



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

MARIA CLARA DE LUNA FREIRE TRINDADE

**FORMAÇÃO DE AGREGADOS ÓLEO-MATERIAL PARTICULADO EM
SUSPENSÃO EM ZONA DE MANGUEZAL E SUA CONTRIBUIÇÃO NA
DISPERSÃO DO ÓLEO EM ZONAS IMPACTADAS POR PETRÓLEO: estudo
de caso em modelos de manguezal em meso-escala.**

Salvador

2014

MARIA CLARA DE LUNA FREIRE TRINDADE

**FORMAÇÃO DE AGREGADOS ÓLEO-MATERIAL PARTICULADO EM
SUSPENSÃO EM ZONA DE MANGUEZAL E SUA CONTRIBUIÇÃO NA
DISPERSÃO DO ÓLEO EM ZONAS IMPACTADAS POR PETRÓLEO: estudo
de caso em modelos de manguezal em meso-escala.**

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: Olívia Maria Cordeiro de Oliveira
Co-orientador: Ícaro Thiago Andrade Moreira

Salvador

2014

MARIA CLARA DE LUNA FREIRE TRINDADE

**FORMAÇÃO DE AGREGADOS ÓLEO-MATERIAL PARTICULADO EM
SUSPENSÃO EM ZONA DE MANGUEZAL E SUA CONTRIBUIÇÃO NA
DISPERSÃO DO ÓLEO EM ZONAS IMPACTADAS POR PETRÓLEO: estudo
de caso em modelos de manguezal em meso-escala.**

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: 16/12/2014

BANCA EXAMINADORA

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

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

Prof.a. Dra. Olga Maria Fragueiro Otero
Doutora em Geologia pela Universidade Federal da Bahia, Brasil

Prof. Dr. Eduardo Luiz Vianna Dória
Doutor em Oceanografia pela Université d'Aix Marseille II, França
Faculte des Sciences de Luminy

AGRADECIMENTOS

Primeiramente irei agradecer a minha família por todos esses anos de convivência, apoio e amor. Em seguida, porém não menos importante, a minha orientadora Profa. Dra. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira e ao meu co-orientador Prof. Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira pela paciência, ajuda e orientação neste mestrado. Aos meus amigos mais próximos, Carine, Gabriel, Hortência, Joaquin, Laísa e Narayana pelos momentos de descontração e pelas “apertação de mente”. Aos meus outros amigos que apesar de não estarem sempre tão próximos também ajudaram a deixar esses anos mais divertidos.

Agradeço também a toda a equipe do NEA e do LEPETRO: Adriana, Alex, Claudia, Cícero, Gisele, Isabel, Jorge, Karina, Lismar, Sarah, Ruy, Regina, etc. Também foram de grande ajuda meus colegas da POSPETRO e aos ICs, em especial para: Jessica Verane, Jessyca Beatriz, Luana Bonfim, Luana Senna, Mariana, Marcão, Júlia, Clara, Deco, Ana Carina, Lucas Medeiros, Lucas Cintra, Isabel, Veronica, Daiane, Andressa, Rodrigo, Igor, Ramilla, Fernanda.

Agradeço aos professores da POSPETRO e a Nadja Fontes (Naná) pela disponibilidade e ajuda. Ao coordenador da POSPETRO, Prof. Dr. Antônio Fernando. Ao professor Ernande Melo de Oliveira que ajudou na parte de mineralogia do projeto, tirando dúvidas.

Muito Obrigada a todos, inclusive aos muitos que me esqueci de citar!

RESUMO

Agregados óleo material particulado em suspensão (MPS) (*oil suspended particulate matter aggregates* – OSA, sigla em inglês) são formações microscópicas compostas de fases distintas de óleo e MPS, formados em meio aquoso. Foi proposto que a sua formação tem um papel central na remoção natural de derramamentos de óleo causados pela indústria petrolífera, na coluna d'água ou no sedimento, principalmente em ambientes de baixa energia hidrodinâmica, como em áreas de manguezal. A interação entre o óleo e o MPS depende de fatores como: salinidade da água, tipo de MPS, característica do óleo e energia hidrodinâmica; esses fatores devem ser levados em consideração antes de usá-lo como uma resposta de remediação. O presente trabalho desenvolveu unidades de simulação de manguezal para verificar a formação de agregados óleo-MPS nesse tipo de ambiente. Para tanto foram realizados derramamentos de petróleo nas unidades de simulação, a simulação teve 15 dias de duração. Neste modelo foi simulado um regime de maré diurno, sendo coletadas amostras de água, sedimento, OSA e óleo durante o experimento. Nestas amostras foram determinados: para o sedimento – granulometria, mineralogia, carbono orgânico total, fósforo e hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP); para a água e material particulado em suspensão foi determinado HTP; para o óleo o perfil cromatográfico pré e pós experimento e para o OSA foram identificados os tipos formados e sua concentração ao longo do tempo. Análises estatísticas foram aplicadas para compreender melhor como alguns parâmetros físicos e químicos do sedimento influenciam na formação do OSA e como o OSA influencia na distribuição do HTP. Os sedimentos tinham em média 30% da sua granulometria nas frações silte e argila, a caracterização mineralógica identificou a presença de argilominerais. Os níveis de matéria orgânica encontrados foram entre 3,5% e 5, e esta apresentou uma correlação positiva com a quantidade de OSA formado. Os valores do fósforo quase não se alteraram durante o experimento demonstrando que o fósforo não será um nutriente limitante na degradação do petróleo. Ocorreu uma redução dos hidrocarbonetos totais de petróleo de 35% nas unidades de simulação e de 13% no branco mostrando que a formação dos agregados possivelmente acelerou a degradação do óleo. A visualização no microscópio possibilitou verificar a formação do OSA durante todo o período experimental, e identificou-se o OSA do tipo amorfo e do tipo gotícula. O OSA foi mais abundante nas marés baixas e na superfície da coluna d'água. E a formação do OSA teve correlação negativa com a quantidade de HTP dissolvido na água. Os sedimentos utilizado possuem boas características para a formação natural dos agregados óleo material particulado em suspensão, e esta contribui para a dispersão do óleo.

Palavras chave: OSA; degradação de óleo; hidrocarbonetos totais de petróleo.

ABSTRACT

Oil suspended particulate matter aggregates (OSA) are microscopic formations composed of distinct phases of oil and suspended particulate matter (SPM), formed in aqueous media. It was proposed that their formation has a central role in the natural removal of oil spills caused by the oil industry, in the water column or sediment, mainly in low hydrodynamic energy environments, such as in mangrove areas. The interaction between the oil and the SPM depends on factors such as salinity, type of SPM, oil characteristic and hydrodynamic energy; these factors should be considered before using the OSA as a remediation response. The present work developed mangrove simulation units to verify the formation of oil-SPM aggregates in such an environment. Oil spills were performed in the simulation units, the simulation had 15 days in duration. This model was simulated a diurnal tidal regime, and was sampled water, sediment, OSA and oil during the experiment. In these samples were determined for the sediment - particle size, mineralogy, total organic carbon, phosphorus and total petroleum hydrocarbons (TPH); for the water and the suspended particulate matter was determined TPH; for the oil was made the chromatographic profile before and after the experiment, the formed OSA types have been identified and was determined its concentration over time. Statistical analyzes were applied to better understand how some physical and chemical parameters of the sediment influence the formation of the OSA and how the OSA influences the distribution of TPH. In average 30% of the sediments grain sizes were in the silt and clay fractions, the mineralogical characterization identified the presence of clay minerals. The organic matter levels found were between 3.5% and 5, and this was correlated with the amount of OSA formed. The phosphorus values hardly changed during the experiment demonstrating that the phosphorus will not be a limiting nutrient for oil degradation. There was a 35% reduction of total hydrocarbon oil in the simulation units and 13% in the control unit showing that the formation of OSA possibly accelerated oil degradation. The microscope visualization enabled us to verify the formation of the OSA during the experimental period, and was identified two types of OSA: the amorphous and the droplet type. The OSA was more abundant at low tide and the surface of the water column. And the formation of OSA had a negative correlation with the amount of TPH dissolved in water. The sediments used have good characteristics for the natural formation of oil suspended particulate matter aggregates and this contributes to the oil dispersion.

Keywords: OSA; oil degradation; total petroleum hydrocarbons.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	7
1.1	FORMAÇÃO DE OSA EM DIVERSOS AMBIENTES E SEU POTENCIAL NA REMOÇÃO DE ÓLEO.....	9
2	OBJETIVOS.....	15
3	METODOLOGIA	16
	COLETA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO EM CAMPO	16
	CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS	18
	MONTAGEM E CONFIGURAÇÃO DO MODELO DE SIMULAÇÃO	18
	Modificação da bomba com vazão variável.....	20
	Armadilha de sedimento	20
	CICLO DE MARÉ.....	22
	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS UNIDADES DO MODELO DE SIMULAÇÃO	22
	Água e sedimento.....	22
	COLETA DE AMOSTRAS DURANTE O EXPERIMENTO.....	22
	Coleta dos agregados óleo material particulado em suspensão (OSA).....	23
4	AVALIAÇÃO DO POTENCIAL NATURAL DE FORMAÇÃO DE OSA EM AMBIENTE DE MANGUEZAL: TESTES EM MODELOS DE SIMULAÇÃO DE MESOESCALA	26
5	AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE AGREGADOS ÓLEO MPS EM UM MODELO DE MESOESCALA UTILIZANDO SEDIMENTOS DE MANGUEZAL	44
6	CONCLUSÕES.....	56
	REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

As regiões costeiras estão sujeitas a impactos antropogênicos, principalmente os advindos das indústrias e cidades (VENTURINI et al., 2008). Locais em que existem atividades da indústria petrolífera possuem riscos muito altos de contaminação do ambiente, pois derramamentos e vazamentos de petróleo e seus derivados ocorrem comumente devido a acidentes durante a exploração, a produção, o transporte e/ou o refino (BEZERRA; FREIRE, 2003; ITOPIF, 2012). Os derramamentos de óleo causam grandes impactos ambientais. A extensão e gravidade destes derramamentos estão vinculados as características e ao volume do óleo derramado, tipo de ambiente afetado e condições meteorológicas (FARIAS et al., 2008; WANG; STOUT, 2007; MOREIRA, et al., 2013).

