

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

CARINE SANTANA SILVA

**POTENCIAL DO OSA (AGREGADO ÓLEO - MATERIAL
PARTICULADO EM SUSPENSÃO) COMO AGENTE DE REMEDIÇÃO
EM MODELOS DE SIMULAÇÃO DE PRAIAS IMPACTADAS POR
PETRÓLEO**

Salvador

2014

CARINE SANTANA SILVA

POTENCIAL DO OSA (AGREGADO ÓLEO - MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO) COMO AGENTE DE REMEDIÇÃO EM MODELOS DE SIMULAÇÃO DE PRAIAS IMPACTADAS POR PETRÓLEO

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 do Petróleo e Ambiental.

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

Co-orientador: Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira

Salvador
2014

CARINE SANTANA SILVA

POTENCIAL DO OSA (AGREGADO ÓLEO - MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO) COMO AGENTE DE REMEDIÇÃO EM MODELOS DE SIMULAÇÃO DE PRAIAS IMPACTADAS POR PETRÓLEO

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 do Petróleo e Ambiental.

Defesa pública: 21/03/2014

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira - Orientadora
Doutora em Geoquímica Ambiental pela Universidade Federal Fluminense, Brasil
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira – Co-orientador
Doutor em Geologia Marinha pela Universidade Federal da Bahia, Brasil
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Antônio Fernando de Souza Queiroz
Doutor em Geologia/Geoquímica do Meio Ambiente e Geoquímica de Manguezais pela Université Louis Pasteur de Strasbourg.
Universidade Federal da Bahia

Prof^a. Dr^a. Rita Maria Weste Nano
Doutora em Química pela Universidade Estadual de Campinas, Brasil
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnológica da Bahia

AGRADECIMENTOS

A realização desse trabalho partiu de um período extenso de dedicação esforço, seriedade e também de amizade. Me orgulho em dizer que foi necessário uma equipe grande e unida. Precisar do outro nos faz exercitar uma das coisas mais importantes e bonitas da vida, a humildade. Agradeço de coração a todos que contribuíram com ideias, sugestões, na montagem dos experimentos, nos inúmeros campos, nos imprevistos, nas discussões e nas análises intermináveis: Marcos de Almeida, Jéssica Verâne, Igor Andrade, Rodrigo Azevedo, Lucas Guimarães, Mariana Rios, Ingrid Maciel, Naijane Medeiros, Jéssica Beatriz, Ramilla Vieira, Monique Sarly, Ana Paula Carvalho, Fernanda Wandêga, Thaís Pereira, Luana Senna, Jackson Costa, Fernanda Almeida, Luan Reis, Renon, André Amorim, Jackson Costa, Augusto Müller, Brunno Piana, Narayana Escobar, Júlia Cintra e Lucas Cintra.

À prof.^a Olívia, minha orientadora, pela confiança, apoio e empenho em resolver os problemas que surgiram ao longo do trabalho. Por sua conduta sempre ética no meio acadêmico, sem dúvida reflexo do seu caráter honesto, e que serve de inspiração nas minhas decisões.

Ao meu 'jovem' co-orientador, prof. Ícaro Moreira, por colocar as expectativas sobre mim sempre no patamar mais alto, me desafiando constantemente. Por todo apoio e empenho.

Aos companheiros da POSPETRO por dividir as ansiedades, angústias, conquistas e por tornar o dia-a-dia mais agradável: Verônica, Daiane, Sheila, Maria Luíza, Josana, Andressa, Joaquim, Isabel, Ana Carina, Jaciara, Fabiany.

Aos professores da POSPETRO e a Nadja Fontes (Naná) pela disponibilidade, ajuda e preocupação.

A toda a equipe técnica do LEPETRO, em especial Cláudia Reyes, Sarah Rocha, Rui Garcia, Jorge Palma e Gisele Moraes, pela dedicação. À Cláudia, não apenas pela dedicação nas análises de hidrocarbonetos, mas especialmente pelas palavras ditas nas horas certas.

Ao Laboratório de Cromatografia do Instituto de Física Nuclear, em especial ao técnico Assis, pelas análises de hidrocarbonetos.

Ao coordenador da POSPETRO, Prof. Antônio Fernando, pelos esforços constantes para realização deste projeto.

A toda equipe do NEA pela convivência, em especial Adriana Belom, Cícero Gonçalves, Alex Santos, Isabel Biasi, Lismar Oliveira.

Aos professores que ajudaram no decorrer do projeto tirando e colocando dúvidas (faz parte), sempre solícitos: Guilherme Lessa, Augusto Minervino, Abílio Bittencourt, Adeylan Nascimento, Joil Celino, Hernade Melo.

Aos meus alunos que nesses dois anos sempre estiveram na parte boa da minha rotina, renovando minha empolgação nos estudos, me ensinando a simplificar e aprofundar, a ter paciência e enfim, me ajudando a descobrir uma vocação e a sentir prazer no ensino.

Aos meus amigos que trazem alegria e equilíbrio (ou não) pra minha vida, Thaís, Nara, Horti, Quinze, Gabriel, Pumba, Maria, Cropa, Garoto, Paide, Paulo Vitor, Abraão, Ícaro.

Aos meus pais, Ana Maria Santana Silva e Nilton Oliveira Silva, pelo apoio, compreensão e incentivo.

A CAPES, pela concessão da bolsa de pesquisa.

Ao projeto Diagnóstico Geoambiental de Zonas de Manguezal e Desenvolvimento de Processos Tecnológicos Aplicáveis a Remediação dessas Zonas: Subsídios a um Programa de Prevenção de Impactos em Áreas com Potencial para Atividades Petrolíferas na Região Litoral Sul do Estado da Bahia (PETROTECMANGUE-BASUL), que disponibilizou recursos para a pesquisa.

Muito Obrigada!

Nós só vemos aquilo que somos.
Ingênuos, pensamos que os olhos são puros,
dignos de confiança, que eles realmente
veem as coisas tais como elas são.
Puro engano. Os olhos são pintores:
eles pintam o mundo de fora com as cores
que moram dentro dele. O olho luminoso vê
mundo colorido; olho de trevas, trevoso vê
mundo escuro.

Bernardo Soares

RESUMO

O presente estudo apresentou duas linhas de trabalho: i) avaliação do estágio morfodinâmico das praias de Itapororoca (Município de Una), Mar Moreno (Município de Belmonte) e Atalaia (Município de Canavieiras) e a análise dos possíveis impactos a derramamentos de petróleo; ii) Avaliação do potencial da aceleração da formação do agregado óleo – material particulado em suspensão (OSA) na recuperação de praias refletivas e dissipativas. A praia do Mar Moreno foi classificada como refletiva ($\Omega = 1$), Itapororoca como dissipativa ($\Omega = 7$) e Atalaia como dissipativa intermediária. Em Itapororoca e Atalaia, há tendência de acúmulo do óleo na superfície do sedimento, em grande extensão da praia, de acordo com a maré. Para a praia do Mar Moreno, é provável o acúmulo de óleo na região intermareal com infiltração no sedimento, aumentando sua persistência e impacto. Com relação a formação do OSA, esta foi avaliada por 21 dias através de um modelo de simulação de praias refletivas e dissipativas, na ausência e presença de sedimentos finos, utilizando óleo da bacia do Recôncavo. Na ausência de sedimentos finos, apenas o modelo dissipativo apresentou possibilidade de agregação, com concentração de MPS de 198,42mg/L. Em ambos modelos, a presença de sedimentos finos aumentou a formação do OSA e intensificou, em até quatro vezes, a dispersão do óleo. Foram encontrados OSAs do tipo gotícula e amorfo, a maior parte com flutuabilidade neutra. Apenas para o modelo dissipativo, na presença de sedimentos finos, houve aumento nas concentrações de hidrocarbonetos no sedimento de fundo, com concentração inicial de 162,00 $\mu\text{g/g}$ e ao final 207,71 $\mu\text{g/g}$. Também foi verificado um aumento da degradação da mancha, principalmente na fração dos saturados, na presença de sedimentos finos. Os modelos mostraram que há potencial para o uso de sedimentos finos em praias arenosas com fins de dispersão do óleo, no entanto, devem ser considerados parâmetros locais como tipo MPS, óleo derramado e, principalmente, o transporte das correntes, garantindo uma dispersão *offshore* para o OSA e claro, prevendo o destino desse material.

Palavras – chave: Óleo - Material Particulado em Suspensão, OSA, petróleo, praia dissipativa, praia refletiva, remediação.

ABSTRACT

The present study had two lines of work: i) review in the morphodynamic stage beaches Itapororoca (Una), Mar Moreno (Belmonte) and Atalaia (Canavieiras) and analysis of the potential impacts of oil spills; ii) Evaluation of the potential of accelerated formation of aggregate oil - suspended particulate matter (OSA) in the recovery of reflective and dissipative beaches. The Sea beach Moreno was classified as reflective ($\Omega = 1$), Itapororoca as dissipative ($\Omega = 7$) and Atalaia as an intermediate dissipative. In Itapororoca and Atalaia, there is a tendency for accumulation of oil on the surface of the sediment, large on the beach, according to the tide. To the beach of Mar Moreno, is likely the accumulation of oil in the intertidal region infiltrating the sediment, increasing its persistence and impact. Regarding the formation of the OSA, this was evaluated for 21 days through a simulation model of reflective and dissipative beaches, in the absence and presence of fine sediments, using oil from the Recôncavo basin. In the absence of fine sediments, only the dissipative model showed the possibility of aggregation with MPS concentration of 198.42mg/L. In both models, the presence of fine sediment formation OSA increased and enhanced, up to four times to disperse the oil. OSAs the droplet and amorphous type, mostly with neutral buoyancy were found. As for the dissipative model, the presence of fine sediments, there was an increase in the concentrations of hydrocarbons in bottom sediment, with initial concentration of 162,00mg/Kg at the end 207.71 mg/kg. It has also been an increase in degradation of the stain, especially in the saturated fraction, in the presence of fine sediments. The models showed that there is potential for the use of fine sediments in sandy beaches with the purpose of dispersing the oil, however, should be considered local parameters as type MPS, spilled oil, and especially the transport of currents, ensuring offshore dispersion for OSA and of course , predicting the fate of this material.

Keywords: Oil - suspended particulate material aggregate, OSA, oil, dissipative beach, reflective beach, remediation.

APRESENTAÇÃO

A presente dissertação está organizada em sete seções, seguindo como tema central a avaliação do potencial do Agregado Óleo - Material Particulado em Suspensão como agente de remediação em modelos de simulação de praias impactadas por petróleo. Primeiramente, na seção **“Introdução”**, é realizada uma discussão geral sobre a problemática, além de serem apresentadas a hipótese e justificativa. Os **“Objetivos geral e específicos”** são apresentados na seção dois. A fim de contribuir para um melhor entendimento do trabalho, como apêndice, é apresentado tópico **“Revisão Teórica”**, onde é feita uma revisão a cerca dos tipos de praias, discutido as consequências de derramamentos de petróleo em praias assim como os métodos de remediação tradicionais. Posteriormente, são analisados os aspectos que interferem na formação do agregado óleo - material particulado em suspensão e seu potencial como método de remediação. Na seção **“Materiais e Métodos”** é descrita a metodologia utilizada para a realização dos experimentos. As seções 4, 5 e 6 é composta por 3 artigos a serem submetidos a revistas científicas e apresentam os resultados e discussões obtidos:

- **Artigo 1, intitulado “ANÁLISE PREDITIVA DE DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO: UMA ABORDAGEM MORFODINÂMICA DE PRAIAS ARENOSAS DO LITORAL SUL DA BAHIA, BRASIL”.**
- **Artigo 2, intitulado “POTENCIAL DA APLICAÇÃO DO AGREGADO ÓLEO -MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NA REMEDIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM PRAIAS REFLETIVAS: UMA SIMULAÇÃO EM MESOESCALA”.**
- **Artigo 3, intitulado “EFEITOS DA FORMAÇÃO DO OSA NA DISPERSÃO E DEGRADAÇÃO DE PETRÓLEO EM MODELOS DE SIMULAÇÃO DE PRAIAS DISSIPATIVAS”.**

Na seção **“Conclusões”** são feitas considerações gerais a cerca do trabalho, seguidas de sugestões para novas pesquisas na área de remediação em regiões costeiras sob influência de atividades petrolíferas. Na seção **“Referências”** são apresentados todos os autores citados em cada seção e nos artigos a serem submetidos.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 MATERIAIS E MÉTODOS	13
3.1 ÁREA DE COLETA	13
3.2 CARACTERIZAÇÃO MORFODINÂMICA DAS PRAIAS	13
3.3 COLETA DE SEDIMENTO	14
3.4 EXPERIMENTO	16
3.5 AMOSTRAGEM	17
3.6 ANÁLISES LABORATORIAIS	18
3.7 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	18
4 ANÁLISE PREDITIVA DE DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO: UMA ABORDAGEM MORFODINÂMICA DE PRAIAS ARENOSAS DO LITORAL SUL DA BAHIA, BRASIL	19
5 POTENCIAL DA APLICAÇÃO DO AGREGADO ÓLEO - MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (OSA) NA REMEDIAÇÃO HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM PRAIAS REFLETIVAS: UMA SIMULAÇÃO EM MESOESCALA	35
6 EFEITOS DA FORMAÇÃO DO OSA NA DISPERSÃO E DEGRADAÇÃO DE PETRÓLEO EM MODELOS DE SIMULAÇÃO DE PRAIAS DISSIPATIVAS	65
7. CONCLUSÕES	94
REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO

O uso do petróleo como base da matriz energética mundial cujos processos de exploração, produção, refino e transporte comumente envolvem o ambiente marinho tornou os hidrocarbonetos derivados de petróleo contaminantes ubíquos dos oceanos. Estima-se que entre 1970 e 2011 cerca de 5,66 milhões de toneladas de petróleo tenham sido lançados nos oceanos em função de acidentes com petroleiros (ITOPF, 2012).

Os danos ambientais de um derramamento em ecossistemas marinhos, no entanto, são largamente minimizados por um processo natural de intemperismo que determina uma série de transformações físico-químicas no óleo, sua velocidade de degradação e persistência no meio (COLOMBO et al., 2005). Com base nessas interações, pesquisas de remediação e recuperação natural de ambientes contaminados com óleo estão em constante expansão (SANTAS; SANTAS, 2000; LI et al., 2008; MOREIRA et al., 2011; MOREIRA et al., 2013). Uma dessas vertentes se baseia na formação de agregados óleo-mineral (*Oil Suspended Particulate Material Aggregates* – OSA)

O OSA é uma estrutura microscópica estável durante semanas, formada a partir de um processo natural onde gotículas de óleo e partículas de sedimento em suspensão interagem num meio aquoso turbulento (LE FLOCH et al., 2002; STOFFYN-EGLI; LEE, 2002). Estudos sobre a formação do OSA sugerem que os fatores que influenciam a quantidade de óleo incorporado no sedimento são as características do óleo (viscosidade, densidade e composição); tipo de sedimento (mineralogia, granulometria e conteúdo de matéria orgânica); quantidade de energia turbulenta; e a salinidade da água (STOFFYN-EGLI; LEE, 2002; OWENS; LEE, 2003; SERGY et al., 2003).

Uma série de estudos em campo (CLOUTIER et al., 2005; OWENS; LEE, 2003; LEE et al., 2003; SERGY et al., 2003) e experimentos laboratoriais (LE FLOCH et al., 2002; OMOTOSO et al., 2002; STOFFYN-EGLI; LEE, 2002) têm sido conduzidos envolvendo regiões costeiras de alta e baixa energia, regiões com presença de gelo e áreas *offshore* contaminadas com óleo e demonstraram que a formação do OSA pode afetar o transporte e o destino do óleo derramado. Assim, sugere-se que a formação do OSA pode desempenhar um papel fundamental na limpeza da zona costeira contaminada por óleo e ser a base para o desenvolvimento de uma tecnologia ativa de contramedida a derramamentos (LE FLOCH et al., 2002; MUSCHENHEIM; LEE, 2002; OMOTOSO et al., 2002; PAYNE et al., 2003; OWENS; LEE, 2003; GUENETTE et al., 2003).

Compreende-se que o processo de formação de OSA pode ser especialmente importante na limpeza de praias impactadas por petróleo uma vez que: i) estudos indicam que o OSA parece ser mais facilmente removido da costa, pois não aderem ao substrato como o óleo original (LEE et al., 1996; LEE, 2002; SHAW, 2003; PAYNE et al., 2003; NIU et

al., 2010) ; ii) o OSA apresenta maior densidade do que o óleo original, o que pode aumentar a dispersão na coluna d'água (LEE et al., 1996; WEISE et al., 1999; LEE, 2002; SHAW, 2003; NIU et al., 2010) e iii) a biodegradação do petróleo aprisionado no OSA pode ser significativamente acelerada pelo aumento da área de contato óleo – água (WEISE et al., 1999; NIU et al., 2010).

A eficiência da utilização do OSA *in situ* como um possível método de remediação em ecossistemas tropicais, todavia, ainda depende de uma melhor compreensão da interação óleo-sedimento nessas condições ambientais. Nesse sentido, as praias arenosas assumem considerável importância socioeconômica e ambiental pela sua larga ocorrência e utilização (HOEFEL, 1998) e devem receber uma atenção especial.

Este estudo propõe o entendimento da formação e comportamento do OSA em praias arenosas através de modelos de simulação. A pesquisa baseia-se em dois principais aspectos: i) o OSA se forma naturalmente com a presença de óleo em ambientes aquáticos salinos, turbulentos e com sedimentos em suspensão (LE FLOCH et al., 2002; STOFFYN-EGLI; LEE, 2002) e ii) a presença de sedimentos finos (argila e silte) acelera a agregação e aumenta a taxa de formação do OSA (SUN; ZHENG, 2009; STOFFYN-EGLI; LEE, 2002; LE FLOCH et al., 2002).

No ambiente praial a ação natural das ondas conduz à formação das gotículas de óleo necessárias para a formação do OSA, no entanto, a típica granulometria arenosa encontrada no ambiente é um fator negativo que reduz a interação entre o óleo e o sedimento. Assim, tem-se a hipótese de que no caso de um derrame próximo a praias um aporte artificial de sedimentos finos (argila + silte) acelerará a formação do OSA, aumentará a sua concentração e, como consequência, influenciará a dispersão e degradação do óleo derramado.

Vale destacar que se trata de um trabalho pioneiro que pretende melhorar a compreensão de interações ambientais complexas que influenciam as atividades de remediação do petróleo no ambiente costeiro.

2 OBJETIVOS

Seguem abaixo os objetivos geral e específicos.

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar o comportamento e formação do agregado óleo - material particulado em suspensão (OSA) em modelos de simulação de praias nos estágios morfodinâmicos dissipativo e refletivo, com vistas à remediação de áreas costeiras impactadas por derramamentos de petróleo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar e caracterizar duas praias em áreas com potencial para produção do petróleo que apresentem estágios morfodinâmicos dissipativo e refletivo;
- construir modelos de simulação de praias representativos dos estágios morfodinâmicos dissipativo e refletivo com base nas praias caracterizadas;
- verificar a eficiência do uso de sedimentos de granulometria fina na formação do OSA nos modelos de praias;
- verificar a eficiência do uso de sedimentos de granulometria fina na dispersão do óleo dos modelos de praias;
- analisar qualitativamente os tipos de OSA formados em superfície e na coluna d'água nos modelos testados;
- quantificar a degradação dos hidrocarbonetos totais derivados de petróleo presentes na água e sedimento dos modelos de praias (dissipativa e refletiva) em função da ausência e presença de sedimentos finos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia aplicada neste trabalho baseia-se em técnicas e procedimentos relacionados a oceanografia, geoquímica e processos de remediação a derramamentos de petróleo. A verificação da hipótese, apresentada na **Introdução**, deu-se a partir da construção de modelos de simulação de praias arenosas nos estágios dissipativo e refletivo, avaliando o comportamento de um derramamento de óleo numa situação similar a natural e com a adição de sedimentos finos (argila + silte).

3.1 ÁREA DE COLETA

A definição da área de coleta foi feita através da avaliação de regiões que apresentassem os estágios morfodinâmicos dissipativo e refletivo. Essa etapa foi realizada primeiramente com base em imagens de satélite onde foram observadas características morfodinâmicas (largura da faixa de areia emersa, zona de arrebenção etc) (Fig. 3.1). Assim, foi possível delimitar uma possível macrorregião de amostragem como os municípios de Una, Canavieiras e Belmonte, no litoral sul da Bahia (Fig. 3.2). Os locais exatos de estudo foram identificados em campo com base na caracterização das praias.

Figura 3.1 - Identificação de praias no estágio morfodinâmico dissipativo (a) e refletivo (b) nas regiões de Canavieiras e Belmonte, sul da Bahia, Brasil



Fonte: Google Earth (2013)

3.2 CARACTERIZAÇÃO MORFODINÂMICA DAS PRAIAS

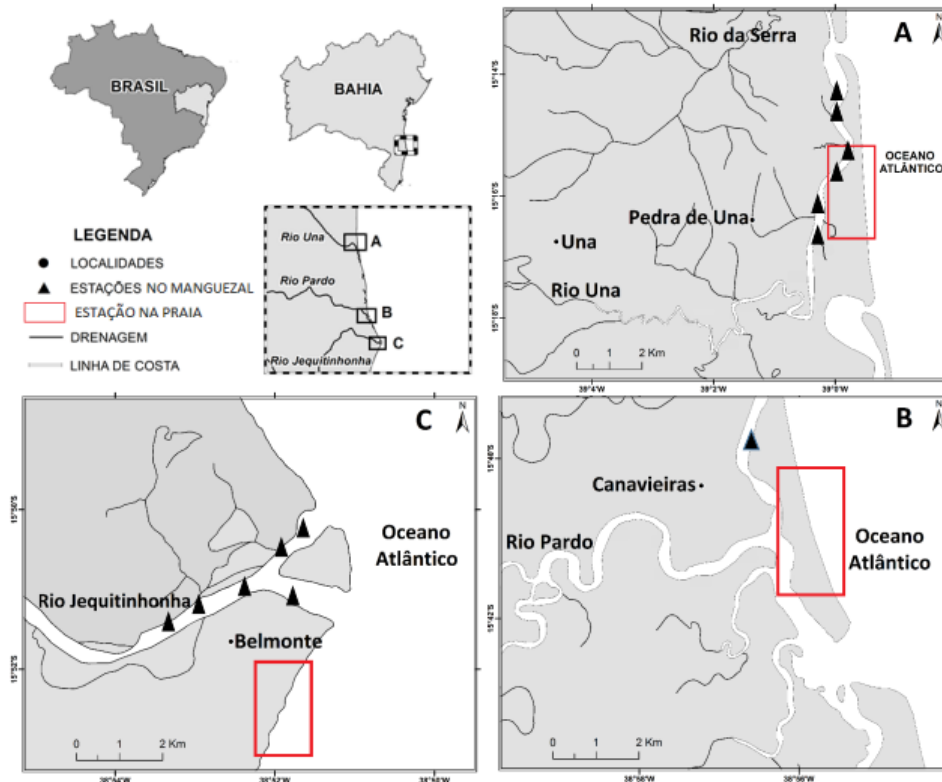
A caracterização topográfica foi realizada através de perfis topográficos perpendiculares à linha de costa durante a maré baixa. As estações foram fixadas no pós-praia, fazendo referência a pontos estáveis fora do sistema praial. Foram determinados os

seguintes parâmetros: altura da onda imediatamente antes da quebra (H_b); período da onda (T) estimado com cronometro, sendo dado por 1/10 do tempo total transcorrido na passagem de 11 cristas consecutivas em um ponto fixo na zona de surf; medida das larguras das feições do perfil praial para realização do perfil topográfico; número de linhas de arrebentação; tipo de arrebentação; o parâmetro adimensional ômega (Ω) de DEAN (1973) que é estabelecido pela seguinte fórmula:

$$\Omega = \frac{H_b}{\omega_s T} \quad \text{onde: } H_b = \text{altura da onda; } \omega_s = \text{velocidade de sedimentação da partícula e, } T = \text{período da onda;}$$

Para análise da distribuição granulométrica e demais características geoquímicas do sedimento foram coletadas amostras ao longo do perfil de praia (item 2.3). Os resultados da caracterização das praias são apresentados no item 3.1

Figura 3.2 - Localização da área de estudo: A) Una; B) Canavieiras e C) Belmonte



Fonte: Modificado de Escobar (2014)

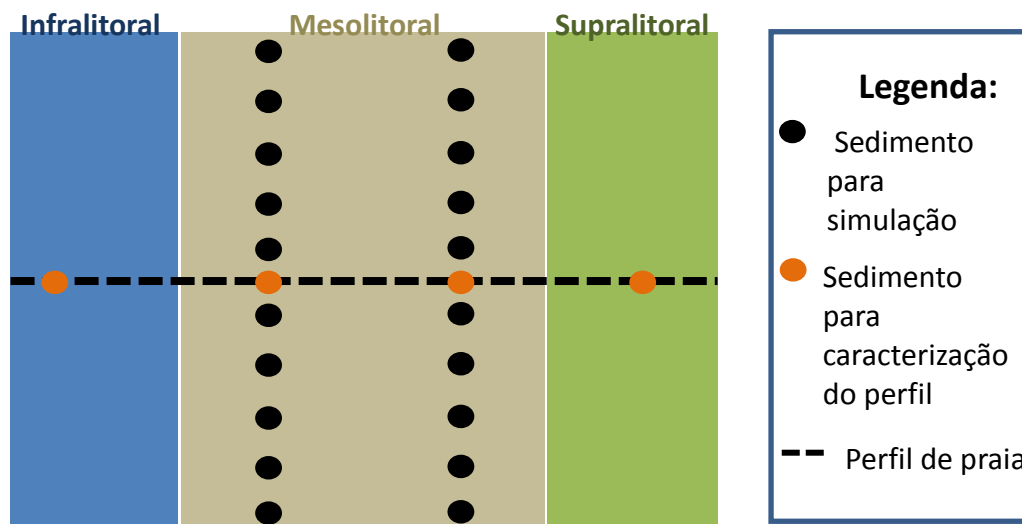
3.3 COLETA DE SEDIMENTO

Em novembro de 2011 foram coletadas amostras de sedimento superficiais em locais que representam condições reais de praias nos estágios morfodinâmicos dissipativo e

refletivo, assim como regiões de manguezal onde predominasse visualmente sedimento lamoso, para a construção dos ambientes simulados.

Nas praias, as amostras para o experimento foram obtidas durante a maré baixa, com base em dois perfis paralelos à costa, localizados na face de praia (Fig. 3.3). Foram coletadas 10 amostras de sedimento superficial em cada perfil, em um intervalo amostral de um metro. A coleta foi realizada com o auxílio de um amostrador de metal inoxidável e as amostras foram acondicionadas em recipientes de alumínio previamente descontaminados. Para caracterização do perfil de praia foram coletadas ainda quatro amostras dispostas perpendicularmente a linha de costa (Fig. 3.3). A coleta do sedimento lamoso foi realizada ao longo de seis pontos no manguezal dos estuários dos rios Una (Município homônimo), Pardo (Município de Canavieiras) e Jequitinhonha (Município de Belmonte) (Fig. 3.2). A amostragem composta do sedimento superficial foi realizada durante a maré baixa, em locais em que visualmente predominava o sedimento fino. Para coleta foi utilizado um amostrador de metal inoxidável.

Figura 3.3 Desenho esquemático do padrão adotado para as coletas de sedimento e perfil praiar perpendicular à linha costa



As amostras foram mantidas acondicionadas em caixas térmicas com gelo durante o transporte até o Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO/IGEO/UFBA) e, em seguida, armazenadas em um congelador (-20°C), estando de acordo o protocolo de conservação de amostras de sedimento (ASTM D3694-2011).

3.4 EXPERIMENTO

A realização dos experimentos de simulação ocorreu no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) do Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Foram construídos dois modelos de tanques de vidro (1,5 x 0,5 x 0,5m), denominados Unidades de Simulação, representando praias nos estágios dissipativo e refletivo (Fig. 3.4). As unidades de simulação apresentaram configurações específicas em termos de morfologia e inclinação da face de praia satisfazendo cada estágio morfodinâmico. Os tanques foram preenchidos com 140L de água do mar natural com salinidade inicial variando entre 37 e 38 e aproximadamente 14kg de sedimento da de praia representada. Em cada unidade de simulação bombas de alta potência garantiam a recirculação da água e do MPS, além de realizar a formação de ondas.

Figura 3.4. a) vista geral da sala de experimentos; b) unidades de simulação de praias refletivas e c) unidades de simulação de praias dissipativas



Foram estabelecidas duas simulações distintas para cada modelo de praia segundo os objetivos descritos a seguir. Cada simulação foi realizada com quatro unidades de simulação, com uma duração de 21 dias cada.

i) **Simulação 1:** O objetivo foi refletir as condições naturais de um derramamento em uma praia no estágio morfodinâmico proposto (dissipativo ou refletivo). Assim, três unidades

foram preenchidas com areia coletada na praia que apresentava o estágio morfodinâmico adequado para a simulação, água salina natural e óleo. A unidade de simulação controle conteve apenas água salina e óleo.

ii) **Simulação 2:** O objetivo foi verificar a eficiência do uso de sedimentos de granulometria fina como agentes de remediação por aceleração da formação do OSA em praias com o estágio morfodinâmico proposto (dissipativo ou refletivo). Desta forma, três unidades foram preenchidas com areia da praia de mesmo estágio morfodinâmico, sedimentos finos, água salina natural e óleo. A unidade de simulação controle conteve apenas água salina e óleo.

A simulação do derramamento de óleo foi realizada com cerca de 100g de óleo bruto da bacia do Recôncavo. Na simulação 2 foi utilizado para estimular a formação do OSA uma solução feita a partir dos sedimentos obtidos no manguezal do rio Una, seco e peneirado (230mesh) e água do mar, com uma concentração de 100g/L. O uso dos sedimentos finos foi feito logo após o derramamento através do jateamento direto na mancha de óleo. Para as unidades de simulação controle o jateamento da mancha foi realizado com água do mar. Cada experimento teve duração total de 21 dias.

3.5 AMOSTRAGEM

Foram realizadas amostragens compostas de água (600mL) na porção superficial (5cm abaixo da superfície) e em profundidade (5cm acima do fundo) para caracterização dos efeitos do derramamento em função da fluatibilidade do OSA. As coletas foram realizadas através de sucção com mangueiras de silicone previamente descontaminadas e ambientadas, sendo recolhidas em garrafas de vidro âmbar. Durante todo procedimento de amostragem foram utilizadas luvas de nitrila e todos os frascos foram ambientados e totalmente preenchidos com a amostra. Imediatamente após a coleta, as amostras de água foram filtradas e o material particulado em suspensão e a fase dissolvida conservados em freezer até a realização das análises. As séries temporais de água foram amostradas a partir 0, 3, 7, 15 e 21 dias após início de cada simulação. A caracterização da mancha de petróleo e do sedimento foram realizadas no início e final de cada simulação.

3.6 ANÁLISES LABORATORIAIS

Foram realizadas análises físico-químicas de caracterização e monitoramento nas matrizes água, MPS, sedimento e óleo, de acordo com o quadro abaixo. A descrição detalhada das análises laboratoriais se encontram no apêndice 2.

Quadro 3.1. Relação das análises laboratoriais realizadas durante o experimento de simulação de praias, segundo a matriz e métodos utilizados

Análise (Método)	Matriz			
	Água	MPS	Sedimento	Óleo
Formação do OSA (KEPKAY et al. 2002)	x			
HTP (EPA 3510)	x			
HTP (EPA 3540)		x	x	x
Granulometria (BLOTT; KENNETH PYE, 2001)			x	
Carbono Orgânico Total (SILVA, 2009)			x	
Fósforo (SILVA, 2009)	x		x	
MPS (SILVA, 2009)	x			

3.7 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Para análise dos dados amostrais foi realizada a estatística e posteriormente, foi realizado o teste Kolmogorov - Smirnov para verificar a normalidade dos dados. O teste indicou que não houve diferença significativa entre as variâncias das amostras. Assim, a ANOVA foi aplicada com uma classificação paramétrica única, mostrando uma diferença significativa entre as simulações. Por fim, foram realizadas: Análise dos Componentes Principais, Análise de Agrupamento Hierárquico e Correlação de Pearson. As análises foram realizadas através do software STATISTICA 9.0 © (STATSOFT 2009).

4 ANÁLISE PREDITIVA DE DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO: UMA ABORDAGEM MORFODINÂMICA DE PRAIAS ARENOSAS DO LITORAL SUL DA BAHIA, BRASIL

RESUMO

A crescente demanda por derivados petroquímicos impulsiona a constante exploração e descoberta de novas reservas, especialmente em ambientes marinhos, no caso do Brasil. Acidentes nesse meio que envolvam o derramamento de óleo são extremamente problemáticos, pois geram grandes impactos econômicos e ambientais. O impacto ambiental do óleo é determinado por suas propriedades e processos ambientais que o dispersam, alteram e degradam. Quando uma praia é atingida por um derramamento de petróleo as características dos sedimentos costeiros, a natureza das interações entre óleo e sedimento e a hidrodinâmica são fatores importantes para determinar o impacto e prever a capacidade de autolimpeza do ambiente. Nesse sentido, o estudo morfodinâmico das praias é muito útil para a previsão dos impactos de derramamentos de petróleo. Assim, neste capítulo buscou-se avaliar sob o enfoque morfodinâmico as características ambientais de diferentes praias no litoral dos municípios de Una, Belmonte e Canavieiras a fim de averiguar sua vulnerabilidade frente ao potencial de serem impactadas por derramamentos de petróleo a partir do bloco BM-J-2. A análise do parâmetro adimensional de Dean e demais parâmetros morfodinâmicos permitiu classificar a praia de Mar Moreno (Município de Belmonte) em refletiva, a praia de Itapororoca (Município de Una) em dissipativa e a praia de Atalaia (Município de Canavieiras) foi classificada como dissipativa intermediária. Nas regiões de Una e Canavieiras o perfil morfodinâmico de ambas as praias sugere uma tendência de acúmulo do óleo na superfície do sedimento (alta compactação) em uma extensão grande da praia em função das oscilações causadas pela maré. Para a praia de Mar Moreno, em Belmonte, trata-se de um cenário mais complexo. A provável área de deposição para o óleo é reduzida gerando grande acúmulo na região intermareal. A elevada granulometria associada a grande mobilidade do sedimento aumenta o potencial de infiltração do óleo no sedimento contribuindo para sua persistência e impacto no ambiente.

Palavras – chave: praia, petróleo, morfodinâmica.

4.1 INTRODUÇÃO

As praias arenosas constituem sistemas dinâmicos, onde elementos básicos como sedimento, energia dos ventos e das ondas interagem resultando em processos hidrodinâmicos e deposicionais complexos (MCLACHLAN, 1990). Estas podem ser definidas como acumulações de sedimentos não consolidados, variando de areia a seixo, modeladas pela interação das ondas. Compreende-se assim, uma porção subaérea (supra e mesolitoral) delimitada por alguma mudança fisiográfica (e.g. campo de dunas, costão rochoso) ou ponto onde uma vegetação permanente é estabelecida e uma porção subaquática (infralitoral) que se estende até a profundidade onde se inicia interação da onda com o sedimento de fundo (HORIKAWA, 1988; HOEFEL, 1998)

A hidrodinâmica costeira condiciona a construção da linha da costa. As ondas exercem atrito sobre os sedimentos móveis alterando seus padrões de distribuição e dispersão no litoral, modelando o perfil da praia à medida que condições energéticas do

ambiente também se modificam. Altera-se assim, a morfologia praial que por sua vez se reflete em modificações no padrão hidrodinâmico atuante. Assim, morfologia e hidrodinâmica evoluem em conjunto, tornando as praias um dos sistemas mais dinâmicos e complexos do ambiente costeiro (HOEFEL, 1998).

Nesse sentido, foram estabelecidos seis estágios ou estados de evolução praial para praias arenosas: os extremos energéticos dissipativo e refletivo e quatro estágios intermediários: banco e calha longitudinal, banco e praia de cúspides, bancos transversais e terraço de baixa mar (WRIGHT; SHORT, 1984).

As praias dissipativas são caracterizadas por uma face de praia com inclinação suave e sedimento com granulometria fina, variando de à areia fina. Neste estágio, onde há grande estoque de sedimento na zona submarina, bancos arenosos longitudinais paralelos à praia são comuns. Associado a presença dos bancos submersos, as ondas quebram determinando uma ampla zona de surf, com uma progressiva dissipação de energia de onda ao longo da praia (WRIGHT; SHORT, 1984; HOEFEL, 1998).

