indústrias e comunidades em suas proximidades e por apresentar um histórico de

contaminação, inclusive por atividades petrolíferas, sendo área modelo para a realização de vários estudos vinculados ao grupo “Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo”, da Universidade Federal da Bahia.

O estuário do rio São Paulo está localizado na porção superior da Baía de Todos os Santos, mais precisamente no município de Candeias, região metropolitana de Salvador, Recôncavo Baiano. Este rio apresenta grande relevância ambiental e social, sendo constantemente submetido a impactos ambientais por estar rodeado por diversas atividades industriais e estar próximo a municípios e povoados (RAMOS JÚNIOR, 2012).

Nas proximidades do rio São Paulo são desenvolvidas atividades industriais, havendo, inclusive, refinarias de petróleo. Ocorrências de vazamentos de óleo já foram registradas na região (JESUS, 2011). Sendo assim, investigar a parâmetros que auxiliem na caracterização ambiental da região é de grande relevância ambiental, social e econômica.

Figura 9 - Mapa de localização do rio São Paulo e pontos de coleta das amostras



Fonte: adaptado de LESSA et al. (2009).

5.2.2 Campo/Amostragem

As coletas foram realizadas no mês de julho de 2015, nas margens de três pontos distintos do rio São Paulo, sendo eles: ponto 01, equivalente à foz; ponto 02, médio curso

que fica localizado em um píer intermediário entre os pontos 01 e 03; e ponto 03, local mais próximo a nascente que foi possível acessar. Para coleta das amostras de água foram usadas garrafas âmbar de um litro, totalizando 18 litros por ponto. Para a coleta das amostras de material particulado em suspensão foram usados recipientes de 20 litros. Em cada ponto foi utilizada uma sonda multiparâmetro para medir parâmetros como pH, salinidade, oxigênio dissolvido e temperatura (quadro 3). As garrafas âmbar foram transportadas até o laboratório em caixas térmicas em condições refrigeradas e os recipientes de 20 litros foram transportados em temperatura ambiente. Ao chegar ao laboratório, as amostras foram armazenadas em condições refrigeradas.

Quadro 3 - Dados obtidos em campo (rio São Paulo) através da sonda multiparâmetro

Dados	Ponto 01	Ponto 02	Ponto 03
Coordenadas	X → 24S550714 Y → 8592694	X → 24S549918 Y → 8598635	X → 24S548303 Y → 8595307
Temperatura (°C)	26,61	26,90	26,05
pH	7,43	7,35	7,15
Oxigênio dissolvido (%)	61,3	58,9	52,4
Salinidade	24	23	17

Fonte: o autor

5.2.3 Laboratório

As análises foram realizadas no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), localizado no Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Foram usados métodos analíticos para quantificação de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs), carbono orgânico particulado (COP), nitrito, nitrato, amônia, fósforo assimilável, clorofila e metais.

5.2.3.1 Pré-tratamento das amostras

No laboratório, os recipientes de 20 litros foram deixados em repouso, sob condições refrigeradas, até que o material particulado decantasse. A água foi, então, retirada com o auxílio de mangueiras de silicone e descartada. O material particulado foi transferido, gradativamente, para vidrarias menores até que estivessem em béqueres previamente pesados. Este material passou por processo de secagem no liofilizador, sendo obtida a massa do MPS seco. O MPS decantado foi utilizado para análises de fósforo

assimilável. Já a água coletada nas garrafas âmbar para as análises de carbono orgânico particulado (COP), nitrito, nitrato, amônia, clorofila, metais e HTPs foi filtrada para que apenas o MPS ficasse retido no filtro.

5.2.3.2 Métodos analíticos para caracterização geoquímica da área

Os métodos analíticos usados para a caracterização geoquímica da área de estudo estão descritos a seguir.

Fósforo assimilável

Para determinação de fósforo foi usado o método Lepetro 023, que associa os métodos descritos por Aspila (1976) e Grasshoff (1983). O método consiste na formação do ácido molibdofosfórico, posteriormente reduzido com ácido ascórbico, que resulta no complexo de fosfomolibdênio com cor azul. A determinação de fósforo foi realizada por espectrofotometria.

Nitrito, nitrato e amônia

Para a determinação de nitrito, nitrato e amônia, a água passou por processo de filtração através de membranas de acetato de celulose, com porosidade de 0,45 μm , para a retirada do MPS. As amostras para leitura de amônia passaram por destilação através do método Kjeldhal por via úmida (EMBRAPA, 1999). Em seguida, as amostras passaram por cromatografia iônica para a obtenção dos resultados.

Carbono orgânico em particulado (COP)

As amostras de água foram filtradas através de membranas de microfibras de vidro MN GF-2, com porosidade de 0,5 μm , para que o MPS ficasse retido. Em seguida, foi realizada a determinação de COP utilizando o método Lepetro 024, adaptado de Strickland e Parsons (1972). A leitura foi feita a partir de espectrofotometria.

Metais

A água foi filtrada utilizando membranas de acetato de celulose, com porosidade de 0,45 μm , para separar as duas matrizes a serem analisadas. As análises dos metais na água e no MPS foram feitas segundo a metodologia SM 3030E. Os metais foram extraídos a partir de digestão parcial e a leitura foi feita por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Clorofila-a

A determinação foi feita a partir do método descrito por Smeww (2012). As amostras foram filtradas na ausência de luz através de filtros de acetato de celulose, com porosidade de 0,45 μm . Os filtros foram inseridos em tubos falcon com acetona, agitados e refrigerados a 4°C por 24 horas. Após esse período, os filtros foram macerados, passaram por processo de centrifugação e foi feita a determinação em espectrofotômetro.

Hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs)

As amostras foram filtradas através de membranas de microfibras de vidro MN GF-2, com porosidade de 0,5 μm . A determinação dos HTPs foi feita a partir do método USEPA 3540C. Posteriormente, a leitura foi realizada por cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama (GC/FID).

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Fósforo assimilável

Os valores de fósforo assimilável, para o MPS, variaram entre os três pontos estudados, conforme pode ser observado no quadro 4. O menor valor, correspondente a 438,10 mg kg^{-1} , foi encontrado no ponto 1 (foz) e o maior valor, correspondente a 613,43 mg kg^{-1} , foi encontrado no ponto 2 (píer). O ponto 3, local mais próximo a nascente que foi possível acessar, apresentou concentração de 583,46 mg kg^{-1} .

É importante salientar a existência de comunidades e indústrias nas proximidades do rio São Paulo, o que pode ajudar explicar as concentrações de fósforo em função do

lançamento de resíduos. Apesar de estar mais distante das comunidades, a baixa energia hidrodinâmica no ponto 3 pode favorecer o acúmulo de fósforo, já que este encontra-se em região mais rasa e restrita, propícia ao maior acúmulo de determinados elementos. Não foram encontrados dados relacionados aos limites de tolerância de fósforo no material particulado para efeito de comparação.

Quadro 4 – Concentração de fósforo assimilável no MPS (amostras do rio São Paulo) (mg kg⁻¹)

P1	P2	P3
438,10	613,43	583,46

Fonte: o autor.

5.3.2 Nitrito, nitrato e amônia

O nitrogênio pode chegar aos ambientes aquáticos de diferentes formas, incluindo as chuvas, fixação biológica e origens externas ao ambiente. Sendo assim, a concentração de formas dissolvidas desse elemento pode ser influenciada pelo tipo de vegetação existente, bem como pelas atividades que são desenvolvidas nas proximidades (SILVA, 2005). Nitrito, nitrato e amônia estão entre as principais formas de nitrogênio existentes em ambientes aquáticos (SANTOS, 2011). De acordo com Boyer et al. (2002), as alterações que ocorrem no ciclo do nitrogênio proporcionam impactos mais significativos em ecossistemas aquáticos tropicais do que em ecossistemas temperados. Isso acontece porque ambientes tropicais, onde ocorrem maiores precipitações, apresentam menor capacidade de retenção de nitrogênio (ABER et al., 1998).

Com exceção do nitrato no ponto 3, referente ao local mais próximo a nascente possível de acessar, os valores de nitrito, nitrato e amônia estavam abaixo do limite de quantificação do método (LQM) de 0,5 mg L⁻¹. No ponto 3, o valor encontrado para o nitrato foi 1,1 mg L⁻¹ (quadro 5). Este valor encontra-se acima do valor máximo para águas salinas permitido pela resolução Conama nº 357/2005, de 0,40 mg L⁻¹.

Os diversos tipos de uso e ocupação do solo no entorno da área de estudo podem justificar esses resultados. O excesso de nitrogênio reduz a capacidade de retenção desse elemento pelo ambiente, resultando em uma série de efeitos adversos, como a lixiviação demasiada de nitrato, que se move com maior facilidade através do solo para os rios e, como consequência, maiores exportações de nitrato oriundo dos continentes para os oceanos (BOYER et al., 2002; CAMPBELL et al., 2004; DOWNING et al., 1999; PETERJONH; ADAMS; GILLIAM, 1996; SANTOS, 2011; SILVA, 2012; VITOUSEK

et al., 1997). Assim como no caso do fósforo, a menor energia hidrodinâmica no ponto 3, em região mais rasa e restrita, propicia o acúmulo de determinados elementos, inclusive nitrato.

Quadro 5 – Concentrações de nitrito, nitrato e amônia (amostras do rio São Paulo) (mg L^{-1})

	P1	P2	P3
Nitrito	<LQM	<LQM	<LQM
Nitrato	<LQM	<LQM	1,1
Amônia	<LQM	<LQM	<LQM

Fonte: o autor

5.3.3 Carbono orgânico em particulado (COP)

A concentração de carbono orgânico pode variar de acordo com fatores como granulometria, taxa de degradação por microrganismos, produtividade da coluna d'água, além de características oceanográficas locais. Geralmente, bacias oceânicas, principalmente em mares abertos, caracterizam-se pelas baixas concentrações de carbono orgânico. Já em regiões mais próximas à costa, as concentrações geralmente são mais elevadas (BARCELLOS, 2005; MENDES FILHO, 2009).

Os valores encontrados para as concentrações de carbono orgânico no particulado variaram entre os três pontos estudados, apresentando $3,75 \text{ mg L}^{-1}$ para o ponto 1; $4,08 \text{ mg L}^{-1}$ para o ponto 2; e $3,16 \text{ mg L}^{-1}$ para o ponto 3 (quadro 6). O maior valor foi encontrado no ponto 2, localizado no píer, onde há constante presença de barcos, que podem ser uma provável fonte de contaminação por matéria orgânica. Os pontos 1 e 3 apresentaram resultados próximos. Além disso, a proximidade dos manguezais também pode auxiliar no entendimento dos valores encontrados, já que a decomposição de plantas e animais contribui com concentrações de COP no ambiente. É importante salientar a existência de comunidades e indústrias nas proximidades do rio São Paulo, que também constituem prováveis fontes de lançamentos de matéria orgânica no ambiente estudado.

Quadro 6 – Concentração de carbono orgânico em particulado (COP) nas amostras do rio São Paulo (mg L^{-1})

P1	P2	P3
3,75	4,08	3,16

Fonte: o autor.