Em ambientes aquáticos as manchas de óleo causam muitos efeitos deletérios. Impedem que a coluna d'água troque gases com a atmosfera reduzindo o oxigênio na água, o óleo modifica também a temperatura e o pH da água o que conduz ao desaparecimento de muitas espécies, a luminosidade é reduzida, devido a formação do filme de óleo acima da superfície da água, o que dificulta as atividades dos organismos fotossintetizantes (FERNANDES, 2001). O óleo pode ainda atingir o solo e as plantas, e com isso impedir ou dificultar as trocas gasosas e iônicas das plantas com a atmosfera e o solo (SANTOS, 2006; DOWTY et al., 2001; PEZESHKI et al., 1995; PEZESHKI et al., 2000). Os animais que também sofrem com a exposição ao petróleo, alguns morrem asfixiados, outros devido a ingestão de óleo, e no caso de aves e mamíferos aquáticos estes também podem morrer por hipotermia (FERNANDES, 2001; CETESB, 2005). Esses derramamentos de óleo podem também afetar uma série de atividades econômicas como, por exemplo: turismo, pesca e transporte aquaviário (FARIAS et al., 2008; WANG; STOUT, 2007).

Existem diversas técnicas de limpeza que podem ser utilizadas em acidentes envolvendo petróleo em ambientes aquáticos. As mais tradicionais são as que se encontram na categoria de métodos físicos. Elas vão desde a recuperação mecânica, até a limpeza manual. Esses métodos estão presentes quase sempre do início até o final da limpeza do ambiente impactado por óleo (ITOPF, 2009). Outro método muito reconhecido para a limpeza de óleo em ambientes aquáticos são os dispersantes químicos. A mancha de óleo tratada com eles se dispersa como pequenas gotas de óleo (ITOPF, 2005). São utilizados também métodos biológicos como a biorremediação e a fitorremediação. A biorremediação é uma técnica que

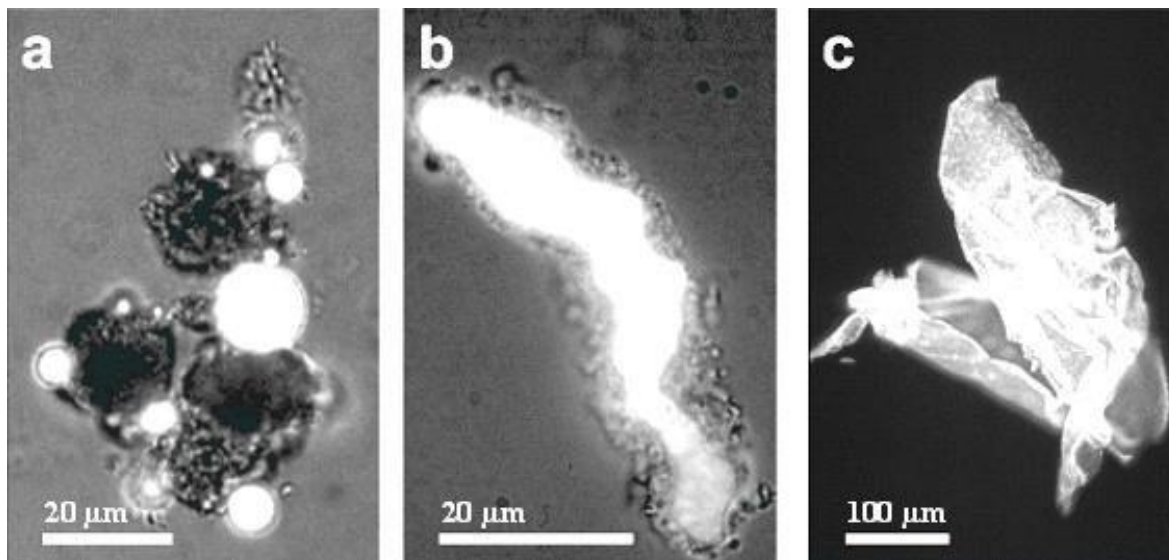
se baseia na metabolização dos hidrocarbonetos por microrganismos (bactérias, fungos e leveduras) (MILLIOLI et al., 2007). A fitorremediação é um tratamento *in situ* que se utiliza de plantas e de seus microrganismos associados na limpeza de áreas contaminadas (PILON-SMITS, 2005; MOREIRA et al. 2013; MOREIRA, 2014).

Além dos tratamentos de limpeza convencionais existem alguns métodos alternativos como: o afundamento do óleo, a limpeza natural, a queima de o óleo *in situ* e a formação de agregados óleo-material particulado em suspensão (ITOPF, 2011; EPA, 2011; OCEANSNORTH, 2011; OWENS et al., 1995). Este último baseia-se na aceleração de um processo intempérico natural da mancha de óleo (KHELIFA, et al., 2002, 2005) que é a interação que ocorre entre o óleo e material particulado em suspensão (MPS) na coluna d'água.

A interação entre óleo-MPS é conhecida há décadas (STOFFYN-EGLI; LEE, 2002). Essa interação teve algumas nomeações, a primeira foi floculação óleo-argila, posteriormente agregados óleo mineral (OMA, sigla em inglês), e a mais recente a ser utilizada é OSA, sigla em inglês para agregados óleo-material particulado em suspensão (LEE et al., 1996; SUN; ZHENG, 2009; KHELIFA et al., 2002). Além de várias denominações, diversos estudos em campo e em laboratório já foram realizados para compreender melhor esse processo. Estes estudos sugeriram que fatores como: características do óleo (composição química e viscosidade) e do sedimento (mineralogia, granulometria, conteúdo de matéria orgânica), turbulência, salinidade e temperatura controlam a interação do óleo com partículas em suspensão no meio aquoso (AJJOLAIYA et al., 2006; KHELIFA et al., 2002; 2005; STOFFYN-EGLI; LEE, 2002).

A formação do OSA foi considerada como um processo de limpeza natural de zonas costeiras com óleo (LEE et al., 1997; OWENS, 1999). Os agregados óleo - MPS contribuem para aumentar a taxa de dispersão e de biodegradação do óleo, além de impedir que este volte a aderir nos sedimentos ou rochas da linha de costa (LEE, et al., 1997; OWENS, 1999). Por meio de observações em microscópios três tipos distintos de OSA foram identificados: gota, sólido/amorfo e floco/membranoso (figura 1); os do tipo sólido tendem a sedimentar-se e os outros dois tipos geralmente ficam dispersos na coluna d'água (LEE; STOFFYN-EGLI, 2001; STOFFYN-EGLI; LEE, 2002).

Figura 1 – Tipos de OSA: a) gota, b) sólido/amorfo, c) floco/membranoso



Fonte: Lee e Stoffyn-Egli (2001)

1.1 FORMAÇÃO DE OSA EM DIVERSOS AMBIENTES E SEU POTENCIAL NA REMOÇÃO DE ÓLEO

A interação entre óleo e sedimentos já era conhecida, mas somente depois do derramamento de óleo do petroleiro Exxon Valdez em março de 1989 (NOAA, 2013) que esta interação começou a ser estudada como um processo de limpeza de áreas impactadas por óleo. Os primeiros estudos sobre a interação entre óleo e finas partículas foram conduzidas apenas para entender melhor como o óleo derramado pode combinar-se com o material particulado em suspensão no mar aberto (BRAGG; OWENS, 1995). Delvigne et al. (1987) fizeram medições do OSA em função do tamanho da gota, composição do óleo, flocculação, razão óleo material particulado em suspensão. Bragg e Yang (1995) mostraram que a interação entre óleo e MPS reduzia a energia hidráulica necessária para remover o óleo do sedimento. Destacaram também que parte do óleo residual do Exxon Valdez estava na forma de uma emulsão óleo-água formada por flocculação com minerais finos (BRAGG; OWENS, 1995).

O processo de formação de agregados óleo - MPS é uma possível explicação da redução do óleo de vários ambientes costeiros, incluindo os de baixa energia, de clima ártico e temperado (LEE et al., 1996; MILLER, 1987; OWENS et al., 1995). O OSA promove a dispersão do óleo que ficou encalhado (MILLER, 1987; OWENS et al., 1995), pois ele reduz a adesão do óleo em superfícies sólidas, além de acelerar os processos de degradação do óleo

por aumentar relação entre área superficial e volume, deixando o óleo mais disponível para os microrganismos e o oxigênio (LEE et al., 1996).