A condição oposta diz respeito às praias refletivas, caracterizadas com uma face praial íngreme, geralmente com feições de cúspides. São formadas normalmente por areia grossa e apresentam pequeno estoque de sedimentos subaquosos (sem bancos). Assim, a onda dissipa pouca energia em interações com o fundo e tende a quebrar diretamente na face de praia, determinando uma zona de arrebentação restrita com ondas do tipo ascendente e mergulhante. (WRIGHT; SHORT, 1984; CALLIARI et al., 2003).

As praias intermediárias associam características variadas dos dois extremos sendo classificadas considerando-se uma sequência de declínio energético e aumento da granulometria. As condições ambientais que favorecem o desenvolvimento desses estágios incluem climas de onda de energia moderada, mas temporalmente variável e com sedimentos de granulometria de média a grossa. O relevo de fundo da praia é caracterizado pela presença de bancos regulares e/ou irregulares, muitas vezes cortados por canais nos quais se desenvolvem as correntes de retorno (WRIGHT; SHORT, 1984; BASTOS e SILVA, 2000).

Assim, embora sejam ambientes naturalmente instáveis, as praias são classificadas conforme o seu estado morfodinâmico mais recorrente, denotado como uma resposta às características mais frequentes de arrebentação e do tipo de sedimento (CALLIARI et al., 2003).

Dentro do contexto de sistemas costeiros, têm-se as praias arenosas como ambientes de considerável relevância socioeconômica e ambiental susceptíveis ao impacto por derramamentos de petróleo (HOEFEL, 1998). Muitos organismos com importância ecológica e/ou valor econômico direto como crustáceos, moluscos e peixes estão associados ao sistema praial e podem ser impactados nos primeiros momentos após um

derramamento. Em termos de organismos bentônicos, a presença da fauna permanente, normalmente nos primeiros centímetros do sedimento, determinaria uma exposição prolongada a partir da penetração e soterramento do óleo (ITOPF, 2011).

Recentemente a Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis, concedeu a liberação de blocos exploratórios de petróleo para a região da bacia do Jequitinhonha (ANP, 2005), na região sul da Bahia, implicando em um potencial impacto para a região. Estes blocos ocupam áreas entre a ponta de Itapuã (Ilhéus) e a Ilha de Atalaia (Canavieiras). O Bloco mais próximo do litoral, BM-J-2, tem a distância mínima da costa de 16km e apresenta uma área de 317Km² (ANP, 2005). A análise de risco, determinada através de modelagem indica que em caso de derramamento/vazamento de óleo o litoral da região de Canavieiras seria a primeira área a ser atingida e haveriam impactos também na região dos municípios de Una e Belmonte (QUEIROZ GALVÃO, 2006). Nesse sentido, o estudo morfodinâmico das praias é muito útil para a predição dos impactos de derramamentos de petróleo nesse ambiente, uma vez que fatores inerentes ao estágio morfodinâmico influenciam diretamente na dispersão ou permanência do óleo na região.

Diversos fatores podem influenciar na magnitude do impacto de derramamentos de petróleo em praias: i) a inclinação da face de praia que determina não apenas a extensão da região intermareal, ou seja, da área de deposição para o óleo, mas também a ação da quebra da onda, onde grandes inclinações fazem com que o espraiamento e refluxo das ondas reduzam o tempo de permanência do óleo; ii) o tipo de sedimento (porosidade e permeabilidade) influenciando na capacidade de penetração e permanência do óleo, onde sedimentos de granulometria elevada, bem selecionados e com alta esfericidade determinam uma infiltração mais profunda; iii) o grau de exposição à energia de ondas e marés influenciando diretamente na capacidade de autolimpeza da praia; iv) ciclo natural de acreção/erosão da praia possibilitando o soterramento e disponibilização do óleo, respectivamente (ITOPF, 2011).

Sob o ponto de vista operacional, durante a realização de planos de contingência e limpeza de praias, esses tipos de informações podem ser de grande utilidade na redução de impactos causados por eventuais derramamentos, minimizando também esforços operacionais e aumentando o sucesso de medidas mitigatórias, reduzindo custos.

Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar a vulnerabilidade de diferentes praias, sob o enfoque morfodinâmico e das suas características ambientais, com potencial de serem atingidas por derramamentos de petróleo a partir do bloco BM-J-2.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

A área de estudo correspondeu às praias de Itapororoca, Atalaia e Mar Moreno, adjacentes aos estuários dos rios Una (município homônimo), Pardo (município de Canavieiras) e Jequitinhonha (município de Belmonte), no litoral sul da Bahia (Fig. 4.1).

De uma maneira geral, a plataforma adjacente a área de estudo é estreita de Una para o norte, alargando-se consideravelmente de Una para o extremo sul, onde em Belmonte pode alcançar até 200km, com gradientes de batimetria muito baixos e isóbatas de contornos irregulares (BITTENCOURT et al., 2000). Internamente esta é delimitada por antigas falésias do Grupo Barreiras, de idade terciária, caracterizado por sedimentos semi-consolidados. Apresenta também na região de Belmonte marcantes cordões litorâneos arenosos ao longo da costa com distribuição não uniforme (DOMINGUEZ, 1983).

Externamente, depósitos flúvio-lagunares formados desde o início da última transgressão até o atual, assumem grande desenvolvimento na região do rio Jequitinhonha. Esses materiais basicamente constituídos de areias e siltes argilosos ricos em matéria orgânica provenientes do manguezal e de pântanos atuais são encontrados em locais abrigados das margens dos rios, bem como nos braços de mar e na zona de influência das marés (DOMINGUEZ, 1983).

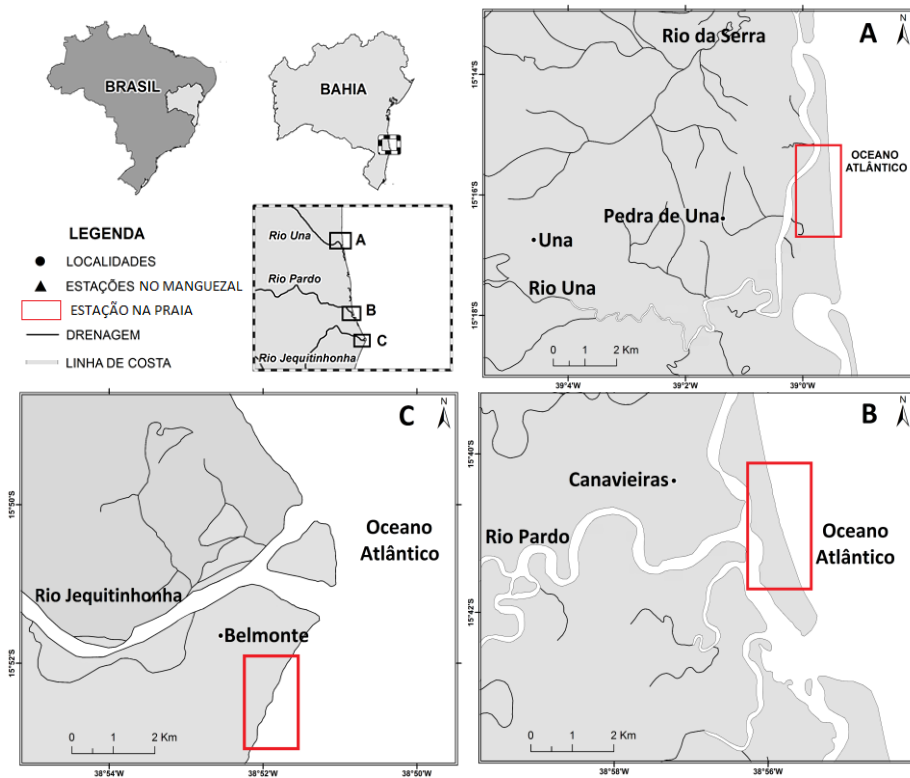
Do ponto de vista ambiental a região é caracterizada pela presença de uma série de ecossistemas litorâneos como amplas extensões de manguezais associados às desembocaduras fluviais e a canais de maré, onde se desenvolvem espécies como o mangue vermelho (*Rhizophora sp*) e o mangue siriúba (*Avicennia sp*). Encontram-se também áreas de restinga, praias arenosas, dunas, ilhas oceânicas (e.g. Atalaia), brejos e várzeas. Mais ao sul encontra-se a região de Abrolhos, área de reprodução de baleias jubarte e franca, e importante campo de pesca. Em função dessa sensibilidade ambiental foi criada em 2006 a reserva extrativista (RESEX) de Canavieiras, que compreende toda área estuarina do município (AGUIAR, 2011).

O clima da região é quente e úmido, com temperaturas médias máximas de 24°C. Não há uma estação seca bem definida, no entanto os índices de precipitação são mais elevados nos meses de março a julho (BAHIA, 1997).

As condições oceanográficas da região estão condicionadas aos elementos básicos da circulação atmosférica. A área está situada no campo de atuação da célula de alta pressão do Atlântico Sul, de característica estacionária e que determina a incidência de ventos na região (DOMINGUEZ; BITTENCOURT, 1994). Para o período de primavera e verão predominam ventos de E e NE, gerando padrões de ondas nessas mesmas direções com altura de 1m e período de 5s. Durante o outono e inverno os ventos predominantes são de SE e SSE gerando padrões de ondas nessas direções com altura de 1,5 m e período de

6,5 s (BITTENCOURT et al., 2000). As principais atividades econômicas da região envolvem a carcinicultura, agricultura, pecuária e pesca artesanal. O turismo, em ascensão devido ao grande valor cênico das paisagens, está associado ao veraneio, ecoturismo, turismo histórico cultural e turismo náutico (FARIAS, 2003).

Figura 4.1 Mapa de Localização da Área de Estudo



Fonte: Modificado de Escobar (2014)

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO MORFODINÂMICA DAS PRAIAS

O comportamento morfodinâmico do litoral foi estudado em função do padrão de ondas, extensão da zona de surf, o número de zonas de arrebatção, características dos sedimentos e gradiente de inclinação da face de praia. A caracterização topográfica foi realizada através de perfis topográficos perpendiculares a linha de costa durante a maré baixa. As estações foram fixadas no pós-praia, fazendo referência a pontos estáveis fora do sistema praial. Os equipamentos utilizados foram: teodolito, mira topográfica, trena, bússola e GPS.

Foram determinados os seguintes parâmetros: altura da onda imediatamente antes da quebra (H_b); período da onda (T) estimado com cronômetro, sendo dado por 1/10 do tempo total transcorrido na passagem de 11 cristas consecutivas em um ponto fixo na zona

de surf; medida das larguras das feições do perfil praiial para realização do perfil topográfico; número de linhas de arrebentação; Tipo de arrebentação; o parâmetro adimensional ômega (Ω) de DEAN (1973):

$$\Omega = \frac{Hb}{\omega_s T}$$

Onde: Hb = altura da onda; ω_s = velocidade de sedimentação da partícula e, T = período da onda;

Conforme o modelo de WRIGHT e SHORT (1984), praias refletivas apresentam valor de Ω igual ou menor que 1, os quatro estágios intermediários ficam com valores entre 1 e 6, enquanto que o estágio dissipativo terá valor de Ω igual ou superior a 6.

4.2.2 COLETA E ANÁLISE FÍSICO DO SEDIMENTO

A amostragem do sedimento superficial (0-10cm) foi realizada em novembro de 2011 durante a maré baixa, ao longo do perfil de praia. A coleta foi realizada com o auxílio de amostrador inoxidável e as amostras foram acondicionadas em recipientes de vidro previamente descontaminados afim de evitar a presença de outras partículas. Posteriormente, as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO/IGEO/UFBA) para análise. Os sedimentos foram liofilizados e a distribuição granulométrica foi realizada em analisador de partículas com difração a Laser (Modelo CILAS 1064). O método consiste num pré-tratamento da amostra com peróxido de hidrogênio (30%) para degradação da matéria orgânica (SILVA, 2009). Após esta etapa, é adicionado hexametáfosfato de sódio (dispersante) e as amostras ficam em agitação durante 24 horas para evitar floculação. A classificação das frações granulométricas foi realizada com software GRADISTAT V5.0®.

4.2.3 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SELEÇÃO DO SEDIMENTO

O grau de seleção avalia a uniformidade do pacote sedimentar. É dado pela predominância de uma ou mais classes granulométricas. Desta forma, um sedimento bem selecionado apresenta predominância de uma classe granulométrica enquanto que um sedimento mal selecionado é composto por duas ou mais classes granulométricas. O grau de seleção dos sedimentos foi avaliado em função do desvio-padrão das amostras através do software SYSGRAN V3.0® (CAMARGO, 2006) e classificado como descrito no quadro 4.1.

Quadro 4.1 - Limites do desvio padrão para a classificação do grau de seleção do sedimento

Desvio – Padrão	Grau de seleção
< 0,35	Muito bem selecionado
0,35 – 0,50	Moderadamente selecionado
1,00 – 2,00	Pobrememente selecionado
2,00 – 4,00	Muito pobrememente selecionado
> 4,00	Extremamente mal selecionado

Fonte: FOLK (1966)

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização morfodinâmica das três praias apresentou diferenças morfológicas e dinâmicas, possivelmente devido ao grau de exposição às ondas incidentes nas estações (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Regime de ondas, inclinação da face de praia e distribuição granulométrica nas praias de Itapororoca (Estação Una), Mar Moreno (Estação Belmonte) e Atalaia (Estação Canavieiras)

Estação	UNA	BELMONTE	CANAVIEIRAS
Coordenadas Geográficas	15° 15' 01" S 38° 59' 38" W	15° 42' 09" S 38° 55' 17" W	15° 86' 14" S 38° 85' 94" W
Hb (m)	1,8	1,9	1,9
T (s)	9	10,2	9,1
B (°)	3,0	11,5	3,5
Ws	0,0273	0,1281	0,0273
L.A.	5	3	3
T.A.	Deslizante	Mergulhante	Deslizante
% Areia Grossa	1,81	76,34	18,45
% Areia Média	3,30	2,07	9,59
% Areia Fina	84,25	18,78	66,91
% Silte	10,61	2,73	5,06
% Argila	0,08	0,09	0,00
Ω	7	1	7
Estágio Morfodinâmico	Dissipativo	Refletivo	Intermediário dissipativo*

Hb = altura significativa das ondas; T = período das ondas; β = ângulo de inclinação da face de praia; Ws = velocidade de decantação do sedimento; L.A = número de linhas de arrebatção; T.A. = Tipo de arrebatção da onda; Ω = parâmetro adimensional de DEAN.

* A praia em questão apresentava canais de retorno típicos do estágio modal intermediário.

A Praia de Itapororoca (Fig. 4.2), adjacente ao estuário do rio Una, é caracterizada por uma extensa faixa de areia emersa, um pós praia plano delimitado por um berma bem demarcado seguido de uma face de praia com baixa declividade (Fig. 4.2 e fig. 4.3). A altura

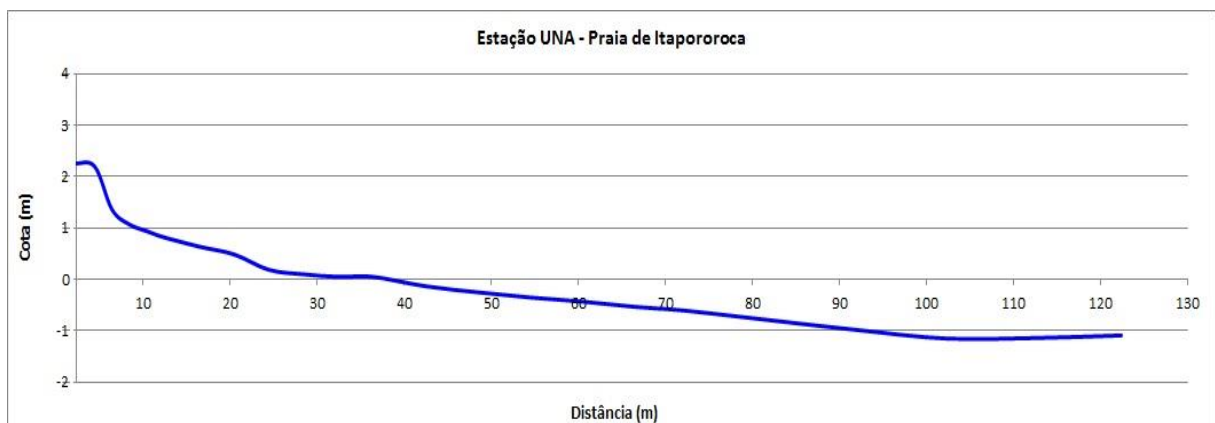
média estimada em campo indicou para Una ondas de aproximadamente 1,80m. Apresenta também uma ampla zona de arrebentação (Tabela 4.1), sugerindo a presença de bancos arenosos submersos, predominando o tipo de arrebentação deslizante. Segundo a classificação proposta por WRIGHT e SHORT (1984) essas características são típicas de praias no estágio morfodinâmico dissipativo.

A baixa declividade apresentada pela praia determina uma grande extensão da região intermareal, e por consequência, da área de deposição que o óleo derramado pode alcançar. Além disso, há uma influência direta na permanência do óleo no ambiente uma vez que a baixa inclinação da face de praia tende a fazer com que a quebra da onda ocorra de maneira mais suave, levando a baixas velocidades de espraiamento e refluxo.

Figura 4.2 - Vista lateral da praia dissipativa de Itapororoca (Estação Una), no litoral sul da Bahia



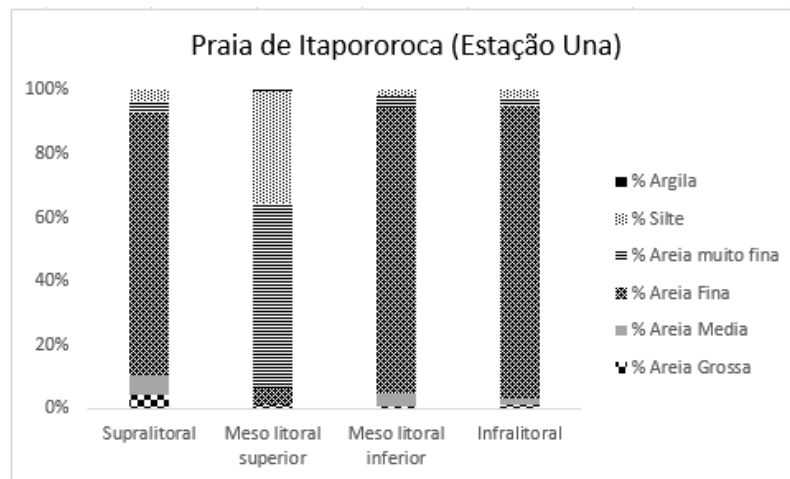
Figura 4.3 - Perfil topográfico da praia dissipativa de Itapororoca (Estação Una), no litoral sul da Bahia



Outro fator que irá influenciar a magnitude do impacto são as características sedimentares. A penetração do óleo é principalmente controlada pelo tamanho do grão e

pelo grau de seleção do sedimento (MCLACHLAN, 1990). Em Una a fração areia fina compõe mais de 80% do pacote sedimentar (Fig.4.4). Observa-se também no seu mesolitoral uma seleção moderada à boa (Quadro 4.2) dos grãos que associada com a granulometria baixa, reduz a capacidade de penetração/infiltração do óleo no sedimento. Assim, mesmo com baixa velocidade de espraiamento e refluxo, a compactação do sedimento permite a lavagem superficial do substrato sobre ação das ondas. É importante ressaltar que esse tipo de substrato, tipicamente compacto, permite a trafegabilidade na região, fundamental para a utilização de determinados equipamentos utilizados em operações de limpeza (MMA, 2002).

Figura 4.4 - Distribuição granulométrica ao longo do perfil topográfico da praia de Itapororoca (Estação Una), no litoral sul da Bahia



O pós praia (supralitoral) pode ser considerado um ambiente crítico. Uma vez contaminado, pode ser facilmente recoberto por sedimentos limpos transportados eolicamente (Fig. 4.2) e prejudicar a degradação natural do óleo. Nesse processo, o sedimento contaminado pode voltar a ser exposto e recoberto inúmeras vezes através de marés meteorológicas.

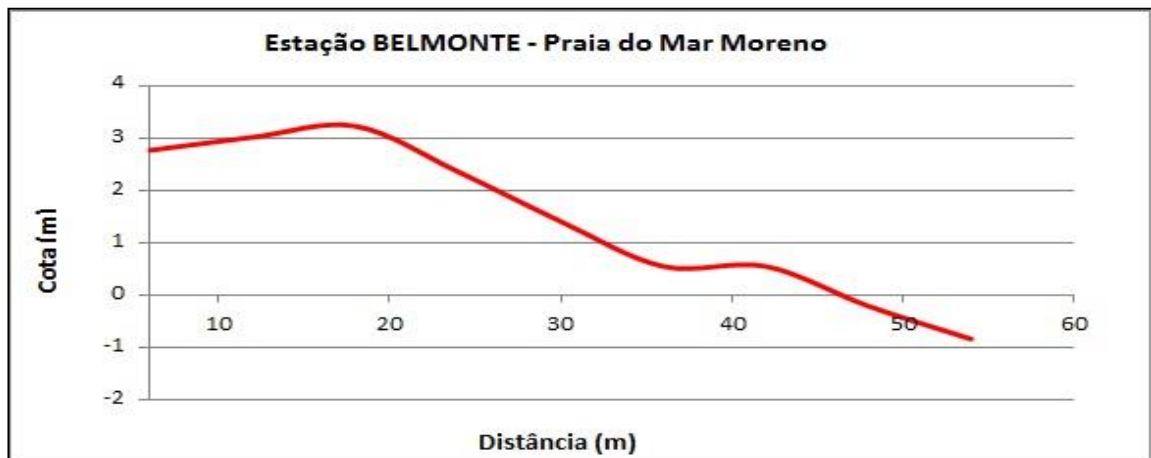
Quadro 4.2 - Grau de seleção dos sedimentos superficiais das praias de Itapororoca (Estação Una), Mar Moreno (Estação Belmonte) e Atalaia (Estação Canavieiras)

Estação	Posição no perfil	Grau de seleção	Classificação
Una	Supralitoral	0,5	Moderadamente selecionado
Una	Meso litoral superior	0,7	Moderadamente selecionado
Una	Meso litoral inferior	0,4	Bem selecionado
Una	Infralitoral	0,2	Muito bem selecionado
Belmonte	Supralitoral	1,1	Pobrememente selecionado
Belmonte	Meso litoral superior	0,8	Moderadamente selecionado
Belmonte	Meso litoral inferior	0,9	Moderadamente selecionado
Belmonte	Infralitoral	1,1	Pobrememente selecionado
Canavieiras	Supralitoral	1,3	Pobrememente selecionado
Canavieiras	Meso litoral superior	1,2	Pobrememente selecionado
Canavieiras	Meso litoral inferior	1,2	Pobrememente selecionado
Canavieiras	Infralitoral	1,1	Pobrememente selecionado

Figura 4.5 - Vista lateral da praia refletiva de Mar Moreno (Estação Belmonte), no litoral sul da Bahia



Figura 4.6 Perfil topográfico da praia refletiva de Mar Moreno (Estação Belmonte), no litoral sul da Bahia

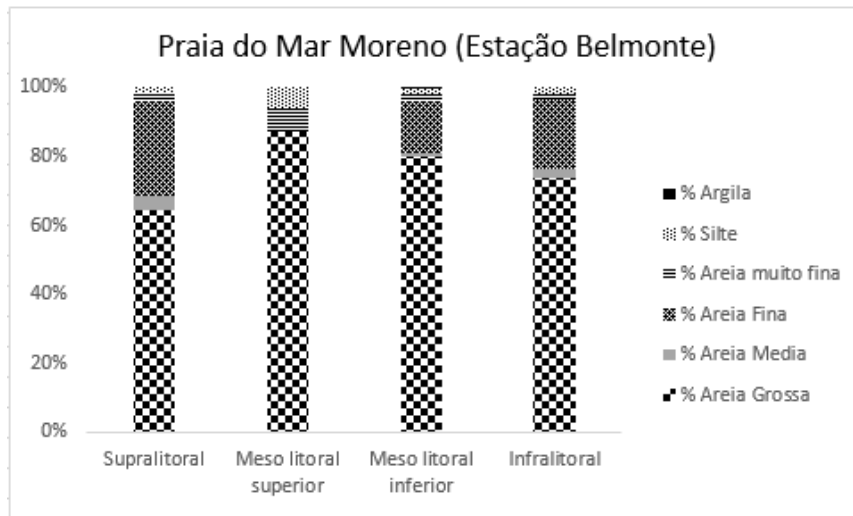


O sedimento depositado na praia de Itapororoca apresentou um predomínio da fração areia grossa (Fig. 4.7). Em termos de seleção foi verificado que na região do infralitoral o sedimento é pobremente selecionado e no mesolitoral, sob ação do retrabalhamento das ondas, a seleção dos sedimentos aumenta, sendo considerados moderadamente selecionados (Quadro 4.2). Essas características do pacote sedimentar determinam uma maior permeabilidade, pois quanto maior o diâmetro dos sedimentos que compõem o substrato, mais profunda será a penetração do óleo (ITOPF, 2011). Vale ressaltar também que como trata-se de um sedimento de alta mobilidade a ação das ondas pode reduzir o tempo de permanência do óleo ou, de maneira oposta, ajudar a incorporá-lo aos estratos sedimentares inferiores, uma vez que as altas velocidades de espriamento e refluxo contribuiriam para a capacidade de infiltração do óleo (MMA, 2002).

A problemática do óleo depositado em subsuperfície gera quatro principais agravantes em um derramamento de petróleo: redução da atenuação natural (ROWLAND et al, 2000); equívocos na estimativa do volume de sedimentos contaminados através de métodos visuais (OWENS, 1988); liberação do óleo em ciclos erosivos da praia (NOAA, 1997); impacto crônico sobre organismos bentônicos.

Soma-se a essas questões o fato de que a aplicação de métodos convencionais de limpeza são dificultados pela alta mobilidade dos sedimentos encontrado nas praias refletivas (MMA, 2002).

Figura 4.7 - Distribuição granulométrica ao longo do perfil topográfico da praia de Mar Moreno (Estação Belmonte), no litoral sul da Bahia



A praia de Atalaia, estação Canavieiras, apresenta uma configuração semelhante à encontrada na estação Una, com uma ampla zona de arrebentação, ondas do tipo deslizantes e gradiente suave na face de praia (Quadro 2). O cálculo do parâmetro de Dean classificou-a como pertencente ao estágio dissipativo ($\Omega > 6$). No entanto, vale ressaltar que a praia de Atalaia apresenta canais de correntes de retorno, uma característica típica do estágio morfodinâmico intermediário dissipativo, sendo mais adequada esta classificação (Fig. 4.8 e fig. 4.9).

Assim como na praia de Itapororoca, observou-se na praia de Atalaia, o predomínio de areia fina no pacote sedimentar (Fig. 4.10). A média desta fração foi de 66%. Com relação ao grau de seleção dos sedimentos na praia foi verificado a menor seleção, sendo este classificado como pobremente selecionado. Esta característica pode aumentar a penetração do óleo no sedimento quando comparado a praia de Itapororoca (Quadro 4.2). Há, no entanto uma tendência de resposta semelhante a um derramamento de petróleo em comparação ao verificado na praia de Atalaia, uma vez que as características morfodinâmicas observadas em ambas são próximas (Quadro 4.1).

Figura 4.8 - Vista lateral da praia intermediária dissipativa da Praia de Atalaia (Estação Canavieiras), no litoral sul da Bahia



Figura 4.9 - Perfil topográfico da praia intermediária dissipativa da Praia de Atalaia (Estação Canavieiras), no litoral sul da Bahia

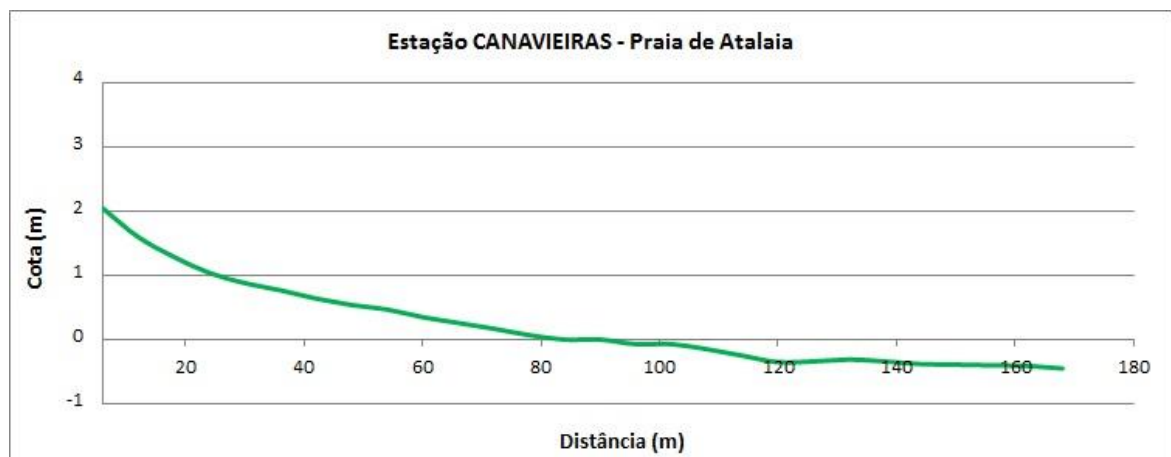
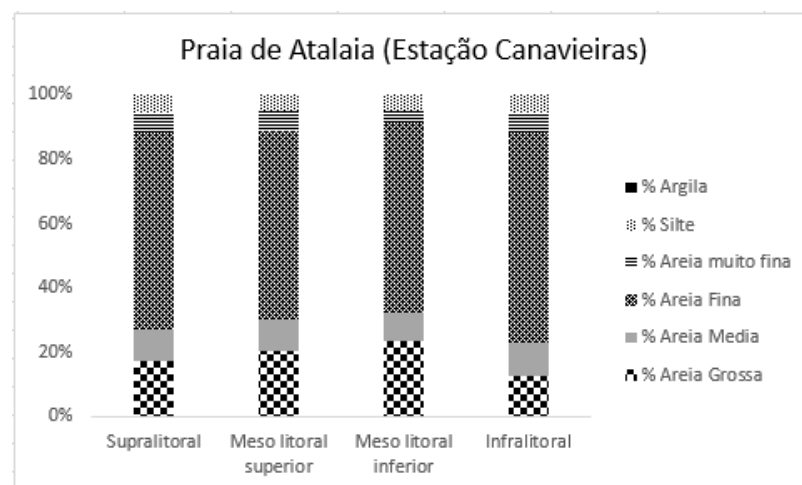


Figura 4.10 - Distribuição da fração granulométrica ao longo do perfil na praia de Atalaia (estação Canavieiras), Bahia



4.4 CONCLUSÕES

A análise do parâmetro adimensional de Dean e demais parâmetros morfodinâmicos permitiu classificar a praia de Mar Moreno (Município de Belmonte) em refletiva, a praia de Itapororoca (Município de Una) em dissipativa e a praia de Atalaia (Município de Canavieiras) foi classificada como dissipativa intermediária em função da presença de correntes de retorno.

Algumas características semelhantes entre as praias de Itapororoca e Atalaia permitiram uma análise similar dos possíveis impactos e cenários de resposta a um hipotético derramamento de petróleo. O perfil morfodinâmico de ambas as praias sugere uma tendência de acúmulo do óleo em uma extensão grande da praia em função das oscilações causadas pela maré. O grau de seleção sugere, todavia, que em Itapororoca o óleo permaneça na superfície do sedimento (baixa penetração) e que em Atalaia este possa ser levado para subsuperfície em função da má seleção dos grãos. Sob o ponto de vista operacional durante a realização de planos de contingência e limpeza nessas praias, a alta compactação dos sedimentos permite uso de máquinas para limpeza.

Para a praia do Mar Moreno, em Belmonte, trata-se de um cenário mais complexo. Certamente a área atingida pela mancha em caso de um derramamento tende a ser mais restrita, no entanto, a face de praia íngreme agindo como uma barreira física pode gerar o acúmulo de grande quantidade de óleo na região intermareal. Como agravante, em função principalmente da predominância de areia grossa nos sedimentos, pode ocorrer uma significativa infiltração do óleo aumentando a sua persistência e impacto no ambiente. Se trata de uma região de difícil limpeza pela possível mistura de sedimentos contaminados e limpos, assim como em função da dificuldade associada ao tráfego de veículos e uso de equipamentos.

4.5 AGRADECIMENTOS

Este estudo foi realizado com o apoio financeiro da Capes e Queiroz Galvão Exploração e Produção S.A.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, P. C. B.; MOREAU, M. S. S.; FONTES, E.O. Impactos na dinâmica ambiental do município de Canavieiras (BA) tendo a resex como fator de influência. **Revista de Geografia, Meio Ambiente e Ensino**, v. 2, n. 1, p. p. 61-78, 2011.

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

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

CALLIARI, L. J.; MUEHC, D.; HOEFEL, F.G.; TOLDO JR, E. Morfodinâmica praial: uma breve revisão. **Revista Brasileira de Oceanografia**, n.51, p. 63-78, 2003.

CAMARGO, M. G. 2006. **SYSGRAN**: análises e gráficos sedimentológicos. Cidade: Curitiba. Centro de Estudos do Mar, Universidade Federal do Paraná, versão 3.0. Disponível em <<http://www.cem.ufpr/sysgran>>. Acesso em: 08 fev. 2014.

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

DEAN, R.G. Heuristic models of sand transport in the surf zone. In: Proceedings of Conference on Engineering Dynamics in the Coastal Zone, v.1, 1973, Australia. **Resumos**. Australia: Institution of Engineers, 1973, p. 208-214.

DOMINGUEZ, J.M.L. **Evolução quaternária da planície costeira associada à foz do rio Jequitinhonha (BA): influência das variações do nível do mar e da deriva litorânea dos sedimentos**. 1983. 79 p. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1983.

DOMINGUEZ, J.M.L.; BITTENCOURT, A.C.S.P. Utilização de padrões de sedimentação costeira como indicadores paleoclimáticos naturais (proxies). **Revista Brasileira de Geociências** v. 24, n.1, p. 13-12, 1994.

ESCOBAR, N.F.C. **Geoquímica da água superficial e do sedimento de fundo nos baixos cursos dos rios Una, Pardo e Jequitinhonha, sul da Bahia, Brasil**. 2014. 116 p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio ambiente) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

FOLK, R.L. A review of grain size parameters. **Sedimentology**, v. 6, p. 73 - 93, 1966.

HOEFEL, F. G. **Morfodinâmica de praias arenosas oceânicas: uma revisão bibliográfica**. Itajaí: Editora da UNIVALI, 1998. 92 p.

HORIKAWA, K. **Nearshore dynamics and coastal processes: Theory, measurement, and predictive models**. Tokyo: University of Tokyo press, 1988. 522 p.

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

MCLACHLAN, A. Dissipative beaches and macrofauna communities on exposed intertidal sands. **Jornal of Coastal Research**, West Palm, v. 6, n. 1, p. 57-71, 1990.

NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration. **Environmental Sensitivity Index guidelines**. Version 2.0. Technical Memorandum NOS ORCA 115. Seattle: Hazardous Materials Response and Assessment Division, 1997.

OWENS, E. H. Estimating and Quantifying Oil Contamination on the Shoreline. **Marine pollution bulletin**, v. 18 n. 3 p. 110-118, 1988.

ROWLAND ,D. K., LINDLEY, A. P. , HALL, G. H. , ROSSALL, M. J. , WILSON, D. R. , BENHAM, D. G., HARRISON, A. F., DANIELS R. E. Effects of beach sand properties, temperature and rainfall on the degradation rates of oil in buried oil/beach sand mixtures **Environmental Pollution**, v.109, n. 1, p.109-118, 2000.

SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes** (Org.). Campinas: Embrapa Informática Agropecuária; 2009, p.370.

WRIGHT, L.D.; SHORT, A. D. Morphodynamics variability of surf zones and beaches: a synthesis. **Marine Geology**, v. 56, n. 1, p. 93 – 118, 1984.