5.3.4 Metais

Existem três diferentes categorias nas quais os metais podem ser divididos, considerando suas atividades biológicas, são elas: metais essenciais (Ca, Cu, Fe, K, Na, Ni, Mn, Mg, Zn, entre outros), metais tóxicos (Al, Cd, Hg, Pb, entre outros) e metais indiferentes (Cs, Rb, Sr, entre outros). Os metais essenciais apresentam funções biológicas conhecidas, a exemplo o transporte e o armazenamento de moléculas, como o oxigênio (OLIVEIRA et al., 2008 citado por MILAZZO, 2011). No caso dos metais tóxicos, elevadas concentrações podem influenciar o metabolismo, interferir na ação de enzimas e outros fatores bioquímicos. Os metais indiferentes não possuem funções específicas, mas a presença desses elementos em microrganismos pode estar relacionada com características geológicas e ambientais de determinada área (BEVERIDGE et al., 1997; OLIVEIRA et al., 2008 citado por MILAZZO, 2011). Conhecer o comportamento e as características dos metais é de grande importância quando se tratam de ecossistemas costeiros, inclusive os manguezais (MILAZZO, 2011).

Nos quadros 7 e 8 é possível observar os resultados obtidos a partir das análises com as amostras do rio São Paulo.

Quadro 7 – Concentrações de metais no material particulado (amostras do rio São Paulo) (mg kg^{-1})

	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
P1	17,10	< LQM	< LQM	< LQM	9181,70	1036,86	< LQM	< LQM	14,45	< LQM
P2	17,67	< LQM	< LQM	< LQM	5392,70	1002,61	< LQM	< LQM	< LQM	< LQM
P3	41,35	< LQM	< LQM	< LQM	15140,60	1590,40	< LQM	< LQM	21,68	< LQM

Fonte: o autor.

Os resultados das análises de metais no MPS mostraram que apenas o bário (Ba), o ferro (Fe), o manganês (Mn) e o vanádio (V) puderam ser identificados. Os outros elementos analisados estiveram abaixo do limite de quantificação do método (LQM), de 10 mg kg^{-1} .

Para efeito de comparação, foram observados os critérios de qualidade TEL (*Threshold effect level*) e PEL (*Probable effect level*), estabelecidos pela *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), e a resolução Conama nº 454/2012. Porém, não foram encontrados valores de referência para o ferro, manganês e vanádio em sedimentos marinhos. Para o bário, o TEL é $130,10 \mu\text{g g}^{-1}$. Sendo assim, todos os valores encontrados para o bário estão abaixo do limite estabelecido pela NOAA.

Quadro 8 - Concentrações de metais dissolvidos na água (amostras do rio São Paulo) (mg L⁻¹)

	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
P1	0,01	< LQM	< LQM	< LQM	0,37	0,02	< LQM	< LQM	< LQM	< LQM
P2	0,01	< LQM	< LQM	< LQM	0,22	0,03	< LQM	< LQM	< LQM	< LQM
P3	0,02	< LQM	< LQM	< LQM	1,04	0,07	< LQM	< LQM	< LQM	< LQM

Fonte: o autor.

Os resultados das análises de metais dissolvidos na água mostraram que apenas o bário (Ba), o ferro (Fe) e o manganês (Mn) puderam ser identificados. Os outros elementos analisados estiveram abaixo do limite de quantificação do método (LQM), de 0,01 mg L⁻¹. A resolução Conama nº 357/2005 estabelece a concentração máxima para o bário de 1,0 mg L⁻¹, para o ferro de 0,3 mg L⁻¹ e manganês 0,1 mg L⁻¹. Sendo assim, pode-se inferir que apenas o ferro, nos pontos 1 e 3, encontra-se acima do limite estabelecido pela resolução.

O ferro pode chegar ao ambiente de maneira natural, através de rochas, ou por ação antrópica como, por exemplo, o descarte de efluentes industriais e atividades associadas à mineração (JESUS, 2011). Ainda que seja um elemento essencial, o excesso de ferro pode ocasionar diversas doenças, como diabetes, disfunções hormonais, doenças cardíacas e hepáticas, modificações na pigmentação da pele, entre outras (MILAZZO, 2011; QUINÁGLIA, 2006). Além disso, ao se depositar sobre as folhas das plantas, pode bloquear os estômatos e reduzir a área fotossintética. Pode, ainda, causar danos aos organismos aquáticos, provocando mortalidade de peixes, organismos invertebrados e ovos em período de incubação. Danos em estruturas de DNA, proteínas e lipídios também estão entre os problemas causados pelo excesso de ferro (ALEXANDRE et al., 2012; MILAZZO, 2011; SAMPAIO, 2003).

5.3.5 Clorofila-a

Altas concentrações de clorofila são bons indicadores de atividade biológica, podendo ser atribuídas às fontes de esgotos domésticos e industriais. Por outro lado, baixas concentrações podem ser atribuídas a presença de substâncias tóxicas provenientes de fontes industriais. Bricker, Ferreira e Simas (2003) classificaram o estado trófico em quatro classes, de acordo com a concentração de clorofila a existente (quadro 9).

Quadro 9 - Classificação de níveis de estado trófico com base nas concentrações de clorofila-*a*

Estado trófico	Clorofila- <i>a</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Baixo	$0 < \text{Concentração} \leq 5$
Médio	$5 < \text{Concentração} \leq 20$
Alto	$20 < \text{Concentração} \leq 60$
Hipereutrófico	$60 < \text{Concentração}$

Fonte: Bricker, Ferreira e Simas (2003).

Os valores encontrados para clorofila-*a* demonstraram variações entre os pontos estudados (quadro 10). O ponto 1 apresentou concentração de $16,21 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto o ponto 3 apresentou concentração de $28,51 \mu\text{g L}^{-1}$. No ponto 2, a concentração estava abaixo do limite de detecção do método, de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. A resolução Conama nº 357/2005 não determina valor limite para clorofila-*a* em águas salinas. Considerando o nível de estado trófico com base na classificação de Bricker, Ferreira e Simas (2003), o ponto 1 está classificado como médio estado trófico, enquanto o ponto 3 classifica-se como alto estado trófico. Para o tratamento estatístico, no ponto 2 foi atribuído o valor $5 \mu\text{g L}^{-1}$, correspondente à 50% do limite de quantificação do método. Sendo assim, o ponto 2 classifica-se como baixo estado trófico.

Quadro 10 - Concentração de clorofila-*a* (amostras do rio São Paulo) ($\mu\text{g L}^{-1}$)

P1	P2	P3
16,21	<LDM	28,51

Fonte: o autor

5.3.6 Hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs)

Os resultados das análises de HTPs mostraram concentrações de 9522 mg kg^{-1} para o ponto 1, 13375 mg kg^{-1} para o ponto 2 e 16561 mg kg^{-1} para o ponto 3 (quadro 11). Apesar de nas proximidades da região serem desenvolvidas atividades relacionadas ao refino de petróleo, além de atividades de pesca com o uso de embarcações, que podem contribuir para o lançamento de HTPs no ambiente, observando-se os cromatogramas obtidos a partir das leituras no cromatógrafo percebe-se picos consideravelmente mais elevados em *n*-C₂₅, alceno biogênico estruturalmente relacionado com sedimentos de estuário, que também foram encontrados em sedimentos de outras regiões estuarinas e costeiras em estudos anteriores (BARRICK; HEDGES, 1981; FARRINGTON; TRIPP, 1977; REQUEJO; QUINN, 1983). O valor mais elevado no ponto 3 pode estar

relacionado ao fato de ser uma área mais restrita e rasa, com vegetação mais fechada e maiores concentrações de MPS e, portanto, maior possibilidade de concentrar HTPs no MPS. Já o ponto 1 apresenta menor concentração, possivelmente por ser uma área mais aberta, com maior poder de diluição.

Quadro 11 - Concentração de HTP no MPS (amostras do rio São Paulo) (mg kg^{-1})

P1	P2	P3
16,21	<LDM	28,51

Fonte: o autor.

5.4 CONCLUSÃO

A partir das análises laboratoriais feitas com amostras do rio São Paulo, foi possível avaliar alguns parâmetros que podem influenciar na qualidade ambiental da área, considerando a existência de indústrias e comunidades em seus arredores. De forma geral, percebeu-se que valores mais altos foram encontrados no ponto 3, o que pode estar relacionado ao fato de ser uma área mais restrita e rasa e, portanto, mais propícia ao acúmulo de determinados elementos. É importante ressaltar a presença de comunidades e indústrias nas proximidades do rio São Paulo, além do fluxo de embarcações, principalmente nos pontos 1 e 2. Determinados parâmetros analisados estiveram abaixo do limite de quantificação dos métodos utilizados e, para alguns parâmetros analisados não foram encontrados valores de referência nas legislações para efeito de comparação. A partir dos resultados obtidos, é possível que a região do ponto 3, em função de suas características, seja o mais sensível em termos de qualidade ambiental e o mais passível aos danos provenientes de atividades antrópicas.

Deve-se salientar que os resultados foram obtidos com base nas características encontradas no momento da coleta, sendo importante a realização de outros estudos que considerem as variações do ambiente, como, por exemplo, as variações das marés e, conseqüentemente das concentrações de MPS, e as variações temporais, já que o ambiente estuarino é bastante dinâmico e sofre constantes alterações em suas características. Desta forma, será possível obter respostas ainda mais próximas da realidade.

6 AGREGADO ÓLEO-MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO COMO FERRAMENTA DE AUXÍLIO NA PREVENÇÃO DE POSSÍVEIS IMPACTOS ECOTOXICOLÓGICOS NO RIO SÃO PAULO, BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA: INFLUÊNCIA DA SALINIDADE E MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO

RESUMO

Estudos recentes têm revelado a ocorrência de um processo natural de interação entre gotículas de óleo e materiais particulados em suspensão, resultando na formação de agregados que se dispersam na coluna d'água, conhecidos como agregados óleo-material particulado em suspensão (OSAs). Os experimentos tiveram o objetivo de investigar a contribuição dos OSAs na indicação do local de maior probabilidade de sedimentação de óleo no rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Brasil, com o intuito de prever possíveis riscos ecotoxicológicos ocasionados por derramamentos de petróleo. Os resultados mostraram que a salinidade e a concentração de MPS interferem na formação dos agregados. Além disso, o ponto 3 foi indicado como área mais vulnerável aos possíveis impactos ecotoxicológicos decorrentes de derramamentos de petróleo, devendo ser tratado como área prioritária para a aplicação de técnicas preventivas e mitigatórias.

PALAVRAS-CHAVE: petróleo, remediação, agregado óleo-material particulado em suspensão, Baía de Todos os Santos.

6.1 INTRODUÇÃO

Devido à sua composição, o petróleo pode provocar diversos impactos ao meio ambiente, que envolvem não apenas a fauna e a flora, mas também a sociedade (SØRENSEN, 2012; DOS SANTOS, 2012; FARIAS, 2008, p. 48 citado por FUNDÃO et al., 2010). Pelo fato de a maior parte das atividades associadas ao petróleo serem desenvolvidas em regiões costeiras, essas áreas tornam-se mais vulneráveis aos impactos relacionados a esse composto (DA CRUZ, 2012).