Em um trabalho conjunto Bragg e Owens (1995) explicaram como a flocculação afeta a limpeza de ambientes com óleo, e os principais fatores que afetam a remoção e dispersão do óleo. A flocculação auxilia na remoção do óleo, pois as gotas de óleo que são rodeadas por MPS acabam por não aderir tão fortemente ao substrato como as gotas de óleo sem MPS. Neste trabalho foi considerado como fatores importantes na interação óleo e MPS o conteúdo de hidrocarbonetos polares no óleo, contato com água contendo íons suficientes para dar suporte ao processo de flocculação, disponibilidade em quantidade suficiente de partículas com pequenos diâmetros, viscosidade do óleo e suficiente nível de energia da água para que as partículas minerais interajam com o óleo.

Neste mesmo trabalho Bragg e Owens (1995) fizeram estudos em costas que sofreram derramamentos de óleo. Foram coletados sedimentos de cinco áreas afetadas por derramamentos de óleo: Baía de Chedabucto, um sistema complexo de ilhas e baías, em Nova Scotia, Canadá, sofreu em 1970 um derramamento do petroleiro Arrow; Estreito de Magalhães no Chile, atingido por óleo, em 1974 pelo petroleiro Metula; Ilhas Baffin, do experimento BIOS, em 1981; Tacoma Harbor, Washington, derramamento do Nosac Forest, em 1993 e na baía de Tampa, Florida, derramamento do Fred Bouchard, em 1993. Em todos os locais impactados por óleo, com exceção do derramamento do Metula, observou-se que a interação entre o óleo residual dos acidentes e os sedimentos das áreas formavam OSA. No caso do Metula essa interação não ocorreu, pois o óleo do acidente já estava muito intemperizado formando uma mousse, porém os sedimentos da área quando testados com o óleo intemperizado do Exxon Valdez formaram agregados.

O estudo feito na baía de Chedabucto e nas ilhas Baffin foi um dos primeiros a avaliar o potencial da interação óleo - argila. O objetivo foi verificar a ocorrência de flocculação óleo - sedimento (OWENS; LEE 2003; OWENS; RASHID, 1976). Uma revisão desse acidente, nesse ambiente de baixa energia, verificou uma diminuição na quantidade de óleo e confirmou que a formação de OSA pode explicar a limpeza deste tipo de ambiente (LEE et al., 1997; OWENS; RASHID, 1976; OWENS; LEE, 2003). No experimento das ilhas Baffin (BIOS), um ambiente protegido e com pequena energia de onda, foi verificado que 90 a 95% da massa original do óleo foi naturalmente limpo. As análises em laboratório do BIOS demonstraram que a formação dos agregados realmente pode explicar a capacidade de limpeza natural de óleo nesses ambientes, e nele também foi visto que a formação do OSA

não gerou acúmulo de óleo nos sedimentos de fundo próximos à costa (LEE et al., 1997; BRAGG; OWENS, 1995; OWENS et al., 1987; OWENS; LEE, 2003).

Após o derramamento do Sea Empress, foram utilizadas técnicas tradicionais de limpeza do óleo, entretanto ainda persistiam algumas áreas impactadas. Estas eram de difícil acesso, sendo duas delas as praias Amroth e Marros, e pelas suas características suspeitaram que a flocculação óleo-argila pudesse estar acontecendo. Em laboratório foi observado esse fenômeno, e a análise mineralógica revelou que o óleo não interagia somente com os argilominerais, reagiam também com quartzo, feldspato, piroxênio e calcita (LEE et al., 1997). Foram coletadas amostra de água de oito rios do Alasca (Yukkon, Tazlina, Klutina, Tosina, Tiekkel, Tsina, Copper e Lower Rivers) e estas foram testadas para observar a possível formação de OSA. Concluiu-se que a formação destes agregados terá grande importância na remoção de óleo, no caso de um vazamento, nos rios Yukkon, Copper e Lower Rivers; nos outros também se forma OSA, porém a baixa concentração de sedimento em suspensão irá limitar a sua formação (MC COURT; SHIER, 2001).

No ano de 2000 o oleoduto OSSA II, que cruza o Altiplano dos Andes do lado leste na Bolívia para Arica na costa pacífica do Chile, tinha uma fratura que causou o derramamento de cerca de 29.000 barris de óleo no rio Desaguadero (LEE et al., 2001; 2002; OWENS; HENSHAW, 2002). A região é um deserto com temperaturas entre 5 e 10°C durante a noite e chegando até 20°C pela tarde (OWENS; HENSHAW, 2002). Durante os cálculos do total de óleo derramado nas primeiras seis semanas confirmou-se que 60% da massa do óleo foram perdidas; levando em consideração os processos de: evaporação do óleo (>40%), óleo que restou na superfície (<0.2%), o óleo recuperado (3%-13%); ao final das operações de limpeza e cálculo de massa do óleo, entre 27% a 37% da quantidade continuava sem ser contabilizada (OWENS; HENSHAW, 2002).

Amostras do óleo residual mostraram que a fração mais tóxica do óleo foi intemperizada. Hipotetizou-se que a formação do OSA poderia explicar esses acontecimentos (LEE et al., 2001; 2002). As condições ambientais durante o vazamento foram favoráveis para a formação de agregados; o rio tinha uma alta vazão contribuindo para a quebra da mancha de óleo em gotículas, e havia uma alta concentração de sedimento em suspensão (LEE et al., 2001). Em laboratório poucos agregados óleo - MPS foram visto nas amostras de água (salinidade medida de 1,5) coletada no rio Desaguadero depois do derramamento; porém testes em laboratório conduzidos em varias condições de salinidade (0-35) mostraram um grande potencial na formação de OSA. Os agregados óleo MPS foram menos abundantes nos testes com água destilada (salinidade 0), e ocorreu um aumento de 70% na formação de OSA

na salinidade de 1,2 muito próxima a salinidade da água do rio Desaguadero. Esses resultados sugerem que teve uma formação de OSA logo após o derramamento de óleo neste ambiente (LEE et al., 2001; 2002).

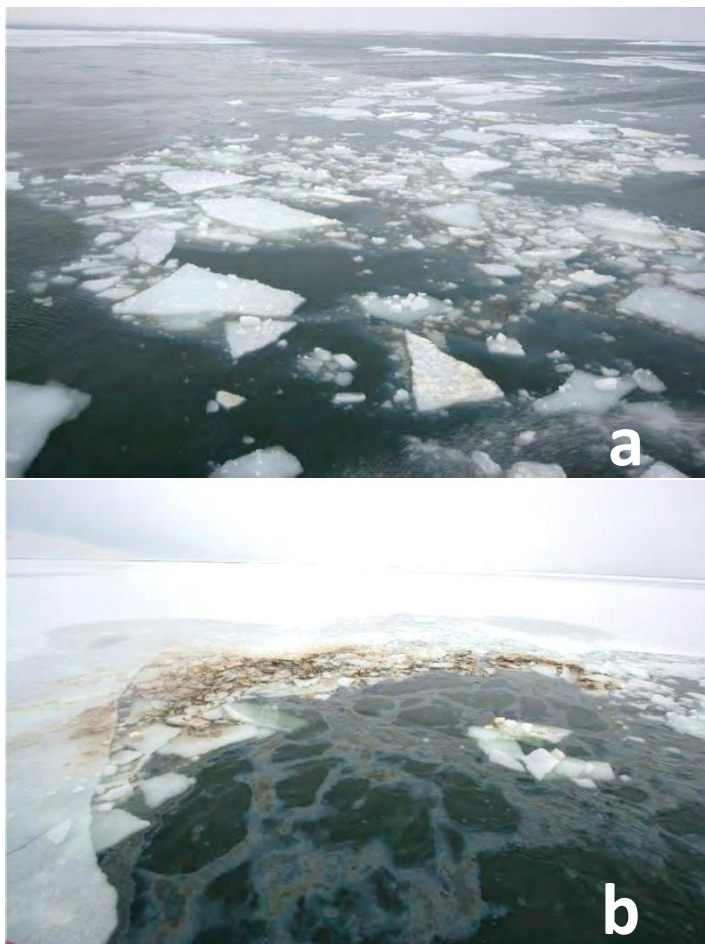
Outro exemplo de estudo feito para verificar a atuação de agregados óleo minerais na limpeza de ambientes costeiros foi o experimento em campo na ilha de Svalbard, mais precisamente em Sveagruva, na costa de Van Mijenfjord, Spitsbergen. Neste experimento, em três locais com energias de ondas distintas foram feitos diferentes tratamentos de limpeza durante um período de três anos, para verificar quais desses tratamentos aceleraria o processo de remoção natural do óleo e a capacidade natural de limpeza do ambiente. Do primeiro local para o terceiro ocorre o aumento na exposição a ondas, no tamanho do sedimento e na maré. A temperatura da água em agosto variou de 3°C a 9°C. A salinidade da água variou de 15 a 35 (GUENETTE et al., 2003).

Entre os tratamentos de limpeza feitos durante o experimento em Svalbard, o que obteve melhor resultado foi o de relocação do sedimento, pois a formação de OSA após esse tratamento foi detectada nas águas próximas à costa logo na primeira maré alta. A taxa de remoção do óleo foi rápida nos primeiros dez dias após o derramamento (LEE et al., 2003a, OWENS et al., 2003). O óleo que levaria anos para ser removido foi retirado em dias devido à aplicação da relocação de sedimento, na secção desse local que não foi aplicado nenhum tratamento 30% do óleo foi removido nos primeiros cinco dias, e entre o final deste período até um ano após o derramamento não foi medida uma perda significativa na massa original do óleo. Esses resultados mais uma vez mostram a importância do OSA na limpeza natural de ambientes impactados por óleo, e que a sua aceleração pode ser utilizada como uma técnica de limpeza (LEE et al., 2003a; 2003b).