5 POTENCIAL DA APLICAÇÃO DO AGREGADO ÓLEO - MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (OSA) NA REMEDIAÇÃO HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM PRAIAS REFLETIVAS: UMA SIMULAÇÃO EM MESOESCALA

RESUMO

A formação de agregados óleo – material particulado em suspensão (OSA) resulta da interação de gotículas de óleo dispersas na coluna d'água e partículas em suspensão. Esta estrutura, reduz a adesão do óleo em superfícies sólidas, estabiliza a gotícula de óleo, promove a dispersão e pode acelerar os processos de degradação. Os efeitos da adição de sedimentos finos (argila + silte) na formação do OSA, seus impactos na dispersão e na degradação do óleo, bem como o seu potencial de utilização na recuperação de praias arenosas refletivas, foram avaliados em um modelo de simulação em mesoescala representativo de praias no estágio morfodinâmico refletivo. Foram realizadas duas simulações, com quatro unidades de simulação cada, na ausência e presença de sedimentos finos, utilizando o óleo da bacia do Recôncavo. A formação e o comportamento do OSA foi monitorado ao longo de 21 dias de simulação a partir de amostras de água coletadas em subsuperfície e em profundidade, além do sedimento de fundo. Os resultados da Cromatografia Gasosa acoplada ao Detector de Ionização por Chama e da Microscopia com Florescência Ultravioleta mostraram que o uso de sedimentos finos aumentou em até quatro vezes a dispersão do óleo na coluna d'água em relação ao sedimento arenoso. Não houveram evidências de transporte de hidrocarbonetos para o sedimento de fundo associados com de sedimentos finos para acelerar as taxas de dispersão e degradação do óleo. A maior parte do OSA formado nesse processo permaneceu na coluna d'água onde os processos de degradação são mais efetivos. Ao longo dos 21 dias de simulação foi possível verificar uma redução de 40% em média dos teores de hidrocarbonetos saturados da macha de petróleo superficial.

Palavras-chave: Agregado Óleo - Material Particulado em Suspensão; OSA; Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP); sedimento, praia.

5.1 INTRODUÇÃO

A morfologia da praia, suas características hidrodinâmicas e a granulometria do seu material sedimentar, analisados de maneira integrada, permitem classificar a praia em estágios de evolução praial (WRIGHT; SHORT, 1984). Como estágio extremo dentro do contexto hidromorfológico as praias refletivas apresentam uma face de praia íngreme, são formadas normalmente por areia grossa e apresentam pequeno estoque de sedimentos subaquosos. Assim, a onda dissipa pouca energia em interações com o fundo e tende a quebrar diretamente na face de praia, determinando uma zona de arrebentação restrita com ondas do tipo ascendente e mergulhante. (WRIGHT; SHORT, 1984; HOEFEL, 1998; BASTOS e SILVA, 2000; CALLIARI et al., 2003).

Quando um derramamento de petróleo atinge o litoral o óleo tende a se mover sobre a face da praia de maneira similar ao transporte de sedimentos feito pelas ondas. Embora praias refletivas tipicamente apresentem uma face praial curta e assim uma menor área de deposição para o óleo, a predominância sedimentos de granulometria elevada, de má seleção e baixo grau de compactação aumenta a capacidade de penetração e permanência do óleo. Como consequência da passagem do óleo para camadas inferiores há uma redução dos níveis de degradação aumentando a sua persistência e impacto no ambiente, assim como a possibilidade de uma nova disponibilização do óleo em eventos de erosão da praia (FINGAS, 2004; ITOF, 2011).

Os métodos tradicionais de limpeza e remediação a derramamentos em praias como o uso de material absorvente, remoção manual/ mecânica, bombeamento a vácuo, jateamento com água (API, 1985; ITOF 2006), são problemáticos quando se trata de praias refletivas. A alta mobilidade do sedimento impede o tráfego de veículos e a penetração do óleo no sedimento faz com que seja necessária a remoção de um grande volume de sedimento, de forma que os impactos sobre as comunidades bióticas da região intermareal podem ser severos (FRICKE et al., 1981; OWENS, 1999; CANTAGALLO et al., 2007).

Uma alternativa também utilizada é a atenuação natural monitorada, onde os processos de intemperismo degradam o óleo derramado. Estima-se que dois importantes processos físicos - químicos ocorrem no processo natural de limpeza de uma praia após um derramamento de óleo: (a) a abrasão das ondas e (b) a interação do óleo com o material particulado em suspensão (MPS) formando o óleo - material particulado em suspensão (OSA). O OSA é uma estrutura microscópica estável durante semanas, formada a partir de um processo natural onde gotículas de óleo e partículas de sedimento interagem num meio aquoso turbulento (LE FLOCH et al., 2002; STOFFYN-EGLI; LEE, 2002).

A importância da formação de OSA na limpeza de ambientes costeiros tem motivado muitos estudos sobre a agregação em diferentes condições. Testes *in situ* envolvendo a aceleração da formação do OSA através do aumento da concentração de sedimentos mostraram que o processo de remobilização do sedimento para a zona intermareal aumenta efetivamente a formação do OSA e a dispersão do óleo. (LUNEL et al., 1995; OWENS; LEE 2003; SERGY et al., 2003). BANDARA et al., 2011, utilizando um modelo matemático, mostraram que mais de 80 % de um óleo derramado pode interagir com o material particulado em suspensão, e que desse total até 65 % do óleo pode ser removido da coluna de água pela agregação. No entanto, experimentos laboratoriais sugerem que a adsorção do óleo no sedimento ocorre de maneira mais significativa com sedimentos na granulometria argila e silte (AJIJOLAIYA et al., 2006; GUYOMARCH et al., 2002; STOFFYN-EGLI; LEE, 2002).

Desta forma, em ambientes costeiros de alta energia, como as praias refletivas, e sedimentos com elevada granulometria apresentam um potencial de formação do OSA limitado. Assim, o uso de sedimentos finos (argila + silte) favorecendo o aumento da interação óleo – MPS pode ser utilizado para aumentar a dispersão e degradação do óleo nesses ambientes, na hipótese de que sedimentos finos tenham uma tendência de sofrer transporte *offshore*.

O objetivo deste estudo foi avaliar por meio de condições controladas de laboratório: i) os efeitos dos sedimentos na dispersão do óleo, ii) quantificar o impacto da formação de OSA na degradação do óleo e iii) o potencial de utilização de sedimentos finos na recuperação de praias refletivas impactados por óleo.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Segue abaixo a descrição dos materiais e métodos utilizados.

5.2.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS

Os sedimentos arenosos utilizados no modelo de simulação de praias refletivas foram coletados a partir da zona intermareal da praia de Mar Moreno, adjacente a desembocadura do rio Jequitinhonha, Bahia, Brasil (Fig.5.1). Trata-se de uma região onde recentemente a Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis concedeu a liberação de blocos exploratórios (ANP, 2005), implicando em um potencial impacto para a área.

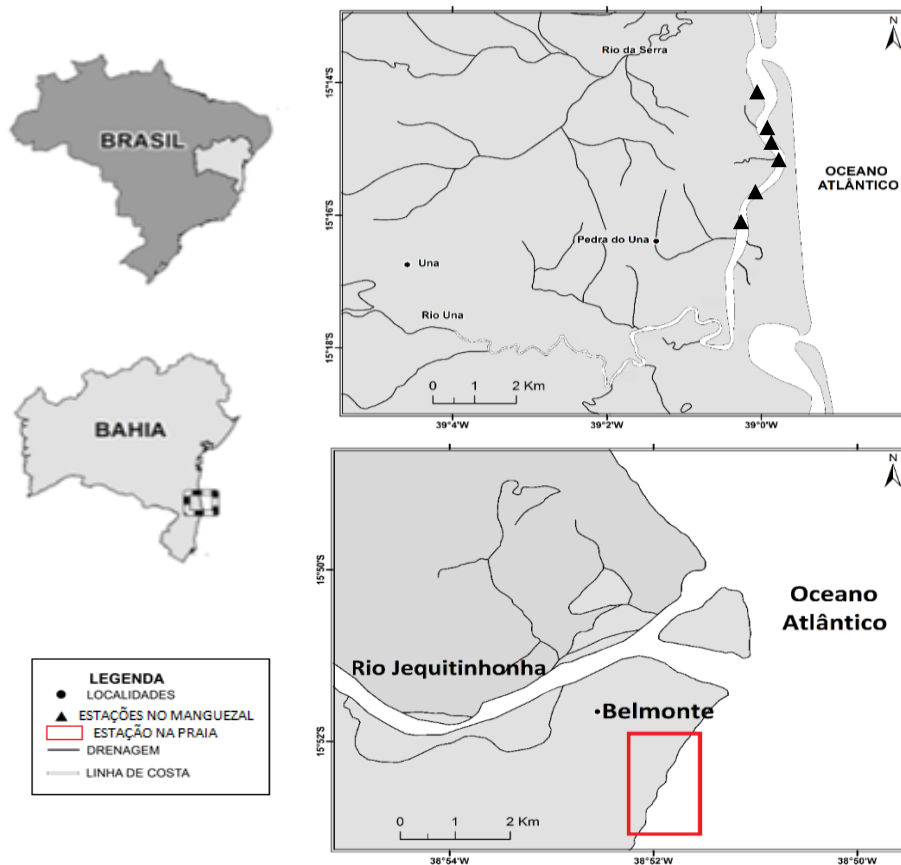
A caracterização morfodinâmica da praia realizada a partir dos parâmetros descritos na tabela 5.1 permitiu classificá-la como refletiva (WRIGHT; SHORT, 1984). Assim, foi possível estabelecer uma concordância entre o sedimento utilizado e o modelo de estágio morfodinâmico proposto.

Para a aceleração da formação do OSA foram coletados sedimentos superficiais em seis pontos no manguezal do estuário do rio Una, Bahia, Brasil (Fig. 5.1). Trata-se de um ambiente de baixa energia e com predominância de deposição de sedimentos de granulometria reduzida e alta concentração de matéria orgânica. A análise das características geoquímicas apresentadas no quadro 5.1 revelou um elevado potencial de agregação.

Em ambos os casos, as amostras foram cuidadosamente recolhidas durante a maré baixa a partir da superfície do sedimento (0-10cm) com um amostrador de aço inoxidável e transferidas para recipientes de alumínio previamente descontaminados. As amostras foram imediatamente transportadas para o laboratório e, em seguida, armazenadas em um

congelador (-20°C) de acordo com o protocolo de conservação para amostras de sedimento (ASTM D3694-2011). Posteriormente estas foram liofilizadas durante 72 horas e homogêneas para assegurar sua uniformidade. Apenas as amostras de sedimentos do manguezal foram peneiradas através de uma peneira de malha 230mesh para selecionar apenas a fração argila e silte, uma vez que esta é a faixa de tamanho mais comumente associada com a formação do OSA (BRAGG; OWENS, 1994; SUN; ZHENG, 2009). Todas as amostras de sedimento foram encaminhadas para análise das propriedades físicas e químicas selecionadas (Quadro 5.2).

Figura 5.1 Mapa de localização das áreas de coleta nas regiões de manguezal e praia adjacente ao estuários dos rio Una e Jequitinhonha, respectivamente, no litoral sul da Bahia, Brasil



Fonte: Modificado de ESCOBAR (2014)

O teor de matéria orgânica no sedimento foi avaliado usando um método do dicromato de potássio (SILVA, 2009). O fósforo disponível foi extraído pelo método descrito por Olsen (SILVA, 2009) e analisado por espectrometria molecular. A distribuição do tamanho das partículas foi determinada após a remoção da matéria orgânica com 30% de H₂O₂, de acordo com o método de Folk e Ward (1957) utilizando analisador de partículas com difração de laser CILAS 1064.

Tabela 5.1 Caracterização da praia do Mar Moreno, município de Belmonte, Bahia, Brasil, fonte de sedimento utilizado nas simulações de praias refletivas

Estação	Belmonte
Coordenadas Geográficas	12° 42' 09" S 38° 55' 17" W
Hb (m)	1,9
T (s)	10,2
β (°)	11,5
Ws	0,1281
Arrebentação	Mergulhante
% Areia Grossa	76,34
% Areia Media	2,07
% Areia Fina	18,78
% Silte	2,73
% Argila	0,09
Ω	1
Estágio Morfodinâmico	Refletivo

Hb: altura da onda antes da quebra; T: período da onda; β : inclinação da face de praia; Ws: Velocidade de decantação do sedimento; Ω : parâmetro adimensional de DEAN (1973)

5.2.2 TRATAMENTO DOS SEDIMENTOS FINOS (ARGILA + SILTE)

Os sedimentos utilizados para aumentar as taxas de agregação foram coletados no manguezal do estuário do rio Una, Bahia, Brasil, em função das suas características geoquímicas. O sedimento foi seco por liofilização e peneirado a 230mesh com o objetivo de selecionar sedimentos na faixa granulométrica argila e silte. Estudos sugerem que a dispersão da mancha é mais eficaz quando a aplicação do sedimento é feita utilizando uma solução concentrada de sedimentos (CLOUTIER et al., 2005; LEE, 2009). Portanto, foi preparada uma solução a uma concentração de 100g/L a partir de sedimentos finos e a água do mar usada nas unidades de simulação. Como um resultado foi obtida uma relação de sedimento para óleo de 1:1. Este valor foi selecionado com base em estudos anteriores mostraram que a formação de OSA atinge o seu máximo quando a proporção da eficiência de sedimentos para óleo é próximo da unidade (KHELIFA et al., 2002, 2005).

5.2.3 SIMULAÇÃO DA PRAIA REFLETIVA

A dinâmica do ambiente de praia dissipativa foi simulada por um regime controlado de ondas atuando dentro de uma morfologia específica, sedimentos coletados a partir de uma praia refletiva e água do mar natural. Este estudo foi realizado no Laboratório de Estudos do Petróleo - LEPETRO, ligado à Universidade Federal da Bahia. O experimento em mesoescala foi utilizado para avaliar os efeitos da adição de sedimentos finos (argila + silte) em um derramamento de óleo em praias arenosas. As unidades de simulação foram construídas em vidro (150X50X50cm). A morfologia da praia refletiva foi construída através de uma estrutura móvel graduada para formar a inclinação da praia (Fig. 5.2). O fundo das unidades de simulação foram preenchidos com o sedimento da praia refletiva. Ondas controladas foram criadas usando uma bomba de alta potência. A presença das ondas permite a diluição e transporte de óleo disperso.

Figura 5.2 - Unidade de simulação de praias refletivas

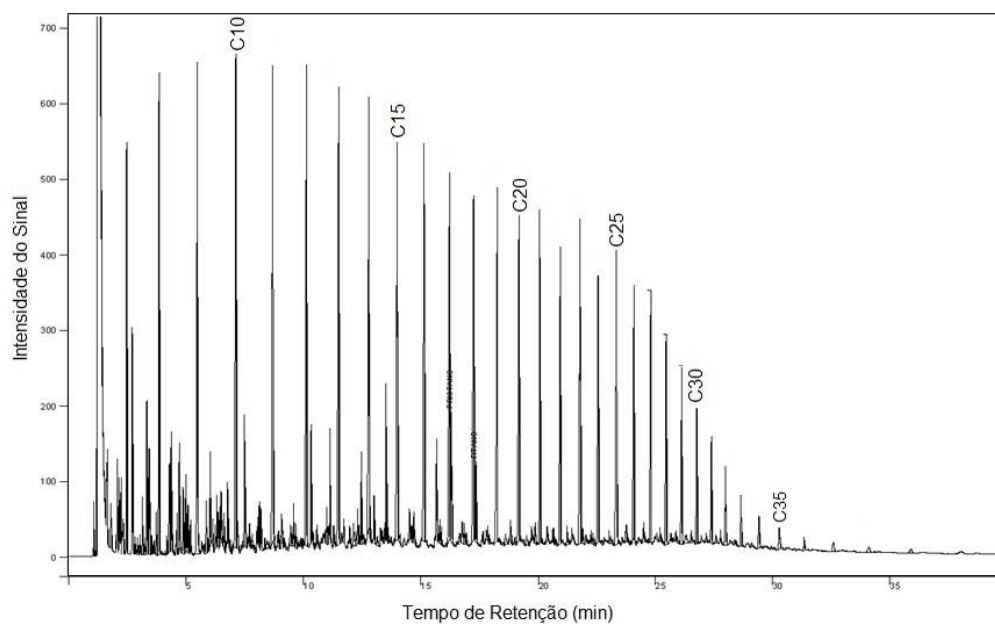


5.2.4 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Dois experimentos foram conduzidos separadamente: i) na ausência de sedimentos finos (argila + silte) (Simulação 1) e assim, os agregados formados foram o resultado da interação óleo - sedimentos da praia e ii) na presença de sedimentos finos (argila + silte) com o objetivo de acelerar a formação de OSA (Simulação 2). Para cada experimento foram realizadas três repetições e um experimento de controle, onde nenhum sedimento foi adicionado. Cerca de 100g de óleo em bruto foi cuidadosamente vertido sobre a superfície da água do mar no centro de cada unidade de simulação de maneira sincronizada. O óleo testado foi obtido a partir da produção da Bacia do Recôncavo, Bahia, Brasil. Este consiste

em um óleo leve, parafínico, com um grau API 38 e baixo percentual de degradação (Figura 5.3). Na Simulação 2, cerca de 10 minutos após o derramamento artificial foi aplicada a suspensão de sedimentos finos em cada unidade de simulação (ou água do mar para a unidade controle). A suspensão de 100g/L foi pulverizada sobre três vezes sobre a macha através de jateador portátil de pressão.

Figura 5.3 - Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos do óleo da bacia do Recôncavo analisado por GC-FID



Quadro 5.2 - Caracterização físico-química do óleo da Bacia do Recôncavo utilizado nas simulações

Tipo do óleo	Composição (%)		
	Saturados	Aromáticos	Resinas e Asfaltenos
Óleo da Bacia do Recôncavo	80	11	10
	Propriedades físicas do óleo da bacia do Recôncavo a 15°C		
	Grau API		Densidade
	38	0,83	

Em ambas as simulações, amostras foram coletadas em uma série temporal de 0, 3, 7, 14 e 21 dias após o início do experimento. Amostras compostas de água (600mL) foram

coletadas em dois locais ao longo da coluna de água: cerca de 5cm abaixo da superfície e 5cm acima do fundo com o objetivo de avaliar variações verticais do transporte do OSA na coluna d'água. As amostras de água foram analisadas por Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama (GC-FID) para quantificar o óleo que foi dissolvido e a fração que esteve associada ao MPS. A análise do OSA em microscopia também foi realizada a partir de amostras temporais (5mL) nas duas profundidades com o intuito de avaliar a sua flutuabilidade. No tempo inicial e final do experimento amostras de óleo e sedimento foram coletadas para estimar a extensão da degradação do óleo.

5.2.5 FORMAÇÃO DO OSA POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA ULTRAVIOLETA

Amostras de 5mL foram coletadas para observação e quantificação do OSA formado ao longo do experimento, através de luz transmitida e iluminação epifluorescência ultravioleta (filtro de excitação 340-390nm; reflexão passe curto filtro 400nm; supressão passe filtro 430nm) (KEPKAY et al. 2002) usando um microscópio invertido modelo Olympus CKX41. Fotografias do OSA com ampliação de 10x foram gravadas, a partir de uma câmara digital Olympus DP70 acoplada ao microscópio. As imagens foram processadas utilizando o software Imagem-Pro 6.3 ®

5.2.6 DISPERSÃO DO ÓLEO E A FORMAÇÃO DE OSA POR GC - FID

As amostras foram processadas de acordo com a metodologia descrita por LI et al (2007). As amostras (600mL) coletadas a partir garrafas de vidro âmbar nas unidades de simulação foram filtradas através de filtros de micro fibra de vidro (0,5 µm) com o objetivo de separar as fases dissolvida/coloidal e o MPS. O filtrado foi transferido para um funil de separação para a extração de hidrocarbonetos com diclorometano (DCM), utilizando o método EPA 3510 C (EPA, 2003). A fase sólida foi processada utilizando extração *soxhlet* com diclorometano (método USEPA 3540 C). Os extratos de ambas as fases foram concentrados para 1mL e analisados por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC - FID) para quantificar hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) na fase de filtrada (mg HTP por litro de água da unidade de simulação) e a fase particulada (mg HTP por grama de sólidos). Os HTPs foram quantificados utilizando um cromatógrafo a gás VARIAN CP 3800 equipado com uma coluna DB- 5 capilar (comprimento 30m, 0,25 milímetro ID, espessura do filme 0.25µm) e detector por ionização de chama (FID). As condições cromatográficas serão: temperatura do injetor de 300°C, temperatura inicial do forno a 40°C (por 2 minutos) numa rampa de 10°C min⁻¹ até 300°C por 12 minutos. O Hélio

será usado como gás carreador a uma vazão de 1,0ml min⁻¹ e uma razão de separação de 10:1. Uma solução padrão foi elaborada a partir dos mesmos TPH (C10-C40) (ASTM D2887 e D6352). No que diz respeito a controle de qualidade analítica e quantificação de analitos os valores da concentração de compostos alvo esteve dentro do intervalo de confiança de 95% do valor de referência atribuído para as concentrações de hidrocarbonetos selecionados. A precisão das medições obtidas por meio de repetições foi menor do que 10% para todos os compostos alvos.

5.2.7 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Para análise e descrição dos dados amostrais foi realizada uma estatística descritiva para identificação de valores discrepantes e posteriormente, foi realizado o teste Kolmogorov - Smirnov para verificar a normalidade dos dados quanto à concentração de HTP; por qui-quadrado, o teste indicou que não houve diferença significativa entre as variâncias das amostras. Quando as variâncias foram homogêneas, ANOVA foi aplicado a uma classificação paramétrica única, que mostrou significativa as diferenças entre as simulações. Por fim, foram realizados teste de estatística multivariada: Análise dos Componentes Principais, Análise de Agrupamento Hierárquico e Correlação de Pearson. As análises foram realizadas através do software STATISTICA 9.0 ® (STATSOFT 2009).

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Segue abaixo a descrição da síntese dos resultados encontrados durante o experimento.

5.3.1 PROPRIEDADES DOS SEDIMENTOS

As características físico - químicas dos sedimentos são apresentadas na tabela 5.2. O sedimento de praia foi o único responsável pela agregação na simulação 1. Esse sedimento apresenta uma má seleção granulométrica, mas é composto majoritariamente pela fração areia grossa e seu percentual de matéria orgânica é de 0,10%. Em contraste o sedimento utilizado para aumentar o potencial de agregação apresenta cerca de 6% dos grãos na fração argila e os demais distribuídos na fração silte, além de cerca de 10% de matéria orgânica.

Diversos estudos apontam que O OSA é formado em sedimentos com grãos com tamanho inferior a 5µm, mais frequentemente abaixo de 2µm (argila), em função da maior

área de superfície específica (SUN; ZHENG, 2009). No entanto, sua formação não pode ser desprezada em sedimentos com granulometria > 10 μm (SUN; ZHENG, 2009).

Considerando ambientes de alta energia como as praias é possível que a areia esteja compondo o MPS na coluna de água na zona de arrebenção. SORENSEN et al., 2014 em uma análise da influência de parâmetros físicos e químicos na formação do OSA a partir de areias verificaram que areias carbonáticas e quartzosas (comumente encontrada em praias arenosas) de mesma fração granulométrica apresentam níveis de agregação semelhantes. Isto sugere que tamanho de grão é um fator dominante no controle de adsorção de óleo para o MPS e que a composição mineralógica nesse caso pode desempenhar secundário. O estudo concluiu também que, devido ao seu grande tamanho, tais partículas podem oferecer uma rota de transferência rápida de gotículas de óleo para o sedimento de fundo.

Tabela 5.2 Propriedades físico-químicas dos sedimentos utilizados nas simulações

Parâmetros	Sedimento praia refletiva	Sedimentos finos
Classe textural	Arenosa	Silto-argilosa
Granulometria das Partículas		
Areia grossa (%)	76,34	0,00
Areia média (%)	2,07	0,00
Areia fina (%)	18,78	0,00
Silte (%)	2,73	94,21
Argila (%)	0,09	5,79
Matéria Orgânica (%)	0,10	10,88
Carbono Orgânico (%)	0,06	6,34
Fósforo (mg/L)	0,00	9,47
Carbonato (%)	24,51	30,87

Já se tratando de sedimentos finos GUYOMARCH et al., 2000, sugerem que a formação de agregados de óleo - MPS é impulsionado por interações entre compostos polares do petróleo e partículas negativamente carregadas, especialmente em argilominerais. Soma-se a isto a presença da matéria orgânica revestindo o sedimento e aumentando a capacidade de adsorção de compostos hidrofóbicos (MUSCHENHEIM; LEE, 2002).

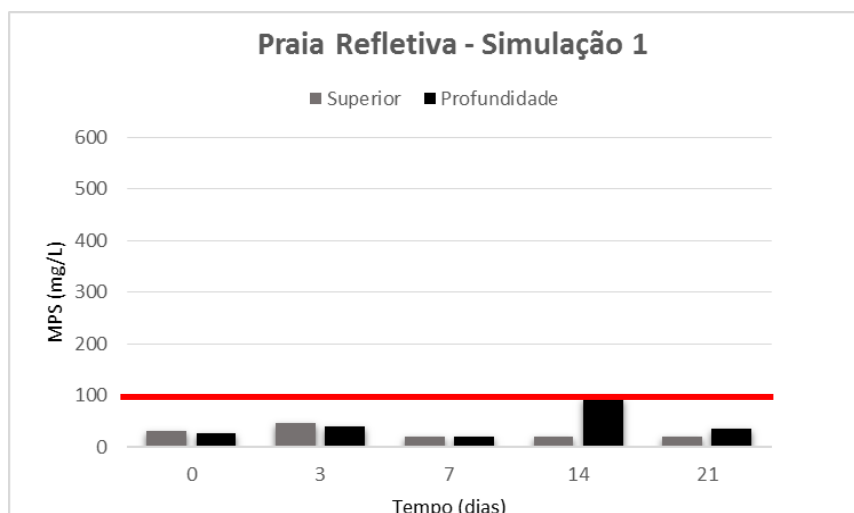
5.3.2 DISTRIBUIÇÃO DAS PARTÍCULAS NAS UNIDADES DE SIMULAÇÃO

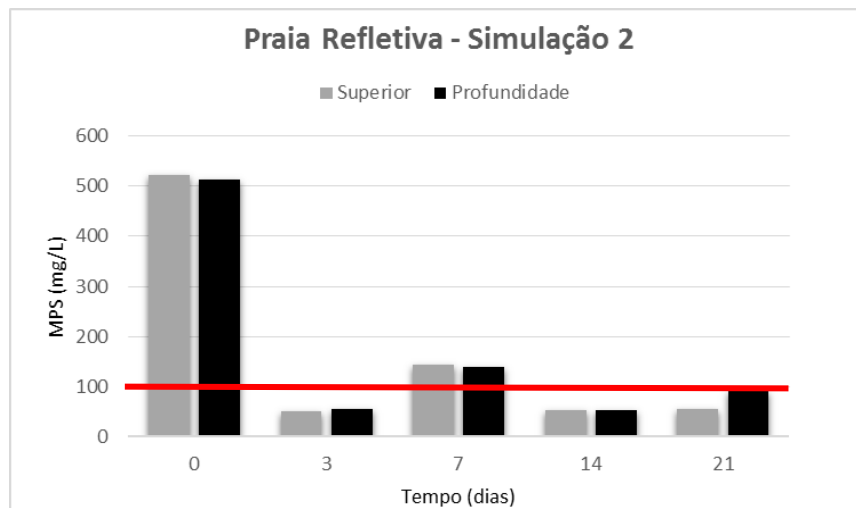
A dinâmica da distribuição das partículas nas unidades de simulação de praias refletivas foi avaliada segundo duas profundidades de coleta subsuperfície (cerca de 5cm abaixo da superfície) e em profundidade (cerca de 5cm acima do substrato). A avaliação temporal da concentração do material particulado em suspensão (MPS) na ausência e presença de sedimentos finos (argila + silte) é mostrada através da figura 5.4.

A concentração do MPS disponível no ambiente para a interação com o óleo é um fator fundamental na agregação. O aumento da formação do OSA a partir de diferentes concentrações de sedimentos tem sido demonstrado em vários estudos (GUYOMARCH et al., 1999; PAYNE et al., 2003; KHELIFA et al., 2005; AJIJOLAIYA et al., 2006; SUN et al., 2010). Há uma relação direta entre a concentração de sedimentos em suspensão e as gotículas de óleo que são estabilizadas pela formação do OSA.

As concentrações totais de partículas na ausência de sedimentos finos (argila + silte) foi em média de 30,18mg/L em superfície para o tempo zero. Na simulação 2, onde foram adicionados sedimentos finos, a média de MPS em superfície alcança valores da ordem de 520mg/L. Ao caracterizar as interações de óleo / MPS em mar aberto e em ambientes costeiros, BOEHM (1987) estimou que em concentrações de MPS variando de 1-10mg/L, as taxas de agregação são muito baixas; para cargas de MPS variando de 10-100mg/L, uma considerável agregação pode ocorrer e que para concentrações de MPS superiores a 100mg/L a adsorção de gotículas de óleo em partículas em suspensão pode ser um mecanismo eficiente de dispersão. Nessas condições, para o modelo de praias refletivas na ausência de sedimentos finos a agregação pode ser limitada pela concentração de MPS uma vez que o processo de agregação é mais intenso nos primeiros dias.

Figura 5.4 - Distribuição temporal do material particulado em suspensão na ausência de sedimentos finos (argila + silte) (Simulação 1) e na presença de sedimentos finos (Simulação 2)





A linha vermelha representa o valor mínimo considerado ideal para formação do OSA.

5.3.3 DISTRIBUIÇÃO DO OSA NA COLUNA D'ÁGUA

O OSA formado pode se manter na superfície da coluna de água (flutuabilidade positiva), ao longo da coluna d'água (flutuabilidade neutra) ou sedimentar em caso de flutuabilidade negativa. A distribuição vertical do OSA irá depender do seu tamanho, da razão de óleo e MPS para cada agregado e das condições hidrodinâmicas locais (STERLING et al., 2004).

O transporte vertical do óleo sozinho dissolvido na água (Fig.5.6) e do óleo disperso pelo sedimento (Fig. 5.7), na presença e ausência de sedimentos finos (argila + silte), foi quantificado através da análise dos hidrocarbonetos totais de petróleo a partir de amostras compostas de água do mar coletadas em subsuperfície (5cm abaixo da superfície) e em profundidade (5cm acima do sedimento de fundo).

Em ambas as simulações as concentrações de HTP na fase particulada, associadas ao sedimento, foram significativamente superior à fase dissolvida ($p < 0,05$). As concentrações de HTP associadas a fase dissolvida se deve a dissolução dos compostos mais leves na água do mar. Houve uma tendência de redução desses valores ao longo do tempo em subsuperfície e em profundidade, exceto para a simulação 2 em superfície. As concentrações de óleo na fase dissolvida na coluna d'água foram maiores próximo ao substrato, provavelmente relacionada as altas taxas de adsorção ao sedimento na superfície. Isto corrobora com a maior concentração de óleo na fase dissolvida na ausência de sedimentos finos, para ambas as profundidades. A agregação pode estabilizar a gotícula de óleo e reduzir a sua solubilização na coluna d'água (LI et al., 2007).

Figura 5.6 - Análise temporal do óleo na fase dissolvida (μg por litro de água do mar) para as simulações 1 (ausência de sedimentos finos) e 2 (presença de sedimentos finos). Os resultados apresentados segundo o valor médio ($n=4$)

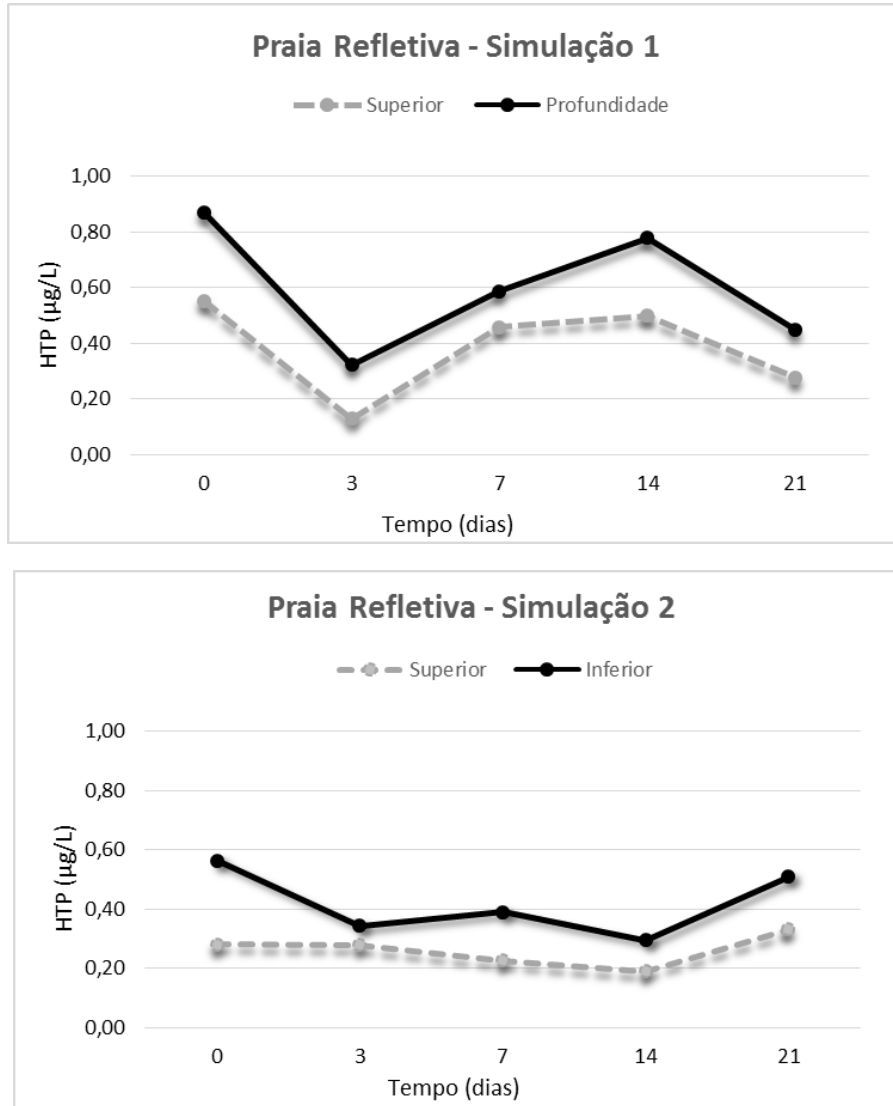
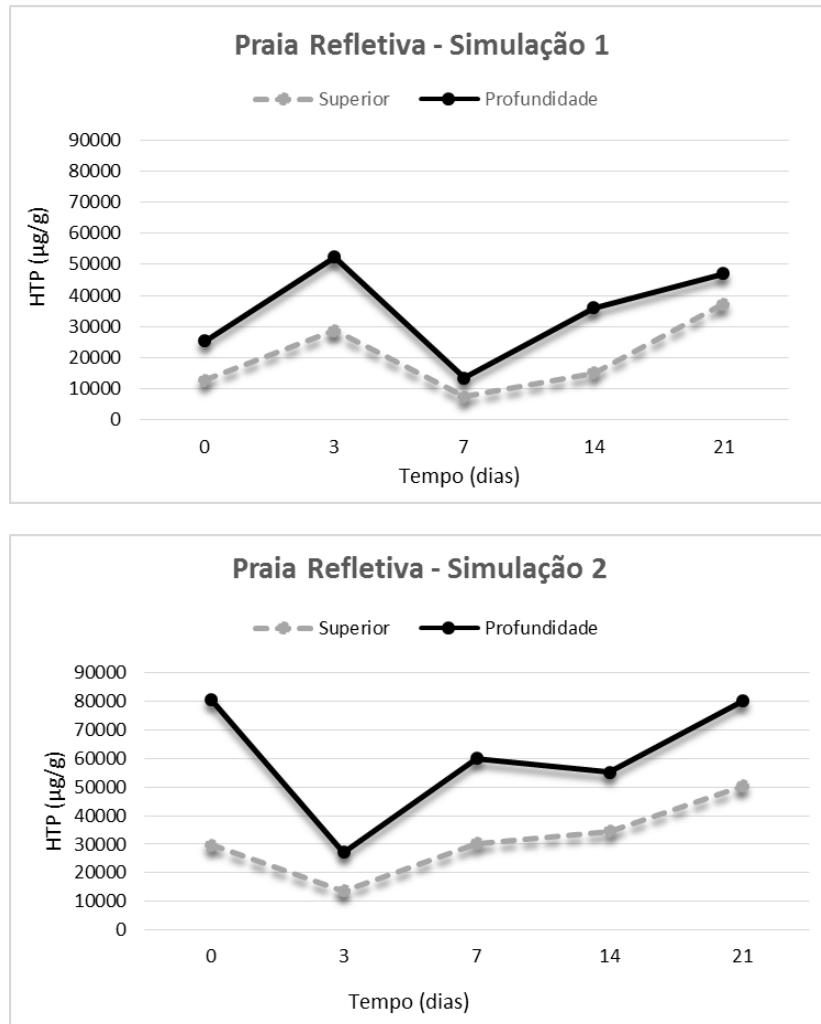


Figura 5.7 - Análise temporal do óleo na fase particulada (μg por g de sedimento) para as simulações 1 (ausência de sedimentos finos) e 2 (presença de sedimentos finos). Os resultados apresentados segundo o valor médio ($n=4$)



Verifica-se na figura 5.7 que a presença de sedimentos finos (argila + silte) aumentou significativamente ($p < 0,05$) a concentração de HTP na fase particulada. Os sedimentos finos dispersaram até quatro vezes mais óleo em comparação com o sedimento arenoso.