O óleo derramado em qualquer volume pode provocar impactos ao ambiente, sejam imediatos ou de longo prazo, porém, a severidade do dano, assim como a dificuldade para recuperação da área atingida, podem ser influenciadas por diversos fatores, incluindo a sazonalidade, o volume e as características do óleo derramado, a localização geográfica e os fatores biológicos (GARCIA; LA ROVERE, 2011; LOPES; MILANELLI; POFFO, 2007; IPIECA, 2006; LENTZ; FELLEMAN, 2003; DOS SANTOS, 2012). Estima-se que, no mundo, aproximadamente 5,74 milhões de toneladas tenham sido lançadas no oceano entre anos 1970 e 2014, como resultados de incidentes com navios petroleiros (ITOPF, 2015). Desta forma, faz-se importante buscar medidas de prevenção e remediação de forma a reduzir os impactos causados.

Estudos recentes mostram que os processos intempéricos do petróleo auxiliam na redução dos danos ambientais associados aos derramamentos em ambientes marinhos, inclusive a formação de agregados entre o óleo e o material particulado em suspensão (*Oil-Suspended Particulate Material Aggregates* ou OSAs) (COLOMBO et al., 2005; MOREIRA 2014; SILVA, 2014). Essa formação auxilia na redução dos danos através de processos de dispersão natural e/ou aceleração de processos de biodegradação, uma vez que a superfície de contato se torna maior e, conseqüentemente, o óleo passa a estar mais disponível aos microrganismos do ambiente (MOREIRA, 2014).

Assim, considerando que existem características importantes que influenciam na formação dos OSAs, o presente artigo traz um estudo de formação de OSAs com foco nas características de salinidade e concentração de material particulado em suspensão (MPS), objetivando investigar a contribuição dos OSAs na indicação do local de maior probabilidade de sedimentação de óleo no rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia, com o intuito de prever possíveis riscos ecotoxicológicos ocasionados por derramamentos de petróleo e permitir a aplicação de técnicas preventivas.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia baseou-se em procedimentos, técnicas e contínua revisão da literatura de temas associados à geoquímica do petróleo e meio ambiente, remediação de áreas contaminadas por petróleo, características e aplicações dos OSAs, entre outros. Além disso, incluiu a coleta de amostras na área de interesse, a realização de experimentos laboratoriais e a análise e divulgação dos resultados obtidos

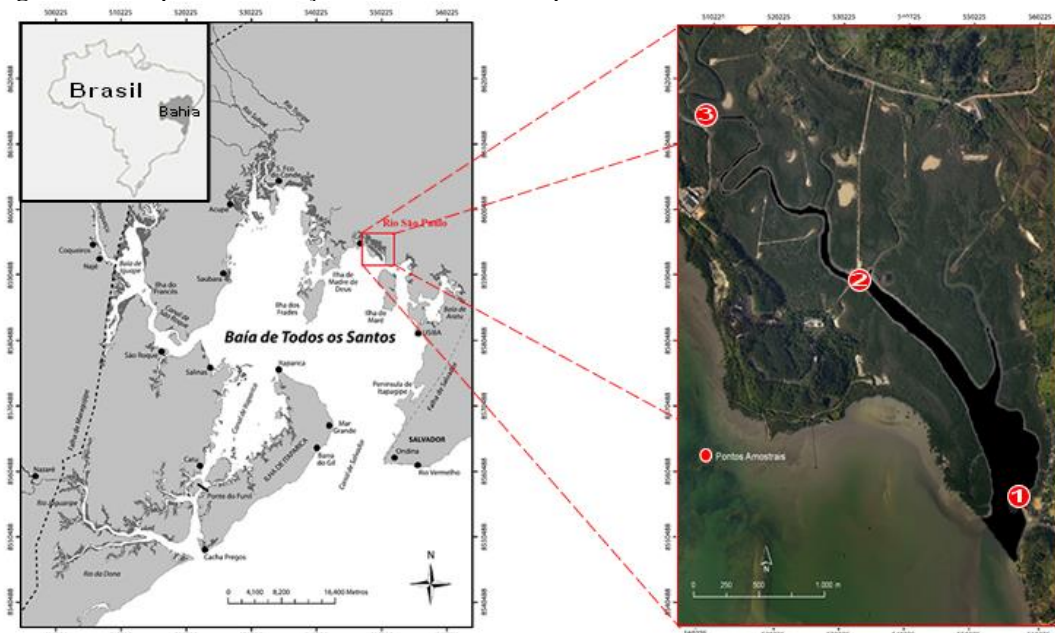
6.2.1 Área de estudo

A área de estudo compreende o rio São Paulo, localizado na Baía de Todos os Santos (BTS), Bahia (figura 10). A área foi escolhida por apresentar um histórico de contaminação associado às atividades petrolíferas, sendo área modelo para a realização de vários estudos vinculados ao grupo “Remediação de Áreas Impactadas por Petróleo”, da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

O estuário do rio São Paulo está localizado na porção superior da Baía de Todos os Santos, mais precisamente no município de Candeias, região metropolitana de Salvador, Recôncavo Baiano. Este rio apresenta grande relevância ambiental e social, sendo constantemente submetido a impactos ambientais por estar rodeado por diversas atividades industriais e estar próximo a municípios e povoados (RAMOS JÚNIOR, 2012).

Nas proximidades do rio São Paulo são desenvolvidas atividades industriais, havendo, inclusive, refinarias de petróleo. Ocorrências de vazamentos de óleo já foram registradas na região (JESUS, 2011). Sendo assim, investigar a formação de OSAs nessa área é de grande relevância ambiental, social e econômica.

Figura 10 - Mapa de localização do rio São Paulo e pontos de coleta das amostras



Fonte: adaptado de LESSA et al. (2009).

6.2.2 Campo/Amostragem

As coletas foram realizadas no mês de julho de 2015, na margem de três pontos distintos do rio São Paulo, sendo eles o ponto 1, equivalente à foz, o ponto 2, localizado em um píer intermediário entre os pontos 1 e 3, e o ponto 3, local mais próximo a nascente possível de acessar. Para coleta das amostras foram usados recipientes de 20 litros, sendo coletados 300 litros de água no ponto 1, 260 litros no ponto 2 e 240 litros no ponto 3. Em cada ponto foi utilizada uma sonda multiparâmetro para medir parâmetros como pH, salinidade, oxigênio dissolvido e temperatura. Os recipientes foram transportados em temperatura ambiente e, ao chegar ao laboratório, armazenados em condições refrigeradas.

6.2.3 Laboratório

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), localizado no Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Os procedimentos foram realizados seguindo o protocolo desenvolvido por Moreira (2014) adaptado de Khelifa et al. (2002).

6.2.3.1 Pré-tratamento das amostras

No laboratório, os recipientes de 20 litros foram deixados em repouso, em condições refrigeradas, até que o material particulado decantasse. A água foi, então, retirada com o auxílio de mangueiras de silicone e descartada e o material particulado foi transferido, gradativamente, para vidrarias menores até que estivessem em béqueres previamente pesados. Em seguida, o material passou por processo de secagem no liofilizador.

6.2.3.2 Caracterização do óleo

Para a realização dos experimentos foi utilizado o óleo proveniente da bacia de Campos, cujas propriedades de densidade e viscosidade foram determinadas no *Environment Canada Laboratory*. Outras características foram determinadas a partir da leitura por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC/FID) (quadro

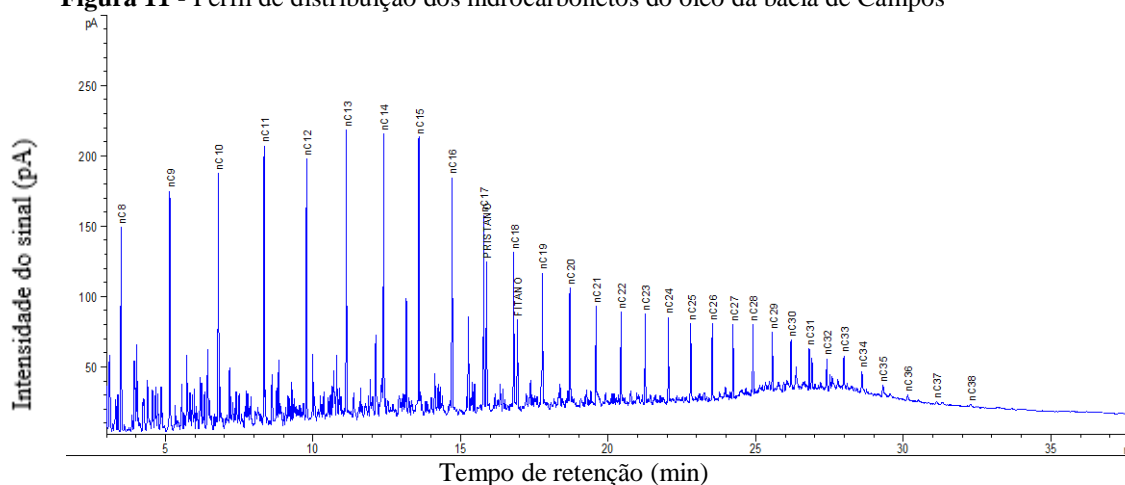
12). Na figura 11 é possível observar o perfil de distribuição dos hidrocarbonetos do óleo da bacia de Campos.

Quadro 12 – Propriedades do óleo da bacia de Campos

Propriedade	Resultado
Densidade (ρ)	0,881423 g mL ⁻¹
Viscosidade (η)	36,44 m Pa s
Pristano	160,878 mg L ⁻¹
Fítano	106,377 mg L ⁻¹
HTP	22021,019 mg L ⁻¹
UCM	13786,034 mg L ⁻¹

Fonte: Assunção, 2014; o autor.

Figura 11 - Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos do óleo da bacia de Campos



Fonte: o autor.

6.2.3.3 Experimentos para a formação do OSA

O experimento foi realizado em três etapas distintas, conforme protocolo desenvolvido por Moreira (2014), adaptado de Khelifa et al. (2002). Os dois principais objetivos destes experimentos foram determinar a capacidade de agregação do MPS coletado em cada um dos três pontos de amostragem e otimizar a quantidade de MPS usada através da determinação da concentração de MPS que propicia a maior agregação. As concentrações de MPS testadas foram: 100 mg L⁻¹, 200 mg L⁻¹, 400 mg L⁻¹ e 1000 mg L⁻¹. Para todos os ensaios foram utilizados 50 mg de óleo. O experimento foi realizado em três séries distintas, correspondentes às salinidades 35 (com amostras do ponto 01),

20 (com amostras do ponto 02) e 10 (com amostras do ponto 03). Para cada série foram testadas todas as concentrações de MPS citadas anteriormente, em triplicatas. Além disso, foram feitos testes com salinidade 0 e testes sem adição de MPS, para observar mais claramente a influência da salinidade e da presença de MPS na formação dos agregados.