Já foi demonstrado que a formação de agregados óleo - MPS pode ser usada também em águas com gelo. Sugeriu-se que os agregados podem se formar nesses ambientes se forem adicionados sedimentos e energia no meio. Os primeiros estudos foram feitos em laboratório agitando em um recipiente de vidro (erlenmeyer): água e gelo marinhos, sedimentos e óleo resultando na formação de “bolos” flutuantes de óleo e sedimento (LEE, 2002a; CLOUTIER et al., 2005). Foram feitos três derramamentos experimentais, 200L de óleo cru Heidrum, em campo, no estuário do rio St. Lawrence, em locais contendo gelo. Após o óleo ser derramado dois propulsores foram ligados. Em dois locais foram jogados na mancha de óleo derramada uma lama de 133g/L de grãos de calcita usando jatos pressurizados para aumentar a formação de OSA. Além do teste em campo foram feitos experimentos em laboratório. Observações

visuais em campo já demonstraram uma grande diferença entre os tratamentos e o controle (figura 2) (LEE et al., 2009).

Figura 2 – a) gelo com o derramamento de óleo tratado, b) gelo com o derramamento de óleo sem tratamento



Fonte: Lee et al. (2009)

A revisão demonstrou que agregados óleo - MPS se formam muito facilmente em diferentes tipos de ambientes e de clima. Foi visto a formação do OSA em praias de alta energia de onda e em ambientes protegidos com pouca energia hidrodinâmica. Estudos em regiões temperadas e árticas mostraram a capacidade que a sua formação tem de limpar ambientes nesses tipos de clima. Os agregados mostraram que podem se formar com uma grande variedade de óleos e de sedimentos. Porém estudos sobre a interação de óleo e material particulado em suspensão formando agregados em ambientes de manguezal são escassos. Podem ser citados os estudos feitos por Ribeiro (2010), Rodrigues (2011), Trindade (2011). No trabalho de Ribeiro (2010) verificou-se em laboratório a influência de três salinidades (0, 20 e 36) na formação do OSA, com sedimentos de manguezal e praias; estes

experimentos foram feitos em erlenmeyers e também em aquários. Rodrigues (2011) investigou a influencia dos sedimentos (granulometria e composição mineralógica) de praias e de manguezais na formação dos agregados óleo mineral, em laboratório, utilizando erlenmeyers para gerar o OSA. Trindade (2011), nos seus experimentos em laboratório testou a agregação entre óleo e mineral em diferentes energias de mistura e com diferentes sedimentos.

Entre os ecossistemas costeiros, o manguezal destaca-se por estar classificado como um dos mais sensíveis e vulneráveis a sofrer danos causados por exposição ao petróleo e seus derivados, afetando principalmente aspectos socioeconômicos, estéticos e ecológicos (GUNDLACH; HAYES, 1978). Um grande diferencial deste ambiente diz respeito à persistência de óleo nos ecossistemas por anos, e por isso, as técnicas que permitem sua limpeza ou remoção do óleo são limitadas (CANTAGALLO et al., 2007). O manguezal possui uma grande importância ecológica e social (PASCOAL JUNIOR; DAMASCENA, 2011; VIANA, 2003). São ambientes de alta produtividade biológica e ricos em biodiversidade (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995; ANDREA, 2006). Muitas espécies de animais e plantas utilizam estas regiões como berçário. Por estas características, muitas áreas de manguezal são explorados por populações de baixa renda para que estes possam sobreviver (VIANA, 2003).

2 OBJETIVOS

Geral:

Avaliar a formação do OSA (agregado óleo-MPS) e a sua influência na remediação e/ou dispersão da mancha de óleo em modelos de simulação com algumas características de ecossistemas de manguezal.

Específicos:

- Desenvolver modelo de simulação representativo de manguezal;
- avaliar a contribuição do OSA como um possível dispersante para a mancha de óleo em ambiente de manguezal;
- verificar se existe diferença na concentração de OSA formado na simulação de maré baixa e de maré alta no modelo proposto;
- verificar se existe diferença na distribuição vertical da concentração de OSA na coluna d'água;
- verificar a contribuição do OSA na deposição do óleo no sedimento de fundo.

3 METODOLOGIA

A metodologia do trabalho foi dividida nas seguintes etapas: coleta das amostras de sedimento em campo; caracterização dos sedimentos; montagem de modelo de ambiente de manguezal; derramamento experimental; monitoramento e coleta nos modelos experimentais. Análises químicas pós experimento.

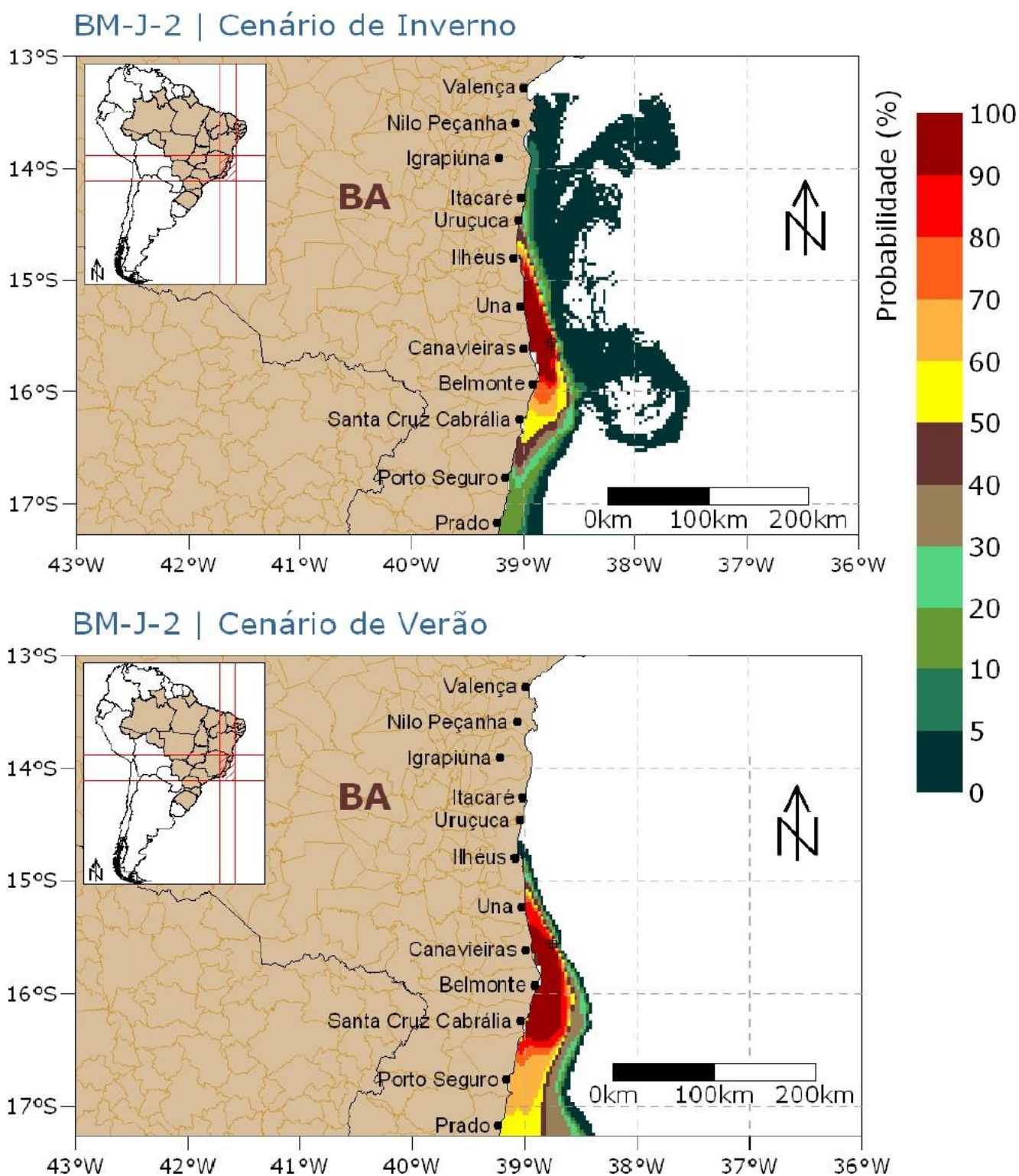
ÁREA DE COLETA DOS SEDIMENTOS UTILIZADOS NO EXPERIMENTO

O município de Canavieiras foi escolhido como área de coleta devido ao fato da disposição de blocos exploratórios de petróleo na região da bacia de Jequitinhonha, licitados da terceira até a sétima rodada de concessões de blocos exploratórios (ANP, 2012). Simulações feitas pela Queiroz Galvão (2011) por modelagem numéricas, para previsão do destino do óleo no caso de um vazamento no bloco BM-J-2, em operação por esta empresa, mostraram que nos dois cenários testados (inverno e verão), a probabilidade da mancha atingir a costa da Bahia nas proximidades do município é de 100% (figura 3).