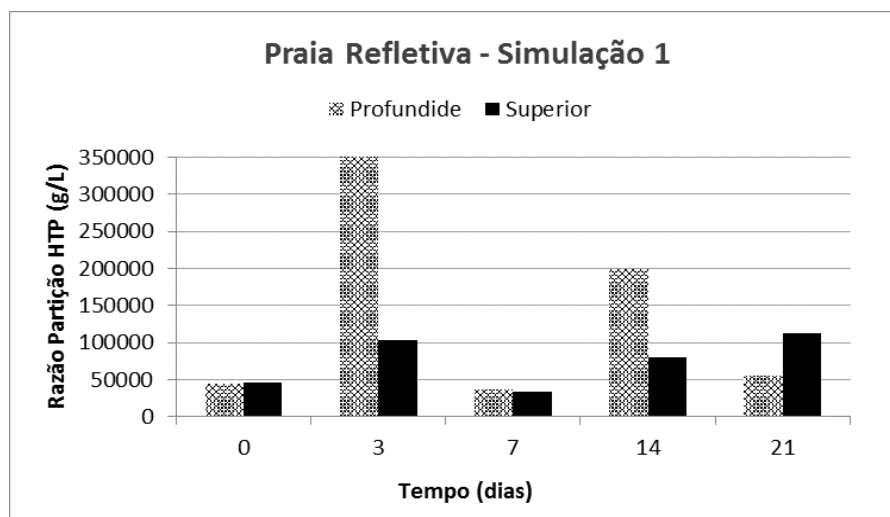
Em ambas as simulações há uma tendência de aumento das concentrações de HTP na fase particulada em superfície. GUYOMARCH, et al. 2002, sugere a concentração dos asfaltenos pode ser considerada uma medida do teor de compostos polares no petróleo, e como tal, suporta a hipótese de que a formação do OSA é o resultado de interações entre compostos polares no petróleo e as partículas de em suspensão. O óleo da bacia do Recôncavo utilizado neste estudo apresenta cerca de 10% de resinas e asfaltenos (Quadro 5.3). Soma-se a esse fator o fato que após um derramamento de um óleo bruto no mar os compostos mais leves são degradados em função da evaporação e dissolução

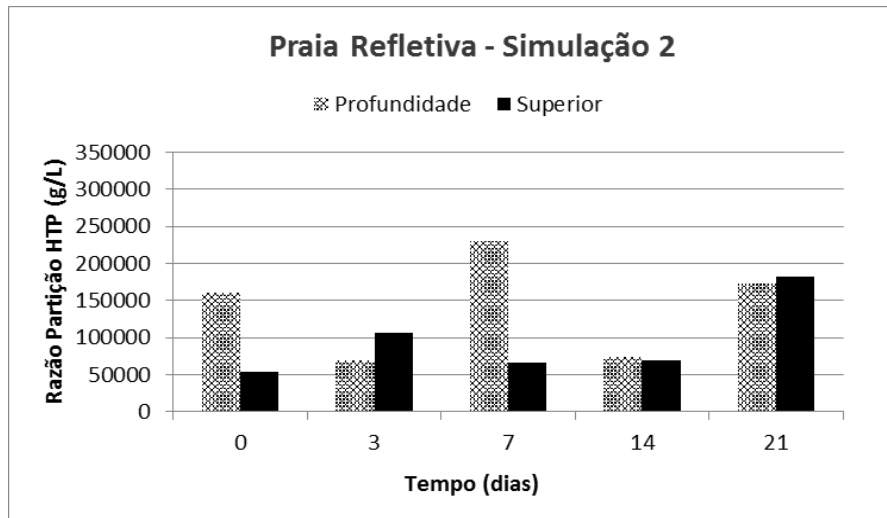
(especialmente em ambientes de alta energia) enriquecendo, assim, a concentração relativa de asfaltenos. Com o passar do tempo, o óleo remanescente terá, portanto, uma maior propensão para adsorver partículas na fração sedimentar argila (GUYOMARCH et al., 2002) e na fração areia (SORENSEN et al., 2014).

Analisando o registro da agregação em profundidade, observa-se uma tendência oposta, onde as concentrações de HTP tendem a diminuir com a série temporal. Em ambas as simulações as concentrações associadas a fase particulada em profundidade são maiores que em superfície. Sugere-se a interação óleo – MPS ocorra em superfície e que como consequência de uma alteração na densidade, o óleo trapeado pelo OSA passe de uma fluabilidade positiva para neutra, transportando a maior parte do OSA formado para a base a coluna d'água.

O efeito da adição de sedimentos finos na dispersão em óleo na coluna d'água nas unidades de simulação pode ser avaliada através das proporções de separação do óleo entre a fase dissolvida e a fase agregada ao longo das simulações (Figura 5.8). Observa-se uma flutuação na razão de partição ao longo do tempo para cada simulação. Os valores, de maneira geral, são maiores em profundidade reforçando parte do HTP foi adsorvido pelo sedimento e transportado ao longo da coluna d'água. O processo foi intensificado pela adição de sedimentos finos (argila + silte) na simulação dois.

Figura 5.8 - Razão de partição do óleo entre as fases dissolvida e particulada nas simulações 1 e 2





5.3.4 AVALIAÇÃO INTEGRADA DA DISPERSÃO DO OSA NA COLUNA D'ÁGUA

A análise de como o óleo disperso pelo MPS é influenciado pelas concentrações de matéria orgânica, carbono orgânico, fósforo e parâmetros físico químicos (Temperatura, pH, salinidade e oxigênio dissolvido) foi avaliada através da Análise dos Componentes Principais (PCA) (Fig. 5.9). A análise foi feita considerando o tempo 0 e o tempo 21. O primeiro PC foi responsável por 54,75% da variância total e o segundo foi responsável por 31,91%, totalizando cerca de 85% de explicabilidade da variância total dos dados.

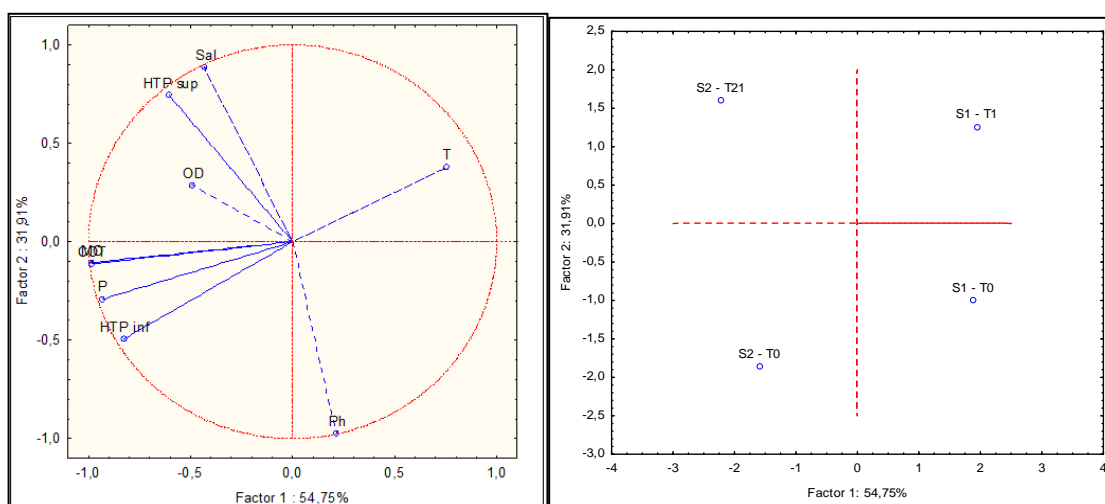
As principais variáveis que influenciaram no petróleo disperso pelo MPS foram o conteúdo de matéria orgânica, carbono orgânico, fósforo, a salinidade e o pH do ambiente. A presença da matéria orgânica/carbono orgânico pode influenciar o destino de contaminantes orgânicos hidrofóbicos em ambientes aquosos (BACKHUS et al., 2003), através do aumento da força de interação entre os hidrocarbonetos e as partículas sedimentares (SHEN e JAFFÉ, 2000), favorecendo a formação do OSA. Nutrientes, como o fósforo, são fatores limitantes a biodegradação do petróleo (ATLAS, 1997). A presença natural de concentrações razoáveis de nutrientes como o fósforo no sedimento influenciará positivamente o processo de remediação como um estímulo a atividade microbiana. Outros fatores ambientais como a salinidade e o pH também podem afetar a agregação. Segundo LE FLOCH et al., 2002, a salinidade interfere na capacidade de floculação das partículas sólidas através da força iônica e modifica também as propriedades das gotículas de óleo afetando a taxa de formação do OSA. Na água salina esse processo é mais eficiente, pois a presença de cátions livres reduz a força de repulsão eletrostática entre as partículas sedimentares (carregadas negativamente) e aumenta a força de atração molecular que se

torna preponderante e possibilita a coalescência entre as partículas sólidas e os compostos polares do petróleo (SUN; ZHENG, 2009). Durante as simulações de as concentrações de HTP dispersos pelo MPS foram independentes dos teores de oxigênio dissolvido na água.

Uma interpretação conjunta do PCA com a Análise de Classificação Hierárquica (HCA) (Fig. 5.9) é possível estabelecer uma relação entre os parâmetros geoquímicos e as simulações em cada tempo investigado. Para a simulação 1, na ausência de sedimentos finos, as características ambientais da coluna d'água foram mais importantes no processo. Para o tempo inicial a temperatura e no tempo final o pH. Para a simulação 2, no tempo inicial os fatores mais importantes foram as concentrações de matéria orgânica/ carbono orgânico, fósforo e de hidrocarbonetos dispersos pelo MPS na parte inferior na coluna d'água. Para o tempo final, a salinidade da coluna d'água e as concentrações de hidrocarbonetos dispersos pelo MPS na superfície. Fica claro que a presença dos sedimentos finos e os suas características geoquímicas influenciaram a dispersão do óleo.

É possível estabelecer através da Matriz de Correlação de Pearson (Tabela 5.3) relações de influência entre as variáveis. Observou-se uma forte correlação positiva entre a salinidade e os hidrocarbonetos dispersos pelo MPS em superfície sugerindo que a salinidade favoreceu o processo de agregação. De fato, em ambas simulações foi verificado um aumento da salinidade no tempo 21 em relação ao tempo 0, em função da evaporação da água do mar. Isso corrobora com a avaliação temporal das taxas de agregação (Fig. 5.7).

Figura 5.9 - Análise de Componentes Principais e Análise de Classificação Hierárquica entre o óleo associado ao OSA e os parâmetros geoquímicos no tempo 0 e tempo 21 dias para as simulações na ausência e presença de sedimentos finos



S1 – T0: Simulação 1 (ausência de sedimentos finos) no tempo inicial; S1 – T21: Simulação 1 (ausência de sedimentos finos) no tempo final; S2 – T0: Simulação 2 (presença de sedimentos finos) no tempo inicial; S2 – T21: Simulação 2 (presença de sedimentos finos) no tempo final.

Em profundidade, a dispersão do óleo em função do MPS tem uma forte correlação com as concentrações de matéria/orgânica e fósforo. A salinidade nessa profundidade, 5cm acima do substrato, parece ter um efeito secundário sobre a agregação. KHELIFA et al., 2005 reporta que o efeito da salinidade pode ter importância mínima em condições de sedimentos com grande conteúdo de matéria orgânica.

Tabela 5.3 - Matriz de Correlação de Pearson aplicada na formação e dispersão do OSA simulações em modelos de praias refletivas

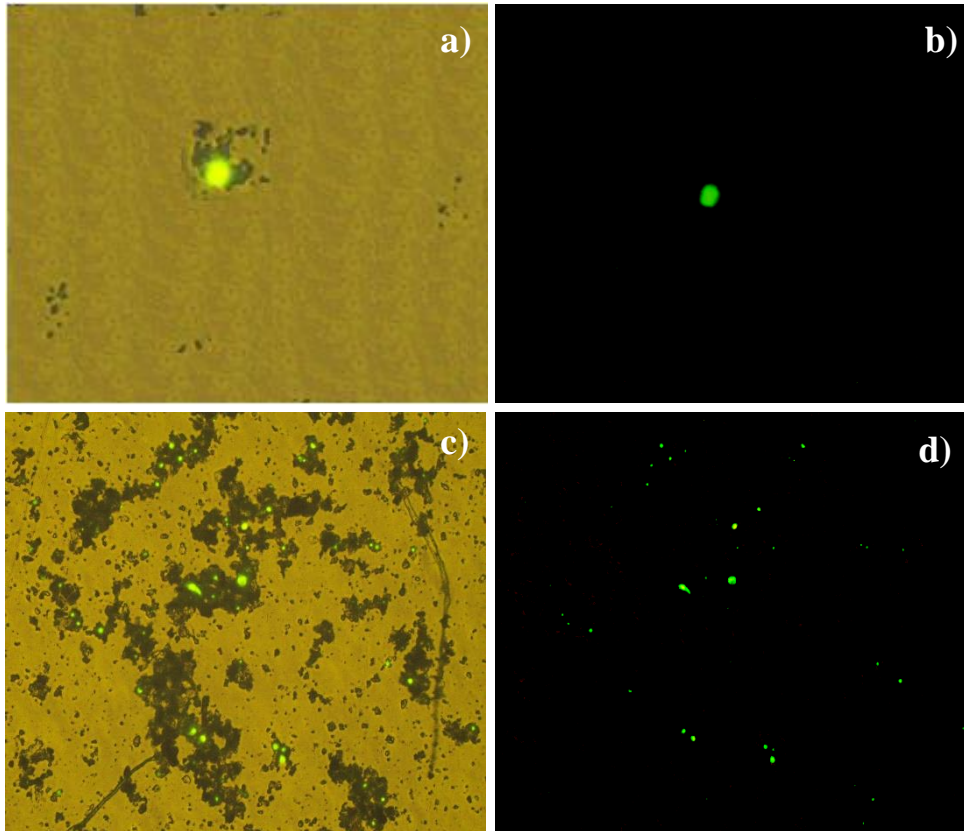
	pH	T	Sal	OD	HTP sup	HTP inf	MO	COT	P
pH	1,00								
T	-0,15	1,00							
Sal	-0,94	0,10	1,00						
OD	-0,48	-0,70	0,34	1,00					
HTP sup	-0,82	-0,02	0,97	0,28	1,00				
HTP inf	0,33	-0,67	-0,04	0,05	0,20	1,00			
MO	-0,10	-0,73	0,35	0,38	0,55	0,90	1,00		
COT	-0,09	-0,73	0,34	0,37	0,54	0,90	1,00	1,00	
P	0,10	-0,71	0,18	0,21	0,41	0,97	0,98	0,98	1,00

Em negrito valores com $p < 0,05$. MO: Matéria orgânica; COT: Carbono Orgânico Total; P: fósforo. T: Temperatura, Sal: salinidade; OD: Oxigênio dissolvido; pH: potencial hidrogeniônico; HTP sup: óleo disperso pelo sedimento 5cm abaixo da superfície; HTP inf: óleo disperso pelo sedimento 5cm acima da superfície.

5.3.5 ESTRUTURA DO OSA FORMADO NA SIMULAÇÃO DE PRAIAS REFLETIVAS

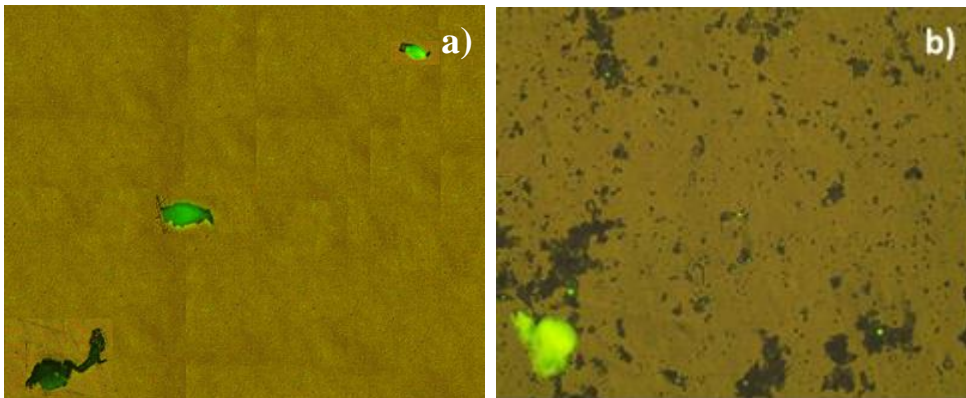
A microscopia epi - fluorescência foi utilizada para examinar OSA formado. Dois tipos estruturais diferentes de OSA puderam ser distinguidos: gotícula e amorfo. O tipo gotícula aparece como óleo disperso (esferas) com partículas sedimentares ligadas à sua superfície (Fig.5.10a e 5.10b). A quantidade de MPS ligado a uma gotícula é altamente variável. Embora agregados de gotículas individuais são mais comuns, agregados compostas de várias gotas de óleo, por vezes, mais do que 10, foram observadas (Fig. 5.10c e 5.10d). Esses agregados múltiplos foram relatados anteriormente em outros trabalhos (OMATOSO et al., 2002; STOFFYN – EGLI; LEE, 2002; ZHANG et al., 2010). Agregados óleo – MPS amorfos são tipicamente não esféricos, com contornos irregulares fluorescentes, são muitas vezes alongados, curvos ou mesmo ramificados (Fig.5.11a e 5.11b). A forma do OSA amorfo é controlada pelos minerais incluídos no mesmo.

Figura 5.10 - OSAs observados na interação do óleo da bacia do Recôncavo com sedimentos: o óleo aparece fluorescente e partículas sedimentares são escuras. Luz branca: (a) OSA tipo gotícula na simulação 1; (c) OSA tipo multigotículas na simulação 2; Filtro UV: (b) OSA tipo gotícula na simulação 1; (d) OSA tipo multigotículas na simulação 2



O OSA do tipo membranoso, descrito em detalhe por STOFFYN – EGLI e LEE (2002) na presença de montmorilonita, não foi verificado em nenhuma das simulações. É possível observar a interação entre o óleo e o sedimento arenoso na água do mar nas figuras 5.10a, 5.10b e 5.11a; nas figuras 5.10c, 5.10d e 5.11b a resposta a interação com sedimentos finos. Percebe-se um aumento significativo na concentração do OSA formado a partir do uso de sedimentos finos, o que corrobora com os dados da cromatografia gasosa, acompanhada de uma redução no tamanho desses agregados. De uma maneira geral, nota-se também que após a adição de sedimentos finos (argila + silte) os agregados formados são menores que na ausência de sedimentos finos.

Figura 5.11 Exemplos de OSA observados na interação do óleo da bacia do Recôncavo com sedimentos: o óleo aparece brilhante (fluorescente) e partículas sedimentares são mais escuras. (a) OSA do tipo amorfo na simulação 1, (b) OSA do tipo amorfo na simulação 2.

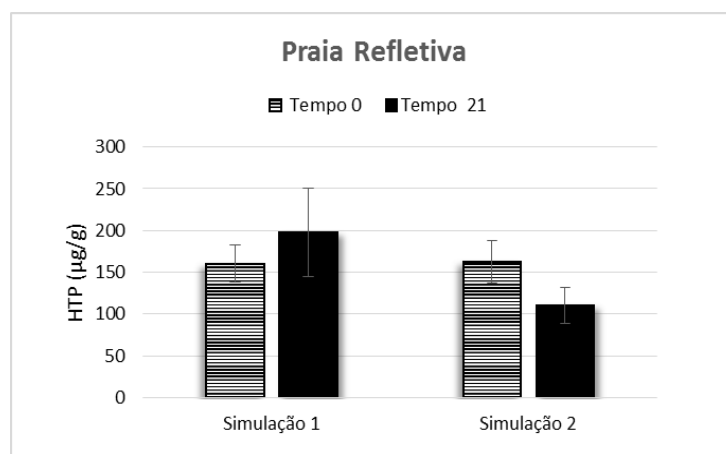


5.3.6 AVALIAÇÃO DA DEPOSIÇÃO DE ÓLEO NO SEDIMENTO DE FUNDO

LEE (2002) observa que, embora alguns estudos relacionem a interação óleo - partícula com o transporte físico do petróleo derramado da superfície do mar para o fundo do oceano, outros estudos têm atribuído a flutuabilidade adicionado como uma contribuição do óleo no OSA, o que permitiria maiores períodos de suspensão na água coluna. A avaliação da mudança de compartimento ambiental do OSA é importante para investigar possíveis impactos sobre as comunidades biológicas planctônicas e bentônicas e tem um reflexo grande na degradação do hidrocarboneto disperso.

A figura 5.11 apresenta as concentrações de HTP nos sedimentos de fundo das unidades de simulação antes do derramamento de petróleo e ao final das simulações (21 dias).

Figura 5.11 - Concentração média de HTP ($\mu\text{g/g}$) no sedimento de fundo das unidades de simulação do modelo de praias refletivas, na ausência (simulação 1) e presença de sedimentos finos (simulação 2)



Não houveram grandes oscilações nas concentrações de HTP do sedimento de fundo entre o tempo inicial e final de cada simulação. Na ausência de sedimentos finos, a concentração média de HTP passou de $184,28 \pm 22,23\mu\text{g/g}$ no início do experimento para $197,46 \pm 52,97\mu\text{g/g}$ ao final de 21 dias. Na presença de sedimentos finos as concentrações de HTP no sedimento passaram de uma média de $162,32 \pm 25,40\mu\text{g/g}$ no tempo inicial e para $110,21 \pm 21,77\mu\text{g/g}$ ao final da simulação.

O quadro 5.5 relaciona as concentrações dos HTPs, dos isoprenóides pristano e fitano, bem como a razão pristano/fitano. Esses índices geoquímicos podem ser utilizados para esclarecer se a matéria orgânica associada ao sedimento de fundo tem origem petrogênica ou natural. Muitos estudos sugerem que uma alta proporção entre os isoprenóides pristano e fitano indica uma fonte biogênica com um grande aporte de matéria orgânica recente (VOLKMAN et al., 1992; TOLOSA et al., 1996; READMAN et al., 2002; SILVA et al., 2013) e que o prevalectimento do fitano indicaria a presença de matéria orgânica de origem petrolífera.

Na primeira simulação, no tempo 0, observa-se que os valores da razão pristano/fitano foram sempre inferiores a um, sugerindo um *input* petrogênico. Destaca-se no entanto que as concentrações do fitano foram baixas (Quadro 5.3). A presença desse isoprenóide é tipicamente associada a inputs de petróleo e raramente é relacionada a uma fonte biogênica (VOLKMAN et al 1992). Observa-se também que os próprios valores de pristano são baixos e equivalentes aos do fitano, de forma que a razão se torna-se inferior a um apenas pelo pequeno aporte de matéria orgânica associada ao sedimento arenoso.

Em comparação com o tempo 21, observa-se que houve um aumento nos teores de HTP. A razão pristano/fitano permanece inferior a um, no entanto, vale ressaltar que há uma maior concentração dos isoprenóides. A entrada do fitano no substrato evidencia a origem petrogênica da matéria orgânica, indicando que tenha ocorrido transferência do OSA para o sedimento de fundo. Recentemente, SORENSEN et al., 2014, investigaram a interação de gotículas de óleo dispersas em água do mar com sedimentos arenosos, tipicamente encontrados em praias, e sugeriram que a associação do óleo com esse tipo de sedimento poderia oferecer uma rota de transporte do óleo da coluna d'água para o sedimento de fundo. A problemática envolvida nessa mudança de compartimento ambiental está no aumento da persistência do óleo, uma vez que as taxas de degradação são reduzidas. Os sedimentos de são considerados como sendo o último destino de muitos contaminantes antropogênicos (VENTURINI, 2004). Soma-se a isto os possíveis efeitos adversos que a presença dos hidrocarbonetos podem causar a ecossistemas bentônicos (MOREIRA, 2014; CARLS et al, 2008).

Quadro 5.3 - Concentrações de hidrocarbonetos ($\mu\text{g/g}$), isoprenóides pristano e fitano ($\mu\text{g/g}$) e a razão pristano/fitano determinados nos sedimentos utilizados nas simulações no tempo inicial (background) e no final da simulação

Simulação	Código	HTP	PRISTANO	FITANO	P/F
Background Areia	T0.1	169,94	0,13	0,20	0,63
	T0.2	159,76	0,15	0,26	0,58
	T0.3	150,14	0,23	0,31	0,75
Simulação 1	S1.1	256,13	0,73	0,81	0,91
	S.1.2	136,98	0,83	0,92	0,90
	S.1.3	230,61	0,88	0,83	1,05
	S.1.4	217,41	0,72	0,78	0,93
	S.1.5	146,19	0,21	0,27	0,77
Background Sedimentos finos	T0.1	183,62	3,11	0,92	3,38
	T0.2	134,21	2,20	0,82	2,67
	T0.3	169,14	1,94	1,03	1,87
Simulação 2	S.2.1	73,64	3,45	0,94	3,67
	S.2.2	122,56	3,49	0,98	3,55
	S.2.3	108,14	2,57	0,86	3,01
	S.2.4	118,13	1,83	0,61	3,00
	S.2.5	128,62	3,51	0,79	4,43

T0: Valores de background dos sedimentos; S1 – T21: Réplicas obtidas na simulação 1 (ausência de sedimentos finos) no tempo final; S2 – T0: Réplicas obtidas na simulação 2 (presença de sedimentos finos) no tempo inicial; S2 – T21: Simulação 2 (presença de sedimentos finos) no tempo final

Na segunda simulação as concentrações no tempo 0 de hidrocarbonetos no sedimento fino (argila + silte) é composto por matéria orgânica de origem biogênica, provavelmente produto da decomposição de plantas associadas ao manguezal da região de coleta. Comparando-se os resultados para o tempo 21, não há uma mudança significativa nos teores de HTP, pristano e fitano. A razão pristano/fitano indica a presença de matéria orgânica de origem natural. Desta forma, a presença de sedimentos finos no modelo de praias refletivas como estímulo a formação do OSA não esteve associada ao aumento das concentrações de HTP no sedimento de fundo das unidades de simulação.

5.3.7 AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DA MANCHA DE ÓLEO

Alguns estudos sugerem que a formação do OSA não apenas ajuda na dispersão do óleo, mas também acelera as taxas de degradação uma vez que as mesmas são controladas, em parte, pela acessibilidade das superfícies de petróleo para bactérias, nutrientes e oxigênio (LEE et al., 1996; LEE et al., 1997; WEISE et al., 1999).

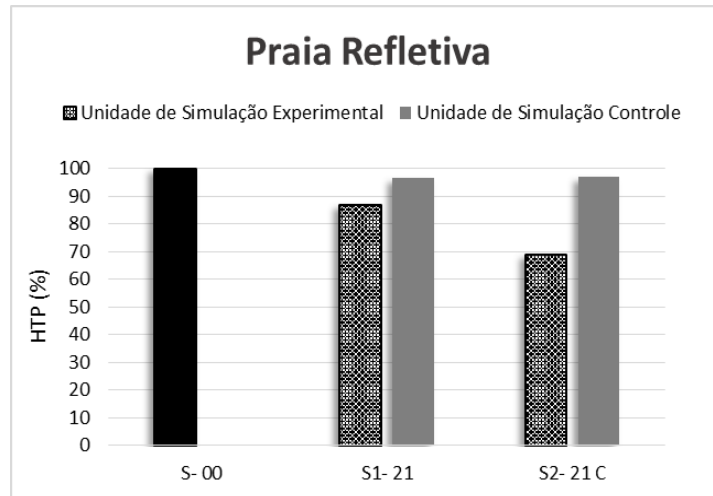
Uma comparação entre os níveis médios de degradação da mancha superficial de petróleo na ausência (simulação 1) e na presença de sedimentos finos (simulação 2) é mostrada na figura 5.12. A comparação entre os teores de HTPs apresentados no dia 0 em relação ao dia 21 mostra que a degradação dos hidrocarbonetos foi mais eficiente na presença dos sedimentos finos. Ainda assim, deve-se ressaltar que os níveis de degradação ao final dos 21 dias são baixos, 13% e 31% para a simulação na ausência e presença dos sedimentos finos, respectivamente. Embora tenha sido verificada uma dispersão eficiente do óleo por parte do MPS ao longo das três semanas do experimento, a cinética da degradação desses compostos tende a ser mais lenta e assim, é possível que o período das simulações tenha sido um limitante para a investigação.

Ainda assim, a princípio dois fatores, isolados ou em conjunto, podem responder a diferença nos níveis de degradação: i) a presença de nutrientes associados aos sedimentos finos e ii) o aumento da agregação em função da presença dos sedimentos finos. O petróleo pode servir como a principal fonte de carbono para o desenvolvimento de microrganismos facilitando a degradação desses compostos no meio ambiente. Entretanto, há necessidade de outros macronutrientes, entre eles, o nitrogênio e o fósforo (VALLEJO et al., 2005). Comparativamente os sedimentos finos adicionados apresentam concentrações maiores dos parâmetros avaliados, entre eles o fósforo. Isso nos permite supor que o enriquecimento de nutrientes no sistema a partir dos sedimentos finos pode ter contribuído para uma degradação maior na simulação 2.

No entanto, verifica-se na simulação 1 que mesmo na ausência de sedimentos finos e, somando-se a isto, tendo os nutrientes como limitantes houve degradação da mancha de óleo superior ao registrado na unidade de simulação controle (sem nenhum tipo de sedimento).

WOOD et al., 1998, avaliando a influência do OSA no derramamento do *Sea Empress*, concluíram que a associação de partículas e bactérias em suspensão pode ser mais eficiente para biodegradação de gotículas de óleo dispersas do que as bactérias sozinhas e que na presença de sedimentos em suspensão a influência de nutrientes para a biodegradação parece ser menos importante do que o nível de dispersão. A própria formação do OSA parece ser suficiente para estimular o crescimento de bactérias, sem a necessidade de nutrientes adicionais. Supõe-se que o aumento da área superficial disponível por volume de óleo, torna o óleo mais acessível para bactérias hidrocarbonoclásticas e permitindo também um maior contato com o oxigênio, acelerando assim o processo de degradação (LEE et al., 1996; OWENS; LEE, 2003; WEISE et al., 1999). Assim, a agregação e a presença de nutrientes associada ao MPS parecem ter um efeito sinérgico para a degradação do óleo.

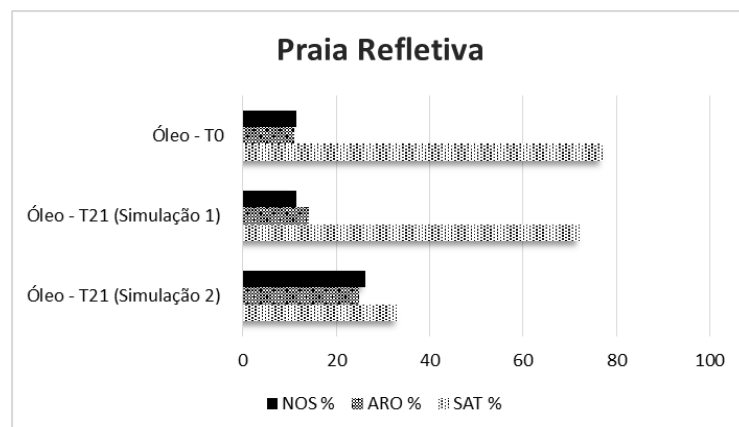
Figura 5.12 - Concentração média do HTP (%) a partir da mancha superficial de óleo nas unidades de simulação 1 e 2 e seus respectivos controles



S - 00: Concentração inicial do óleo da bacia do Recôncavo. S1 – T21: Simulação 1 no tempo final; S2 – T21: Simulação 2 no tempo final

A remoção seletiva das frações dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos a partir da degradação do óleo superficial foi avaliado no tempo inicial e final do experimento, na ausência (simulação 1) e presença (simulação 2) de sedimentos finos (Fig. 5.13). O enriquecimento relativo dos compostos mais pesados do óleo possibilita uma adsorção sedimento – óleo maior (GUYOMARCH et al., 2002). Esse processo foi verificado com maior intensidade na presença de sedimentos finos, onde a formação do OSA também foi maior, sugerindo uma correlação entre os níveis de enriquecimento das frações mais pesadas do óleo (aromáticos e resinas e asfaltenos) e a interação óleo – MPS.

Figura 5.13 - Distribuição média das frações de compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (%) a partir da mancha superficial de óleo no tempo 0 e no tempo 21 nas simulações 1 e 2



SAT: Saturados; ARO: aromáticos; NSO: resinas e asfaltenos

5.4 CONCLUSÕES

Esse estudo avaliou os efeitos do uso de sedimentos finos em praias refletivas através de modelos em mesoescala tendo em vista a dispersão do óleo, os impactos da formação de OSA na degradação do óleo e o potencial da utilização de sedimentos finos na recuperação de praias refletivas impactados por óleo.

A investigação do processo de agregação e seus impactos sobre a formação do OSA e degradação da mancha com base apenas nos sedimentos coletados a partir de uma praia refletiva buscou apresentar um cenário onde não houvesse estímulo externo para a formação do OSA. Nesse sentido, apesar de se tratar de sedimentos de granulometria relativamente elevada, em uma costa de alta energia, certamente este tipo de MPS é encontrado na coluna d'água e oferece um substrato para a adsorção para o óleo derramado. De acordo com essa configuração foi verificado que a interação óleo – sedimento arenoso ocorre (em menor proporção que na adição de sedimentos finos), no entanto, o processo está associado a um transporte de hidrocarbonetos da coluna d'água para o sedimento de fundo. Essa mudança de compartimento ambiental deve ser vista como um fator negativo, uma vez que o óleo associado ao sedimento de fundo apresenta uma maior tendência de persistência no ambiente além de causar uma série de impactos a organismos bentônicos.

Com relação influência da formação do OSA sobre a degradação da mancha superficial não foi verificado, na ausência de sedimentos finos, um grande impacto. É possível que as baixas concentrações de nutrientes associados aos sedimentos arenosos tenha limitado o processo.

A aplicação de sedimentos finos em praias refletivas pode ser uma alternativa viável. Os resultados obtidos mostram que a presença dos sedimentos finos no modelo de praias refletivas reduziu a dissolução do óleo na coluna d'água, estabilizou a gotícula e promoveu um aumento significativo na dispersão do óleo. A maior parte do OSA formado apresentou uma flutuação neutra, não sendo verificado um transporte efetivo de hidrocarbonetos da coluna d'água para o sedimento. Manter o OSA na coluna d'água por mais tempo significa potencializar os efeitos de transporte e de degradação do óleo uma vez que os processos de intemperismo são mais efetivos na água. Fatores como a concentração da matéria orgânica e do fósforo, bem como a salinidade da água, desempenharam um papel importante no grau de adsorção entre o MPS e o óleo derramado. Foi verificado também ao longo dos 21 dias de simulação um avanço nos níveis de degradação da mancha superficial a partir principalmente dos hidrocarbonetos saturados.

A formação natural ou estimulada do OSA em ambientes costeiros e as suas consequências, é um processo complexo. Uma série de lacunas ainda precisam ser

preenchidas. A influência da formação do OSA deve ser avaliada a partir de uma série temporal maior, a partir também de análises microbiológicas onde é possível associar a agregação ao estímulo da biodegradação. A compreensão do papel dos nutrientes associados ao sedimento na degradação do óleo ainda precisa ser melhor investigada.