Etapa 1

Em cada ensaio foram adicionados 250 mL de água salina artificial e a quantidade correspondente de MPS a um erlenmeyer de 500 mL. Em seguida, os erlenmeyers foram submetidos à agitação em mesa agitadora recíprocante, modelo Marconi MA 570, por um minuto, a velocidade máxima, para a hidratação do MPS, e deixados em repouso por um período de, aproximadamente, doze horas.

Etapa 2

Os erlenmeyers foram submetidos à agitação em mesa agitadora recíprocante por um minuto, em velocidade máxima, e em seguida foram adicionados 50 mg de óleo com auxílio de uma micropipeta. Após esse procedimento, os erlenmeyers foram, mais uma vez, submetidos à agitação, desta vez por um período de três horas, a aproximadamente 126 ciclos por minuto. Em seguida, foram deixados em repouso por, aproximadamente, doze horas.

Etapa 3

Foram removidas, de cada amostra, alíquotas de 50 mL da coluna d'água e do fundo, de forma cuidadosa, a fim de evitar a perturbação do meio. Em seguida foi realizada a extração líquido-líquido para a retirada do material de interesse da análise. A extração foi realizada conforme descrito a seguir.

1. Adição da alíquota em funil de 250 mL;
2. Adição de 50 mL de diclorometano;
3. Agitação do funil por um período de 30 segundos;
4. Filtração a vácuo utilizando membrana de microfibras de vidro MN GF-2, com porosidade de 0,5 µm, previamente calcinada, apenas da fase inferior presente no funil após a separação das fases.

Os procedimentos correspondentes aos passos 2, 3 e 4 foram realizados três vezes para cada amostra. Em seguida, transferiu-se o material filtrado para um balão de fundo redondo para passar por rotoevaporação e ser transferido para vials previamente pesados. Os vials com o óleo proveniente da extração foram novamente pesados, obtendo-se a massa do óleo. Após serem avolumados a uma concentração de $0,05 \text{ mg } \mu\text{L}^{-1}$, as amostras foram enviadas para leitura no cromatógrafo a gás VARIAN, com coluna capilar DB-5 e detector de ionização de chama (GC-FID).

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

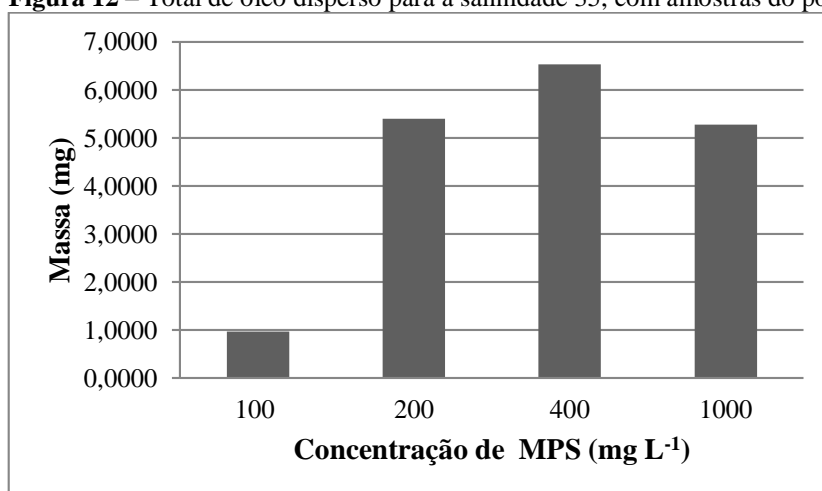
A partir dos resultados é possível observar que a salinidade e a concentração de MPS interferem de forma significativa sobre a formação do OSA, porém, não devem ser considerada de forma isolada, já que associadas a outros fatores podem mostrar resultados diferentes. Para a análise dos dados, considerou-se que, do total de cada amostra, 50 mL correspondiam à superfície, 150 mL correspondiam à coluna e 50 mL correspondiam ao fundo.

6.3.1 Salinidade 35

Os resultados obtidos utilizando-se salinidade 35 para as diferentes concentrações de MPS estão expressos na figura 12. De forma geral, é possível observar que, para dada salinidade, o aumento da concentração de MPS favorece a formação de OSAs, estando de acordo com estudos anteriores (AJIJOLAIYA et al., 2006; RIOS, 2014; SUN; ZHENG, 2009; SUN et al., 2010; MOREIRA, 2014). Porém, para a concentração 1000 mg/L o resultado não seguiu esse padrão. Schön (1996), afirma que diferentes fatores podem influenciar na densidade de sedimentos, sendo eles a porosidade, a composição mineral e as condições de saturação. Desta forma, em uma concentração mais elevada, as características do MPS podem ter influenciado a densidade de tal forma que a energia de mistura aplicada não foi suficiente para manter todo o MPS em suspensão (MA et al., 2008; RIOS, 2014; WINCELE; WRENN; VENOSA, 2004). Além disso, para todas as concentrações, percebe-se maior formação de OSAs na coluna d'água em comparação com o fundo (figura 13), que se deve ao fato de haver maior concentração de MPS na coluna d'água em função da energia a qual as amostras foram submetidas. Desta forma, a partir dos resultados obtidos percebe-se que, para a salinidade 35, utilizando-se amostras

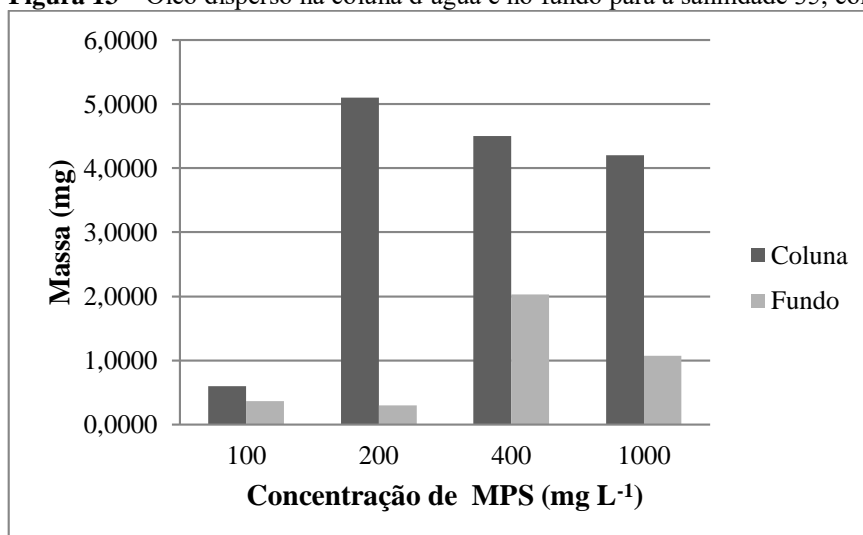
de MPS coletadas na foz do rio São Paulo (ponto 1), a concentração de MPS de 400 mg L⁻¹ é mais favorável à formação de agregados, tendo, em relação ao total de óleo disperso, 68,88% na coluna d'água e 31,12% no fundo. É importante considerar que, apesar de haver maior formação de agregados na coluna d'água, condição ideal para a biodegradação mais rápida, maior quantidade de OSA é também formada no fundo quando comparado com as outras concentrações. Isso pode ser atribuído ao fato de que uma concentração muito elevada de MPS, dependendo de suas características, pode fazer com que os agregados se tornem muito pesados, aumentando a taxa de sedimentação (ZHANG et al., 2010). Apesar da concentração 400 mg L⁻¹ ter sido mais favorável à formação de agregados, a concentração 200 mg L⁻¹ pode ser considerada mais favorável à biodegradação do óleo, já que apresentou maior quantidade de óleo na coluna d'água, região onde a degradação microbiana tende a ocorrer mais rápido (MUSCHENHEIM; LEE, 2002), quando comparada às outras concentrações testadas.

Figura 12 – Total de óleo disperso para a salinidade 35, com amostras do ponto 1



Fonte: o autor.

Figura 13 – Óleo disperso na coluna d'água e no fundo para a salinidade 35, com amostras do ponto 1



Fonte: o autor.

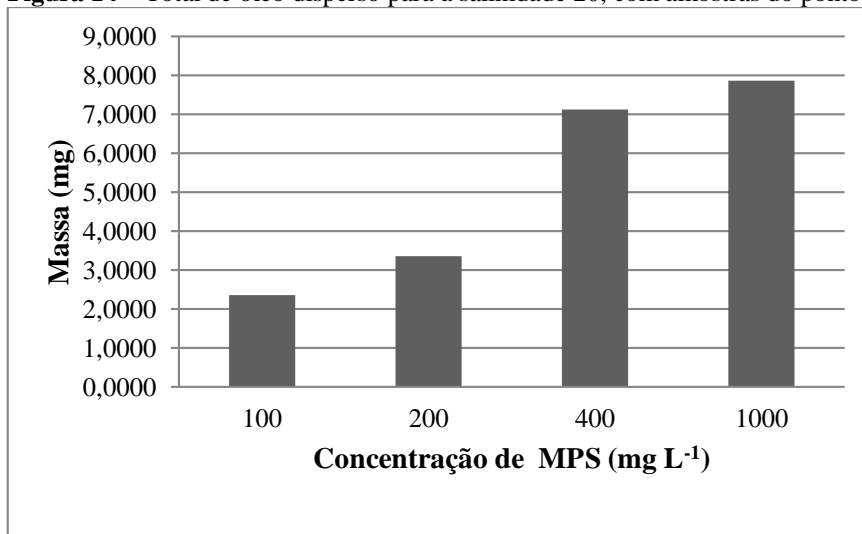
6.3.2 Salinidade 20

A partir da figura 14 percebe-se que o aumento da concentração de MPS favoreceu a formação de OSAs, estando de acordo com estudos anteriores (AJIJOLAIYA et al., 2006; MOREIRA, 2014; RIOS, 2014; SUN; ZHENG, 2009; SUN et al., 2010). Para os testes realizados com salinidade 20 e MPS do ponto 2, os resultados mostraram que a concentração 1000 mg L⁻¹ foi mais favorável à formação dos OSAs.