COLETA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO EM CAMPO

Foram feitas duas campanhas no município de Canavieiras, a primeira campanha foi de reconhecimento na data de 21 de abril de 2012, e uma segunda para coleta de sedimento em 09 de março de 2013. A amostragem do sedimento, feita na maré baixa, foi do tipo composta, sendo coletado na faixa mais superficial (0-10cm) utilizando uma espátula de aço inoxidável. A coleta foi feita em seis pontos, na margem do rio Pardo próximo a região de manguezal de Canavieiras-BA (figura 4). Foram retiradas um total de 54 amostras, 9 recipientes em cada um dos pontos de coleta. Os sedimentos amostrados foram homogeneizados em um recipiente de vidro antes de serem acondicionados nos recipientes de alumínio com capacidade de 1,1Kg. Todos os recipientes foram resfriados até chegar ao Laboratório de Estudo do Petróleo (LEPETRO) do Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

Figura 3 – Mapa da modelagem numérica da probabilidade de um vazamento de óleo no bloco BM-J-2 atingir a costa da Bahia no inverno e no verão

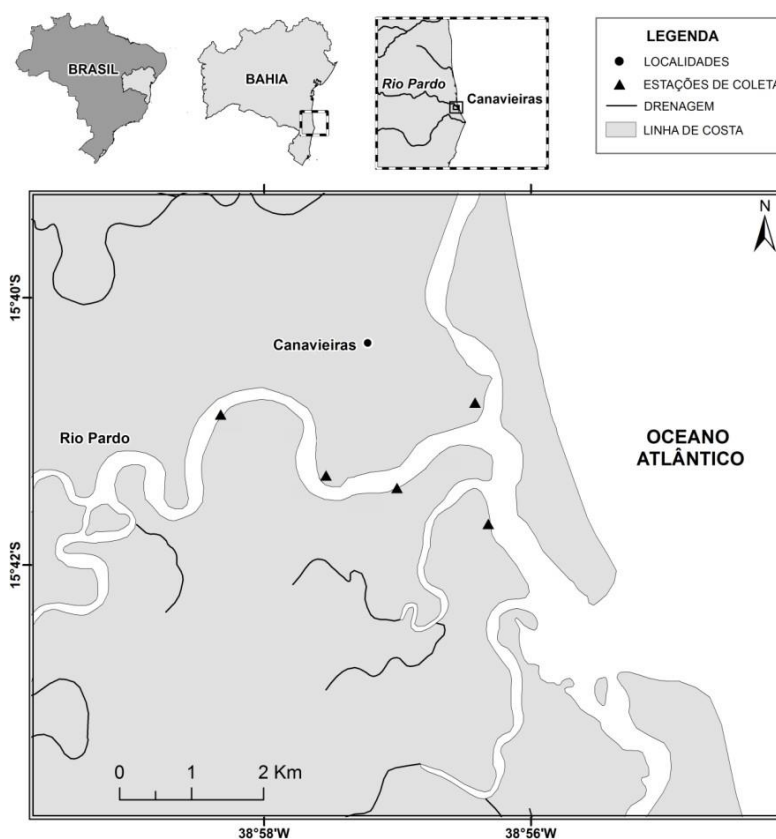


Fonte: Queiroz Galvão (2011)

CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS

Os sedimentos foram liofilizados para remoção da umidade. Após a liofilização os sedimentos foram desagregados e homogeneizados. A caracterização dos sedimentos foi feita utilizando métodos físicos e químicos. Foram eles: A) determinação de hidrocarbonetos através do método U.S. EPA 8015B (U.S. EPA, 1999); B) determinação de matéria orgânica (M.O.): titulometria – método de Walkey- Black (EMBRAPA, 2011); C) determinação de fósforo pelo método da absorvância (EMBRAPA, 2011); D) determinação da granulometria utilizando analisador de partículas a laser com difração de laser CILAS 1064 (SILVA, 2014).

Figura 4 – Localização dos pontos de coleta no rio Pardo, Canavieiras, BA



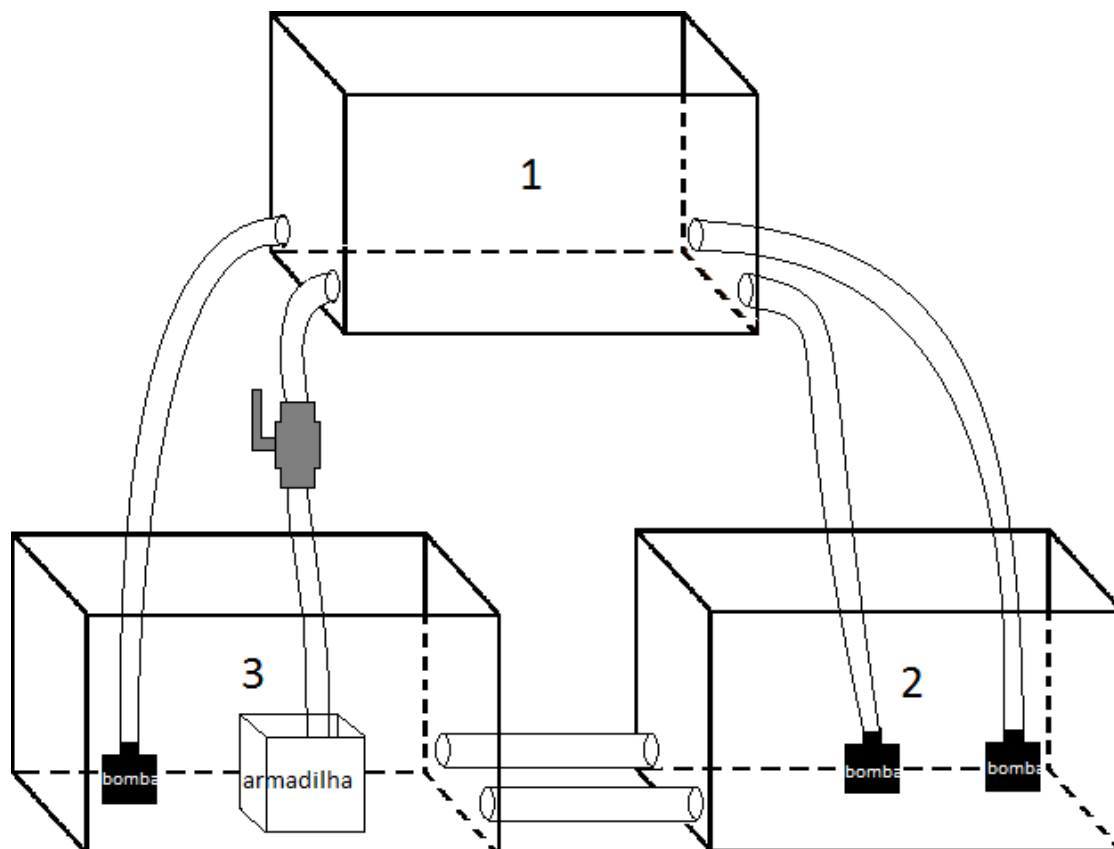
Fonte: modificado de Escobar (2014)

MONTAGEM E CONFIGURAÇÃO DO MODELO DE SIMULAÇÃO

O modelo de simulação constituiu-se de três aquários com 30cm X 50cm de largura e 40cm de altura, com cada aquário tendo capacidade máxima de 60L (Figura 5). No aquário 1

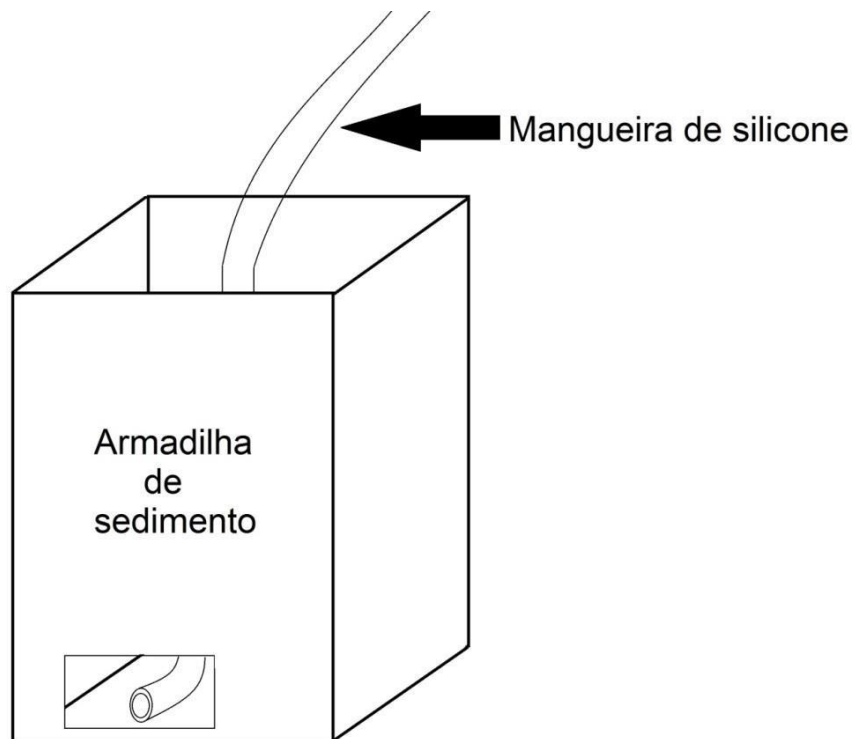
aconteceu o derramamento experimental e o ciclo de maré, foi nele também em que 0,003 m³ de sedimento de manguezal foram colocados (com exceção do branco); ele possuía dois furos em cada uma das faces que mediam 30cmX40cm, estes furos o interligava aos outros dois aquários do modelo de simulação. O aquário de número 2 tinha duas bombas submersas para circulação de água entre ele e o de número 1; o aquário identificado como 2 era o responsável pela simulação da descarga do rio, uma delas ficava constantemente ligada na vazão máxima, a outra era uma bomba extra no caso de algum problema com a bomba principal; este ainda possuía dois furos o ligando ao aquário de número 3 para troca de água entre eles e para evitar que um deles transbordasse ou ficasse sem água. O último aquário (3) tinha uma bomba e uma armadilha de sedimento; ele era o aquário que “representava o mar”, ou seja, a sua bomba submersa foi a responsável pela mudança das marés, a vazão da bomba era modificada da mínima (100L/h) para a máxima (700L/h) durante a mudança da maré baixa para a maré alta, e para mudar da alta para a baixa o procedimento oposto era realizado; o aquário de número 3 também foi o que recebia a água vinda do aquário 1, essa água era recebida na armadilha de sedimento (Figura 6).