Sem dúvidas o uso de sedimentos finos em praias arenosas refletivas com fins de dispersão e degradação do óleo deve ser considerado com cuidado. Embora praias de um mesmo estágio morfodinâmico sejam ambientes com uma configuração semelhante, parâmetros locais como tipo e concentração de MPS devem ser avaliados, assim como o sentido de transporte das correntes e a previsão do destino desse material.

5.5 AGRADECIMENTOS

Este estudo foi realizado com o apoio financeiro da Capes e Queiroz Galvão Exploração e Produção S.A.

REFERÊNCIAS

- AJIJOLAIYA, L. O.; HILL, P.S.; KHELIFA A; ISLAM, R. M.; LEE, K. Laboratory investigation of the effects of mineral size and concentration on the formation of oil–mineral aggregates. **Marine Pollution Bulletin**, v. 56, p.920–927, 2006.
- ANDRADE, J. A; AUGUSTO, F.; JARDIM, I.C.S.F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética Química**, São Paulo, v. 35, p. 17 – 43, 2010.
- ATLAS, R. M.; RAYMOND, R. L. Stimulated petroleum biodegradation. **Critical Reviews In Microbiology**, Louisville, v. 5, n. 4, p.371-386, 1997.
- BACKHUS, D. A.; GOLINI, C.; CASTELLANOS, E. Evaluation of Fluorescence Quenching for Assessing the Importance of Interactions between Nonpolar Organic Pollutants and Dissolved Organic Matter. **Environ. Sci. Technology**, v. 37, p.4717-4723, 2003.
- BANDARA, U. C.; POOJITHA, D. Y.; XIE, H. Fate and transport of oil in sediment laden marine waters. **Journal of Hydro-environment Research**, n. 5, p. 145-156, 2011.
- BRAGG, J.R.; OWENS, E.H. Clay-oil flocculation as a natural cleansing process following oil spills: Part 1. In: ARCTIC AND MARINE OIL SPILL PROGRAM (AMOP) TECHNICAL SEMINAR, 17, 1994, Ottawa. **Proceedings**. Ottawa: Environment Canada, 1994, p. 1-23.
- CARLS, M.G., HOLLAND, L., LARSEN, M., COLLIER, T.K., SCHOLZ, N.L., INCARDONA, J.P. Fish embryos are damaged by dissolved PAHs, not oil particles. **Aquat. Toxicol.** v. 88, n. 2, p. 121–127, 2008.
- DEAN, R.G. Heuristic models of sand transport in the surf zone. In: First Australian Conference on Coastal Engineering, 1, 1973, Sydney. **Resumos**. Sydney: Engineering Dynamics of the Coastal Zone, 1973, p. 208-214.

ESCOBAR, N.F.C. **Geoquímica da água superficial e do sedimento de fundo nos baixos cursos dos rios Una, Pardo e Jequitinhonha, sul da Bahia, Brasil**. 2014. 116 p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio ambiente) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

FOLK, R. L.; WARD, W. C. Brazos river bar: a study of significance of grain size parameters. **J. Sediment. Petrol.** v. 27, p 3 - 26, 1957.

FRICKE, A. H.; HENNING, H. F-K. O.; ORREN, M. J. Relationship between oil pollution and Psammolittoral meiofauna density of two south african beaches. **Marine Environmental Research**, v. 5, p. 59-77, 1981.

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

GUYOMARCH, J.; LE FLOCH, S.; MERLIN, F. Effect of Suspended Mineral Load, Water Salinity and Oil Type on the Size of Oil–Mineral Aggregates in the Presence of Chemical Dispersant. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n.1, p. 95–100, 2002.

HARGRAVE, B.T., KRANCK, K. Adsorption and transport of pollutants on suspended particles. In: SYMPOSIUM ON NON-BIOLOGICAL TRANSPORT AND TRANSFORMATION OF POLLUTANTS ON LAND AND WATER: Processes and Critical Data Required for Predictive Description, 1979, Gaithersburg. **Proceedings**. Gaithersburg: National Bureau of Standards, 1979, p. 11–13.

HOEFEL, F. G. **Morfodinâmica de praias arenosas oceânicas**: uma revisão bibliográfica. Itajaí: UNIVALI, 1998. 92 p.

ITOPF, International Tanker Owners Pollution Federation. 2011. **Shoreline Clean Up**. Disponível em: < <http://www.itopf.com> >. Acesso: 12 dez. 2013.

KARICKHOFF, S.W., BROWN, D.S., SCOTT, T.A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. **Water Research**, v. 13, n. 3, p. 241-248, 1979.

KEPKAY, P.E.; LEE, K.; STOFFYN-EGLI, P. Application of Ultraviolet Fluorescence Spectroscopy to Monitor Oil – Mineral Aggregate Formation. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 1, p. 101–108, 2002.

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

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

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

LEE, Kenneth et al. Shoreline cleanup by acceleration of clay-oil flocculation processes. In: INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE. American Petroleum Institute, v.1, n.1, 1997. Seattle. **Proceedings**. Seattle: American Petroleum Institute publication, 1997, p. 235-240.

LEE, K. Oil-particle interactions in aquatic environments: influence on the transport, fate, effect and remediation of oil spills. **Spill Science and Technology Bulletin**, v.8, n. 1, p. 3 – 8, 2002.

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

LUNEL, T. K.; LEE, K.; SWANNELL, R. Shoreline clean up during the Sea Empress incident: the role of surf washing (clay-oil flocculation), dispersants and bioremediation. In: ARCTIC AND MARINE OIL SPILL PROGRAM (AMOP) TECHNICAL SEMINAR, 18, 1996, Ottawa. **Proceedings**. Ottawa: Environment Canada, 1996, p. 12-29.

MCLACHLAN, A. Sandy beach ecology - a review. In: _____ Sandy beaches as ecosystems. South Africa: Springer Netherlands, 1983. Cap. 3, p. 321-380.

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

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

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

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

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

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

OWENS, E.H. Evaluation of shoreline cleaning versus natural recovery: the Metula spill and the Komi operations. In: INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE. American Petroleum Institute, v.1, n.1, 1999. Seattle. **Proceedings**. Seattle: American Petroleum Institute publication, 1999, p. 503-509.

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

READMAN, J.W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J.P.; CATINNI, C.; LEE, L.D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, n. 44, p. 48-62, 2002.

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

- SERGY, G. A.; GUÉNETTE, C.C.; OWENS, E. H.; PRINCE, R. C.; LEE, K. In-situ Treatment of Oiled Sediment Shorelines. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 3, p. 237–244, 2003.
- SILVA, C.S.; MOREIRA, I.T.A.; Oliveira, M.C.; QUEIROZ, A.F.S.; GARCIA, K.S.; FALCÃO, B. A.; ESCOBAR, N.F.C.; RIOS, M.C. Spatial distribution and concentration assessment of total petroleum hydrocarbons in the intertidal zone surface sediment of Todos os Santos Bay, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 2, p 1271-1280, 2013.
- SHEN, L.; JAFFÉ, R. Interactions between dissolved petroleum hydrocarbons and pure and humic acid-coated mineral surfaces in artificial seawater. **Marine Environmental Research**, v.49, p. 217- 231, 2000.
- SORENSEN, L.; MELBYE, A.G.; BOOTH, M.A. 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.
- STERLING JR, M. C.; BONNER, J. S.; ERNEST, A. N. S.; PAGE, C. A.; AUTENRIETH, R. L. Characterizing aquatic sediment–oil aggregates using in situ instruments. **Marine Pollution Bulletin**, n. 48, p. 533–542, 2004.
- STATSOFT Inc. STATISTICA for the Windows operating system. Release 9. Tulsa: EUA, StatSoft. 2009.
- STOFFYN-EGLI, P., LEE, K. Formation and characterization of oil– mineral aggregates. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n.1, p. 31 – 44, 2002.
- SUN, J.; ZHENG, A. X. A review of oil-suspended particulate matter aggregation—a natural process of cleansing spilled oil in the aquatic environment. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 11, p. 1801–1809, 2009.
- SUN, J.; KHELIFA, A.; ZHENG, X.; WANG, Z.; SO, L.L.; WONG, S.; YANG, C.; FIELDHOUSE, B. A laboratory study on the kinetics of the formation of oil-suspended particulate matter aggregates using the NIST-1941b sediment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, p. 1701–1707, 2010.
- TOLOSA, I.; DE MORA, S., SHEIKHOESLAMI, M.R.; VILLENEUVE, J.P.; BARTOCCI, J.; CATTINI, C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. **Marine Pollution Bull.** v. 48, p. 44–60, 2004.
- VALLEJO, V.; SALGADO, L.; ROLDAN, F. Evaluacion de la bioestimulacion em la biodegradacion de TPHs em suelos contaminados com petróleo. Bioestimulation process during the biodegradation of THH in oil contaminated soil. **Revista Colombiana de Biotecnologia**, v. 7, n. 2, p. 67-78, 2005.
- VENTURINI, N.; TOMMASI, L. R.; BÍCEGO, M.C.; MARTINS, C.C. Characterization of the benthic environment of a coastal area adjacent to an oil refinery, Todos os Santos Bay (NE-Brazil). **Brazilian journal of oceanography**, v. 52, n. 2, p. 123-134, 2004.
- VOLKMAN, J.K., HOLDSWORTH, D.G., NEILL, G.P., BAVOR JR & H.J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **The Science of the Total Environment**, nº 112, p. 203-219, 1992.
- WALKLEY, A. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon m soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. **Soil**

Science, 63:251-263, 1947.

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

WOOD, P.A.; LUNEL, T.; SWANNELL, D.F.; LEE, K.; STOFFYN-EGLI, P. Clay-Oil Flocculation during Surf Washing at the Sea Empress Incident. In: ARCTIC AND MARINE OIL SPILL PROGRAM (AMOP) TECHNICAL SEMINAR, 21, 1998, Ottawa. **Proceedings**. Ottawa: Environment Canada, 1998, p. 208-214.

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

EFEITOS DA FORMAÇÃO DO OSA NA DISPERSÃO E DEGRADAÇÃO DE PETRÓLEO EM MODELOS DE SIMULAÇÃO DE PRAIAS DISSIPATIVAS

RESUMO

A interação natural entre gotículas de óleo e sedimentos em suspensão resulta na formação de micro agregados estáveis que se dispersam na coluna d'água e assim, influenciam o destino e o transporte de derramamentos de petróleo. Esta estrutura, referida como agregado óleo - material particulado em suspensão (OSA), reduz a adesão do óleo em superfícies sólidas, estabiliza a gotícula de óleo, promove a sua dispersão e pode acelerar os processos de degradação. Os efeitos da adição de sedimentos finos (argila + silte) na formação do OSA, seus impactos na dispersão e na degradação do óleo, bem como o seu potencial de utilização na recuperação de praias dissipativas, foram avaliados em um modelo de simulação em mesoescala representativo de praias no estágio morfodinâmico dissipativo. Foram realizadas duas simulações, com quatro unidades de simulação cada, na ausência e presença de sedimentos finos, utilizando o óleo da bacia do Recôncavo. A formação e o comportamento do OSA foi monitorado ao longo de 21 dias de simulação a partir de amostras de água coletadas em subsuperfície e em profundidade, além do sedimento de fundo. Os resultados da Cromatografia Gasosa acoplada ao Detector de Ionização por Chama e da Microscopia com Florescência Ultravioleta mostraram que a agregação ocorreu na ausência de sedimentos finos, contudo, na sua presença teve um efeito significativo na formação do OSA. Foi observado também que o uso de sedimentos finos dispersou até cinco vezes mais óleo em comparação com o sedimento arenoso. A maior parte do OSA formado, na ausência e presença de sedimentos finos, permaneceu na parte inferior coluna d'água, sem que houvesse, no entanto, transferência do OSA para o sedimento de fundo. Assim, o uso de sedimentos finos se mostrou eficiente na dispersão do óleo. Em termos de degradação da mancha não houve uma diferença significativa na ausência ou presença de sedimentos finos ao longo dos 21 dias de simulação.

Palavras-chave: agregado óleo - material particulado em suspensão; OSA; hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP); sedimento, praia.

6. 1 INTRODUÇÃO

As consequências de derramamentos de petróleo são intensificadas quando derramamentos atingem a costa e podem afetar ecossistemas importantes. Dentro desse contexto, praias arenosas são ambientes de considerável relevância socioeconômica e ambiental (HOEFEL, 1998) que comumente estão associados ao impacto petrolífero. Em função disso há uma necessidade de desenvolvimento de contramedidas a derramamentos de petróleo nesses ambientes (NOAA, 1999).

O destino do óleo e a magnitude do impacto sobre a praia pode ser controlado por vários fatores: a ação das ondas que influencia o tempo de residência do óleo; inclinação da praia, pois determina a área de deposição para o óleo; o tipo de praia substrato, isto é, sua composição mineralógica, a granulometria, o grau de esfericidade e de seleção, que influenciam a capacidade de penetração e permanência do óleo; o estado da maré;

sensibilidade da biota na praia. Além disso, as praias pode ter um ciclo natural da acresção/ erosão do sedimento permitindo o enterramento e posterior disponibilidade do óleo, respectivamente (ITOPF, 2011).

Alguns métodos de limpeza e remediação a derramamentos em praias são tradicionalmente utilizados, sendo os principais: uso de material absorvente, remoção manual/ mecânica, bombeamento a vácuo, jateamento com água e atenuação natural monitorada (API, 1985; ITOPF 2011). No entanto, comumente implicam em uma logística trabalhosa e / ou impactos biológicos secundários, como remoção da camada superior da areia e pisoteamento da região aumentando a penetração do óleo (FRICKE et al., 1981; OWENS, 1999; ITOPF 2011). Em função disso, pesquisas acerca de métodos alternativos baseados nos processos naturais de intemperismo do óleo estão em constante expansão (SANTAS; SANTAS, 2000; OWENS et al., 2003; LI et al., 2008; MOREIRA et al., 2011; MOREIRA et al., 2013). Uma dessas vertentes se baseia na formação de agregados óleo - material particulado em suspensão (OSA). O OSA é uma estrutura microscópica estável durante semanas, formada a partir de um processo natural onde gotículas de óleo e o material particulado em suspensão interagem num meio aquoso turbulento (LE FLOCH et al., 2002; STOFFYN-EGLI; LEE, 2002).

Nesse sentido, LI et al (2007) realizaram um estudo em tanque de ondas para investigar os efeitos de sedimentos finos e dispersantes químicos sobre a dispersão do óleo e a formação do OSA na água do mar. Os resultados indicaram que os sedimentos finos e o dispersante químico, isoladamente ou em combinação, aumentaram a dispersão de óleo na coluna de água. Ressalta-se, no entanto, que o uso de dispersantes químicos é indicado apenas em mar aberto, longe da costa, em função de efeitos tóxicos secundários. A exploração do petróleo em águas costeiras contudo, reflete uma necessidade de novas estratégias para esses ambientes.

Como um método alternativo para a aceleração dos processos de dispersão e de degradação do óleo, a técnica de *surf washing*, na qual o sedimento contaminado é realocado para a zona intermareal permitindo uma maior interação com as ondas, foi testada em algumas praias (LUNEL et al., 1996; GUÉNETTE et al., 2003; OWENS; LEE 2003; SERGY et al., 2003). De fato, o processo de remobilização do sedimento para a zona intermareal promovendo um aumento da interação óleo com o material particulado em suspensão (MPS) e a abrasão das ondas aumenta efetivamente a dispersão do óleo. No entanto, o potencial de interação óleo-MPS em praias é reduzido pelas características sedimentares locais: mineralogia, granulometria elevada e baixo teor de matéria orgânica. Recentemente, SORENSEN et al., 2014, investigaram a interação de gotículas de óleo dispersas em água do mar com sedimentos de diferentes granulometrias e mostraram que a formação do OSA é maior com sedimentos finos. A agregação com sedimentos com

granulometria elevada, tipicamente encontrados em praias arenosas, ocorreria com maior intensidade apenas na presença de óleos com maiores teores de asfaltenos.

Verifica-se claramente o potencial do uso de sedimentos finos na dispersão e degradação do óleo derramado na zona costeira. Utilizando um modelo matemático BANDARA et al., 2011 mostraram que mais de 80 % de um óleo derramado pode interagir com o material particulado em suspensão, e que desse total até 65 % do óleo pode ser removido da coluna de água pela agregação.

Assim, na hipótese de que sedimentos finos tenham uma tendência de sofrer transporte *offshore*, o uso de sedimentos finos (argila + silte) favorecendo o aumento da interação óleo – MPS pode ser utilizado para aumentar a dispersão e degradação do óleo nesses ambientes.

Este estudo buscou investigar por meio de condições controladas em uma simulação em mesoescala: i) os efeitos dos sedimentos na dispersão do óleo, ii) quantificar o impacto da formação de OSA na degradação do óleo e iii) o potencial utilização de sedimentos finos na recuperação de praias dissipativas impactados por petróleo.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Segue abaixo a descrição dos materiais e métodos utilizados no estudo.

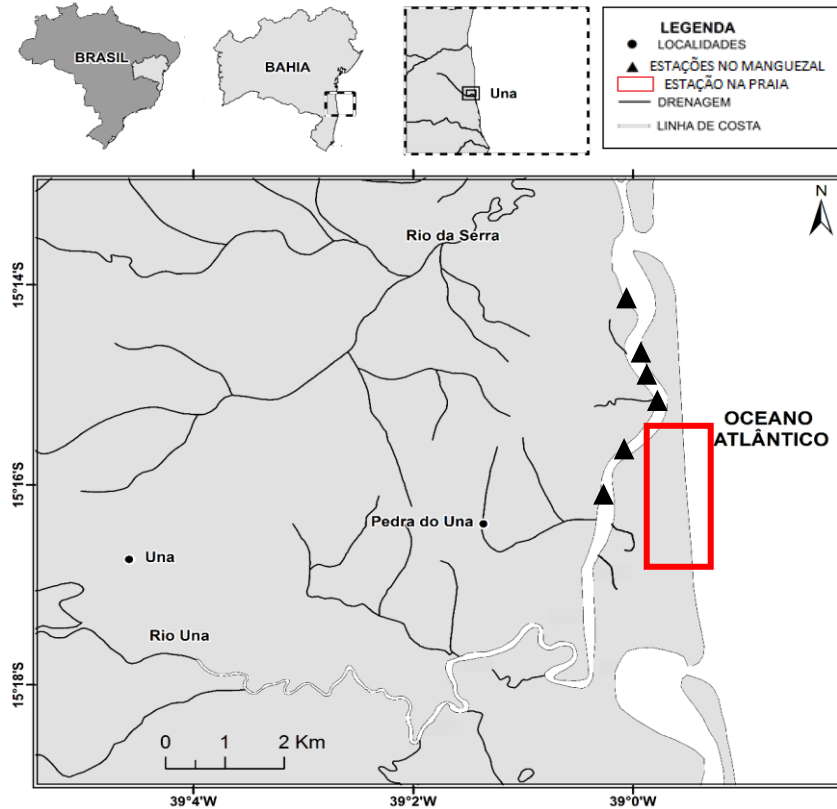
6.2.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS

Os sedimentos arenosos utilizados no modelo de simulação de praias dissipativas foram coletados a partir da zona intermareal da praia de Itapororoca, adjacente ao estuário do rio Una, Bahia, Brasil (Fig.6.1). Trata-se de uma região onde recentemente a Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis concedeu a liberação de blocos exploratórios (ANP, 2005), implicando em um potencial impacto para a área.

A caracterização morfodinâmica da praia de Itapororoca, realizada a partir dos parâmetros descritos na tabela 6.1, permitiu classificá-la de acordo com o esquema proposto por WRIGHT e SHORT (1984) como uma praia dissipativa. Assim, foi possível estabelecer uma concordância entre o sedimento utilizado e o modelo de estágio morfodinâmico proposto.

Para a aceleração da formação do OSA foram coletados sedimentos superficiais em seis pontos ao longo do manguezal do estuário do rio Una, Bahia, Brasil (Fig. 6.1). Trata-se de um ambiente de baixa energia e com predominância de deposição de sedimentos de granulometria reduzida e alta concentração de matéria orgânica. A análise das características geoquímicas apresentadas no quadro 6.2 revelou um elevado potencial de agregação.

Figura 6.1 - Mapa de localização das áreas de coleta nas regiões de manguezal e praia adjacente ao estuário do rio Una, no município homônimo, litoral sul da Bahia, Brasil



Fonte: Modificado de ESCOBAR (2014)

Em ambos os casos, as amostras foram cuidadosamente recolhidas durante a maré baixa a partir da superfície do sedimento (0-10cm) com um amostrador de aço inoxidável e transferidas para recipientes de alumínio previamente descontaminados. As amostras foram imediatamente transportadas para o laboratório e, em seguida, armazenadas em um congelador (-20°C) de acordo com o protocolo de conservação para amostras de sedimento (ASTM D3694-2011). Posteriormente estas foram liofilizadas durante 72 horas e homogeneizadas para assegurar sua uniformidade. Apenas as amostras de sedimentos do manguezal foram peneiradas através de uma peneira de malha 230mesh para selecionar apenas a fração argila e silte, uma vez que esta é a faixa de tamanho mais comumente associada com a formação do OSA (BRAGG; OWENS, 1994; SUN; ZHENG, 2009). Todas as amostras de sedimento foram encaminhadas para a análise das propriedades físicas e químicas selecionadas.

Tabela 6.1- Caracterização da praia no município de Una, Bahia, Brasil, fonte de sedimento utilizado no modelo de simulação de praias dissipativas

Estação	Una
Coordenadas Geográficas	15° 15' 01" S 38° 59' 38" W
Hb (m)	1,8
T (s)	9
β (°)	3
Ws	0,0273
Arrebentação	Deslizante
% Areia Grossa	1,8
% Areia Media	3,3
%Areia Fina	84,2
% Silte	10,6
% Argila	0,08
Ω	7
Estágio Morfodinâmico	Dissipativo

Hb: altura da onda antes da quebra; T: período da onda; β : inclinação da face de praia; Ws: Velocidade de decantação do sedimento; Ω : parâmetro adimensional de DEAN (1973).

O teor de matéria orgânica no sedimento foi avaliado usando um método do dicromato de potássio (WALKEY, 1947). O fósforo disponível foi extraído pelo método descrito pela SILVA (2009) e analisado por espectrometria molecular. A distribuição do tamanho das partículas foi determinada após a remoção da matéria orgânica com 30% de H₂O₂, de acordo com o método de Folk e Ward (1957) utilizando analisador de partículas com difração de laser CILAS 1064.

6.2.2 TRATAMENTO DOS SEDIMENTOS FINOS (ARGILA + SILTE)

Os sedimentos utilizados para aumentar as taxas de agregação foram coletados no manguezal do estuário do rio Una, Bahia, Brasil. O sedimento foi seco por liofilização e peneirado a 230mesh com o objetivo de selecionar sedimentos na faixa granulométrica argila e silte. Estudos sugerem que a dispersão da mancha é mais eficaz quando a aplicação do sedimento é feita utilizando uma solução concentrada de sedimentos (CLOUTIER et al., 2005). Portanto, foi preparada uma solução a uma concentração de 100g/L a partir de sedimentos finos e a água do mar usada nas unidades de simulação. Como um resultado foi obtida uma relação de sedimento para óleo de 1:1. Este valor foi selecionado com base em estudos anteriores mostraram que a formação de OSA atinge o

seu máximo quando a proporção de sedimentos para óleo é próximo da unidade (KHELIFA et al., 2002, 2005).

6.2.3 SIMULAÇÃO DA PRAIA DISSIPATIVA

A dinâmica do ambiente de praia dissipativa foi simulada por um regime controlado de ondas atuando dentro de uma morfologia específica, sedimentos coletados a partir de uma praia dissipativa e água do mar natural. Este estudo foi realizado no Laboratório de Estudos do Petróleo - LEPETRO, ligado à Universidade Federal da Bahia. O experimento em mesoescala foi utilizado para avaliar os efeitos da adição de sedimentos finos (argila + silte) em um derramamento de óleo em praias arenosas dissipativas. Quatro unidades de simulação foram construídas em tanques de vidro (150X50X50cm). A morfologia da praia dissipativa através da simulação de uma área com um banco arenoso e uma cava foi obtida através de uma estrutura móvel (Fig. 6.2). O fundo das unidades de simulação foram preenchidos com o sedimento da praia de Itapororoca, na estação Una. Ondas controladas foram criadas usando uma bomba de alta potência, permitindo a diluição e transporte de óleo disperso.

Figura 6.2 Unidade de simulação de praias dissipativas

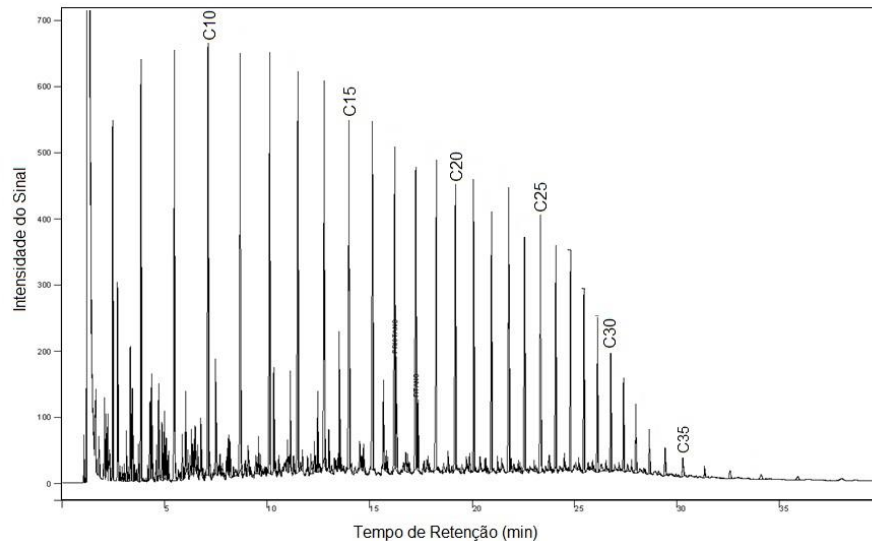


6.2.4 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Dois experimentos foram conduzidos separadamente: i) na ausência de sedimentos finos (argila + silte), onde o OSA formado foi o resultado da interação óleo - sedimentos arenosos da praia, sendo denominada Simulação 1 e ii) na presença de sedimentos finos (argila + silte) com o objetivo de acelerar a formação de OSA (Simulação 2). Para cada

experimento foram realizadas três repetições e um experimento de controle, onde nenhum sedimento foi adicionado. Cerca de 100g de óleo em bruto foi cuidadosamente vertido sobre a superfície da água do mar no centro de cada unidade de simulação de maneira sincronizada. O óleo testado foi obtido a partir da produção da Bacia do Recôncavo, Bahia, Brasil. Este consiste em um óleo leve, parafínico, com um grau API 40 e baixo percentual de degradação (Figura 6.3; Quadro 6.2). Na Simulação 2, cerca de 10 minutos após o derramamento artificial foi aplicada a suspensão de sedimentos finos em cada unidade de simulação (ou apenas água do mar para a unidade controle). A suspensão de 100g/L foi pulverizada três vezes sobre a macha através de jateador portátil de pressão.

Figura 6.3 - Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos do óleo da bacia do Recôncavo analisado por GC-FID



Em ambas as simulações, amostras foram coletadas em uma série temporal de 0, 3, 7, 14 e 21 dias após o início do experimento. Amostras compostas de água (600mL) foram coletadas em dois locais ao longo da coluna de água: cerca de 5cm abaixo da superfície e 5cm acima do fundo com o objetivo de avaliar variações verticais do transporte do OSA na coluna d'água. As amostras de água foram analisadas por Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização por Chama (GC-FID) para quantificar o óleo que foi dissolvido e a fração que esteve associada ao MPS. A análise do OSA em microscopia também foi realizada a partir de amostras temporais (5mL) nas duas profundidades com o intuito de avaliar a sua flutuabilidade. No tempo inicial e final do experimento amostras de óleo e sedimento de fundo foram coletadas para estimar a extensão da degradação do óleo.

Quadro 6. 2 - Caracterização físico-química do óleo da Bacia do Recôncavo utilizado nas simulações

Tipo do óleo	Composição (%)		
	Saturados	Aromáticos	Resinas e Asfaltenos
Óleo da Bacia do Recôncavo	80	11	10
	Propriedades físicas do óleo da bacia do Recôncavo a 15°C		
	Grau API		Densidade
	40		0,825

6.2.5 FORMAÇÃO DO OSA POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA ULTRAVIOLETA

Amostras de 5mL foram coletadas para observação e quantificação do OSA formado ao longo do experimento, através de luz transmitida e iluminação epifluorescência ultravioleta (filtro de excitação 340-390nm; reflexão passe curto filtro 400nm; supressão passe filtro 430nm) (KEPKAY et al. 2002) usando um microscópio invertido modelo Olympus CKX41. Fotografias do OSA com ampliação de 10x foram gravadas, a partir de uma câmara digital Olympus DP70 acoplada ao microscópio. As imagens foram processadas utilizando o software Imagem-Pro 6.3 ®

6.2.6. DISPERSÃO DO ÓLEO E A FORMAÇÃO DE OSA POR GC - FID

As amostras foram processadas de acordo com a metodologia descrita por LI et al (2007). As amostras (600mL) coletadas a partir garrafas de vidro âmbar nas unidades de simulação foram filtradas através de filtros de micro fibra de vidro (0,5µm) com o objetivo de separar as fases dissolvida/coloidal e o MPS. O filtrado foi transferido para um funil de separação para a extração de hidrocarbonetos com diclorometano (DCM), utilizando o método EPA 3510 C (EPA, 2003). A fase sólida foi processada utilizando extração *soxhlet* com diclorometano (método USEPA 3540 C). Os extratos de ambas as fases foram concentrados para 1mL e analisados por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC - FID) para quantificar hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) na fase filtrada (mg HTP por litro de água da unidade de simulação) e a fase particulada (µg HTP por grama de sólidos). Os HTPs foram quantificados utilizando um cromatógrafo a gás VARIAN CP 3800 equipado com uma coluna DB- 5 capilar (comprimento 30m, 0,25mm ID, espessura do filme 0.25µm) e detector por ionização de chama (FID). As condições

cromatográficas serão: temperatura do injetor de 300°C, temperatura inicial do forno a 40°C (por 2 minutos) numa rampa de 10°C min⁻¹ até 300°C por 12 minutos. O Hélio será usado como gás carreador a uma vazão de 1,0ml min⁻¹ e uma razão de separação de 10:1. Uma solução padrão foi elaborada a partir dos mesmos TPH (C10-C40) (ASTM D2887 e D6352). No que diz respeito a controle de qualidade analítica e quantificação de analitos os valores da concentração de compostos alvo esteve dentro do intervalo de confiança de 95% do valor de referência atribuído para as concentrações de hidrocarbonetos selecionados. A precisão das medições obtidas por meio de repetições foi menor do que 10% para todos os compostos alvos.

6.2.7 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Para análise e descrição dos dados amostrais foi realizada uma estatística descritiva para identificação de valores discrepantes e posteriormente, foi realizado o teste *Kolmogorov - Smirnov* para verificar a normalidade dos dados quanto à concentração de HTP; por qui-quadrado, o teste indicou que não houve diferença significativa entre as variâncias das amostras. Quando as variâncias foram homogêneas, ANOVA foi aplicado a uma classificação paramétrica única, que mostrou significativa as diferenças entre as simulações. Por fim, foram realizados teste de estatística multivariada: Análise dos Componentes Principais, Análise de Agrupamento Hierárquico e Correlação de Pearson. As análises foram realizadas através do software STATISTICA 9.0 ® (STATSOFT 2009).

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Segue abaixo uma síntese dos resultados encontrados no estudo.

6.3.1 PROPRIEDADES DOS SEDIMENTOS

As características geoquímicas dos sedimentos utilizados nas simulações são apresentadas na tabela 6.2. O sedimento de praia foi o único responsável pela agregação na simulação 1, sendo composto por cerca de 80% de areia fina. Vale ressaltar, no entanto, que apesar da granulometria relativamente elevada, o sedimento utilizado representa o MPS que certamente pode estar em suspensão na coluna de água em ambientes costeiros de alta energia como praias dissipativas. Ademais, devido ao seu tamanho, tais partículas podem oferecer uma rota de transferência rápida de gotículas de óleo para o sedimento de fundo.

MUSCHENHEIM E LEE (2002) em uma revisão atribuíram a capacidade de adsorção de compostos hidrofóbicos não a granulometria, mas sim ao revestimento orgânico dos sedimentos. O teor de matéria orgânica associado ao sedimento arenoso é baixo, representando apenas 0,1%. SORENSEN et al., 2014 em uma análise da influência de parâmetros físicos e dispersantes químicos verificaram que areias carbonáticas e quartzosas de mesma fração granulométrica apresentam níveis de agregação semelhantes. Isto sugere que tamanho de grão é um fator dominante no controle de adsorção de óleo para o MPS e que a composição mineralógica nesse caso pode desempenhar secundário.

Já GUYOMARCH et al., 2000, sugerem que a formação de agregados de óleo - SPM é impulsionado por interações entre compostos polares do petróleo e partículas negativamente carregadas, especialmente em argilominerais. No sedimento utilizado para aumentar o potencial de agregação cerca de 6% dos grãos estão na fração granulométrica argila e os demais estão distribuídos na fração silte. Este sedimento contém também cerca de 10% de matéria orgânica (Tabela 6.2).

Tabela 6. 2 - Propriedades físico-químicas dos sedimentos utilizados nas simulações

Parâmetros	Sedimento praia dissipativa	Sedimentos finos
Classe textural	Arenosa	Silto-argilosa
Distribuição do Tamanho das Partículas		
Areia grossa (%)	1,80	0,00
Areia média (%)	3,31	0,00
Areia fina (%)	84,20	0,00
Silte (%)	10,62	94,21
Argila (%)	0,08	5,79
Matéria Orgânica (%)	0,10	10,88
Carbono Orgânico (%)	0,07	6,34
Fósforo (mg/L)	0,00	9,47
Carbonato (%)	24,19	30,87

Em uma análise comparativa com os sedimentos na fração argila e silte, a adsorção do óleo pela areia pode ser limitada por três fatores: i) menor quantidade de sedimento em suspensão uma vez que é necessário uma hidrodinâmica maior, ii) pelo tamanho do grão que é associado a uma área superficial por unidade de massa menor e iii) percentual reduzido de matéria orgânica.

6.3.2 DISTRIBUIÇÃO DAS PARTÍCULAS NAS UNIDADES DE SIMULAÇÃO

A dinâmica da distribuição das partículas na presença e ausência de sedimentos finos (argila + silte) em subsuperfície e em profundidade é mostrada na figura 6.4 através da série temporal da concentração do material particulado em suspensão.

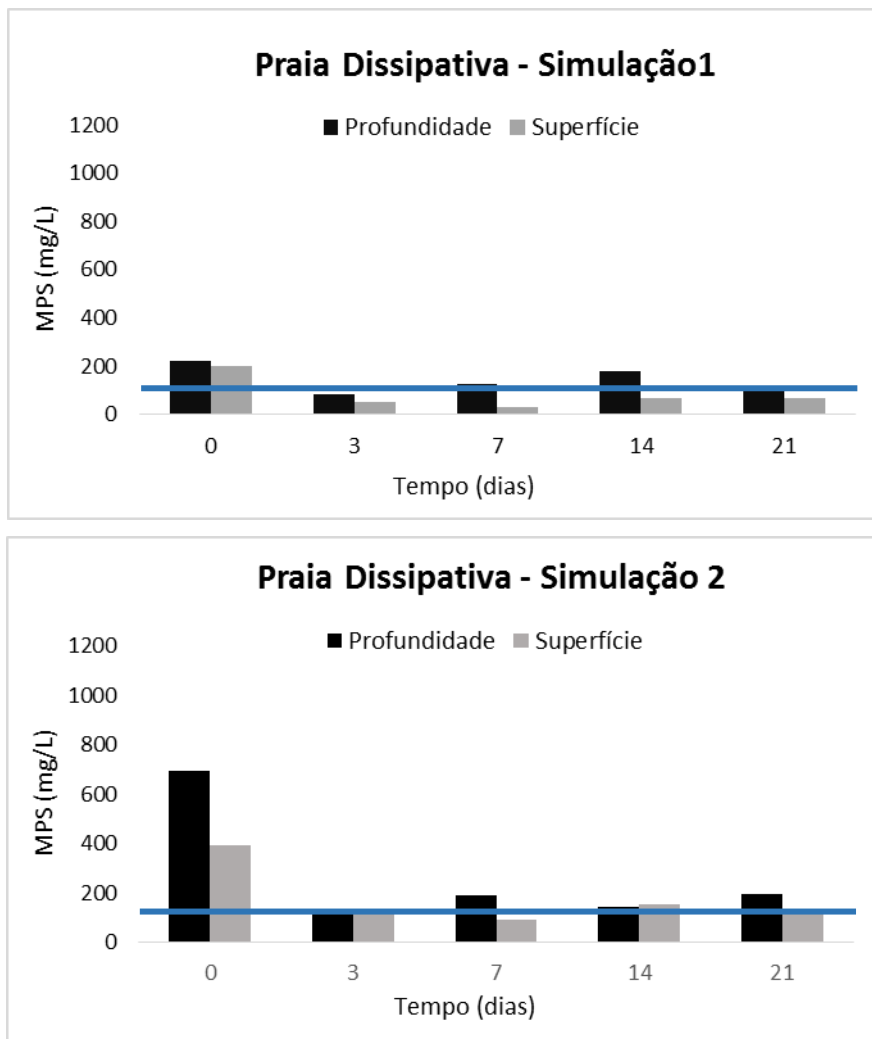
A concentração total de partículas no tempo inicial, na ausência de sedimentos finos, foi em média de 198,42 mg/L em superfície. Na simulação 2, onde foram adicionados sedimentos finos a média de MPS em superfície alcança valores da ordem de 394,35 mg/L. BOEHM (1987) estimou uma concentração de MPS na coluna d'água entre 10 -100mg/L como sendo o necessário para que adsorção de gotículas de óleo em partículas em suspensão possa ser um mecanismo eficiente de dispersão. Dessa forma, nas condições iniciais de carga de MPS, na ausência ou presença de sedimentos finos (argila + silte), há condições para uma formação do OSA eficiente.