A figura 15 mostra que em todas as concentrações testadas houve maior formação de agregados na coluna d'água, o que pode ser atribuído a maior concentração de MPS nessa parte em função da energia a qual as amostras foram submetidas, que permitiu que a maior parte do MPS se mantivesse em suspensão. A partir dos resultados obtidos percebe-se que, para a salinidade 20, utilizando-se amostras de MPS coletadas no ponto 2, equivalente ao píer, a concentração 1000 mg L⁻¹ foi mais favorável à formação de agregados, tendo, em relação ao total de óleo disperso, 76,27% na coluna d'água e 23,73% no fundo. Mais uma vez, é importante considerar que, apesar de haver maior formação de agregados na coluna d'água, que seria a condição ideal, já que a degradação microbiana tende a ocorrer mais rápido (MUSCHENHEIM; LEE, 2002), maior quantidade de OSA é também formada no fundo quando comparado com as outras concentrações. Sendo assim, apesar da concentração 1000 mg L⁻¹ ter sido mais favorável à formação de agregados, a concentração 200 mg L⁻¹ pode ser considerada mais favorável à

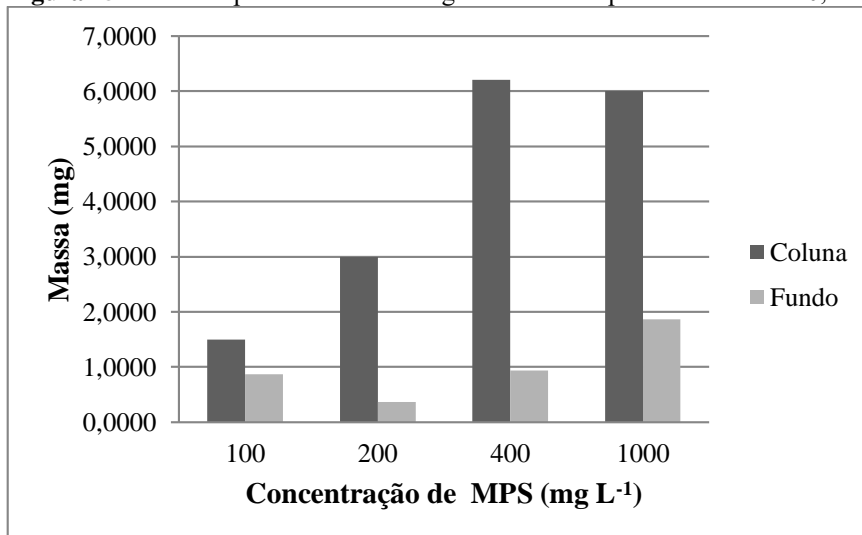
biodegradação do óleo, já que apresentou maior quantidade de óleo na coluna d'água, quando comparada às outras concentrações testadas.

Figura 14 – Total de óleo disperso para a salinidade 20, com amostras do ponto 2



Fonte: o autor.

Figura 15 – Óleo disperso na coluna d'água e no fundo para a salinidade 20, com amostras do ponto 2



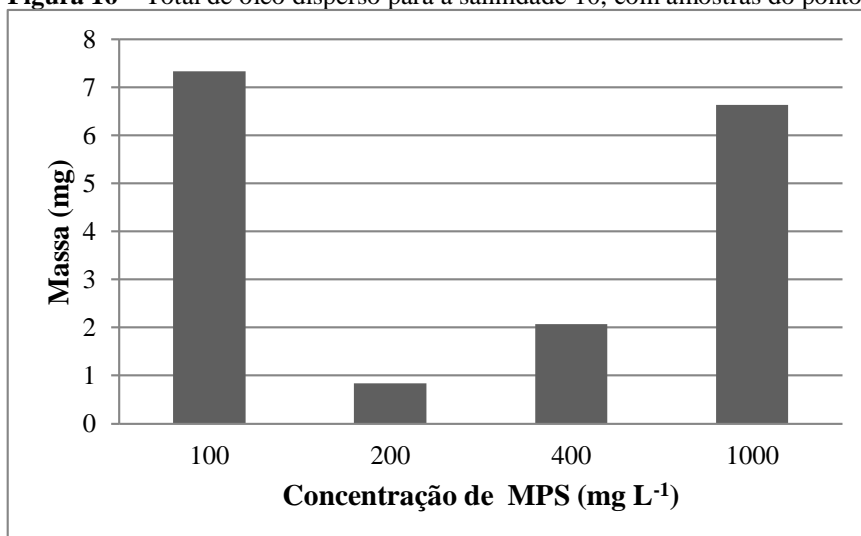
Fonte: o autor.

6.3.3 Salinidade 10

Para a salinidade 10, observa-se um comportamento um pouco diferente quando comparado às salinidades 20 e 35. Utilizando-se amostras de MPS do ponto 3, associadas à salinidade 10, percebe-se que a menor concentração de MPS, correspondente a 100 mg L⁻¹, foi mais favorável a formação dos agregados, mesmo que, de forma geral, a formação

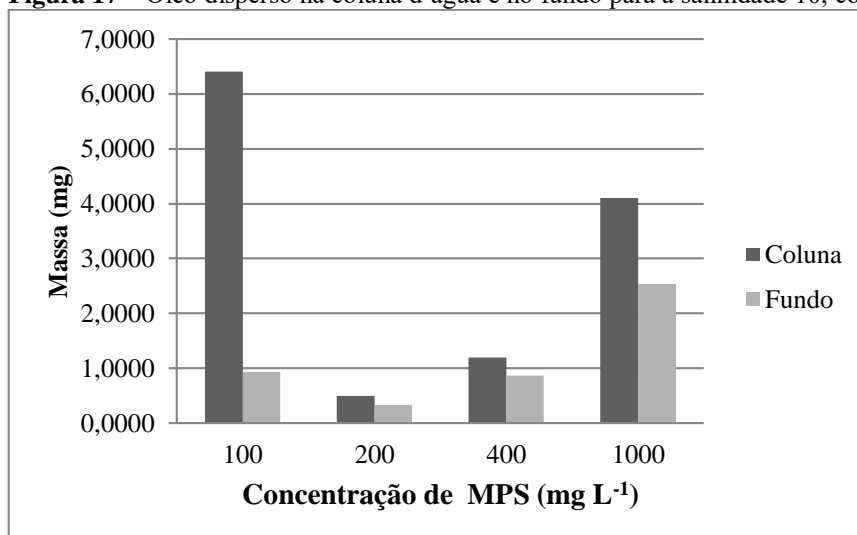
de OSA tenha aumentado com o aumento da concentração de MPS (figura 16). Considerando o estudo de Schön (1996), é possível que as características do MPS do ponto 3 tenham feito com que, nas concentrações 200 mg L⁻¹ e 400 mg L⁻¹, as partículas afundassem, não estando disponíveis na coluna d'água para que o choque, e consequente formação de agregados, fossem promovidos. Para a concentração 1000 mg L⁻¹, a elevada concentração de MPS pode ter feito com que, apesar da alta taxa de sedimentação em função das características do MPS, a quantidade de material particulado que se manteve em suspensão ainda tenha sido suficiente para promover maior agregação, quando comparado com as concentrações 200 mg L⁻¹ e 400 mg L⁻¹. Em todos os casos houve maior dispersão de óleo na coluna d'água (figura 17). Os resultados da menor e da maior concentrações em relação à capacidade de agregação do óleo foram bastante similares, porém, maior quantidade de óleo no fundo esteve presente para a concentração 1000 mg L⁻¹. Sendo assim, para a salinidade 10, utilizando-se amostras coletadas no ponto 3, foram obtidos melhores resultados, tanto para a formação do OSA quanto para a melhor condição de biodegradação, com a concentração 100 mg L⁻¹, tendo, em relação ao total de óleo disperso, 87,27% na coluna d'água e 12,73% no fundo.

Figura 16 – Total de óleo disperso para a salinidade 10, com amostras do ponto 3



Fonte: o autor.

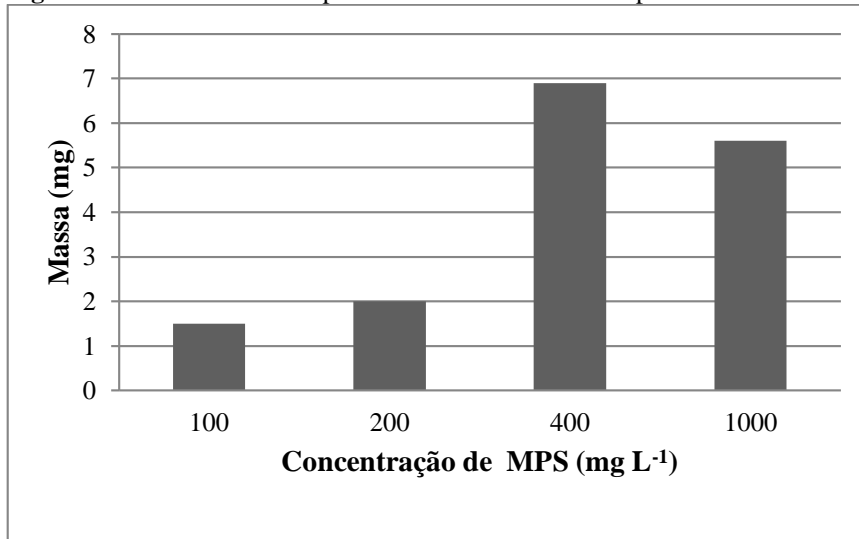
Figura 17 – Óleo disperso na coluna d'água e no fundo para a salinidade 10, com amostras do ponto 3



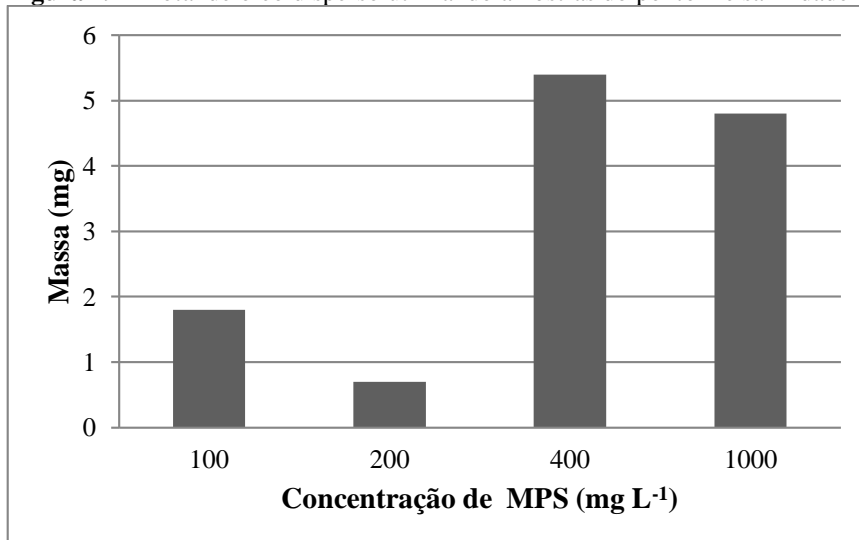
Fonte: o autor.