Figura 5 – Desenho esquemático de uma unidade de simulação



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 6 – Desenho esquemático da armadilha de sedimento



Fonte: Elaborada pela autora

Modificação da bomba com vazão variável (bomba aquário número 3)

A bomba do aquário de número 3 precisava durante o experimento ter a sua vazão modificada, para que esta mudança fosse possível evitando contaminação externa foi necessário acoplar uma alavanca a bomba submersa. Para encaixar as alavancas de arame galvanizado duas peças frontais (figura 7), o controle de vazão e a tampa foram modificadas. Foi feito uma perfuração no controle de vazão e dois cortes na tampa, e a alavanca foi colocada passando pelas três aberturas feitas. A figura 8 apresenta um desenho esquemático da bomba com a alavanca.

Armadilha de sedimento

As armadilhas de sedimento (figura 6) foram construídas para impedir que o material particulado em suspensão que sai do aquário 1 para o 3 ficasse aprisionado e com isso não volta-se para o sistema. Elas foram feitas utilizando arame galvanizado, tecido do tipo came e

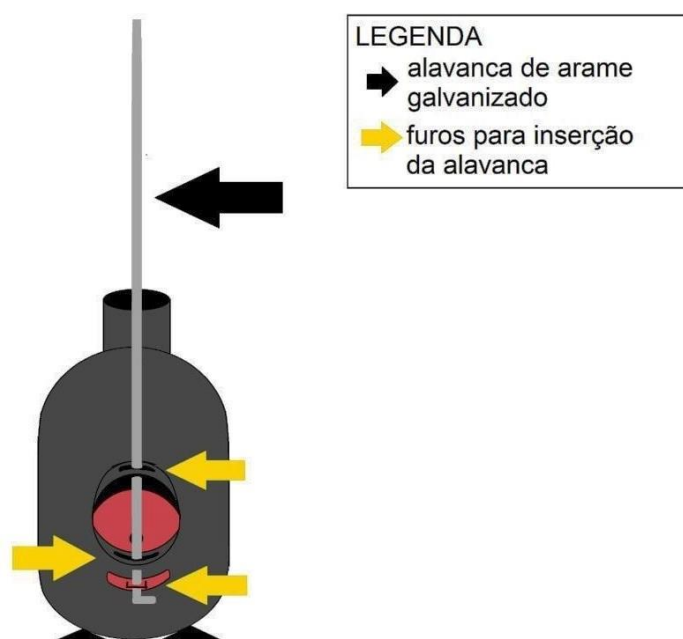
linha de costura. Era feita com o arame galvanizado uma estrutura tridimensional de 15cm X 15cm X 40cm; essa estrutura depois era coberta por came utilizando as linhas de costura para fixa-lo no arame, um lado da estrutura de 15cm X 15 cm permanecia aberta. Está abertura recebia a mangueira que trazia a água do aquário identificado como 1 (figura 5), a ponta dessa mangueira ficava próxima ao fundo da armadilha. Então a água entrava mais próxima ao fundo da armadilha e a maior parte dela só saía pela parte superior, com isso o sedimento que vinha com a água acabava se depositando no fundo da armadilha.

Figura 7 – Imagem das peças da frente da bomba



Fonte: Sarlobetter (2014)

Figura 8 – Desenho esquemático da bomba modificada com uma alavanca de arame galvanizado



Fonte: Elaborada pela autora

CICLO DE MARÉ

Foi escolhido simular um regime de maré diurna por questões práticas, ou seja, com 24h de duração um ciclo completo. A mudança de maré era feita as 7:30h (baixa – alta) e 19:30h (alta – baixa) , todos os dias. Durante a mudança de maré a vazão da bomba do aquário de número 3 era ajustada aos poucos, assim como a vazão da água que descia do aquário 1 para o 3; a diferença na altura de maré era de 15 cm.

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS UNIDADES DO MODELO DE SIMULAÇÃO

Foram utilizados nos experimentos três unidades de simulação e uma unidade controle. As unidades de simulação foram nomeadas de aquário 1 à 3, em quanto a unidade controle foi identificada como aquário branco.

Água e sedimento

Todas as unidades de simulação e a unidade controle receberam 100L de água artificial marinha e somente as unidades de simulação continham sedimento. A água artificial marinha foi preparada utilizando água destilada e sal marinho artificial, a água preparada tinha 15 de salinidade. O sedimento utilizado foi o coletado em Canavieiras; sendo colocado 3000 cm³ de sedimento nos aquários de 1 à 3.

Derramamento experimental

O derramamento experimental foi feito com óleo cru da bacia de campus. Cada aquário recebeu aproximadamente 10mL de óleo, que corresponde a aproximadamente 9,7g, o que gera no aquário de simulação uma concentração inicial de 9,7mgL⁻¹. O derramamento ocorreu as 19h06m dia 22/01/2014; durante a maré alta.

COLETA DE AMOSTRA DURANTE O EXPERIMENTO

Durante o experimento foram coletadas amostras de água, de sedimento de agregados óleo – MPS e de óleo. Na quadro 1 está exposto os dias em que cada tipo de amostra foi coletada e a quantidade de amostras retiradas para cada aquário.

Quadro 1 – Frequência de coleta das amostras em cada aquário

	Pré-derramamento	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Dia 5	Dia 6	Dia 7	Dia 8	Dia 9	Dia 10	Dia 11	Dia 12	Dia 13	Dia 14	Dia 15
OSA		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Água	3	1				1										3
Sedimento	3															4
Óleo	1															1

Fonte: Elaborada pela autora

Coleta dos agregados óleo material particulado em suspensão (OSA)

A coleta do OSA foi feita duas vezes por dia, uma na maré baixa e outro na maré alta. A cada coleta retirava-se duas amostras de água, de aproximadamente 5mL, de cada aquário sendo uma de subsuperfície (a aproximadamente 3-5 cm abaixo da linha d'água) e outra de fundo (entre 3-5cm acima do sedimento de fundo) . Para amostrar o OSA de subsuperfície utilizou-se uma pipeta de Pasteur, e para os de fundo uma pipeta volumétrica. As amostras foram colocadas em vials de 5mL e acondicionadas na geladeira, até o momento de serem visualizadas em microscópio.

Coleta da água

A água dos aquários foi coletada utilizando uma mangueira de silicone e eram colocadas em uma garrafa de vidro âmbar com capacidade de 1L cada. Eram amostradas aproximadamente 750mL de água em cada garrafa, e após coleta essas foram congeladas.

Coleta do Sedimento

Os sedimentos foram coletados com colheres de aço inoxidável e foram acondicionados em potes de vidro e congelados, para posteriormente serem liofilizados. Ao final do experimento foram coletados sedimentos em triplicata no aquário de simulação, e uma amostra em cada armadilha de sedimentos no aquário de apoio.

Coleta do óleo

No momento da pesagem do óleo que seria utilizado no derramamento experimental foram retiradas quatro alíquotas de aproximadamente 1mL de óleo; uma alíquota sendo

retirada anteriormente a cada pesagem; e acondicionada em um vial de vidro de 5mL. O óleo do final do experimento foi coletado utilizando uma espátula de aço inoxidável. Foi retirado o máximo possível do óleo que se encontrava na superfície da água e nas paredes dos aquários e colocados em vials de vidro de 5mL.

ANÁLISES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DOS EXPERIMENTOS

Após o experimento foram feitas análises das amostras de água, MPS, sedimento e OSA. Os seguintes procedimentos foram realizados: determinação de HTP (água, sedimento, MPS e óleo); determinação de matéria orgânica (sedimento); determinação de fosforo (sedimento); visualização de OSA em microscópio.

Amostras de água

As amostras de água coletadas nos aquários eram descongeladas no dia em que seriam feitas as análises. A água era então utilizada na extração líquido-líquido (U.S. EPA 3510C) dos hidrocarbonetos totais de petróleo. O extrato obtido era concentrado e injetado posteriormente 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.

Amostras material particulado em suspensão

O material particulado em suspensão retido nas membranas de fibra de vidro foi congelado, para depois ser liofilizado. As membranas com MPS liofilizadas eram então submetidas a uma extração sólido-líquido (U.S. EPA 3540C) dos hidrocarbonetos totais de petróleo. O material extraído era concentrado e depois injetado em um GC-FID com a mesma configuração citada acima.