Na ausência de sedimentos finos, as concentrações de material particulado em suspensão em subsuperfície em profundidade são inicialmente proporcionais. A partir do terceiro dia há uma redução significativa dos valores de MPS em subsuperfície, sugerindo que as concentrações registradas inicialmente não foram produto de ressuspensão por ação das ondas geradas. Gradualmente a proporção do MPS no fundo se torna superior, indicando uma transferência de parte do material para esta região. Esse processo é maior a partir do 7º dia, ou seja, após a agregação. A associação do óleo com o sedimento alterou sua densidade, formando OSAs com baixa flutuabilidade. Esse processo ocorreu em ambas simulações indicando que tipo e concentração dos sedimentos não foram o principal indutor da flutuabilidade.

Na simulação 2, com a adição de sedimentos finos a concentração do MPS é bastante superior apenas no primeiro dia, a partir do terceiro dia os teores estabilizam, sendo as concentrações próximas ao fundo um pouco superior ao encontrado em superfície.

A influência do tipo de sedimento na adsorção do óleo disperso foi avaliado na figura 6.5. Observa-se que o tipo de MPS influenciou a adsorção do óleo. As partículas individuais presentes no sedimento fino apresentam uma área superficial maior para o óleo para adsorver. Além disso a presença da matéria orgânica associada a esse sedimento parece ser um fator importante na adsorção. Os sedimentos finos absorvem até cinco vezes mais óleo a partir da coluna com água, do que a areia usada neste estudo.

Figura 6.4 Distribuição temporal do material particulado em suspensão na presença e ausência de sedimentos finos (argila + silte)

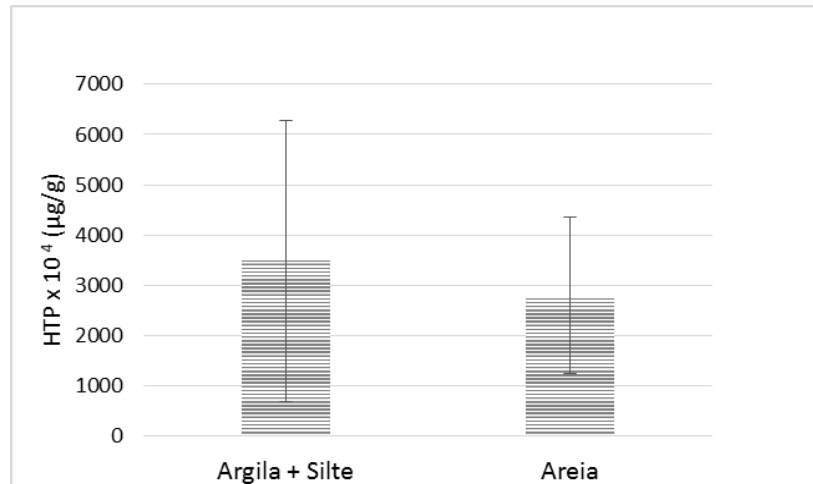


A linha azul representa o valor mínimo considerado ideal para formação do OSA

A interação entre gotículas de óleo bruto e sedimentos de diferentes granulometrias foi anteriormente estudado em detalhe, e considerando a mesma concentração de sedimentos e diversas frações granulométricas, a quantidade de óleo retido no agregado diminui à medida que se aumenta o tamanho dos grãos (AJIJOLAIYA et al., 2006).

A presença da matéria orgânica envolvendo o sedimento pode ser um fator chave na agregação. Estudos demonstraram que areias apresentam a capacidade de adsorção de resíduos de petróleo e diferenças coeficiente de adsorção entre silte e argila foram vistos como dependente do conteúdo orgânico do sedimento (HARGRAVE; KRANCK, 1976; KARICKHOFF et al, 1979).

Figura 6.5 - Variação da captura do óleo (μg) em função do tipo de sedimento. ($n = 4$)



6.3.3 DISTRIBUIÇÃO DO ÓLEO E DO OSA NA COLUNA D'ÁGUA

Observações sobre a estabilização das gotículas de óleo na coluna d'água através da formação de agregados de óleo com o material particulado sedimento em suspensão foram bem descritas na literatura (LEE; STOFFYN-EGLI, 2001; LE FLOCH et al., 2002; OMOTOSO et al, 2002; LEE et al., 2003; SUN; ZHENG, 2009; NIU et al., 2010; SORENSEN et al., 2014). No entanto, no contexto das operações de resposta ao vazamento de óleo, há pouca informação sobre o destino do OSA formado. Nesse contexto, as interações do óleo disperso com os sedimentos em suspensão também precisam ser entendidas para avaliar com precisão os riscos envolvidos durante a aplicação de sedimentos finos no ambiente.

A distribuição de óleo como resultado da dispersão nas unidades de simulação de praias na presença e ausência de sedimentos finos (argila + silte) foi quantificada com a análise dos hidrocarbonetos totais de petróleo a partir de amostras compostas coletadas em subsuperfície e em profundidade. As concentrações de HTP nas fases dissolvida e agregada (OSA) foram representados graficamente como uma função da profundidade e tempo nas figuras 6.6 e 6.7, respectivamente.

Em ambas simulações as concentrações de HTP associada ao MPS é significativamente superior ao encontrado na fase dissolvida ($p < 0,05$). As concentrações de HTP associadas a fase dissolvida se deve a dissolução dos compostos mais leves na água do mar (PAYNE et al.,2003). Em ambas as simulações os valores em superfície são maiores que em profundidade.

Figura 6.6 - Análise temporal do óleo na fase dissolvida (μg por litro de água do mar) para as simulações 1 (ausência de sedimentos finos) e 2 (presença de sedimentos finos). Os resultados apresentados segundo o valor médio ($n = 4$)

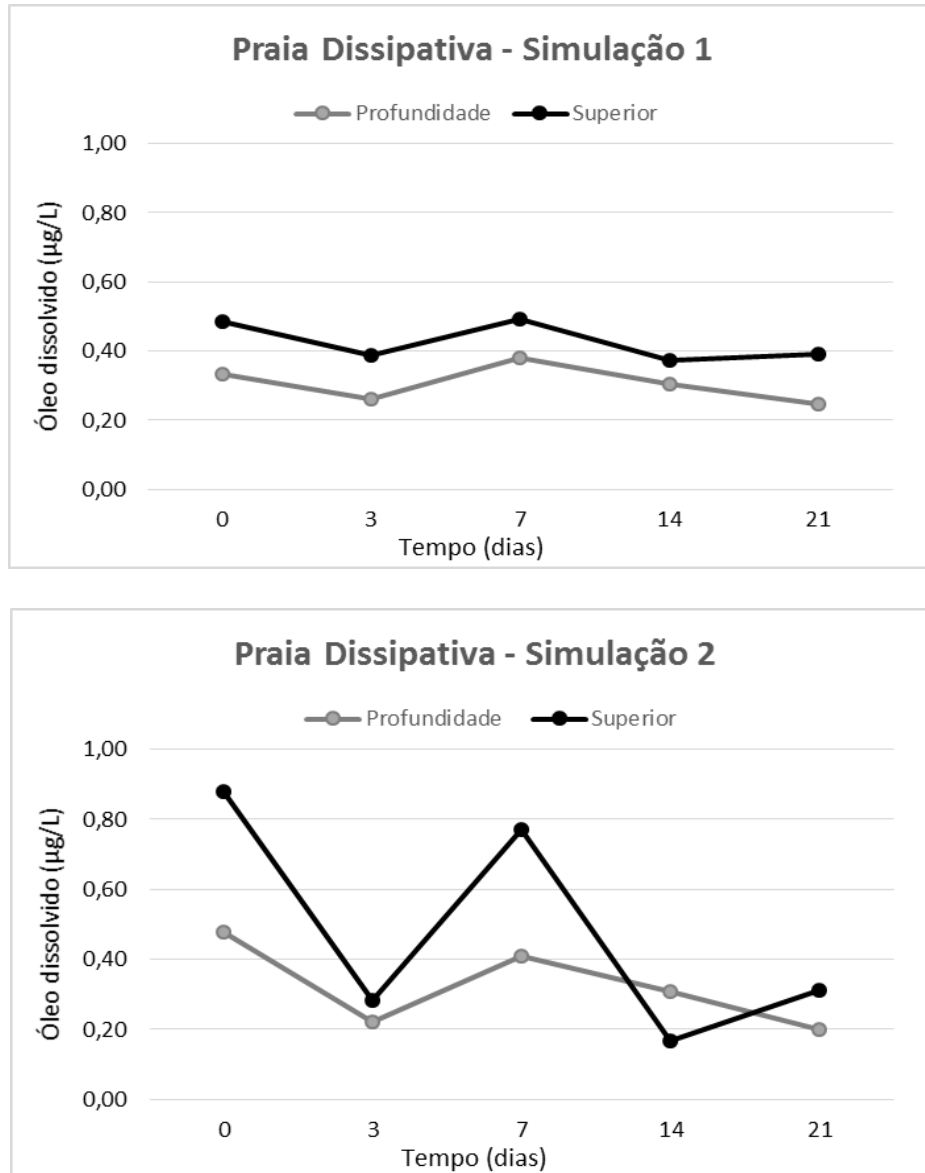
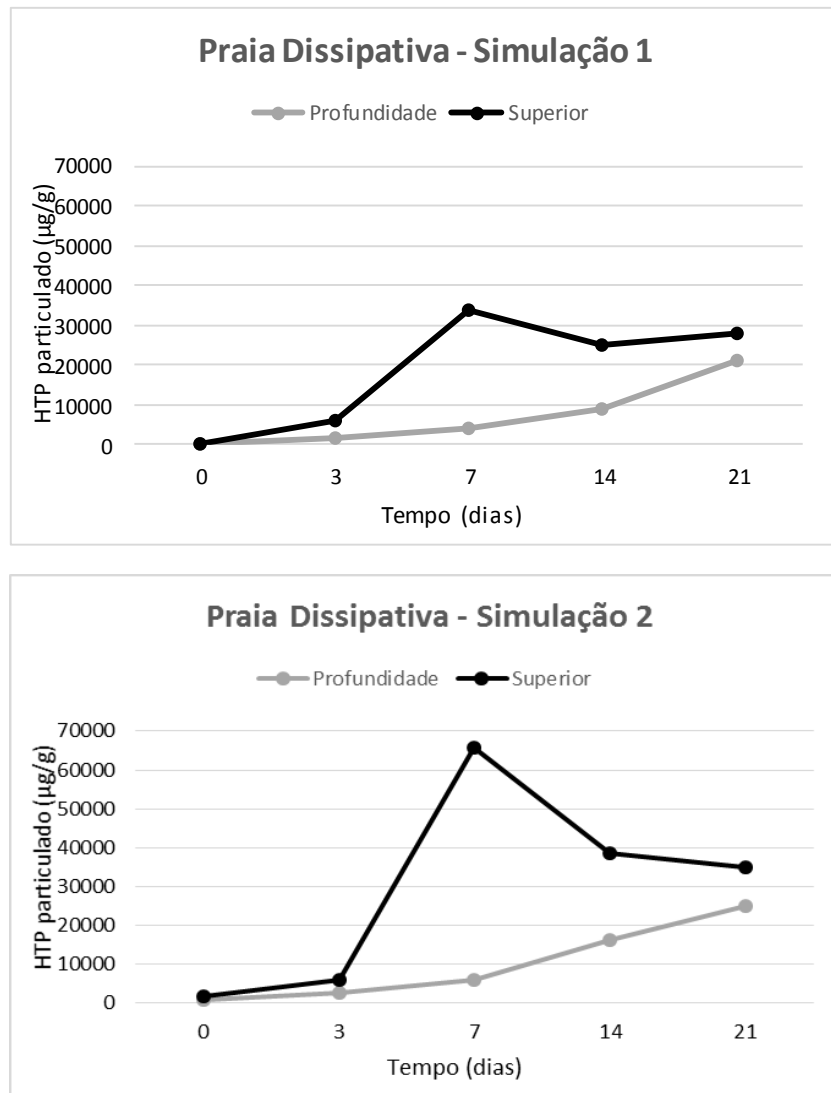


Figura 6.7- Análise temporal do óleo na fase particulada (μg por g de sedimento) para as simulações 1 (ausência de sedimentos finos) e 2 (presença de sedimentos finos). Os resultados apresentados segundo o valor médio ($n=4$)



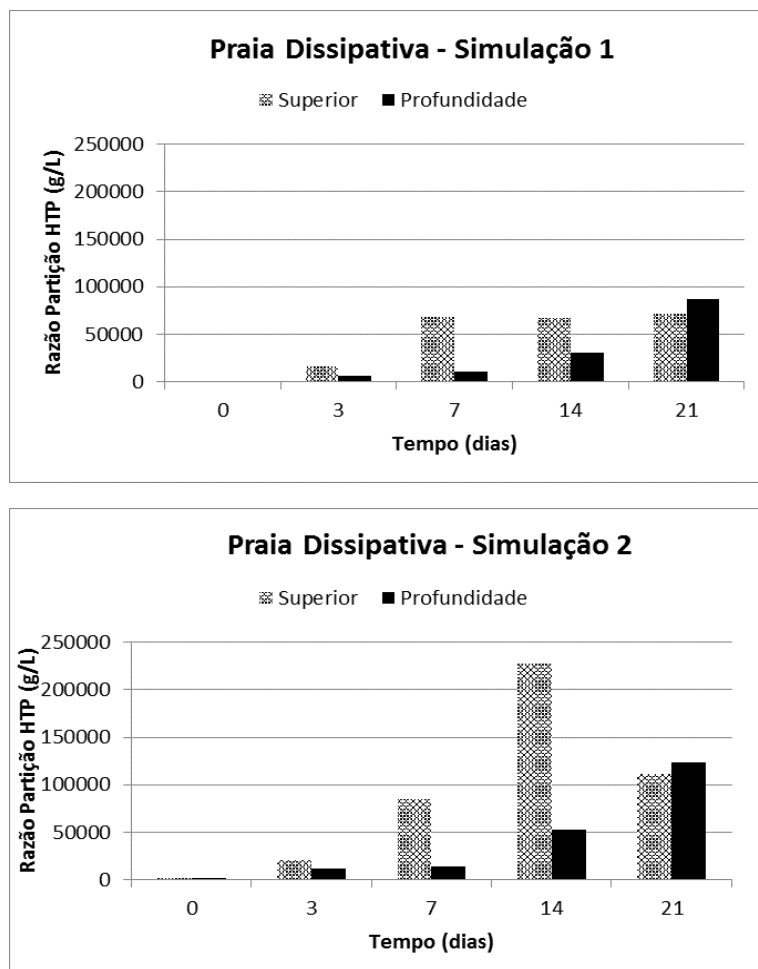
Verifica-se que a presença de sedimentos finos (argila + silte) aumentou significativamente ($p < 0,05$) a concentração de HTP na fase particulada (Fig. 6.7). GUYOMARCH, et al. 2002, sugere que a formação do OSA é consequência das interações de compostos polares de petróleo, em especial o conteúdo de asfaltenos, e as partículas de argila de carga negativa. O óleo da bacia do Recôncavo utilizado neste estudo apresenta cerca de 10% de resinas e asfaltenos (Quadro 6.3). Soma-se a esse fator o fato que após um derramamento de um óleo bruto no mar os compostos mais leves são degradados em função da evaporação e dissolução (especialmente em ambientes de alta energia) enriquecendo, assim, a concentração relativa de asfaltenos. Com o passar do tempo, o óleo

remanescente terá, portanto, uma maior propensão para adsorver partículas na fração sedimentar argila (GUYOMARCH et al., 2002) e na fração areia (SORENSEN et al., 2014). Nesse estudo foi verificada uma tendência de aumento da adsorção sedimento - óleo ao longo da série temporal da simulação.

O efeito da adição de sedimentos finos na dispersão em óleo na coluna d'água nas unidades de simulação pode ser avaliada através das proporções de separação do óleo entre a fase dissolvida e a fase agregada ao longo das simulações (Fig. 6.8).

A estrutura e tamanho do OSA formado foi analisada usando um microscópio de fluorescência UV. A figura 6.9 mostra a gotícula de óleo sozinha com a luz branca (Fig. 6.9a) e com luz UV (Fig. 6.9b). O coeficiente de espalhamento do óleo é maior na água do mar do que na água doce. Isto significa que os óleos tendem a espalhar sobre forma de uma mancha fina mais rapidamente na água do mar. Além disso, a tensão interfacial menor na água do mar sugere que as gotículas de óleo são mais estáveis na água do mar (OMATOSO et al., 2002).

Figura 6.8 - Razão de partição do óleo entre as fases dissolvida e particulada nas simulações



Na figura 6.9a é possível observar a interação entre o óleo e o sedimento arenoso na água do mar e na figura 6.10b a resposta a interação com sedimentos finos. Comparando-se as figuras 6.10a e 6.10b percebe-se um aumento significativo na concentração do OSA formado, o que corrobora com os dados da cromatografia gasosa, acompanhada de uma redução no tamanho desses agregados. De uma maneira geral, nota-se também que após a adição de sedimentos finos (argila + silte) os agregados formados são menores que na ausência de sedimentos finos.

Foram observados dois tipos estruturas anteriormente descritas por STOFFYN-EGLI; LEE, 2002 o agregado do tipo gotícula, individual ou múltiplo e o agregado do tipo amorfo, sem um contorno externo definido (Fig. 6.11).

Figura 6.9 - Observação em microscópio de fluorescência da gotícula de óleo livre de sedimentos, sob luz branca e ultravioleta

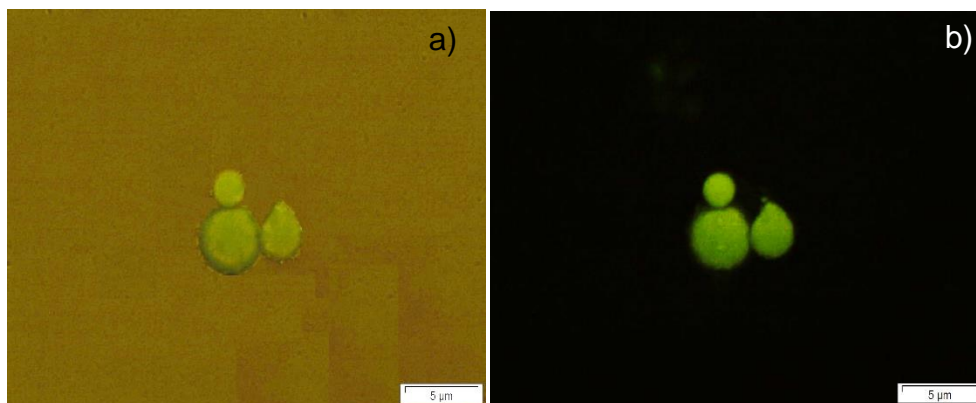


Figura 6.10 - Observação em microscópio de fluorescência dos OSAs formados na a) ausência de sedimentos finos (Simulação 1) e na b) presença de sedimentos finos

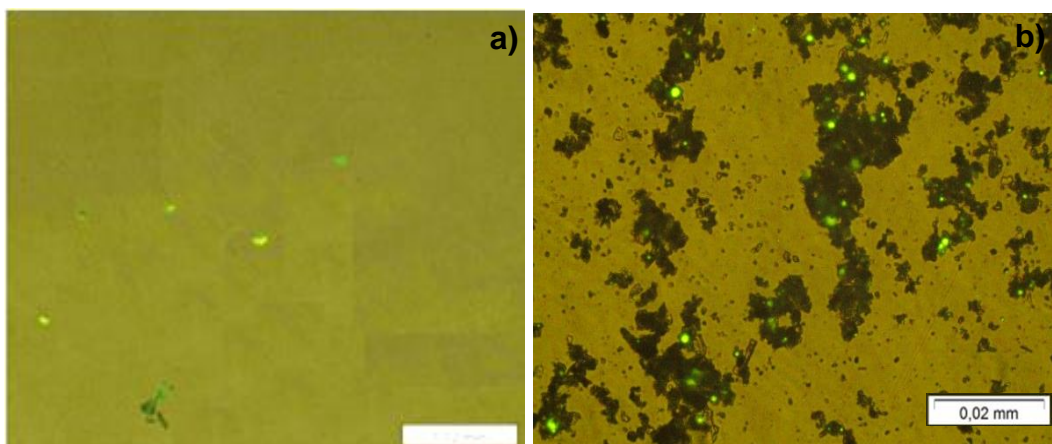
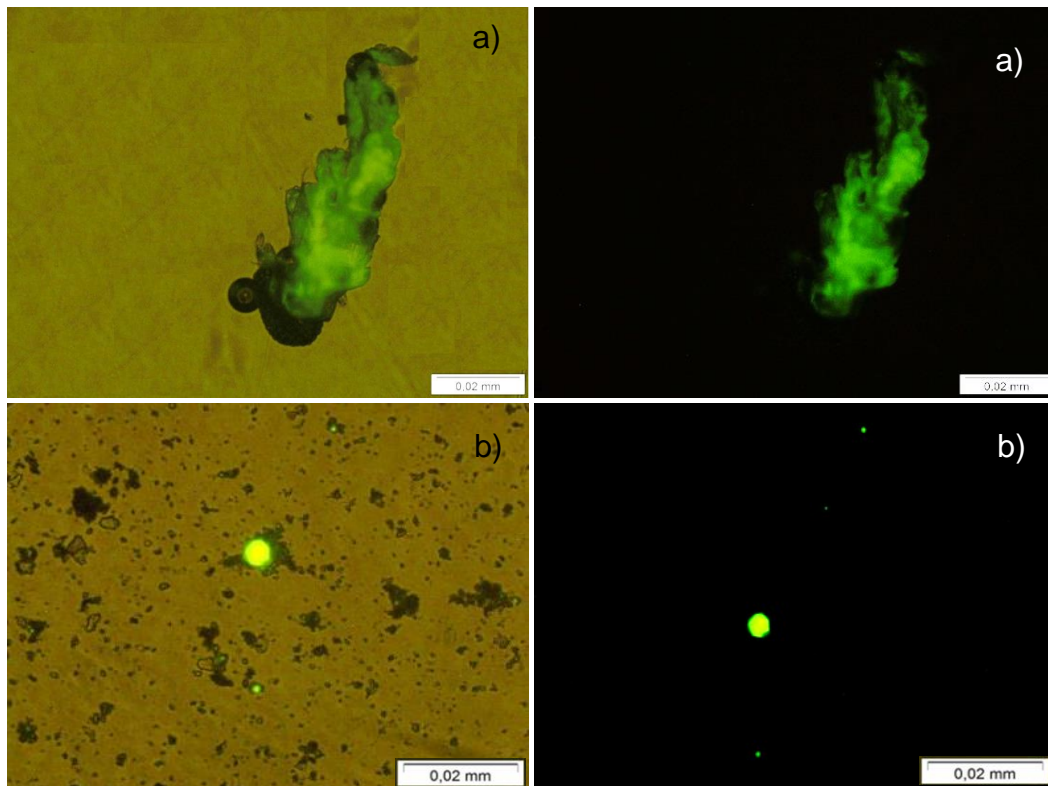


Figura 6.11 - Exemplos de OSA observados na interação do óleo da bacia do Recôncavo com sedimentos: o óleo aparece brilhante (fluorescente) e partículas sedimentares são mais escuras. (a) OSA do tipo amorfo, (b) OSA do tipo gotícula



6.3.4 AVALIAÇÃO DA DEPOSIÇÃO DE ÓLEO NO SEDIMENTO DE FUNDO

A agregação com o sedimento pode influenciar o transporte e o destino do óleo no ambiente (LEE, 2002; OWENS et al., 2003; BANDARA et al., 2011). A dispersão dos agregados pode ser horizontal, em função das correntes e/ou vertical, passando da coluna d'água para o sedimento. O transporte vertical é alterado não só por causa de mudanças na densidade do agregado, mas também por causa da redução da porosidade total do sedimento devido à presença do óleo (STERLING JR et al., 2004). Essas alterações se refletem na flutuabilidade do OSA que pode ser positiva, negativa ou neutra em relação à água, de forma que essa propriedade é controlada pela relação óleo/mineral em cada agregado individual, bem como a hidrodinâmica local (LEE; STOFFYN-EGLI, 2001).

Embora tenha sido verificado uma grande concentração de óleo disperso pelo sedimento na porção mais profunda da coluna d'água, a cerca de 5cm do fundo, parece não haver uma transferência significativa de hidrocarbonetos entre os compartimentos. A figura 6.12 apresenta as concentrações de HTP nos sedimentos de fundo das unidades de simulação antes do derramamento de petróleo e ao final das simulações. Na ausência de sedimentos finos as concentrações de HTP no sedimento de fundo se mantiveram

relativamente constantes, com média de $119,70 \pm 31,53 \mu\text{g/g}$ no tempo inicial e de $94,24 \pm 61,51 \mu\text{g/g}$ ao final da simulação. Na segunda simulação, onde houve a adição de sedimentos finos (argila + silte), a concentração média de HTP passou de $162,00 \pm 25,40 \mu\text{g/g}$ no início do experimento para $207,71 \pm 65,71 \mu\text{g/g}$ ao final de 21 dias. É importante ressaltar, no entanto, que o aumento desses níveis de HTP não está necessariamente associado a origem petrolífera.

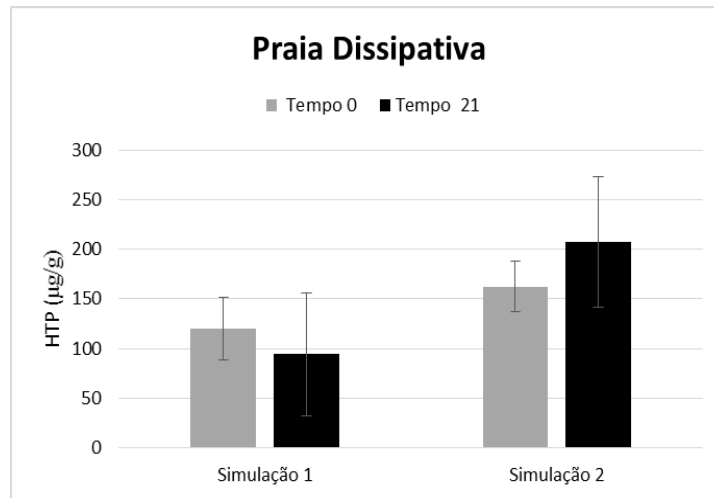
O quadro 6.3 relaciona as concentrações dos HTPs, dos isoprenóides pristano e fitano, bem como a razão pristano/fitano. Esses índices geoquímicos são importantes para esclarecer a origem da matéria orgânica depositada no sedimento de fundo das unidades de simulação e assim avaliar se o incremento nos níveis de HTP está relacionado a matéria orgânica natural associada a deposição do sedimento que não formou o OSA ou se há um transporte de óleo associado ao OSA para substrato. A transferência dos HTPs entre a coluna d'água e o sedimento de fundo em ambientes aquáticos é de grande interesse durante a avaliação dos efeitos de dispersão de derramamento de óleo (STERLING et al., 2003) e avaliação de impactos para o ambiente bentônico.

Muitos estudos sugerem que uma alta proporção entre os isoprenóides pristano e fitano indica uma fonte biogênica com um grande aporte de matéria orgânica recente (VOLKMAN et al., 1992; TOLOSA et al., 1996; READMAN et al., 2002; SILVA et al., 2013) e que o prevalectimento do fitano indicaria a presença de matéria orgânica de origem petrolífera.

Na primeira simulação os valores razão pristano/fitano foram sempre inferiores a um, sugerindo um *input* petrogênico. Destaca-se no entanto que as concentrações do fitano foram baixas (Quadro 6.3). A presença desse isoprenóide é tipicamente associada a inputs de petróleo e raramente é relacionada a uma fonte biogênica (VOLKMAN et al 1992). Observa-se também que os próprios valores de pristano são baixos e equivalentes aos do fitano, de forma que a razão se torna-se inferior a um apenas pelo pequeno aporte de matéria orgânica associada ao sedimento arenoso.

Na segunda simulação as concentrações iniciais de hidrocarbonetos no sedimento fino (argila + silte) é composto por matéria orgânica de origem biogênica, provavelmente produto da decomposição de plantas associadas ao manguezal da região de coleta. Há no entanto, um aumento dos teores de HTP no último dia do experimento, relacionado, de maneira pontual com um aumento das concentrações do fitano, indicando uma pequena transferência do óleo disperso pelo sedimento para o sedimento de fundo.

Figura 6.12 - Concentração média de HTP ($\mu\text{g/g}$) no sedimento de fundo das unidades de simulação do modelo de praias dissipativas, na ausência (simulação 1) e presença de sedimentos finos (simulação 2)



Quadro 6.3 - Concentrações de hidrocarbonetos ($\mu\text{g/g}$), isoprenóides pristano e fitano ($\mu\text{g/g}$) e a razão pristano/fitano determinados nos sedimentos utilizados nas simulações no tempo inicial (background) e no final da simulação

Simulação	Código	HTP	PRISTANO	FITANO	P/F
Background	T0.1	97,41	0,07	0,15	0,47
Areia	T0.3	142,00	0,18	0,27	0,68
Simulação 1	S1. 1	107,65	0,08	0,13	0,60
	S1. 2	234,57	0,31	0,40	0,77
	S1. 3	88,34	0,00	0,04	0,10
	S1. 4	98,48	0,00	0,05	0,09
	S1. 5	61,42	0,03	0,07	0,43
	S1. 6	76,73	0,00	0,01	0,07
	S1. 7	42,68	0,00	0,00	0,00
	S1. 8	44,09	0,01	0,02	0,91
Background	T0.1	183,62	3,11	0,92	3,38
Sedimentos finos	T0.2	134,21	2,20	0,82	2,67
	T0.3	169,14	1,94	1,03	1,87
	S2. 1	274,82	1,11	1,09	1,01
Simulação 2	S2. 2	234,81	1,02	0,92	1,11
	S2. 3	239,15	0,24	0,31	0,75
	S2. 4	247,90	0,40	0,39	1,05
	S2. 5	125,79	0,49	0,45	1,09
	S2. 6	123,81	0,41	0,41	1,02

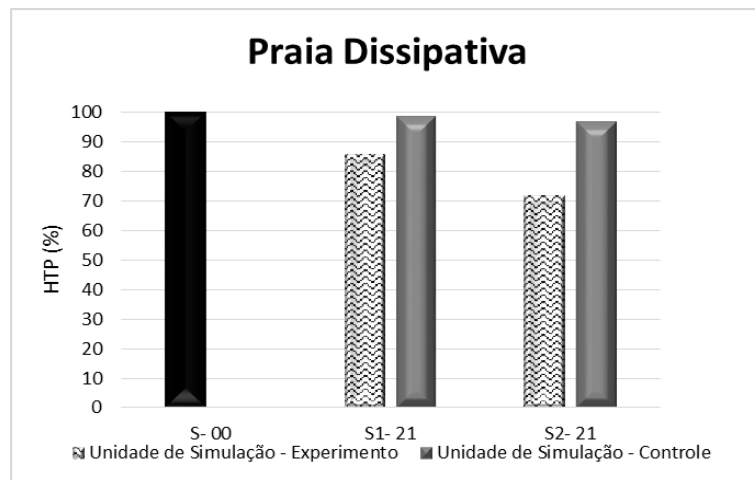
T0: Valores de background dos sedimentos; S1 – T21: Réplicas obtidas na simulação 1 (ausência de sedimentos finos) no tempo final; S2 – T0: Réplicas obtidas na simulação 2 (presença de sedimentos finos) no tempo inicial; S2 – T21: Simulação 2 (presença de sedimentos finos) no tempo final

6.3.5 AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DA MANCHA DE ÓLEO

Uma comparação entre os níveis médios de degradação da mancha superficial de petróleo na ausência (simulação 1) e na presença de sedimentos finos (simulação 2) é mostrada na figura 6.13. A comparação entre os teores de HTPs apresentados no dia 0 em relação ao dia 21 mostra que a degradação dos hidrocarbonetos foi um pouco mais eficiente na presença dos sedimentos finos.

A análise dos resultados das unidades de simulação controle, onde nenhum sedimento participa do sistema, denota que outros fatores intempéricos como evaporação e oxidação participaram do processo, mas que ainda assim a formação do OSA pode ter contribuído para a degradação. Ainda assim, deve-se ressaltar que os níveis de degradação ao final dos 21 dias são baixos, 14,1% e 28,1% para a simulação na ausência e presença dos sedimentos finos, respectivamente.

Figura 6.13 - Degradação média de HTP (%) a partir da mancha superficial de óleo nas unidades de simulação 1 e 2 e seus respectivos controles



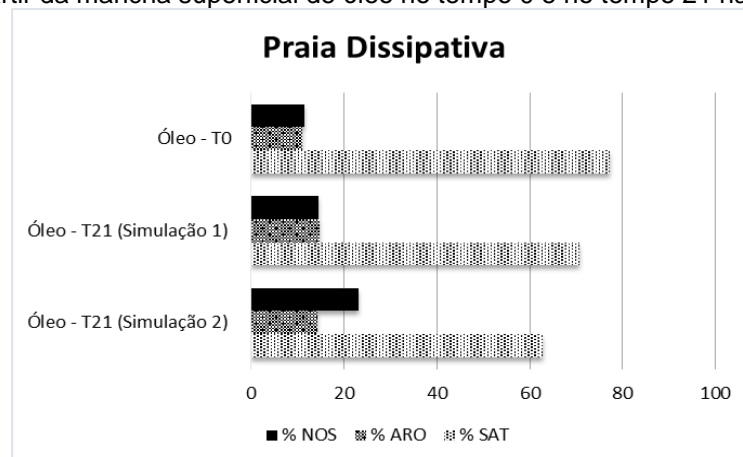
S - 00: Concentração inicial do óleo da bacia do Recôncavo utilizado em ambas as simulações. S1 – T21: Simulação 1 (ausência de sedimentos finos) no tempo final; S2 – T21: Simulação 2 (presença de sedimentos finos) no tempo final

Alguns estudos apontam que o processo de formação do OSA aumenta a área superficial disponível por volume de óleo, tornando-o mais acessível para bactérias hidrocarbonoclásticas e permitindo um maior contato com o oxigênio, acelerando assim o processo de degradação (LEE et al., 1996; OWENS; LEE, 2003; WEISE et al., 1999). Embora tenha sido verificada uma dispersão eficiente do óleo por parte do material particulado em suspensão ao longo das três semanas do experimento, a cinética da

degradação desses compostos tende a ser mais lenta e assim, é possível que o período das simulações tenha sido um limitante para a investigação.