6.3.4 Testes com salinidade 0

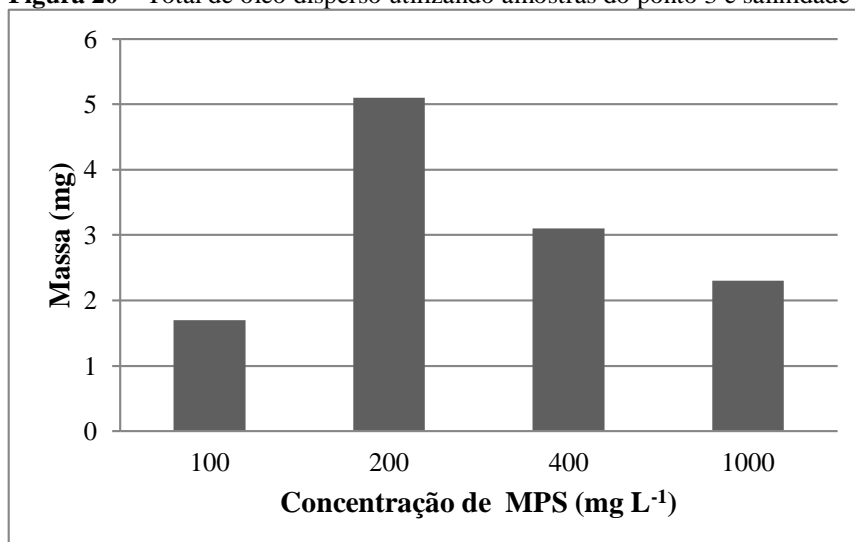
Os testes com salinidade 0 foram realizados com o objetivo de observar mais claramente os efeitos do MPS na formação dos OSAs. As denominações P1, P2 e P3 referem-se às amostras do ponto 1, do ponto 2 e do ponto 3, respectivamente. A partir das figuras 18, 19 e 20, observa-se que não houve um padrão de aumento da dispersão do óleo conforme se aumentou a concentração de MPS, apesar de, para os pontos 1 e 2, as concentrações mais altas terem promovido maior agregação. De forma geral, as amostras de MPS do ponto 1 foram mais favoráveis à formação dos agregados quando utilizada a salinidade 0, seguido pelas amostras do ponto 2 e, por fim, do ponto 3. Esse comportamento pode ser explicado pelas maiores concentrações de matéria orgânica nos pontos 1 e 2 e a menor concentração no ponto 3. Estudos realizados por Moreira (2014), Floch et al. (2002), Guyomarch, Floch e Merlin (2002) e Khelifa et al. (2002) mostraram que existe uma forte correlação positiva entre a matéria orgânica e a dispersão do óleo a partir dos OSAs. Uma maior concentração de matéria orgânica favorece a formação de OSAs, já que promove o aumento da força de interação que ocorre entre hidrocarbonetos e partículas sedimentares, em função da afinidade química existente (MUSCHENHEIM; LEE, 2002). A concentração de matéria orgânica pode, ainda, aumentar a densidade do MPS e contribuir para o aumento da taxa de sedimentação dos agregados (RIOS, 2014). Desta forma, na ausência de sais, a matéria orgânica torna-se um fator significativo para a formação dos agregados, porém, é importante considerar outros fatores, como as características do MPS.

Figura 18 – Total de óleo disperso utilizando amostras do ponto 1 e salinidade 0

Fonte: o autor.

Figura 19 – Total de óleo disperso utilizando amostras do ponto 2 e salinidade 0

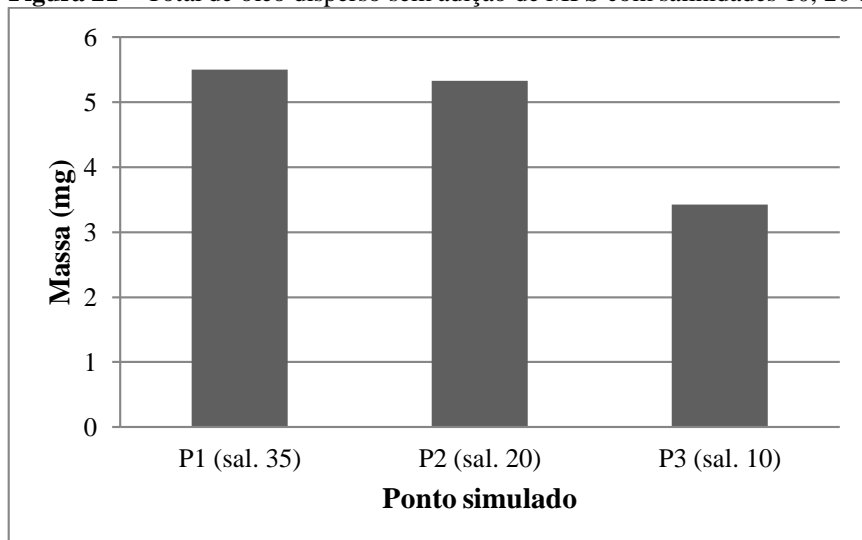
Fonte: o autor.

Figura 20 – Total de óleo disperso utilizando amostras do ponto 3 e salinidade 0

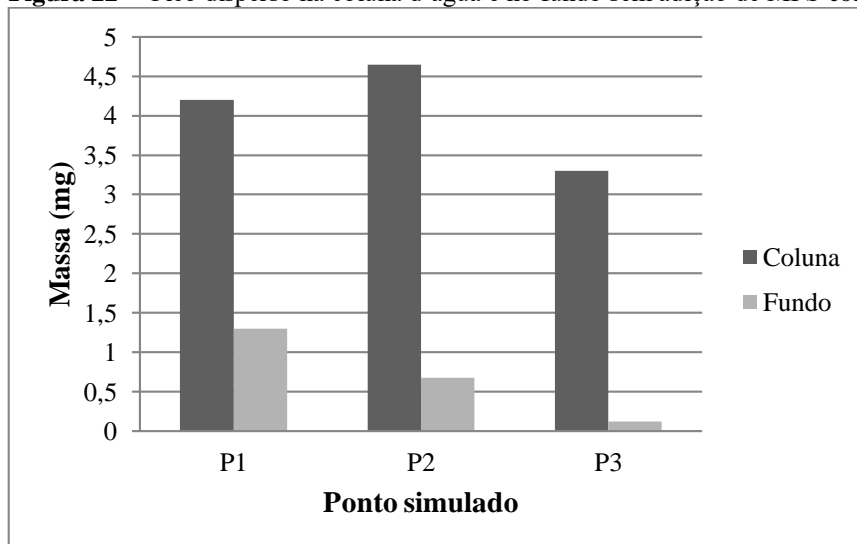
Fonte: o autor.

6.3.5 Testes sem adição de MPS

Os testes sem adição de MPS foram realizados com o objetivo de observar mais claramente o efeito da salinidade na formação dos OSAs. A partir dos resultados mostrados na figura 21, é possível verificar que houve maior dispersão de óleo para a salinidade 35, simulando o ponto 1, seguida pela salinidade 20, simulando o ponto 2 e, por fim, pela salinidade 10, simulando o ponto 3. Este resultado corrobora com os resultados obtidos por Moreira et al. (2015), Floch et al. (2002), Gong et al. (2014) e outros, que afirmam que o aumento da salinidade favorece a formação dos OSAs. Sendo assim, sem a adição de MPS, a salinidade 35 foi mais favorável à formação do OSA. Porém, é importante considerar que, apesar disso, para a salinidade 35 houve também maior dispersão de óleo no fundo, quando comparado com as outras salinidades testadas. A partir da figura 22, percebe-se que para a salinidade 20, com amostras do ponto 2, a biodegradação do óleo é mais favorecida, já que houve maior dispersão na coluna d'água, onde a degradação microbiana tende a ocorrer mais rápido.

Figura 21 – Total de óleo disperso sem adição de MPS com salinidades 10, 20 e 35

Fonte: o autor.

Figura 22 – Óleo disperso na coluna d'água e no fundo sem adição de MPS com salinidades 10, 20 e 35

Fonte: o autor.

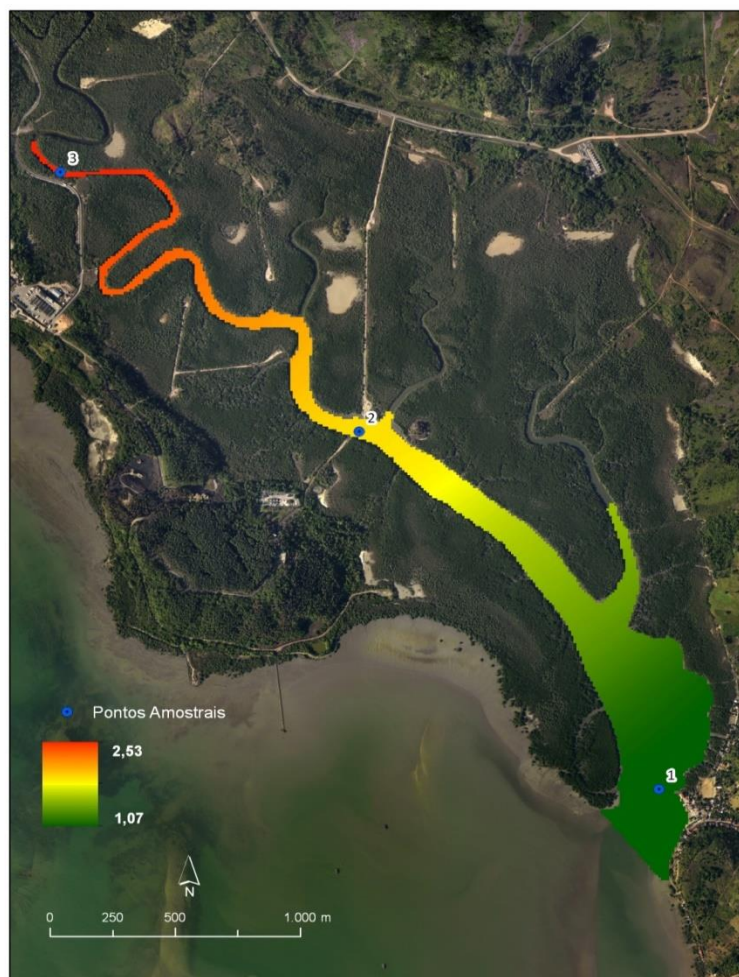
Fonte: o autor.

6.3.6 Vulnerabilidade aos possíveis impactos ecotoxicológicos

Para avaliar a vulnerabilidade aos possíveis impactos ecotoxicológicos decorrentes de derramamentos de petróleo, foram analisados os valores encontrados nos fundos de cada amostra, já que, no ambiente real, além de impactar organismos bentônicos, a degradação tende a ser muito mais lenta no fundo. A partir dos resultados, percebeu-se que o ponto 3 é mais vulnerável aos possíveis impactos ecotoxicológicos decorrentes de derramamentos de petróleo, seguido do ponto 2 e, por fim, do ponto 1

(figura 23). Sendo assim, em casos de derramamentos de petróleo no rio São Paulo, a região correspondente ao ponto 3, mais próximo à nascente, deve ser tratada como área prioritária para a aplicação de técnicas preventivas e mitigadoras, seguida do ponto 2, na parte intermediária, e, então, do ponto 1, correspondente à foz.

Figura 23 – Mapa da interpolação realizada pelo método Kernel mostrando a variação da vulnerabilidade aos derramamentos de óleo no rio São Paulo



Fonte: o autor.

6.4 CONCLUSÃO

A formação de OSA no rio São Paulo é bastante influenciada pela salinidade e pelas características do MPS. Os testes associando diferentes salinidades e concentrações de MPS mostraram que, de forma geral, a formação de OSAs tende a aumentar conforme a concentração de MPS aumenta e em salinidades mais altas essa formação também é favorecida. Apesar de as maiores quantidades de OSA, e conseqüente dispersão de óleo,

terem sido formadas na coluna d'água, deve-se também considerar as dispersões de óleo no fundo, principalmente para as concentrações mais altas de MPS, já que no fundo a degradação tende a ser muito mais lenta, podendo impactar os organismos bentônicos.