Amostras de sedimento

O sedimento coletado no aquário de simulação e nas armadilhas de sedimento foram congelados, para depois serem liofilizados. Quando já estavam liofilizados eram então submetidos a determinação, M.O. (EMBRAPA, 2011) e fosforo (EMBRAPA, 2011). Extração de HTP método (U.S. EPA 3540C) e depois determinação por GC-FID.

Visualização de OSA em microscópio

As amostras para visualização do OSA eram transferidas dos vials de 5mL para uma placa de Petri, e só então era colocada para visualização no microscópio. O microscopio utilizado foi um Olympus CKX-41 com uma câmera Olympus e um filtro de luz ultravioleta Olympus U-RFLT50 acoplados. A luz ultravioleta foi utilizada para facilitar a visualização do óleo, pois esta ao interagir com o óleo deixa-o fluorescente. A câmera acoplada ao microscópio estava ligada também a um computador e por meio do programa de imagem analySIS getIt o OSA pode ser fotografado. A partir das fotografias tiradas pode-se contar a quantidade de OSA formado, e com isso saber sua concentração por mL.

4 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL NATURAL DE FORMAÇÃO DE OSA EM AMBIENTE DE MANGUEZAL: TESTES EM MODELOS DE SIMULAÇÃO DE MESOESCALA

RESUMO

Os derramamentos de óleo nas regiões costeiras causam grandes impactos ambientais. Por isso existem diversas técnicas de limpeza que podem ser utilizadas em acidentes envolvendo petróleo em ambientes aquáticos entre elas merece destaque a interação que ocorre entre o óleo e material particulado em suspensão (MPS) na coluna d'água o OSA (*Oil Suspended Particulate Matter Aggregates*, sigla em inglês). Porém estudos sobre a interação de óleo e MPS formando agregados em ambientes de manguezal são escassos. Por isso neste estudo foi feita uma simulação de derramamento de óleo em um modelo de mesoescala para a formação do OSA utilizando sedimentos coletados no município de Canavieiras, BA as margens de um estuário próximas ao manguezal. Durante o experimento foram coletadas amostras de água, de sedimento e de OSA. Foram feitas determinação de hidrocarbonetos totais de petróleo (água, sedimento, MPS e óleo); de matéria orgânica (sedimento); de fósforo (sedimento) e a visualização de OSA em microscópio. Os sedimentos utilizados mostraram ter em média 30% da sua granulometria nas frações silt e argila e a caracterização mineralógica identificou a presença de dois argilominerais. Os níveis de matéria orgânica encontrados foram entre 3,5% e 5. Os valores do fósforo quase não se alteraram durante o experimento. E ocorreu uma redução dos hidrocarbonetos totais de petróleo de 35%. A visualização no microscópio possibilitou verificar a formação do OSA durante todo o período experimental. Os sedimentos utilizado possuem boas características para a formação natural de OSA. Foi possível identificar dois tipos de OSA: o do tipo amorfo e o do tipo gotícula. O OSA foi mais abundante nas marés baixas e na superfície da coluna d'água.

Palavras chave: óleo, material particulado em suspensão, modelo de simulação

INTRODUÇÃO

As regiões costeiras estão sujeitas a impactos antropogênicos, entre eles os advindos da indústria petrolífera (VENTURINI et al., 2008; BEZERRA; FREIRE, 2003). Os derramamentos de óleo causam grandes impactos ambientais. A extensão e gravidade destes derramamentos estão vinculados as características e ao volume do óleo derramado, tipo de ambiente afetado e condições meteorológicas. Essas manchas de óleo causam muitos efeitos deletérios aos ambientes aquáticos. (FARIAS et al., 2008; WANG; STOUT, 2007). Por isso existem diversas técnicas de limpeza que podem ser utilizadas em acidentes envolvendo petróleo em ambientes aquáticos. As mais tradicionais são as que se encontram na categoria de métodos físicos, químicos e biológicos. (ITOPF, 2005 e 2009; MILLIOLI et al., 2007; PILON-SMITS, 2005). Além dos tratamentos de limpeza convencionais existem alguns

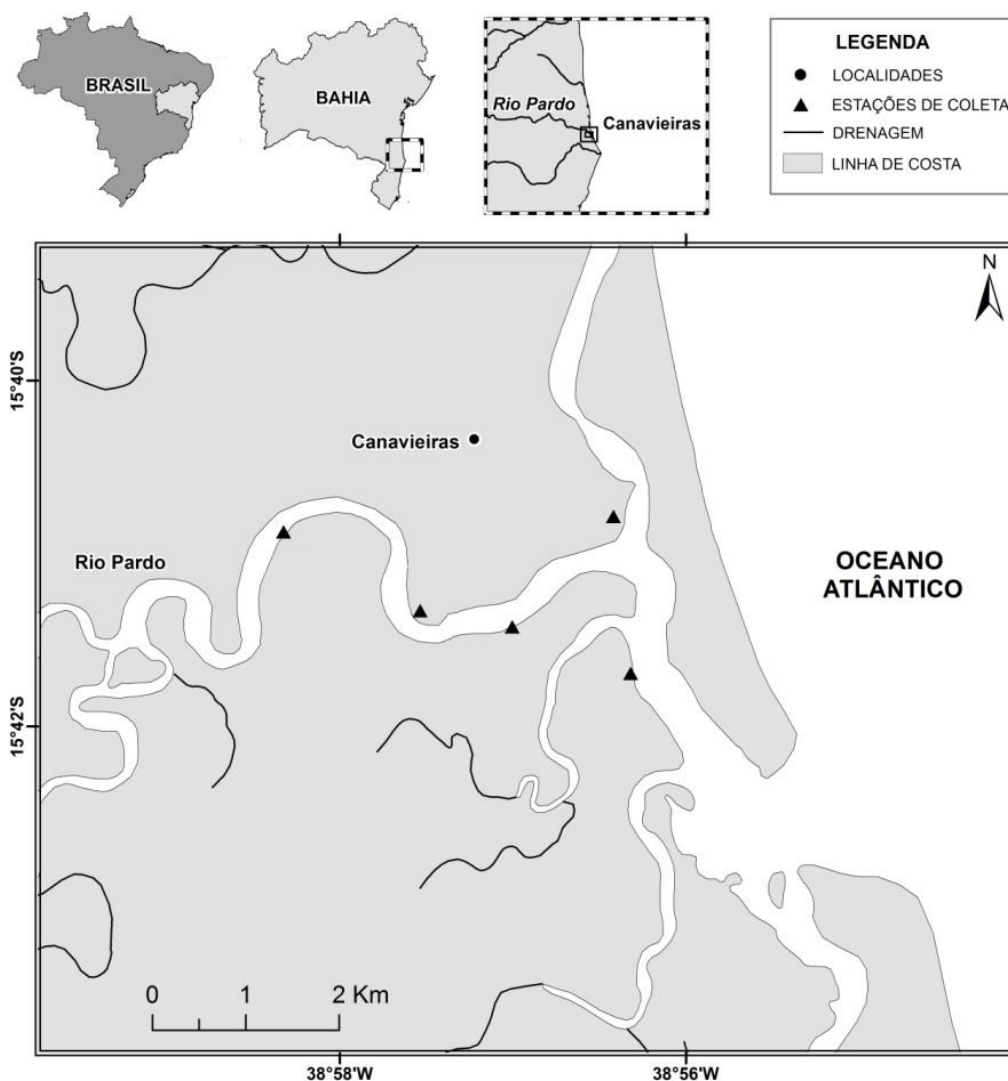
métodos alternativos entre elas merece destaque a interação que ocorre entre o óleo e material particulado em suspensão (MPS) na coluna d'água.

As estruturas formadas por MPS associadas ao óleo, conhecidas também como OSA (*Oil Suspended Particulate Matter Aggregates*, sigla em inglês) são microscópicas e se formam em meio aquoso. Segundo diversos autores o OSA são estáveis durante períodos de semanas (AJIJOLAIYA, et al., 2006; LEE; STOFFYN-EGLI, 2001). A formação do OSA foi considerada como um processo de limpeza natural de zonas costeiras com óleo (LEE et al., 1997; OWENS, 1999). Diversos estudos em campo e em laboratório já foram realizados para compreender melhor esse processo. Estes estudos sugeriram que fatores como: características do óleo (composição química e viscosidade) e do sedimento (mineralogia, granulometria, conteúdo de matéria orgânica), turbulência, salinidade e temperatura controlam a interação do óleo com partículas em suspensão no meio aquoso (AJIJOLAIYA et al., 2006; KHELIFA et al., 2002; 2005; STOFFYN-EGLI; LEE, 2002). Porém estudos sobre a interação de óleo e MPS formando agregados em ambientes de manguezal são escassos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram feitas duas campanhas no município de Canavieiras, BA para coleta de sedimento durante a maré baixa. A primeira de reconhecimento na data de 21 de abril de 2012, e uma segunda para coleta de sedimento em 09 de março de 2013. A amostragem do sedimento foi do tipo composta, utilizando uma espátula de aço inoxidável, sendo coletado na faixa mais superficial (0-10cm) das margens do estuário próximas ao manguezal. Todos os recipientes foram resfriados até chegar ao laboratório de estudo do petróleo (LEPETRO) do Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). A amostragem foi feita em seis pontos, na margem do rio Pardo próximo a região de manguezal de Canavieiras-BA (figura 9). Os sedimentos ao chegar no LEPETRO foram congelados para conservar as suas características químicas. Posteriormente estes foram liofilizados para remoção da umidade. Após a liofilização os sedimentos são desagregados e peneirados para remover pedaços de folhas e raízes. A sua caracterização foi feita utilizando métodos físicos e químicos.