É possível fazer uma análise mais detalhada da degradação do óleo superficial a partir da figura 6.14, onde o percentual relativo das frações saturada, aromática e de resinas e asfaltenos (NSO) foi avaliado no tempo inicial e final do experimento, na ausência (simulação 1) e presença (simulação 2) de sedimentos finos. Pode-se verificar que houve no tempo 21 uma remoção seletiva dos compostos saturados e o enriquecimento relativo das frações aromática e de resinas e asfaltenos a partir do óleo inicial. Os compostos mais leves são preferencialmente perdidos pela evaporação ou dissolução na coluna d'água. Esses resultados são consistentes com a maior solubilidade dos compostos de baixo peso molecular na água. De fato, esse processo corrobora com o aumento verificado nos níveis de agregação em função da série temporal (Fig. 6.7). O enriquecimento relativo dos compostos mais pesados do óleo possibilitam uma adsorção sedimento – óleo maior (GUYOMARCH et al., 2002). Esse processo foi verificado com maior intensidade na presença de sedimentos finos, onde a formação do OSA também foi maior, sugerindo uma correlação entre os níveis de enriquecimento das frações mais pesadas do óleo (aromáticos e resinas e asfaltenos) e a interação óleo – MPS.

Figura 6.14 - Distribuição média das frações de compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (%) a partir da mancha superficial de óleo no tempo 0 e no tempo 21 nas simulações 1 e 2



SAT: Saturados; ARO: aromáticos; NOS: resinas e asfaltenos

6.3.6 AVALIAÇÃO INTEGRADA

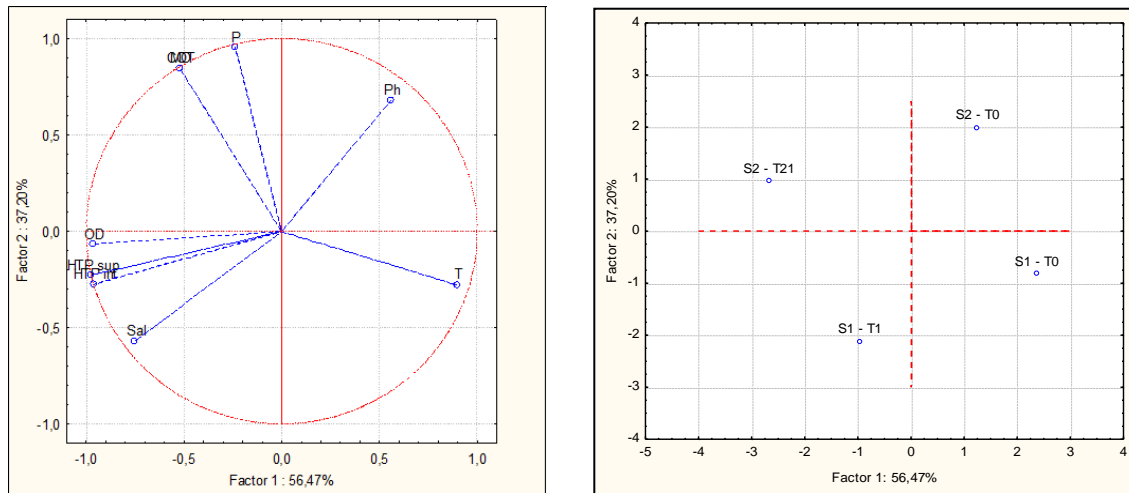
A análise de como o óleo dispersado pelo sedimento é influenciado pelas concentrações de matéria orgânica, carbono orgânico, fósforo, carbonato e parâmetros

físicos químicos (Temperatura, pH, salinidade e oxigênio dissolvido) foi avaliada através da Análise dos Componentes Principais (PCA) (Fig. 6.15). A análise foi feita considerando o tempo 0 e o tempo 21. O primeiro PC foi responsável por 56,47% da variância total e o segundo foi responsável por 37,20%, totalizando cerca de 93% de explicabilidade da variância total dos dados. Uma interpretação conjunta do PCA com a Análise de Classificação Hierárquica (HCA) (Fig. 6.15) é possível estabelecer uma relação entre os parâmetros geoquímicos e as simulações em cada tempo investigado. O Fator 1 é o principal responsável, separando o tempo inicial (S1 – T0 e S2 – T0) e final (S1 – T21 e S2 – T21) das simulações em função dos maiores teores de hidrocarbonetos e da maior salinidade ao final do experimento. O Fator 2 separa as simulações na ausência e presença de sedimentos finos onde a simulação 2 está associada as maiores concentrações de nutrientes.

Observou-se também a partir da correlação de Pearson (Tabela 6.3) uma forte correlação positiva entre a salinidade, oxigênio dissolvido com os hidrocarbonetos dispersos pelo sedimento sugerindo que esses fatores agiram de maneira convergente para a agregação. Em ambas simulações foi verificado um aumento da salinidade no tempo 21 em relação ao tempo 0, em função da evaporação da água do mar. A salinidade interfere através da força iônica na capacidade de floculação das partículas sólidas e modifica também as propriedades das gotículas de óleo afetando a taxa de formação do OSA (LE FLOCH et al., 2002). Na água salina esse processo é mais eficiente, pois a presença de cátions livres reduz a força de repulsão eletrostática entre as partículas sedimentares (carregadas negativamente) e aumenta a força de atração molecular que se torna preponderante e possibilita a coalescência entre as partículas sólidas e os compostos polares do petróleo (SUN; ZHENG, 2009). O aumento das taxas de evaporação da água também sugere uma maior evaporação de compostos de baixo peso molecular do petróleo e conseqüentemente o enriquecimento de compostos polares que também aumentam a interação óleo – sedimento (GUYOMARCH et al., 2002). Correlações negativas entre a temperatura e o oxigênio dissolvido também foram registradas e refletem as taxas de evaporação.

Uma forte correlação negativa entre a temperatura e os níveis de HTP associados ao MPS. De fato, o processo de dissolução do petróleo na água do mar é mais intenso quanto maior for a temperatura do ambiente. Ao longo da série temporal das simulações foi verificado uma redução da temperatura da água do mar, processo mais evidente na camada superficial. Dessa forma, a agregação parece ter uma reposta maior com temperaturas menores. Resultados semelhantes foram obtidos por SORENSEN et al., 2014.

Figura 6.15 Análise de Componentes Principais e Análise de Classificação Hierárquica (Fator 1 x Fator 2) entre o óleo associado ao OSA e os parâmetros geoquímicos no tempo 0 e tempo 21 dias para as simulações na ausência e presença de sedimentos finos



S1 – T0: Simulação 1 (ausência de sedimentos finos) no tempo inicial; S1 – T21: Simulação 1 (ausência de sedimentos finos) no tempo final; S2 – T0: Simulação 2 (presença de sedimentos finos) no tempo inicial; S2 – T21: Simulação 2 (presença de sedimentos finos) no tempo final

O pH apresentou uma tendência de redução ao longo das simulações, passando de básico no tempo inicial para neutro no tempo final. São valores que estão próximos a faixa normal para água do mar onde o pH varia entre 7,8 e 8,2. A correlação negativa verificada com as concentrações de HTP associada ao MPS, onde a redução do pH pode estar associada a geração de subprodutos ácidos gerados durante processos de biodegradação do petróleo (ANDRADE et al., 2010).

Tabela 6.3. Matriz de correlação de Pearson aplicada na formação e dispersão do OSA simulações em modelos de praias dissipativas

	pH	T	Sal	DO	HTP Sup	HTP Prof	MO	COT	P
pH	1,00								
T	0,48	1,00							
Sal	-0,65	-0,40	1,00						
DO	-0,46	-0,76	0,85	1,00					
HTP Sup	-0,69	-0,80	0,87	0,96	1,00				
HTP Prof	-0,73	-0,78	0,88	0,95	1,00	1,00			
MO	0,33	-0,67	-0,06	0,47	0,31	0,27	1,00		
COT	0,33	-0,67	-0,06	0,47	0,31	0,27	1,00	1,00	
P	0,43	-0,54	-0,42	0,12	0,01	-0,03	0,92	0,92	1,00

Em negrito valores com $p < 0,05$. MO: Matéria orgânica; COT: Carbono Orgânico Total; P: fósforo. T: Temperatura, Sal: salinidade; OD: Oxigênio dissolvido; pH: potencial hidrogeniônico; HTP sup: óleo disperso pelo sedimento 5cm abaixo da superfície; HTP inf: óleo disperso pelo sedimento 5cm acima da superfície

6.4 CONCLUSÕES

As técnicas de limpeza e remediação tradicionalmente aplicadas em praias são limitadas. O processo natural de dispersão e degradação da mancha de óleo nessas regiões envolve a abrasão por parte das ondas e a interação com o MPS formando o OSA. O potencial de agregação do sedimento comumente associados a praias dissipativas é limitado em função da granulometria e percentual de matéria orgânica.

Esse estudo buscou avaliar os efeitos do uso de sedimentos finos em praias dissipativas através de modelos em mesoescala, tendo em vista a dispersão do óleo, os impactos da formação do OSA na degradação da mancha e o potencial de utilização de sedimentos finos na recuperação de praias dissipativas impactados por óleo.

Foi verificado que a interação óleo – MPS ocorreu de maneira significativa na presença apenas do sedimento arenoso. No ambiente natural, a alta energia na zona de arrebatamento faz com que o sedimento arenoso, apesar da elevada granulometria, esteja em suspensão na coluna de água e assim, em caso de um derramamento certamente o processo natural de formação do OSA poderá ocorrer.

Os resultados obtidos, no entanto, suportam a hipótese de que os sedimentos finos apresentam um efeito significativo na formação do OSA e na aceleração da dispersão do óleo na coluna d'água. Na presença de sedimentos finos houve uma dispersão até cinco vezes maior do óleo em comparação com o sedimento arenoso.

Em ambas as simulações o OSA formado foi mantido preferencialmente na parte inferior da coluna d'água e em função disto não houve uma transferência significativa de hidrocarbonetos de petróleo para o substrato, o que reduz o potencial de impacto sobre organismos bentônicos. Desta forma, como medida de dispersão do óleo na coluna d'água é notório que o uso de sedimentos finos para aumentar a formação do OSA é uma medida eficiente.

Em termos de degradação da mancha de óleo não foi verificada uma diferença significativa na ausência ou presença de sedimentos finos ao longo dos 21 dias de simulação. Assim, com relação a sua aplicação em processos de remediação em praias dissipativas é necessário uma série temporal maior de avaliação aliada a análises microbiológicas para concluir se de fato a formação do OSA está contribuindo para a biodegradação do óleo.

O uso de sedimentos finos em praias arenosas com fins de dispersão do óleo deve ser considerado com cuidado com base em parâmetros locais, como tipo MPS, tipo de óleo derramado, temperatura e, principalmente, o sentido de transporte das correntes, garantindo um transporte *offshore* para o OSA e claro, prevendo o destino desse material.

6.5 AGRADECIMENTOS

Este estudo foi realizado com o apoio financeiro da Capes e Queiroz Galvão Exploração e Produção S.A.

REFERÊNCIAS

- AJIJOLAIYA, L. O.; HILL, P.S.; KHELIFA A; ISLAM, R. M.; LEE, K. Laboratory investigation of the effects of mineral size and concentration on the formation of oil–mineral aggregates. **Marine Pollution Bulletin**, v. 56, p.920–927, 2006.
- ANDRADE, J. A; AUGUSTO, F.; JARDIM, I.C.S.F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética Química**, São Paulo, v. 35, p. 17 – 43, 2010.
- BANDARA, U. C.; POOJITHA, D. Y.; XIE, H. Fate and transport of oil in sediment laden marine waters. **Journal of Hydro-environment Research**, n. 5, p. 145-156, 2011.
- BRAGG, J.R.; OWENS, E.H. Clay-oil flocculation as a natural cleansing process following oil spills: Part 1. In: ARCTIC AND MARINE OIL SPILL PROGRAM (AMOP) TECHNICAL SEMINAR, 17, 1994, Ottawa. **Proceedings**. Ottawa: Environment Canada, 1994, p. 1-23.
- DEAN, R.G. Heuristic models of sand transport in the surf zone. In: Proceedings of Conference on Engineering Dynamics in the Coastal Zone, v.1, 1973, Australia. **Resumos**. Australia: Institution of Engineers, 1973, p. 208-214.
- ESCOBAR, N.F.C. **Geoquímica da água superficial e do sedimento de fundo nos baixos cursos dos rios Una, Pardo e Jequitinhonha, sul da Bahia, Brasil**. 2014. 116 p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio ambiente) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.
- FOLK, R. L.; WARD, W. C. Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. **Journal of Sedimentary Research**, v. 27, n. 1, 1957.
- FRICKE, A. H.; HENNING, H. F-K. O.; ORREN, M. J. Relationship between oil pollution and Psammolittoral meiofauna density of two south african beaches. **Marine Environmental Research**, v. 5, p. 59-77, 1981.
- GUÉNETTE, C.C.; SERGY, G A.; OWENS, E.H.; PRINCE, R C; K. LEE. Experimental design of the Svalbard shoreline field trials. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n.3, p. 245-256, 2003.
- GUYOMARCH, J.; LE FLOCH, S.; MERLIN, F. Effect of Suspended Mineral Load, Water Salinity and Oil Type on the Size of Oil–Mineral Aggregates in the Presence of Chemical Dispersant. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n.1, p. 95–100, 2002.
- HARGRAVE, B.T., KRANCK, K. Adsorption and transport of pollutants on suspended particles. In: SYMPOSIUM ON NON-BIOLOGICAL TRANSPORT AND TRANSFORMATION OF POLLUTANTS ON LAND AND WATER: Processes and Critical Data Required for Predictive Description, 1979, Gaithersburg. **Proceedings**. Gaithersburg: National Bureau of Standards, 1979, p. 11–13.

HOEFEL, F. G. **Morfodinâmica de praias arenosas oceânicas: uma revisão bibliográfica.** Itajaí: UNIVALI, 1998. 92 p.

ILOPF, International Tanker Owners Pollution Federation. 2011. **Shoreline Clean Up.** Disponível em: < <http://www.itopf.com> >. Acesso: 12 dez. 2013.

KARICKHOFF, S.W., BROWN, D.S., SCOTT, T.A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. **Water Research**, nº 13, p. 241–248, 1979.

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

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

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

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.

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

LUNEL, T. K.; LEE, K.; SWANNELL, R. Shoreline clean up during the Sea Empress incident: the role of surf washing (clay-oil flocculation), dispersants and bioremediation. In: ARCTIC AND MARINE OIL SPILL PROGRAM (AMOP) TECHNICAL SEMINAR, 18, 1996, Ottawa. **Proceedings.** Ottawa: Environment Canada, 1996, p. 12-29.

MCLACHLAN, A. Sandy beach ecology - a review. In: _____ Sandy beaches as ecosystems. South Africa: Springer Netherlands, 1983. Cap. 3, p. 321-380.

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

MOREIRA, I. T. A.; OLIVEIRA, O. M. C.; TRIGUIS, J. A.; QUEIROZ, A. F.S.; FERREIRA, S. L. C.; MARTINS, C. M. S.; SILVA, A. C. M.; FALCÃO, B. A. Phytoremediation in mangrove sediments impacted by persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) using *Avicennia schaueriana*. **Marine Pollution Bulletin**, v. 67, nº1, p. 130 – 136, 2013.

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

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

- NOAA. National Oceanic and Atmospheric Administration. **Screening quick reference tables**. Hazmat Report, v. 99, n.1. Washington, p.12, 1999.
- OMOTOSO, O.E.; MUNOZ, V. A.; MIKULA, R.J. Mechanisms of Crude Oil–Mineral Interactions. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 1, p. 45–54, 2002.
- OWENS, E.H. Evaluation of shoreline cleaning versus natural recovery: the Metula spill and the Komi operations. In: INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE. American Petroleum Institute, v.1, n.1, 1999. Seattle. **Proceedings**. Seattle: American Petroleum Institute publication, 1999, p. 503-509.
- OWENS, E.H., LEE, K. Interaction of oil and mineral fines on shorelines: review and assessment. **Marine Pollution Bulletin**, v.47, p. 397–405. 2003.
- PAYNE, J. R.; CLAYTON, J. R.; KIRSTEIN, E. Oil/suspended particulate material interactions and sedimentation. **Science & Technology Bulletin**, v.8, n.3, p. 201–221, 2003.
- READMAN, J.W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J.P.; CATINNI, C.; LEE, L.D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, n. 44, p. 48-62, 2002.
- SANTAS, R.; SANTAS P. Effects of wave action on the bioremediation of crude oil saturated hydrocarbons. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 5, p. 434-439, 2000.
- SERGY, G. A.; GUÉNETTE, C.C.; OWENS, E. H.; PRINCE, R. C.; LEE, K. In-situ Treatment of Oiled Sediment Shorelines. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 3, p. 237–244, 2003.
- SILVA, C.S.; MOREIRA, I.T.A; Oliveira, M.C.; QUEIROZ, A.F.S.; GARCIA, K.S.; FALCÃO, B. A.; ESCOBAR, N.F.C.; RIOS, M.C. Spatial distribution and concentration assessment of total petroleum hydrocarbons in the intertidal zone surface sediment of Todos os Santos Bay, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, nº 2, p 1271-1280, 2013.
- SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes** (Org.). Campinas: Embrapa Informática Agropecuária; 2009, p.370.
- SORENSEN, L.; MELBYE, A.G.; BOOTH, M.A. 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.
- STERLING JR, M. C.; BONNER, J. S.; ERNEST, A. N. S.; PAGE, C. A.; AUTENRIETH, R. L. Characterizing aquatic sediment–oil aggregates using in situ instruments. **Marine Pollution Bulletin**, n. 48, p. 533–542, 2004.
- STATSOFT Inc. STATISTICA for the Windows operating system. Release 9. Tulsa: EUA, StatSoft. 2009.
- STOFFYN-EGLI, P., LEE, K. Formation and characterization of oil– mineral aggregates. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n.1, p. 31 – 44, 2002.
- SUN, J.; ZHENG, A. X. A review of oil-suspended particulate matter aggregation—a natural process of cleansing spilled oil in the aquatic environment. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 11, p. 1801–1809, 2009.

TOLOSA, I.; DE MORA, S., SHEIKHOLESAMI, M.R.; VILLENEUVE, J.P.; BARTOCCI, J.; CATTINI, C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, p. 44–60, 2004.

VOLKMAN, J.K., HOLDSWORTH, D.G., NEILL, G.P., BAVOR JR & H.J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **The Science of the Total Environment**, nº 112, p. 203-219, 1992.

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

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

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

7. CONCLUSÕES

O presente estudo buscou avaliar os efeitos da adição de sedimentos finos (argila + silte) na formação do OSA, seus impactos na dispersão e na degradação do óleo, bem como o seu potencial de utilização na recuperação de praias refletivas e dissipativas, através de modelos de simulação em bancada.

Para a construção do modelo foram utilizados sedimentos naturais de praias em concordância com o estágio morfodinâmico proposto. Foram avaliadas as praias de Itapororoca (Município de Una), Atalaia (Município de Canavieiras) e Mar moreno (Município de Belmonte), no litoral sul da Bahia. Trata-se de uma região onde recentemente a Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis concedeu a liberação de blocos exploratórios, implicando em um potencial impacto para a área.

Os resultados mostraram que:

- A praia de Mar Moreno (Belmonte) foi classificada como refletiva, sendo uma fonte de sedimentos adequada para o modelo de praias refletivas.
- A praia de Itapororoca (Una) foi classificada como dissipativa e serviu de fonte de sedimentos para o modelo de praias dissipativas.
- A praia de Atalaia (Canavieiras) foi classificada como dissipativa intermediária e, portanto, não atendeu os pré-requisitos para utilização na construção dos modelos.

Com relação aos possíveis impactos em caso de um derramamento de petróleo nessas áreas verificou-se que:

- Nas regiões de Itapororoca e Atalaia o perfil morfodinâmico de ambas sugere uma tendência de acúmulo do óleo na superfície do sedimento em uma extensão grande da praia em função das oscilações da maré. O grau de seleção sugere, todavia, que em Itapororoca o óleo permaneça na superfície do sedimento (baixa penetração) e que em Atalaia este possa ser levado para subsuperfície em função da má seleção dos grãos. Sob o ponto de vista operacional durante a realização de planos de contingência e limpeza nessas praias, a alta compactação dos sedimentos permite uso de máquinas para limpeza.

- Para a praia de Mar Moreno a provável área de deposição para o óleo é reduzida gerando grande acúmulo na região intermareal. A elevada granulometria associada a grande mobilidade do sedimento aumenta o potencial de infiltração do óleo no sedimento contribuindo para sua persistência e impacto no ambiente. Trata-se de uma região de difícil limpeza pela possível mistura de sedimentos contaminados e limpos, assim como em função da dificuldade associada ao tráfego de veículos e uso de equipamentos.

A investigação acerca dos efeitos do uso de sedimentos finos em praias refletivas e dissipativas foi avaliado através de duas simulações para cada modelo, com quatro unidades de simulação cada, na ausência e presença de sedimentos finos, utilizando o óleo da bacia do Recôncavo e uma série temporal de 21 dias.

Com relação a avaliação da dispersão do óleo os resultados mostraram que:

- Na ausência de sedimentos finos o modelo de praias dissipativas apresenta uma maior possibilidade de agregação natural associado a uma maior concentração de MPS na superfície.
- A presença de sedimentos finos em ambos modelos teve um efeito significativo na formação do OSA.
- O estímulo a formação do OSA através da adição de sedimentos finos em ambos modelos teve um efeito significativo dispersão do óleo.
- Em termos de eficiência na dispersão do óleo foi verificado a ordem:

Praia refletiva – presença de sedimentos finos > Praia dissipativa – presença de sedimentos finos > Praia refletiva – ausência de sedimentos finos > Praia dissipativa – ausência de sedimentos finos

Com relação a investigação do tipo de OSA formado e da flutuabilidade dos agregados verifica-se que:

- Na presença e ausência de sedimentos finos, em ambos modelos, a maior parte dos agregados formados parecem ter uma flutuabilidade neutra, o que favorece a

dispersão e transporte, além de minimizar a acumulação de hidrocarbonetos nos sedimentos inter e supramareal.

- Apenas para o modelo de simulação de praias dissipativas, na presença de sedimentos finos, houve aumento nas concentrações de hidrocarbonetos no sedimento de fundo das unidades de simulação.
- Foram encontrados OSAs do tipo gotícula (individual e múltiplo) e amorfo.

Sobre os impactos da formação do OSA na degradação da mancha superficial os resultados apontam para:

- Em termos de eficiência na degradação da mancha superficial do óleo foi verificado a ordem: Praia refletiva – presença de sedimentos finos > Praia refletiva – ausência de sedimentos finos > Praia dissipativa – presença de sedimentos finos > Praia dissipativa – ausência de sedimentos finos.
- Os hidrocarbonetos saturados foram os compostos mais degradados.

Com relação ao processo de remediação em praias fica claro que a formação natural ou estimulada do OSA em ambientes costeiros e as suas consequências, é um processo complexo. Uma série de lacunas ainda precisam ser preenchidas. Sem dúvidas uma série temporal maior para a análise do impacto da formação do OSA e análises microbiológicas onde é possível associar a agregação ao estímulo da biodegradação são necessárias. A compreensão do papel dos nutrientes associados ao sedimento na degradação do óleo ainda precisa ser melhor investigada.

A adição de sedimentos finos em um sistema costeiro como praias arenosas refletivas e dissipativas com fins de dispersão e degradação do óleo deve ser considerada com cuidado. Embora praias de um mesmo estágio morfodinâmico sejam ambientes com uma configuração semelhante, parâmetros locais como tipo e concentração de MPS devem ser avaliados, assim como o sentido de transporte das correntes e a previsão do destino desse material. De acordo com os modelos propostos, a praia refletiva apresenta uma melhor resposta ao uso dos sedimentos finos para aceleração da formação do OSA com efeitos na dispersão e degradação da mancha.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, P. C. B.; MOREAU, M. S. S.; FONTES, E.O. Impactos na dinâmica ambiental do município de canaveiras (BA) tendo a resex como fator de influência. **Revista de Geografia, Meio Ambiente e Ensino**, v. 2, n. 1, p. p. 61-78, 2011.
- AJIJOLAIYA, L. O.; HILL, P.S.; KHELIFA A; ISLAM, R. M.; LEE, K. Laboratory investigation of the effects of mineral size and concentration on the formation of oil–mineral aggregates. **Marine Pollution Bulletin**, v. 56, p.920–927, 2006.
- ANDRADE, J. A; AUGUSTO, F.; JARDIM, I.C.S.F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética Química**, São Paulo, v. 35, p. 17 – 43, 2010.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo. 2005. Brasil Round 7. Disponível em:<http://www.anp.gov.br/brasil-rounds/round7/round7/areas_oferecidas.asp >. Acesso em fevereiro de 2014.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard practice for extraction of trace elements from sediments**. 11p. 1992.
- ATLAS, R. M.; RAYMOND, R. L. Stimulated petroleum biodegradation. **Critical Reviews In Microbiology**, Louisville, v. 5, n. 4, p.371-386, 1997.
- BACKHUS, D. A.; GOLINI, C.; CASTELLANOS, E. Evaluation of Fluorescence Quenching for Assessing the Importance of Interactions between Nonpolar Organic Pollutants and Dissolved Organic Matter. **Environmental Science Technology**, v. 37, p.4717-4723, 2003.
- BANDARA, U. C.; POOJITHA, D. Y.; XIE, H. Fate and transport of oil in sediment laden marine waters. **Journal of Hydro-environment Research**, n. 5, p. 145-156, 2011.
- BOEHM, P.D. Transport and transformation processes regarding hydrocarbon and metal pollutants in offshore sedimentary environments. In: BOESCH, D. F.; RABALAIS, N. N. **Long-Term Environmental Effects of Offshore Oil and Gas Development**. London: Elsevier Applied Science, 1987, p. 233–287.
- BASTOS, A. C.; SILVA, C. G. Caracterização morfodinâmica do litoral Norte Fluminense, RJ, Brasil. **Revista Brasileira de Oceanografia**, v. 48, n. 1, p. 41-60, 2000.
- BITTENCOURT A.C.S.P.; DOMINGUEZ J.M.L.; MARTIN L., SILVA I.R. Patterns of sediment dispersion coastwise the State of Bahia-Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 72, n. 2, p. 271-287, 2000.
- BRAGG, J.R.; OWENS, E.H. Clay-oil flocculation as a natural cleansing process following oil spills: Part 1. In: ARCTIC AND MARINE OIL SPILL PROGRAM (AMOP) TECHNICAL SEMINAR, 17, 1994, Ottawa. **Proceedings**. Ottawa: Environment Canada, 1994, p. 1-23.
- CAMARGO, M. G. 2006. **SYSGRAN**: análises e gráficos sedimentológicos. Cidade: Curitiba. Centro de Estudos do Mar, Universidade Federal do Paraná, versão 3.0. Disponível em <<http://www.cem.ufpr/sysgran>>. Acesso em: 08 fev. 2014.
- CALLEGARI-JACQUES, S.M. **Bioestatística**: princípios e aplicações. Porto Alegre: Arned. 2003, p. 255.
- CALLIARI, L. J.; MUEHC, D.; HOEFEL, F.G.; TOLDO JR, E. Morfodinâmica praias: uma breve revisão. **Revista Brasileira de Oceanografia**, n.51, p. 63-78, 2003.

CARLS, M.G., HOLLAND, L., LARSEN, M., COLLIER, T.K., SCHOLZ, N.L., INCARDONA, J.P. Fish embryos are damaged by dissolved PAHs, not oil particles. **Aquatic Toxicologic**, v. 88, n. 2, p. 121–127, 2008.

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

CLOUTIER, D.; GHARBI, S.; BOULÉ, M. On the oil-mineral aggregation process: a promising response technology in ice-infested waters. In: INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE. American Petroleum Institute, v.1, n.1, 2005. Seattle. **Proceedings**. Seattle: American Petroleum Institute publication, 2005, p. 167–176.

OWENS, E.H. Evaluation of shoreline cleaning versus natural recovery: the Metula spill and the Komi operations. In: INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE. American Petroleum Institute, v.1, nº1, 1999. Seattle. **Proceedings**. Seattle: American Petroleum Institute publication, 1999, p. 503-509.

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

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

DEAN, R.G. Heuristic models of sand transport in the surf zone. In: AUSTRALIAN CONFERENCE ON COASTAL ENGINEERING, 1, 1973, Sydney. **Proceedings**. Sydney: Engineering Dynamics of the Coastal Zone, 1973, p. 208-214.

DOMINGUEZ, J.M.L. **Evolução quaternária da planície costeira associada à foz do rio Jequitinhonha (BA): influência das variações do nível do mar e da deriva litorânea dos sedimentos**. 1983. 79 p. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Instituto de Geociências, UFBA, Salvador, 1983.

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

ESCOBAR, N.F.C. **Geoquímica da água superficial e do sedimento de fundo nos baixos cursos dos rios Una, Pardo e Jequitinhonha, sul da Bahia, Brasil**. 2014. 116 p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio ambiente) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

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

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

FOLK, R. L.; WARD, W. C. Brazos river bar: a study of significance of grain size parameters. **Journal Sediment Petroleum**, v. 27, p 3 - 26, 1957.

FRICKE, A. H.; HENNING, H. F-K. O.; ORREN, M. J. Relationship between oil pollution and Psammolittoral meiofauna density of two south african beaches. **Marine Environmental Research**, v. 5, p. 59-77, 1981.

GOOGLE EARTH. Disponível em: <<http://www.google earth.com.br/>>. Acesso em: 20 fev. 2013.

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

GUYOMARCH, J.; LE FLOCH, S.; MERLIN, F. Effect of Suspended Mineral Load, Water Salinity and Oil Type on the Size of Oil–Mineral Aggregates in the Presence of Chemical Dispersant. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n.1, p. 95–100, 2002.

HARGRAVE, B.T., KRANCK, K. Adsorption and transport of pollutants on suspended particles. In: SYMPOSIUM ON NON-BIOLOGICAL TRANSPORT AND TRANSFORMATION OF POLLUTANTS ON LAND AND WATER: Processes and Critical Data Required for Predictive Description, 1979, Gaithersburg. **Proceedings**. Gaithersburg: National Bureau of Standards, 1979, p. 11–13.

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

HOEFEL, F. G. **Morfodinâmica de praias arenosas oceânicas**: uma revisão bibliográfica. Itajaí: UNIVALI, 1998. 92 p.

HORIKAWA, K. **Nearshore dynamics and coastal processes: Theory, measurement, and predictive models**. University of Tokyo press, 1988.

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

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

KARICKHOFF, S.W., BROWN, D.S., SCOTT, T.A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. **Water Research**, n. 13, p. 241–248, 1979.

KEPKAY, P.E.; LEE, K.; STOFFYN-EGLI, P. Application of Ultraviolet Fluorescence Spectroscopy to Monitor Oil – Mineral Aggregate Formation. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 1, p. 101–108, 2002.

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

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

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

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

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

LEE, K. 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, Kenneth et al. Shoreline cleanup by acceleration of clay-oil flocculation processes. In: INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE. American Petroleum Institute, v.1, n.1, 1997. Seattle. **Proceedings**. Seattle: American Petroleum Institute publication, 1997, p. 235-240.

LEE, K. Oil–particle interactions in aquatic environments: influence on the transport, fate, effect and remediation of oil spills. **Spill Science and Technology Bulletin**, v.8, nº 1, p. 3 – 8, 2002.

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

LUNEL, T. K.; LEE, K.; SWANNELL, R. Shoreline clean up during the Sea Empress incident: the role of surf washing (clay-oil flocculation), dispersants and bioremediation. In: ARCTIC AND MARINE OIL SPILL PROGRAM (AMOP) TECHNICAL SEMINAR, 18, 1996, Ottawa. **Proceedings**. Ottawa: Environment Canada, 1996, p. 12-29.

MCLACHLAN, A. Sandy beach ecology - a review. In: _____ Sandy beaches as ecosystems. South Africa: Springer Netherlands, 1983. Cap. 3, p. 321-380.

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

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

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

NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration. **Environmental Sensitivity Index guidelines**, Version 2.0. Technical Memorandum NOS ORCA 115. Seattle: Hazardous Materials Response and NOAA, 1997.

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

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

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

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

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

READMAN, J.W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J.P.; CATINNI, C.; LEE, L.D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, n. 44, p. 48-62, 2002.

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

ROWLAND ,D. K., LINDLEY, A. P. , HALL, G. H. , ROSSALL, M. J. , WILSON, D. R. , BENHAM, D. G., HARRISON, A. F., DANIELS R. E. Effects of beach sand properties, temperature and rainfall on the degradation rates of oil in buried oil/beach sand mixtures **Environmental Pollution**, n.109, p.109-118, 2000.

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

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

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

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

SERGY, G. A.; GUÉNETTE, C.C.; OWENS, E. H.; PRINCE, R. C.; LEE, K. Treatment of oiled sediment shorelines by sediment relocation. In: International OIL SPILL CONFERENCE. American Petroleum Institute, v.1, n.1, 1999. Seattle. **Proceedings**. Seattle: American Petroleum Institute publication, 1999, p. 991–996, 1999.

SILVA, C.S.; MOREIRA, I.T.A; Oliveira, M.C.; QUEIROZ, A.F.S.; GARCIA, K.S.; FALCÃO, B. A.; ESCOBAR, N.F.C.; RIOS, M.C. Spatial distribution and concentration assessment of total petroleum hydrocarbons in the intertidal zone surface sediment of Todos os Santos Bay, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 2, p 1271-1280, 2013.

- SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes** (Org.). Campinas: Embrapa Informática Agropecuária; 2009, p.370.
- SHAW, J. M. A Microscopic View of Oil Slick Break-up and Emulsion Formation in Breaking Waves. 2003. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 5, p. 491–501, 2003.
- SHEN, L.; JAFFÉ, R. Interactions between dissolved petroleum hydrocarbons and pure and humic acid-coated mineral surfaces in artificial seawater. **Marine Environmental Research**, v.49, p. 217- 231, 2000.
- STATSOFT Inc. STATISTICA for the Windows operating system. Release 9. Tulsa: EUA, StatSoft. 2009.
- STERLING JR, M. C.; BONNER, J. S.; ERNEST, A. N. S.; PAGE, C. A.; AUTENRIETH, R. L. Characterizing aquatic sediment–oil aggregates using in situ instruments. **Marine Pollution Bulletin**, n. 48, p. 533–542, 2004.
- STOFFYN-EGLI, P., LEE, K. Formation and characterization of oil– mineral aggregates. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n.1, p. 31 – 44, 2002.
- SUN, J.; ZHENG, A. X. A review of oil-suspended particulate matter aggregation—a natural process of cleansing spilled oil in the aquatic environment. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 11, p. 1801–1809, 2009.
- TRINDADE, M.C.L.F. **Formação e caracterização de agregados óleo-mineral em diferentes energias hidrodinâmicas**. 2011. 57 p. Monografia (Graduação em Oceanografia) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.
- KHELIFA, A.; STOFFYN-EGLI, P.; P. S., HILL; LEE, K. Characteristics of Oil Droplets Stabilized by Mineral Particles: Effects of Oil Type and Temperature. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 1, p. 19–30, 2002.
- KHELIFA, A.; STOFFYN-EGLI, P.; P. S., HILL; LEE, K. Effects of salinity and clay type on oil–mineral aggregation. **Marine Environmental Research**, v.59, p. 235–254, 2005.
- VALLEJO, V.; SALGADO, L.; ROLDAN, F. Evaluacion de la bioestimulacion em la biodegradacion de TPHs em suelos contaminados com petróleo. Bioestimulation process during the biodegradation of THH in oil contaminated soil. **Revista Colombiana de Biotecnología**. v. 7, n. 2, p. 67-78, 2005.
- VENTURINI, N.; TOMMASI, L. R.; BÍCEGO, M.C.; MARTINS, C.C. Characterization of the benthic environment of a coastal area adjacent to an oil refinery, todos os santos Bay (NE-Brazil). **Brazilian journal of oceanography**, v. 52, n. 2, p. 123-134, 2004.
- VOLKMAN, J.K., HOLDSWORTH, D.G., NEILL, G.P., BAVOR JR & H.J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **The Science of the Total Environment**, n. 112, p. 203-219, 1992.
- WALKLEY, A. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon m soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. **Soil Science**, 63:251-263, 1947.
- WEISE, A.M., NALEWAJKO, C., LEE, K. Oil–mineral fine interactions facilitate oil biodegradation in seawater. **Environmental Technology**, v. 20, p. 811–824, 1999.

WOOD, P.A.; LUNEL, T.; SWANNELL, D.F.; LEE, K.; STOFFYN-EGLI, P. Clay-Oil Flocculation during Surf Washing at the Sea Empress Incident. In: ARCTIC AND MARINE OIL SPILL PROGRAM (AMOP) TECHNICAL SEMINAR, 21, 1998, Ottawa. **Proceedings**. Ottawa: Environment Canada, 1998, p. 208-214.