Concluiu-se que, em relação à capacidade de formação de OSA, o ponto 2 é mais favorável, seguido do ponto 1 e, por fim do ponto 3. Porém, é importante ressaltar que, apesar dos impactos sobre organismos planctônicos e nectônicos, o ideal é que os agregados se mantenham na coluna d'água para uma degradação mais rápida. Sendo assim, comparando-se os valores de óleo dispersos na coluna d'água de todas as variações de salinidade e concentrações de MPS, o ponto 2 apresentou-se mais favorável à biodegradação do óleo, seguido pelo ponto 1 e, por fim, do ponto 3.

O ponto 3 é mais vulnerável aos possíveis impactos ecotoxicológicos decorrentes de derramamentos de petróleo, seguido do ponto 2 e, por fim, do ponto 1. Desta forma, em casos de derramamentos de petróleo no rio São Paulo, a região correspondente ao ponto 3, mais próximo à nascente, deve ser tratada como área prioritária para a aplicação de técnicas preventivas e mitigatórias, seguida do ponto 2, na parte intermediária, e, então, do ponto 1, correspondente à foz.

Aplicando-se salinidade 0 não houve um padrão de aumento da dispersão do óleo conforme se aumentou a concentração de MPS, apesar de, para os pontos 1 e 2, as concentrações mais altas terem promovido maior agregação. Já sem a adição de MPS percebeu-se que o aumento da salinidade favoreceu a formação dos OSAs. É importante destacar que nem sempre existe um padrão e, portanto, as características devem ser consideradas de forma integrada e jamais isoladamente.

Deve-se salientar que os resultados foram obtidos com base nas características encontradas no momento da coleta, sendo importante a realização de outros estudos que considerem as variações do ambiente, como, por exemplo, as variações das marés e, conseqüentemente, das concentrações de MPS, já que o ambiente estuarino é bastante dinâmico e sofre constantes alterações em suas características. Desta forma, será possível obter respostas ainda mais próximas da realidade.

7 CONCLUSÃO

Os experimentos para formação do OSA, em que foram associadas diferentes salinidades e concentrações de MPS mostraram que esta é bastante influenciada pela salinidade e pelas características do MPS, sendo que, de forma geral, a formação de OSAs tende a aumentar conforme a salinidade e concentração de MPS aumentam. Porém, é importante destacar que nem sempre existe um padrão e, portanto, as características devem ser consideradas de forma integrada e jamais isoladamente.

Comparando os resultados obtidos a partir dos testes com variações da salinidade e da concentração de MPS, concluiu-se que, em relação à capacidade de formação de OSA, o ponto 2 é mais favorável, seguido do ponto 1 e, por fim do ponto 3. Porém, é importante ressaltar que, apesar dos impactos sobre organismos planctônicos e nectônicos, o ideal é que os agregados se mantenham na coluna d'água para uma degradação mais rápida. Sendo assim, comparando-se os valores de óleo dispersos na coluna d'água de todas as variações de salinidade e concentrações de MPS, o ponto 2 apresentou-se mais favorável à biodegradação do óleo, seguido pelo ponto 1 e, por fim, do ponto 3. Porém, apesar de as maiores quantidades de OSA, e conseqüente dispersão de óleo, terem sido formadas na coluna d'água, deve-se também considerar as dispersões de óleo no fundo, principalmente para as concentrações mais altas de MPS, já que no fundo a degradação tende a ser muito mais lenta, podendo impactar os organismos bentônicos.

Desta forma, em relação à vulnerabilidade aos possíveis impactos ecotoxicológicos decorrentes de derramamentos de petróleo, foram analisados os valores encontrados nos fundos de cada amostra. Conclui-se que o ponto 3 é mais vulnerável aos possíveis impactos ecotoxicológicos decorrentes de derramamentos de petróleo, seguido do ponto 2 e, por fim, do ponto 1. Sendo assim, em casos de derramamentos de petróleo no rio São Paulo, a região correspondente ao ponto 3, mais próximo à nascente, deve ser tratada como área prioritária para a aplicação de técnicas preventivas e mitigadoras, seguida do ponto 2, na parte intermediária, e, então, do ponto 1, correspondente à foz.

Deve-se salientar que os resultados foram obtidos com base nas características encontradas no momento da coleta, sendo importante a realização de outros estudos que considerem as variações do ambiente, como, por exemplo, as variações das marés e, conseqüentemente das concentrações de MPS, já que o ambiente estuarino é bastante

dinâmico e sofre constantes alterações em suas características. Desta forma, será possível obter respostas ainda mais próximas da realidade.

REFERÊNCIAS

- ABER, J.; MCDOWELL, W.; NADELHOFFER, K.; MAGILL, A.; BERNTSON, G.; KAMAKEA, M.; MCNULTY, S. CURRIE, W.; RUSTAD, L.; FERNANDEZ, I. Nitrogen saturation in temperate forest ecosystems. **Bioscience**, v. 48, n. 11, p. 921-934, 1998.
- 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. 52, p. 920-927, 2006.
- ALEIXO, L. A. G.; TACHIBANA, T. I.; CASAGRANDE, D. Poluição por óleo – Formas de introdução de petróleo e derivados no ambiente. **Integração**, ano XIII, n. 49, p. 159-166, 2007.
- ALEXANDRE, J. R.; OLIVEIRA, M. L. F.; SANTOS, T. C.; CANTON, G. C.; CONCEIÇÃO, J. M.; EUTROPIO, F. J.; CRUZ, Z. M. A.; DOBBS, L. B.; RAMOS, A. C. Zinco e ferro: de micronutrientes a contaminantes do solo. **Natureza on line**, v. 10, p. 23-28, 2012.
- ÂNGULO, R.J. Aspectos físicos das dinâmicas de ambientes costeiros, seus usos e conflitos. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, n. 10, p. 175-185, 2004.
- ASSUNÇÃO, R. V. **Investigação laboratorial da formação do agregado óleo-material particulado em suspensão do norte da Baía de Todos os Santos, BA, Brasil**. Salvador: UFBA, 2014. 59 p.
- BAHIA. Centro de Estatística e Informação. **Informações básicas dos municípios baianos: Recôncavo Sul Salvador**. Salvador: CEI, 1994.
- BAHIA. Centro de Recursos Ambientais. **Avaliação da qualidade das águas da bacia hidrográfica do Recôncavo Norte: relatório técnico, avaliação ambiental**. Salvador: CRA, 2000.
- BANDARA, U., C.; YAPA, P. D.; XIE, H. Fate and transport of oil in sediment laden marine Waters. **Journal of Hydro-environment Research**, v. 5, p. 145-156, 2011.
- BARCELLOS, R. L. **Distribuição da material orgânica sedimentar atual do sistema estuarino – lagunar de Cananéia-Iguape**. São Paulo: USP, 2005, 185p.
- BARRICK, R. C.; HEDGES, J. I. Hydrocarbon geochemistry of the Puget Sound region – II. Sedimentary diterpenoid, steroid and triterpenoid hydrocarbons. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 45, p. 381-392, 1981.
- BEVERIDGE, T. J.; HUGHES, M. N.; LEE, H.; LEUNG, K. T.; POOLE, R. K.; BOGLAIENKO, D.; TANSEL, B. Instantaneous stabilization of floating oils by surface application of natural granular materials (beach sand and limestone). **Marine Pollution Bulletin**, v. 91, p. 107-112, 2015.

BOYER, E. W.; GOODALE, C. L. ; JAWORSKI, N. A.; HOWARTH, R. W. Anthropogenic nitrogen sources and relationships to riverine nitrogen export in the northeastern U.S.A. **Biogeochemistry**, v. 57-58, p. 137-169, 2002.

BRAGG, J.R., OWENS, E.H. Shoreline cleansing by interactions between oil and fine mineral particles. In: **Proceedings of the 1995 International Oil Spill Conference**. Washington: American Petroleum Institute, n. 4620, p. 219–227, 1995.

BRAGG, J.R., YANG, S.H. Clay–oil flocculation and its role in natural cleansing in Prince William Sound following the Exxon Valdez oil spill. In: **Exxon Valdez oil spill: fate and effects in Alaskan waters**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, p. 178–214, 1995.

BRASIL. Resolução Conama n.º 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, n. 53, p. 58-63, 2005.

BRICKER, S. B.; FERREIRA, J. G.; SIMAS, T. An integrated methodology for assessment of estuarine trophic status. **Ecological Modelling**, v. 169, p. 39–60, 2003.

CAMPBELL, J. L.; HORNBECK, J. W.; MITCHELL, M. J.; ADAMS, M. B.; CASTRO, M. S.; DRISCOLL, C. T.; KAHL, J. S.; KOCHENDERFER, J. N.; LIKENS, G. E.; LYNCH, J. A. MURDOCH, P. S. NELSON, S. J.; SHANLEY, J. B. Input-output of inorganic nitrogen for 24 forest watersheds in the northeastern United States: a review. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 151, p. 373-396, 2004.

CANELAS, A. L. S. **Evolução da importância econômica da indústria de petróleo e gás natural no Brasil: contribuição a variáveis macroeconômicas**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2007. 120 p.

CANTAGALLO, C.; MILANELLI, J.C.C.; DIAS-BRITO; D. Limpeza de ambientes costeiros brasileiros contaminados por petróleo: uma revisão. **Pan-American Journal of Aquatic Sciences (Panamjas)**, v. 2, n.1, p. 1-12, 2007.

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.

COSTA, D. M. B. **A valoração econômica como ferramenta para compensação de derramamentos de petróleo**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2012, 199 p.

DA CRUZ, J. F. **Avaliação da eficiência de surfactantes no processo de biodegradação de petróleo bruto em simulações de derrames no mar**. Salvador: UFBA, 2012. 76 p.

DANCHUK, N. S. Influence of seasonal variability of river discharge, temperature, and suspended sediments on oil-mineral aggregate formation. In: **The fate and transport of light petroleum hydrocarbons in the lower Mississippi river delta**. Baton Rouge: Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, p. 27-48, 2009.

DOMINGUEZ, J. M. L; BITTENCOURT, A. C. S. P. Geologia. In: **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Salvador: EDUFBA, p. 25-66, 2009.

DOS SANTOS, P. V. Impactos ambientais causados pela perfuração de petróleo. **Cadernos de graduação – ciências exatas e tecnológicas**, v. 1, n. 15, p. 153-163, 2012.

DOWNING, J. A.; mcclain, M.; TWILLEY, R.; MELACK, J. M.; ELSER, J.; RABALAIS, N. N.; JR. LEWIS, W. M.; TURNER, R. E; CORREDOR, J.; SOTO, D.; YANEZ-ARANCIBIA, A.; KOPASKA, J. A.; HOWARTH, R. W. The impact of accelerating land-use change on the N-Cycle of tropical aquatic ecosystems: current conditions and projected changes. **Biogeochemistry**, v. 46, p. 109-148, 1999.

EPA (Environmental Protection Agency). **Understanding oil spill and oil spill response**. E.U.A, 1999.

FARRINGTON, J. W.; TRIPP, B. W. Hydrocarbons in western North Atlantic surface sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 41, p. 1627-1641, 1977.