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

APÊNDICES

APÊNDICE 1. REVISÃO TEÓRICA

Esta revisão sumariza um levantamento bibliográfico acerca das praias arenosas, as consequências de derramamentos de óleo nessas áreas e as técnicas tradicionais de limpeza aplicadas. Aborda também o processo de formação do OSA e as vantagens e limitações da sua aplicação em casos de derramamentos de óleo em praias.

1.1 PRAIAS ARENOSAS

Praias arenosas podem ser definidas como acumulações de sedimentos não consolidados, variando de areia a seixo, modeladas pela interação de ondas incidentes, refletidas ou parcialmente refletidas na face da praia. Os fluxos hidrodinâmicos exercem atrito sobre os sedimentos móveis da praia, alterando os padrões de distribuição e dispersão dos sedimentos ao longo da costa, modelando o perfil da praia à medida que condições energéticas do ambiente também se modificam. Altera-se assim, a morfologia praial que por sua vez se reflete em modificações no padrão hidrodinâmico atuante. Morfologia e hidrodinâmica evoluem em conjunto, tornando as praias um dos sistemas mais dinâmicos e complexos do ambiente costeiro (HOEFEL, 1998).

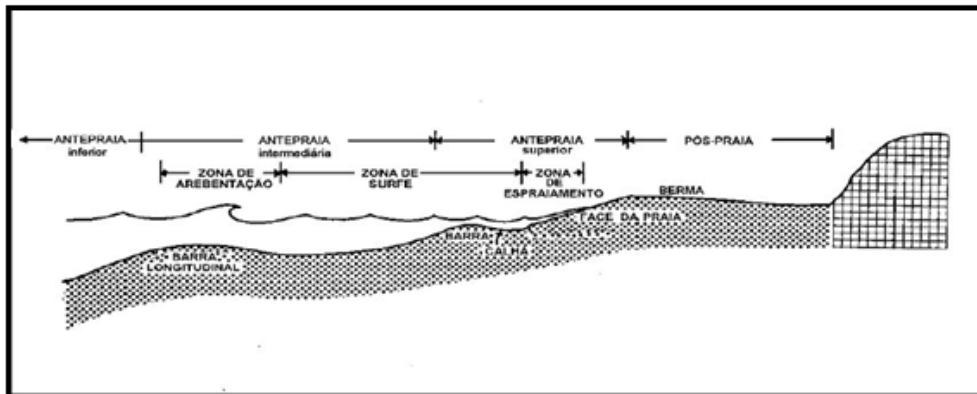
As definições mais modernas de praias a delimitam do limite externo (em direção ao mar) como sendo a profundidade onde há interação da onda com o fundo e o limite interno (em direção ao continente) até o alcance da ação de ondas durante tempestades ou alguma mudança fisiográfica (e.g. campo de dunas, costão rochoso) ou ponto onde uma vegetação permanente é estabelecida (HORIKAWA, 1988; HOEFEL, 1998). A figura 1 ilustra um perfil de praia típico e suas delimitações. A largura ou até mesmo a existência dessas zonas é variável e depende da energia das ondas (diretamente proporcional) e diâmetro do grão (indiretamente proporcional).

Dentro do contexto de co-evolução morfodinâmica foram estabelecidos seis estágios ou estados de evolução praial para praias arenosas em regime de micro-maré: os extremos dissipativo e refletivo e mais quatro estágios intermediários (Anexo 1) (WRIGHT; SHORT, 1984) descritos a seguir:

- Praias dissipativas: caracterizadas por uma face de praia com inclinação suave e sedimento com granulometria fina (areia fina à silte). Apresentam uma ampla zona de surf, com uma progressiva dissipação de energia de onda ao longo da praia. Neste estágio, onde há grande estoque de sedimento na zona submarina, bancos arenosos longitudinais paralelos à praia são comuns (WRIGHT; SHORT, 1984; HOEFEL, 1998; BASTOS e SILVA, 2000; CALLIARI et al., 2003).

- Praias refletivas: caracterizadas com uma face praial íngreme, geralmente com feições de cúspides. São formadas normalmente por areia grossa e apresentam pequeno estoque de sedimentos subaquosos (sem bancos). Assim, a onda dissipa pouca energia em interações com o fundo e tende a quebrar diretamente na face de praia, determinando uma zona de arrebentação restrita com ondas do tipo ascendente e mergulhante (WRIGHT; SHORT, 1984; HOEFEL, 1998; BASTOS e SILVA, 2000; CALLIARI et al., 2003).
- Praias intermediárias: associam características variadas dos dois extremos sendo classificadas considerando uma sequência de declínio energético e aumento da granulometria. As condições ambientais que favorecem o desenvolvimento desses estágios incluem climas de onda de energia moderada, mas temporalmente variável e com sedimentos de granulometria de média a grossa. O relevo de fundo da praia é caracterizado pela presença de bancos regulares e/ou irregulares, muitas vezes cortados por canais nos quais se desenvolvem as correntes de retorno (WRIGHT; SHORT, 1984; HOEFEL, 1998; BASTOS e SILVA, 2000).

Figura 1. Perfil praial com zonização hidrodinâmica e morfológica tipicamente observada em arenosas.



Fonte: CALLIARI et al., 2003.

Assim, embora sejam ambientes naturalmente instáveis, as praias são classificadas conforme o seu estado morfodinâmico mais recorrente, denotado como uma resposta às características mais frequentes de arrebentação e do tipo de sedimento (CALLIARI et al., 2003).

1.1.2 DERRAMAMENTOS DE ÓLEO NA ZONA COSTEIRA

O óleo derramado em ecossistemas aquáticos sofre uma série de modificações em sua composição química, incluindo a evaporação dos compostos mais leves, foto-oxidação, biodegradação, emulsificação, dispersão, dissolução, e interações entre óleo e sedimento (ITOPF, 1999). Esse processo natural de intemperismo promove gradualmente o desaparecimento natural do óleo da superfície do mar (FARIAS et al., 2008).

As consequências de derramamentos no ambiente marinho, todavia, são intensificadas quando o óleo atinge a região costeira, podendo resultar em efeitos deletérios para ecossistemas sensíveis, oferecer riscos a saúde humana e afetar uma série de atividades econômicas como a pesca e o turismo. A extensão e gravidade do impacto, contudo, será reflexo de diversos processos referentes às propriedades do óleo derramado (e.g. volume, composição e densidade), da área afetada (e.g. hidrodinâmica, habitat atingido, composição mineralógica) e a eficiência dos métodos de remediação utilizados (FARIAS et al., 2008; WANG et al., 2007).

Dentro do contexto de sistemas costeiros, têm-se as praias arenosas como importantes ambientes susceptíveis ao impacto por derramamentos de petróleo. É notório que a ocorrência de derramamentos de petróleo nesses trechos da costa tem forte impacto negativo e apelo sobre a sociedade.

Diversos fatores podem influenciar na magnitude do impacto: i) a inclinação da face de praia que determina não apenas a extensão da região intermareal, ou seja, da área de deposição para o óleo, mas também a ação da quebra da onda, onde grandes inclinações fazem com que o espraiamento e refluxo das ondas reduzam o tempo de permanência do óleo; ii) o tipo de sedimento (porosidade e permeabilidade) influenciando na capacidade de penetração e permanência do óleo, onde sedimentos de granulometria elevada, bem selecionados e com alta esfericidade determinam uma infiltração mais profunda; iii) o grau de exposição à energia de ondas e marés influenciando diretamente na capacidade de autolimpeza da praia; iv) ciclo natural de acreção/erosão da praia possibilitando o soterramento e disponibilização do óleo, respectivamente (ITOPF, 2011).

A sensibilidade biológica do ecossistema também deve ser levada em consideração. Praias arenosas abrigam organismos com alta especificidade em função da ausência de substrato fixo e baixa disponibilidade de nutrientes. Muitas espécies com importância econômica direta e de relevância ambiental como crustáceos, moluscos e peixes estão associados ao sistema praial. Em termos de organismos bentônicos, a fauna permanente das praias arenosas normalmente pode ser encontrada nos primeiros centímetros do sedimento, podendo a profundidade variar em função da textura e a composição destes

sedimentos (MCLACHLAN; BROWN, 2006). Desta forma, a penetração e o soterramento do óleo pode levar a exposição prolongada desses organismos (ITOPF, 2011).

O Índice de Sensibilidade Ambiental (ISL) (ANEXO 2) adotado pelo Ministério do Meio Ambiente classifica as praias dissipativas e refletivas como ISL 3 e 4, respectivamente (QUADRO 1). De uma maneira geral praias refletivas são mais sensíveis à poluição pela baixa capacidade de dispersão de contaminantes e dificuldade de limpeza.

Quadro 1 – Síntese do Índice de Sensibilidade Ambiental para o ISL 3 e 4.

<p>Índice 3 (ISL 3)</p>	<p>Substratos semipermeáveis; baixa penetração/ soterramento de petróleo</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Praias dissipativas de areia média a fina, expostas. Faixas arenosas contíguas à praia, não vegetadas, sujeitas à ação de ressacas. Escarpas e taludes íngremes. Campos de dunas expostas <hr/> <ul style="list-style-type: none"> ■ Características – Reflexão médias de ondas; praias com declividade da face praial da ordem de 3 a 5 graus (zona intermarés larga); sedimentos bem selecionados e geralmente compactados (fundo duro); percolação do óleo geralmente inferior a 10 cm; baixa mobilidade do perfil praial, com baixo potencial de soterramento; sedimentos superficiais sujeitos à remobilização frequente por ação das ondas. <hr/> <ul style="list-style-type: none"> ■ Comportamento potencial do óleo / Ação de resposta – Penetração do óleo geralmente menos que 10 cm; mínima possibilidade de soterramento do óleo devido à lenta mobilidade da massa sedimentar; a possibilidade existe, porém, em praias expostas, após a fase erosiva das tempestades; impactos sobre as comunidades bióticas intermarés podem ser severos; geralmente a limpeza é necessária; é possível o tráfego de veículos; respeitando o ciclo de marés e as eventuais restrições ambientais locais. No caso das barreiras, o óleo pode se entranhar no material desmoronado, acumulado na base da escarpa, tornando a limpeza necessária na faixa de preamar.
<p>Índice 4 (ISL 4)</p>	<p>Substratos de média permeabilidade; moderada penetração/ soterramento de petróleo:</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Praias de areia grossa; Praias intermediárias de areia fina a média, expostas; Praias de areia fina a média, abrigadas <hr/> <ul style="list-style-type: none"> ■ Características – Declividade da face praial entre 3 e 10 graus; substratos moderadamente permeáveis; mobilidade sedimentar relativamente elevada (acumulação de até 20 cm por ciclo de maré); soterramento parcial do óleo. As praias de areia fina a média, protegidas, têm características semelhantes às do índice anterior (ISL 3), sendo, porém, mais sensíveis por serem protegidas, com menor grau de exposição à energia de ondas e marés. <hr/> <ul style="list-style-type: none"> ■ Comportamento potencial do óleo / Ação de resposta - Penetração do óleo até cerca de 25 cm de profundidade; mobilidade do sedimento tende ao soterramento; possibilidade de ocorrência de sequência de estratos com e sem contaminação, exigindo o manuseio de grande volume de sedimentos; impactos sobre as comunidades bióticas intermarés podem ser severos; limpeza difícil, agravada pela tendência do equipamento misturar mais ainda o óleo com o sedimento; tráfego de veículos pode não ser possível; pode haver a transposição da praia por ondas em situações de tempestade, com potencial contaminação da retaguarda do cordão litorâneo.

FONTE: BRASIL, 2002.

No entanto, essas classificações não são rígidas e aspectos locais como recursos biológicos e socioeconômicos (turismo, pesca, áreas de mergulho, esportes náuticos, desova de tartarugas e outros) não considerados nesse quadro ambiental, certamente ampliam a prioridade de proteção nos processos de planejamento de contingência e nas operações contramedida a derramamentos.

1.1.3. TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO EM PRAIAS ARENOSAS

O processo de limpeza de praias após derramamentos de petróleo sempre foi uma atividade prioritária, uma vez que o ambiente conecta-se a atividades econômicas importantes como turismo e pesca. Para a redução ou minimização dos danos ambientais diversos métodos de limpeza são empregados internacionalmente (ITOPF 2006), sendo os principais: uso de material absorvente, remoção manual/mecânica, bombeamento a vácuo, jateamento com água e atenuação natural monitorada (ITOPF 2011; CANTAGALLO et al., 2007).

A problemática e limitação dos métodos tradicionais vão desde problemas logísticos como necessidade de grande número de pessoas e o custo das operações, às questões ambientais como remoção da camada superior da areia onde a abundância de organismos é maior, pisoteamento da região aumentando a penetração do óleo, impacto biológico secundário e outros (CANTAGALLO et al., 2007).

Já o processo de monitoramento da atenuação natural só costuma ser utilizado em áreas remotas, de difícil acesso, onde o uso das demais técnicas é prejudicado. Dentro desse contexto, a remoção do óleo ocorre muitas vezes devido à ação conjunta da hidrodinâmica marinha e da interação natural de gotículas de óleo e sedimentos suspensos na coluna d'água formando agregados óleo – material particulado em suspensão. Este processo, todavia, é mais eficiente na presença de sedimentos com granulometria inferior a $5\mu\text{m}$ (SUN; ZHENG, 2009).

Dito isto, a aceleração da formação do OSA em praias, a partir da disponibilização de sedimentos de granulometria fina, pode proporcionar uma maior dispersão e degradação do óleo. É importante notar que a forte hidrodinâmica natural do ambiente praiado age como um fator positivo ao transportar o OSA em suspensão na coluna d'água, onde os processos de degradação do óleo são mais eficientes.

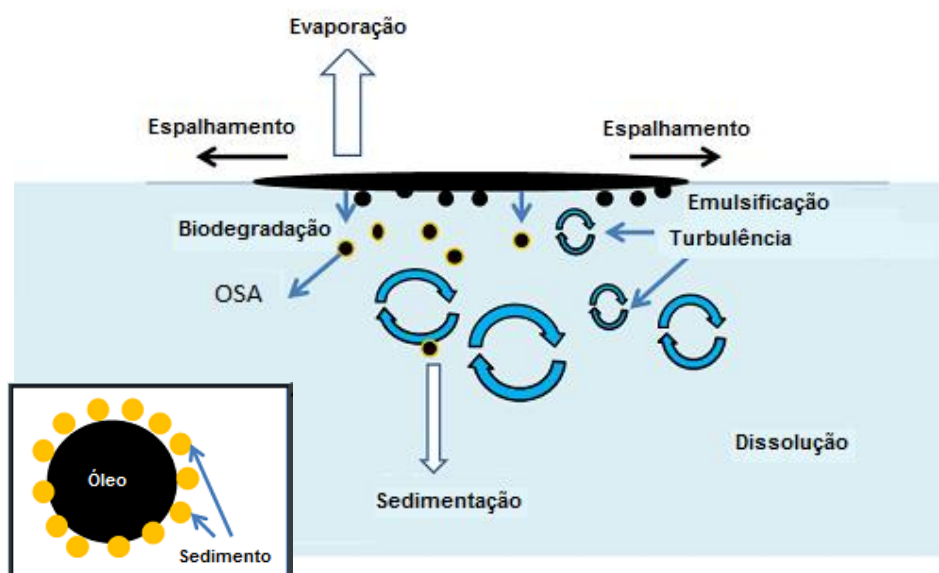
1.2 AGREGADOS ÓLEO – MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (OSA)

Em um derramamento de óleo no ambiente aquático as gotículas de óleo por apresentarem natureza hidrofóbica tendem a interagir com o material particulado em

suspensão (MPS) formando agregados (SUN; ZHENG, 2009) (Fig. 2). Diversas terminologias foram utilizadas para se referir a esse processo, tais como: floculação óleo-argila, interação óleo-partículas finas, agregado óleo-material particulado em suspensão e, com maior frequência, agregado óleo - material particulado em suspensão (OSA).

O OSA pode ser definido como uma formação microscópica composta por gotículas de óleo e sedimentos finos que interagem naturalmente em sistemas aquáticos turbulentos formando estruturas estáveis durante semanas (LE FLOCH et al., 2002; STOFFYN-EGLI; LEE, 2002).

Figura 2. Processo de intemperismo de óleo no ambiente. Em destaque a formação do OSA



Fonte: Modificado de DANCHUK (2009)

A agregação com o sedimento pode influenciar o transporte e o destino do óleo no ambiente (LEE, 2002; OWENS et al., 2003; BANDARA et al., 2011), uma vez que a presença do sedimento associado ao óleo estabiliza a gotícula, favorece a dispersão do óleo, modifica a sua densidade, diminui suas propriedades adesivas, impedindo assim uma reaglutinação entre as gotículas e a retenção do óleo na costa (MUSCHENHEIM; LEE, 2002; OMOTOSO et al., 2002). Numa primeira instância trata-se, portanto, de uma ação física, onde o OSA age como um dispersante mineral natural.

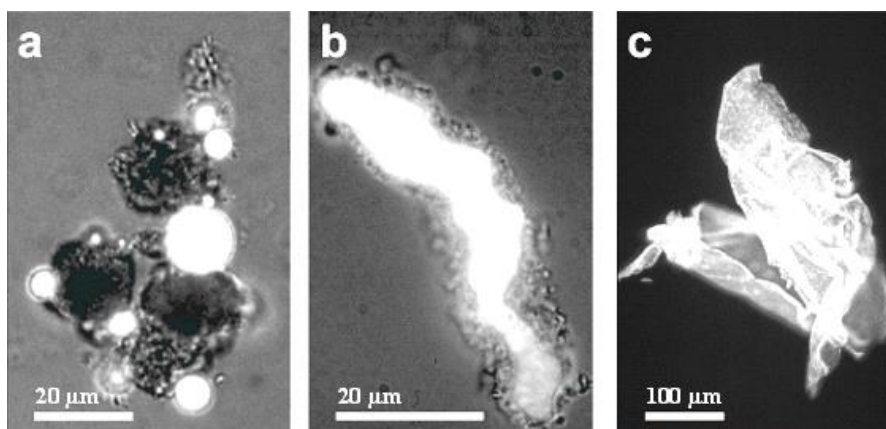
A dispersão dos agregados pode ser horizontal, em função das correntes e/ou vertical, passando da coluna d'água para o sedimento. O transporte vertical é alterado não só por causa de mudanças na densidade do agregado, mas também por causa da redução da porosidade total do sedimento devido à presença do óleo (STERLING JR et al., 2004). Essas

alterações se refletem na fluutuabilidade do OSA que pode ser positiva, negativa ou neutra em relação à água, de forma que essa propriedade é controlada pela relação óleo/mineral em cada agregado individual, bem como a hidrodinâmica local (LEE; STOFFYN-EGLI, 2001).

O OSA aumenta também a área superficial disponível por volume de óleo, tornando o óleo mais acessível para bactérias hidrocarbonoclasticas e permitindo um maior contato com o oxigênio, acelerando assim o processo de degradação (LEE et al., 1996; OWENS; LEE, 2003; WEISE et al., 1999). Ou seja, secundariamente, o OSA pode agir como um estímulo à biodegradação e assim, o processo não apenas dispersaria o óleo derramado no ambiente, mas efetivamente eliminaria diversos componentes do petróleo (LEE et al., 1996; WEISE et al., 1999). Para efeitos de degradação mais eficiente, é preferível que o OSA permaneça suspenso na coluna de água por mais tempo (MUSCHENHEIM; LEE, 2002).

Estudos identificaram três configurações distintas que o OSA pode apresentar: gotícula (*droplet*, em inglês), amorfo (*solid*, em inglês) e membranoso (*flake*, em inglês) (Fig. 3) (STOFFYN-EGLI; LEE, 2002). O tipo mais comum é o agregado do tipo gotícula, onde uma única gota de óleo estabelece uma agregação com partículas minerais ligadas à sua superfície formando um revestimento. Embora em menor frequência, agregados formados por múltiplas gotículas de óleo também foram relatados (BRAGG; OWENS, 1994; LEE et al., 1996; STOFFYN-EGLI; LEE, 2002). Agregados do tipo amorfo são aqueles onde a estrutura não apresenta uma configuração ordenada ou contorno definido. O OSA amorfo são muitas vezes alongados, curvados e até mesmo ramificados. O OSA do tipo membranoso apresenta uma estrutura semelhante a folhas finas dando uma aparência membranosa ao agregado. Estes tendem a apresentar uma fluutuabilidade positiva ou neutra (STOFFYN-EGLI; LEE, 2002).

Figura 3. Tipos de OSA: a) tipo gotícula, b) tipo amorfo, c) tipo membranoso



Fonte: LEE; STOFFYN-EGLI 2001

Os principais fatores que controlam a formação do OSA são:

(1) **Salinidade:** Interfere, através da força iônica, na capacidade de floculação das partículas sólidas e modifica também as propriedades das gotículas de óleo afetando a taxa de formação do OSA (LE FLOCH et al., 2002). Na água salina esse processo é mais eficiente, pois a presença de cátions livres reduz a força de repulsão eletrostática entre as partículas sedimentares (carregadas negativamente) e aumenta a força de atração molecular que se torna preponderante e possibilita a coalescência entre as partículas sólidas e os compostos polares do petróleo (SUN; ZHENG, 2009). Assim, a formação do OSA é mais expressiva na água salgada, embora tenha sido verificada sua formação em águas com salinidade próxima a 1,5 em um derramamento no rio Desaguadero, na Bolívia (LEE et al., 2003). Sugere-se, contudo, que há uma salinidade mínima, abaixo da qual a agregação não ocorre. Esse valor, denominado, salinidade crítica de agregação, é influenciado pelo tipo de sedimento e pelo tipo de óleo (SUN; ZHENG, 2009).

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

(3) **Óleo:** Interfere na formação do OSA através de aspectos como viscosidade, densidade e composição. Os agregados se formam preferencialmente com óleos de baixa viscosidade, uma vez que a dispersão é mais intensa que em um óleo muito viscoso. LEE et al., 1998, calcularam o limiar da viscosidade acima do qual não ocorrerá formação de agregados óleo – material particulado em suspensão como sendo 9500mPa.s. A composição do óleo interfere na agregação no sentido de que compostos polares interagem com as

partículas sólidas por intermédio de um cátion (BRAGG; OWENS, 1994). KHELIFA et al., 2002, demonstraram que óleos com maior percentual de resinas e asfaltenos são estabilizados mais facilmente pelo OSA, porém ressaltam que se trata de óleos mais viscosos e que, portanto, necessitam de maior energia turbulenta para a formação dos agregados.

(4) **Turbulência:** O nível e duração da energia turbulenta do ambiente, associado à ação das ondas, é um fator chave na formação dos agregados. Este parâmetro determina a dispersão da mancha sobre forma de gotículas, age como indutor da ressuspensão do sedimento e promove colisões entre as gotículas de óleo e o sedimento, aumentando assim a taxa de formação do OSA (SERGY et al., 2003; NIU et al., 2010).

Esses fatores não agem de maneira isolada, interagem no sistema modificando a resposta da agregação e apresentam importância variada de acordo com as condições ambientais. Em ambientes salinos, por exemplo, o tipo de mineral pode ter uma importância secundária na formação do OSA. Em contraste, com baixas salinidades as propriedades dos minerais controlam a taxa de agregação (SUN; ZHENG, 2009). Sob condições de baixa energia turbulenta, a viscosidade do óleo é o fator dominante, contudo, em uma situação oposta o efeito da composição química do óleo não pode ser negligenciado (KHELIFA et al., 2002).

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

1.2.1 ESTUDOS E APLICAÇÕES DO OSA

Os primeiros estudos *in situ* relacionados à formação do OSA foram conduzidos a partir de acidentes com petroleiros e serviram para ratificar a importância e o potencial dos agregados como possível técnica de remediação. No entanto, estudos controlados em

campo utilizando a formação do OSA como método de tratamento costeiro a derrames de óleo são recentes e foram fundamentais para a melhor compreensão desse novo processo.

Estudos realizados com sedimentos de uma praia contaminada pelo vazamento do petroleiro *Arrow* na Baía de Chedabucto, Nova Escócia, em 1970, mostraram que mesmo tratando-se de um óleo com altos teores de resinas e asfaltenos, um ambiente protegido e de baixa energia, foi observado em laboratório a formação dos agregados. Assim, foi demonstrado que o processo de formação do OSA pode ser usado para explicar como parte do óleo pesado na costa foi limpo naturalmente neste complexo sistema de baías protegidas (BRAGG; OWENS, 1994).

Observações da limpeza natural também foram documentadas durante vários anos no sítio experimental ao norte da Ilha Baffin, Canadá (*Baffin Island Oil Spill – BIOS*) que recebeu óleo em 1981. Novamente, tratava-se um ambiente protegido com energia de onda muito baixa. Análises laboratoriais igualmente evidenciaram que a agregação óleo – material particulado em suspensão pode ser o mecanismo primário para explicar os processos de limpeza natural (BRAGG; OWENS, 1994).

Uma das primeiras ações *in situ* utilizando a formação do OSA como tratamento foi o derrame na Baía de Tampa (Flórida, EUA), em 1993. A limpeza da costa foi feita com técnicas clássicas de remoção manual do óleo da areia. Nesse processo estima-se que tenham sido removidos 26.150m³ do depósito sedimentar, porém a costa continuou com manchas escuras do óleo combustível. Assim, o OSA foi usado como uma ferramenta de polimento para limpeza do litoral mesmo tendo em vista que os minerais finos predominantes eram carbonáceos e não argilosos (calcita, aragonita, halita, quartzo) (SUN; ZHENG, 2009).

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

Em 2000, após um derrame acidental de óleo cru no rio Desaguadero, Bolívia, análises mineralógicas revelaram a presença de minerais de argila (esmectita, illita, caulinita) que poderiam ter interagido com o óleo, formando agregados. Posteriormente, testes em laboratório utilizando a água do rio mostrou que a agregação acontecia apesar da salinidade de 1,5 no rio (LEE et al., 2002).

O Programa Tratamento *In Situ* de Sedimentos com Óleo na Linha de Costa (em inglês, *In Situ Treatment of Oiled Sediment Shorelines - ITOSS*) iniciou uma investigação da eficácia de algumas opções de limpeza em praias com sedimento variando de areia a seixo (Sveagrava, Antártica) (SERGY et al., 1999). A formação do OSA foi confirmada e este foi identificado como um processo que afeta o destino do óleo e que foi mais predominante

depois da realocação do sedimento (OWENS et al., 2003; SERGY et al., 1999). O estudo da toxicidade do material particulado em suspensão associado ao OSA indicou, com base nas diretrizes regulatórias para disposição oceânica de despojos de dragagem (*Environment Canada for the Microtox Solid-Phase Test*), este como não tóxico nas praias avaliadas ($EC_{50} < 1000\text{mg/Kg}$) (LEE et al., 1999).

Experimentos conduzidos no estuário do rio St. Lawrence, Canadá, demonstraram que a agregação também pode ocorrer em ambientes com gelo. No estudo foram realizados derramamentos com 200L de óleo cru e a mancha foi tratada com eficiência a partir de uma solução de 133g/L de calcita jateada diretamente. A turbulência foi gerada por dois propulsores (LEE et al., 2009).

No ambiente tropical os trabalhos ainda são iniciais. Vale destacar os estudos pioneiros realizados a nível laboratorial e de bancada sobre a formação do OSA. SANTOS (2010) investigou a influência da variação da salinidade (0, 20 e 36) na capacidade de agregação de sedimentos de manguezal e praia, utilizando óleo bruto da bacia do Recôncavo. Verificou-se que a degradação de óleo foi favorecida pela formação de OSA, e que esta foi máxima na salinidade de 36.

RODRIGUES (2011) analisou a interação do óleo bruto da bacia do recôncavo com os sedimentos de superficiais do rio São Paulo e da praia da Base Naval de Aratu (Baía de Todos os Santos), com o objetivo de observar e quantificar a influência da mineralogia e granulometria na formação do OSA. A fração areia foi menos eficiente na formação do OSA, em comparação com a fração argila + silte. Argilas do tipo Illita e Caulinita presentes nos sedimentos de manguezal as margens do Rio São Paulo, São Francisco do Conde, se mostraram eficientes na formação do OSA.

TRINDADE (2011) verificou a influência da energia hidrodinâmica na interação entre o óleo da bacia do recôncavo e sedimentos superficiais da baía de Iguape. Foram testados três diferentes energias de mistura: 120, 180 e 240RPM. Observou-se que tanto a energia quanto o tipo de sedimento controlaram a formação do OSA. Foram formados OSA do tipo amorfo e góticula, ocorrendo com maior frequência na rotação de 180RPM.

MOREIRA (2014) desenvolveu um protocolo de testes laboratoriais para avaliação da formação do OSA a partir de sedimentos superficiais, com o intuito de identificar áreas que oferecem maiores riscos para a sedimentação do óleo.

1.2.2 VANTAGENS E LIMITAÇÕES

A aplicação bem sucedida de técnicas de tratamento *in situ* baseadas no estímulo da formação OSA sugere que esta estratégia de tratamento deva ser particularmente aplicável

para a aceleração da remoção do óleo na linha de costa (KHELIFA et al., 2002; LE FLOCH et al., 2002; MUSCHENHEIM; LEE, 2002; OMOTOSO et al., 2002; PAYNE et al., 2003; OWENS et al., 2003; GUENETTE et al., 2003).

As vantagens desta tecnologia incluem:

- Aceleração da dispersão da mancha de óleo e estabilização do óleo disperso com gotículas na coluna d'água (KHELIFA et al., 2002);
- Redução das propriedades adesivas do óleo (KHELIFA et al., 2002; BRAGG; OWENS, 1994);
- Aumento das taxas de biodegradação (LEE et al., 1996; OWENS; LEE, 2003; WEISE et al., 1999);
- Rapidez no processo de agregação (HILL et al., 2002);
- Potencial de aplicação na zona costeira, regiões *offshore* e em áreas com geleiras (LEE et al., 2003);
- Aceleração de um processo natural, e sem adição de produtos químicos ao meio ambiente, sendo assim, mais ecologicamente correta que alguns métodos tradicionais.

Limitações:

- Redução da eficiência em ambientes com baixa salinidade (KHELIFA et al., 2002; LE FLOCH et al., 2002);
- Uso inapropriado em regiões próximas a recifes de corais por aumento da carga sedimentar em suspensão;
- Possibilidade de flutuabilidade negativa dos agregados (STERLING JR et al., 2004);
- Possíveis impactos negativos sobre a diversidade biológica (MOREIRA, 2014).

APÊNDICE 2. DESCRIÇÃO DAS ANÁLISES LABORATORIAIS.

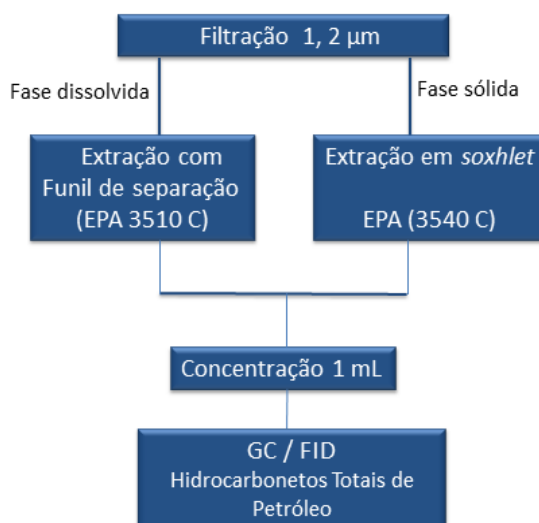
2. 1 ANÁLISE DO AGREGADO ÓLEO – MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO

A caracterização e quantificação do OSA foi realizada através da análise em microscópio invertido (Olympus modelo CKX41) com luz transmitida e com filtro ultravioleta (filtro de excitação 340-390nm; reflexão passe curto filtro 400nm; supressão passe filtro 430nm). Foram retiradas fotografias das gotículas de óleo e dos OSAs com ampliação de 10x a partir de uma câmera digital Olympus SC30, acoplada ao microscópio. As imagens foram processadas utilizando o software Imagem-Pro 6.3 ®.

2.2 ANÁLISE DOS HIDROCARBONETOS

As amostras de água foram processadas seguindo o método descrito por Li e colaboradores (2007), conforme o fluxograma na figura 08 e analisadas em um cromatógrafo a gás VARIAN modelo CP 3800 equipado com coluna capilar DB-5 (30m de comprimento, 0,25mm diâmetro interno, 0,25µm de espessura de filme) e detector de ionização de chama (GC-FID). As condições cromatográficas foram: temperatura do injetor de 300°C, temperatura inicial do forno a 40°C (por 2 minutos) numa rampa de 10°C min⁻¹ até 300°C por 12 minutos. O Hélio será usado como gás carreador a uma vazão de 1,0ml min⁻¹ e uma razão de separação de 10:1.

Figura 08. Fluxograma do método utilizado para a determinação dos hidrocarbonetos.



A determinação dos hidrocarbonetos em amostras de sedimento foi realizada com extração sólido/líquido a partir de 10g da amostra de sedimento, sem tratamento prévio, extraído com diclorometano (DCM) em sistema de *Soxhlet* por 4 horas (EPA 3540 C, adaptado). O extrato orgânico resultante foi pesado, avolumado com 500µL de DCM e analisado por GC-FID segundo as mesmas condições cromatográficas descritas acima.

2. 3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA










Realizada em analisador de partículas com difração a Laser Modelo CILAS 1064. O método consistiu em um pré-tratamento da amostra com peróxido de hidrogênio para degradar a matéria orgânica. Após essa etapa, foi adicionado hexametáfosfato de sódio (dispersante), e as amostras ficaram em agitação durante 24 horas para evitar floculação. A classificação das frações granulométricas será realizada com software GRADISTAT V 5.0®.

2. 4 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

O conteúdo do Carbono Orgânico Total foi determinado pelo método do dicromato (SILVA, 2009). Este método se baseia nas reações exotérmicas, calor e oxidação da matéria orgânica presente com dicromato de potássio e ácido sulfúrico concentrado, gerando íons cromo III de cor verde, onde o excesso é titulado com sulfato ferroso amoniacal.

ANEXOS

Anexo 1. Índice de Sensibilidade do litoral (MMA, 2004)

Cor	Índice	Feição
	ISL 1	Costões rochosos lisos, de alta declividade, expostos. Falésias em rochas sedimentares, expostas. Estruturas artificiais lisas expostas (paredões marítimos artificiais).
	ISL 2	Costões rochosos lisos, de declividade média a baixa, expostos. Terraços ou substratos de declividade média, expostos (terraço ou plataforma de abraSAO, terraço arenítico exumado bem consolidado).
	ISL 3	Praias dissipativas de areia média a fina expostas. Faixas arenosas contíguas à praia, não vegetadas, sujeitas à ação de ressacas (restingas isoladas ou múltiplas, feixes alongados de restingas tipo "long beach"). Escarpas e taludes íngremes (tabuleiros litorâneos), expostos. Campos de dunas expostas.
	ISL 4	Praias de areia grossa. Praias intermediárias de areia fina a média, expostas. Praias de areia fina a média, abrigadas.
	ISL 5	Praias mistas de areia e cascalho, ou conchas e fragmentos de corais. Terraço ou plataforma de abrasão de superfície irregular ou recoberta de vegetação. Recifes areníticos em franja.
	ISL 6	Praias de cascalho (seixos e calhau). Costa de detritos calcários. Depósito de tálus. Enrocamentos ("rip-rap", guia correntes, quebra-mar) expostos. Plataforma ou terraços exumado recoberto por concreções lateríticas (disformes e porosas).
	ISL 7	Planície de maré arenosa exposta. Terraço de baixa-mar.
	ISL 8	Escarpa/ encosta de rocha lisa, abrigada. Escarpa/ encosta de rocha não lisa, abrigada. Escarpa e taludes íngremes de areia, abrigados. Enrocamentos abrigados ("rip-rap" e outras estruturas artificiais não lisas).
	ISL 9	Planície de maré arenosa / lamosa abrigada e outras áreas úmidas costeiras não vegetadas. Terraço de baixa-mar lamoso abrigado. Recifes areníticos servindo de suporte para colônias de corais.
	ISL 10	Deltas e barras vegetadas de rio. Terraços alagadiços, banhados, brejos, margens de rios e lagoas. Brejo salobro ou de água salgada, com vegetação adaptada ao meio salobro ou salgado; apicum. Marismas. Manguezal (mangues frontais e mangues de estuários)