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

FUNDÃO, A.; ASSMAR, D.; DONDONI, F.; SANTANA, F.; FALQUETE, R. **Impactos ambientais do derramamento e petróleo**. São Mateus: IFES, 2010, 19 p.

GARCIA, K. C; LA ROVERE, E. L. **Petróleo: acidentes ambientais e riscos à biodiversidade**. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 232 p.

GARZA-GIL, M. D.; PRADA-BLANCO, A.; VÁZQUEZ-RODRÍGUEZ, M. X. Estimating the short-term economic damages from the Prestige oil spill in the Galician fisheries and tourism. **Ecological Economics**, v. 58, p. 842-849, 2006.

GILL, D. A.; PICOU, J. S.; RITCHIE, L. A. The Exxon Valdez and BP Oil Spills: A Comparison of Initial Social and Psychological Impacts. **American Behavioral Scientist**, v. 56, p 3-23, 2012.

GOLDEMBERG, J.; SCHAEFFER, R.; SKZLO, A.; LUCCHESI, R. Oil and natural gas prospects in South America: Can the petroleum industry pavê the way for renewables in Brazil?. **Energy Policy**, v. 64, p. 58-70, 2014.

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

GUYOMARCH, J.; FLOCH, S. L.; 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.

HAUGE, K. H.; BLANCHARD, A.; ANDERSEN, R.; GRØSVIK, B. E.; HOWELL, D.; MEIER, S.; OLSEN, E.; VIKEBØ, F. Inadequate risk assessments – A study on worst-case scenarios related to petroleum exploitation in the Lofoten área. **Marine Policy**, v. 44, p. 82-89, 2014.

HATJE, V.; BÍCEGO, M. C.; DE CARVALHO, G. C.; DE ANDRADE, J. B. ANDRADE, JB. Contaminação química. In: **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Salvador: EDUFBA, p. 244-297, 2009.

IPIECA (International Petroleum Industry Environmental Conservation Association). **Oil Spill Preparedness and Response**. Londres, 2006. Disponível em: <https://crrc.unh.edu/sites/crrc.unh.edu/files/media/docs/Workshops/human_dimensions/reading_materials/osr_summary.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2015.

ITOPF (International Tanker Owners Pollution Federation). **Oil tanker spill statistics 2014**. Londres, 2015. Disponível em: <http://www.itopf.com/fileadmin/data/Documents/Company_Lit/Oil_Spill_Stats_2014finallores.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2015

JESUS, R. S. **Metais traço em sedimentos e no molusco bivalve *Anomalocardia brasiliiana* (Gmelin, 1791), municípios de Madre de Deus e de Saubara, Bahia**. Salvador: UFBA, 2011. 100 p.

KHELIFA, A.; STOFFYN-EGLI, P.; HILL, P. S.; 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.

KONTOVAS, C. A.; PSARAFTIS, H. N.; VENTIKOS, N. P. An empirical analysis of IOPCF oil spill cost data. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, p. 1455-1466, 2010.

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. 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., OWENS, E.H., Natural dispersion of oil in a freshwater ecosystem: Desaguadero pipeline spill, Bolivia. In: **Proceedings International Oil Spill Conference**. American Petroleum Institute. Washington, p. 1445–1448. 2001.

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

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.

LENTZ, S.A.; FELLEMAN, F. Oil spill prevention: a proactive approach. **International oil spill conference**, 2003, 27 p.

LESSA, G. C.; CIRANO, M; GENZ, F.; TANAJURA, C. A. S.; SILVA, R. R. Oceanografia física. In: **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Salvador: EDUFBA, p. 67-120, 2009.

LI, M. Environmental quality assessment and trend analysis of petroleum in offshore area influencing by reclamation. **Procedia**, v. 8, p. 142-148, 2014.

LIMA, G. M. P.; LESSA, G. C. The fresh-water discharge in Todos os Santos Bay (BA) and its significance to the general water circulation. **Revista Pesquisas**, p. 85-98, 2002.

LOPES, C.F.; MILANELLI, J.C.C.; POFFO, I.R.F. **Ambientes costeiros contaminados por óleo: procedimentos de limpeza – manual de orientação**. São Paulo: Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 2007, 120 p.

LOUREIRO, M. L.; RIBAS, A.; LÓPEZ, E.; OJEA, E. Estimated costs and admissible claims linked to the Prestige oil spill. **Ecological Economics**, v. 59, p. 48-63, 2006.

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

MARIANO, J. B. **Proposta de metodologia de avaliação integrada de riscos e impactos ambientais para estudos de avaliação ambiental estratégica do setor de petróleo e gás natural em áreas offshore**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2007. 569 p.

MARQUES, P. H.; OLIVEIRA, H. T.; MACHADO, E.C. Limnological study of Piraquara river (upper Iguazu Basin): spatiotemporal variation of physical and chemical variables and watershed zonation. **Brazilian archives of biology and technology**, v. 46, n. 3, p 383-394, 2003.

MENDES FILHO, N. E. **Caracterização química da matéria orgânica nos sedimentos do solo do manguezal e dinâmica de nutrientes nas águas superficiais e intersticiais no médio estuário do rio Paciência em Iguaiá – Paço do Lumiar (MA)**. João Pessoa: UFPB, 2009. 162 p.

MILAZZO, A. D. D. **Biodisponibilidade e bioconcentração de metais em ecossistema manguezal do estuário do rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil**. Salvador: UFBA, 2011. 87 p.

MIRANDA, L. S.; ANJOS, J. A. S. A.; MOREIRA, I. T. A. Avaliação de tecnologias de remediação em zonas costeiras impactadas pela indústria de petróleo. **Revista eletrônica de energia**, v. 4, n. 1, p. 19-37, 2014.

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

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

- MUSCHENHEIM, D. K.; LEE, K. Removal of oil from the sea surface through particulate interactions: review and prospectus. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 1, p. 9-18, 2002.
- NOERNBERG, M.A.; LANA, P.C. A sensibilidade de manguezais e marismas a impactos por óleo: fato ou mito? Uma ferramenta para a avaliação da vulnerabilidade de sistemas costeiros a derrames de óleo. **Geografares**, n. 3, p. 109-122, 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.
- PEREIRA, T. S. **Biodisponibilidade de metais no estuário do rio Paraguaçu, Baía de Todos os Santos, Bahia**. Salvador: UFBA, 2014. 87 p.
- PETERJONH, W. T.; ADAMS, M. B.; GILLIAM, F. S. Symptoms of nitrogen saturation in two central Appalachian hardwood forest ecosystems. **Biogeochemistry**, v.35, p.507-533, 1996.
- QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da Baixada Santista**. São Paulo: USP, 2006. 239 p.
- RAMOS JÚNIOR, A. B. S. **Hidroquímica do rio São Paulo, Recôncavo Baiano**. 2012. 72 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.
- RAMSEUR, J. L. **Oil spills in U.S coastal Waters: background and governance**. EUA: Congressional Research Service, 2012, 25 p.
- REED, M.; AAMO, O. M.; DALING, P. S. Quantitative Analysis of Alternate Oil Spill Response Strategies using OSCAR. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 2, n. 1, p. 67-74, 1995.
- REQUEJO, A. G.; QUINN, J. G. Geochemistry of C25 biogenic alkenes in sediments of the Narragansett Bay estuary. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 47, p. 1075-1090, 1983.
- RIOS, M. C. **Capacidade do sedimento do estuário do Paraguaçu-BA de formar agregado óleo-material particulado em suspensão (OSA)**. 2014. 65 f. Monografia (Bacharelado em Oceanografia) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.
- SAMPAIO, A. C. S. **Metais pesados na água e sedimentos dos rios da bacia do Alto Paraguai**. Campo Grande: UFMS, 2003. 59 p.
- SANTOS, L. F. M. V. **Distribuição de nutrientes (nitrogênio e fósforo) no Rio dos Mangues, Porto Seguro, Bahia**. Ilhéus: UESC, 2011. 77 p.
- SCHÖN, J.H. Physical properties of rocks: fundamentals and principles of petrophysics. In: **Handbook of Geophysical Exploration: Seismic Exploration**, v. 18., 1996, 3600 p.
- SILVA, C. S. **Potencial do OSA (agregado óleo-material particulado em suspensão) como agente de remediação em modelos de simulação de praias impactadas por petróleo**.

2014. 107 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

SILVA, D. M. L. **Dinâmica de nitrogênio em microbacias no Estado de São Paulo**. São Paulo: USP, 2005, 106 p.

SOARES, L. S. H.; SALLES, A. C. R.; LOPEZ, J. P.; MUTO, E. Y.; GIANNINI, R. Pesca e produção pesqueira. In: **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Salvador: EDUFBA, p. 157-206, 2009.

SØRENSEN, L. **Parameters governing the adsorption of crude and bunker fuel oils to seawater suspended particulate matter**. Trondheim: NTNU, 2012, 105 p.

SØRENSEN, L.; MELBYE, A. G.; BOOTH, A. M. Oil droplet interaction with suspended sediment in the seawater column: Influence of physical parameters and chemical dispersants. **Marine Pollution Bulletin**, v. 78, p. 146-152, 2014.

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.; KHELIFA, A.; ZHAO, C.; ZHAO, D.; WANG, Z. Laboratory investigation of oil-suspended particulate matter aggregation under different mixing conditions. **Science of the Total Environment**, v. 473-474, p. 742-749, 2014.

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

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

SZKLO, A.; SCHAEFFER, R. Alternative energy sources or integrated alternative energy systems? Oil as a modern lance of Peleus for the energy transition. **Energy**, v. 31, p. 2513-2522, 2006.

TRINDADE, M. C. L. F. **Formação e caracterização de agregados óleo-mineral em diferentes energias hidrodinâmicas**. Salvador: UFBA, 2011. 50 p.

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M.; ABE, D. S.; ROCHA, O.; STARLING, F. Limnologia de águas interiores: impactos, conservação e resuperação de ecossistemas aquáticos. In: **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. 3 ed. São Paulo: Escrituras Editora, p. 203-240, 2006.

VITOUSEK, P. M.; ABER, J. D.; HOWARTH, R. W.; LIKENS, G. E.; MATSON, P. A.; SCHINDLER, D. W.; SCHLESINGER, W. H.; TILMAN, D. G. Human alteration of global nitrogen cycle: sources and consequences. **Ecological Applications**, v.7, n.3, p. 737-750, 1997.

WANG, W.; ZHENG, Y.; LI, Z.; LEE, K. PIV investigation of oil–mineral interaction for an oil spill application. **Chemical Engineering Journal**, v.170, p. 241–249, 2011.

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

XAVIER, A. G. **Análise da hidrodinâmica da Baía de Todos os Santos (BA)**. Salvador: UFBA, 2002, 211 p.

ZHANG, H.; KHATIBI, M.; ZHENG, Y.; LEE, K.; LI, Z.; MULLIN, J. V. Investigation of OMA formation and the effect of minerals. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, p. 1433–1441, 2010.

ZIOLLI, R.L. Aspectos ambientais envolvidos na poluição marinha por petróleo. **Revista Saúde e Ambiente/Health and Environment Journal**, Rio de Janeiro, v. 3, n. 2, p. 32-41, 2002.