Figura 9 – Localização dos pontos de coleta no rio Pardo, Canaveiras, BA



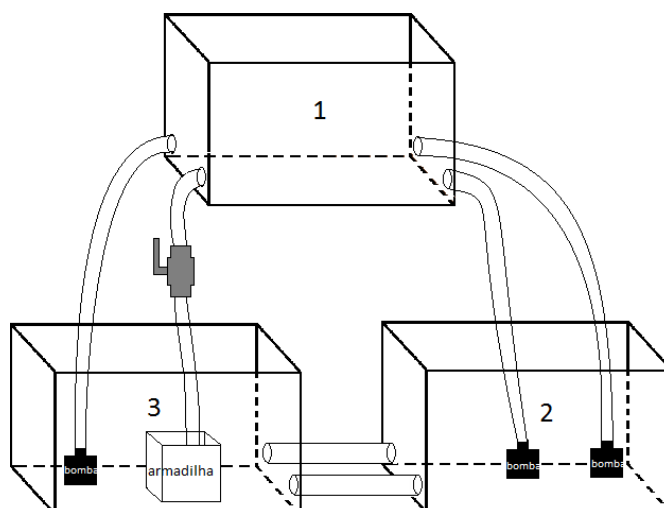
Fonte: modificado de Escobar (2014)

Unidades de simulação

O modelo de simulação utilizado tinha três aquários de 30 cm X 40 cm X 50 cm, três bombas submersas de vazão variável; uma vazão máxima de 700Lh^{-1} ; e os aquários foram interligados utilizando mangueiras de silicone. O tempo de experimento foi de 15 dias. No total foram três unidades de simulação (contendo cada uma $0,003\text{ m}^3$ de sedimento de manguezal no fundo) mais um branco (figura 10). Por questões práticas foi escolhido simular um regime de maré diurna, ou seja, com 24h de duração um ciclo completo. A mudança de maré era feita as 7:30h e 19:30h, todos os dias. Cada unidade de simulação possuía um aquário de simulação e dois aquários de apoio. O aquário de simulação possuíam quatro furos, nos quais foram encaixadas as mangueiras de silicone para conectá-los com os aquários de

apoio. Os furos foram feitos dois em cada uma das paredes de 30X40cm, em uma das paredes ambos os furos se conectavam a duas bombas submersas, essas simulavam o fluxo do rio e uma delas ficava constantemente ligada na vazão máxima, a outra era uma bomba extra no caso de algum problema com a bomba principal. Na outra parede um dos buracos se conectava a uma bomba, essa simulava o regime de maré funcionando na menor vazão (100Lh^{-1}) durante a estufa da maré baixa, sua vazão era alterada para a máxima (700Lh^{-1}) durante a maré alta; o outro orifício se conectava a uma mangueira de silicone que levava a água do aquário de simulação para uma armadilha de sedimento em um dos aquários de apoio. Os aquários de apoio eram conectados entre si por duas mangueiras de silicone para permitir a troca de água e impedir que os aquários transbordassem, ou ficassem sem água.

Figura 10 – Desenho esquemático de uma unidade de simulação



Fonte: Elaborada pela autora

Derramamento experimental e coleta nos modelos experimentais

O derramamento experimental foi feito com óleo cru da bacia de campus, e durou um total de 15 dias. Cada aquário recebeu aproximadamente 10mL de óleo, que corresponde a aproximadamente 9,7g. O derramamento ocorreu às 19h06m dia 15/01/2014; em quanto o modelo de simulação estava em maré alta.

Coleta nos modelos experimentais

Durante o experimento foram coletadas amostras de água, de sedimento de agregados óleo mineral e de óleo. A coleta do OSA era feita duas vezes por dia, uma na maré baixa e

outro na maré alta. A cada coleta retirava-se duas amostras, de aproximadamente 5mL, de cada aquário sendo uma de subsuperfície (de 2 a 5 cm abaixo da superfície da água) e outra de fundo (de 3 a 5 cm acima do fundo). A água dos aquários foi coletada utilizando uma mangueira de silicone e eram colocadas em uma garrafa de vidro âmbar com capacidade de 1L cada. Eram amostradas aproximadamente 750mL de água em cada garrafa, essa água era filtrada para retirada do MPS e depois ambos foram congelados até as determinações de HTP. Os sedimentos foram coletados ao final do experimento com colheres de aço inoxidável e foram acondicionados em potes de vidro e congelados, para posteriormente serem liofilizados. No momento da pesagem do óleo que seria utilizado no derramamento experimental para cada aquário foram retiradas uma alíquota de aproximadamente 1mL de óleo, e acondicionada em um vial de vidro de 5mL. O óleo do final do experimento foi coletado utilizando uma espátula de aço inoxidável. Foi retirado o máximo possível do óleo que se encontrava na superfície da água e nas paredes dos aquários, esse foi colocado em vials de vidro de 5mL.

Análises físicas e químicas das amostras dos experimentos

Após o experimento foram feitas análises das amostras de água, MPS, sedimento e OSA. Os seguintes procedimentos foram realizados: determinação de HTP (água, sedimento, MPS e óleo); determinação de matéria orgânica (sedimento); determinação de fosforo (sedimento); visualização de OSA em microscópio.

As amostras de água coletadas nos aquários eram descongeladas no dia em que seriam feitas as análises. A água filtrada era então utilizada na extração líquido-líquido (U.S. EPA 3510C) dos hidrocarbonetos totais de petróleo. O extrato obtido era concentrado e injetado posteriormente em um cromatografo a gás com detector de ionização por chamas (GC-FID, sigla em inglês). O material particulado em suspensão retido nas membranas de fibra de vidro foi congelado, para depois ser liofilizado. As membranas com MPS liofilizadas eram então submetidas a uma extração sólido-líquido (U.S. EPA 3540C) dos hidrocarbonetos totais. O material extraído era concentrado e depois injetado em um GC-FID. O sedimento coletado no aquário de simulação e nas armadilhas de sedimento foram congelados, para depois serem liofilizados. Os sedimentos já liofilizados eram então submetidos a determinação de HTP, M.O. (EMBRAPA, 2011) e fosforo (EMBRAPA, 2011).

As amostras para visualização do OSA eram retiradas da geladeira no dia em que seriam observadas em microscópio. As amostras eram transferidas dos vials de 5mL para uma placa de Petri, e só então era colocada para visualização no microscópio. O microscopio

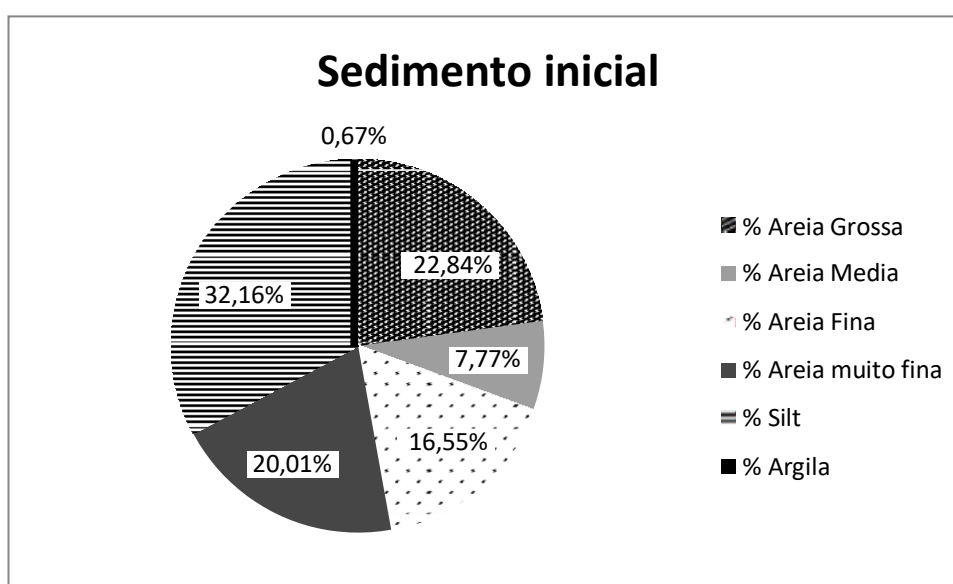
utilizado foi um Olympus CKX-41 com uma câmera Olympus e um filtro de luz ultravioleta Olympus U-RFLT50 acoplados. A luz ultravioleta foi utilizada para facilitar a visualização do óleo, pois esta ao interagir com o óleo deixa-o fluorescente. A câmera acoplada ao microscópio estava ligada também a um computador e por meio do programa de imagem analySIS getIt o OSA pode ser fotografado. A partir das fotografias tiradas pode-se contar a quantidade de OSA formado.

RESULTADO E DISCUSSÕES

Sedimento

Foi feita uma caracterização prévia do sedimento da área escolhida para comparação entre suas características antes e depois do experimento, e também para verificar se baseado na literatura este seria adequado para a formação dos agregados óleo – MPS. Uma das principais características desejadas em um sedimento para a formação de OSA é a presença de uma quantidade razoável de sedimentos finos principalmente nas frações silte e argila (BRAGG; OWENS, 1995; SUN; ZHENG,2009). Os sedimentos utilizados mostraram ter em média 30% (figura 11) da sua granulometria nestas frações, ou seja, neste aspecto tem potencial para gerar OSA.

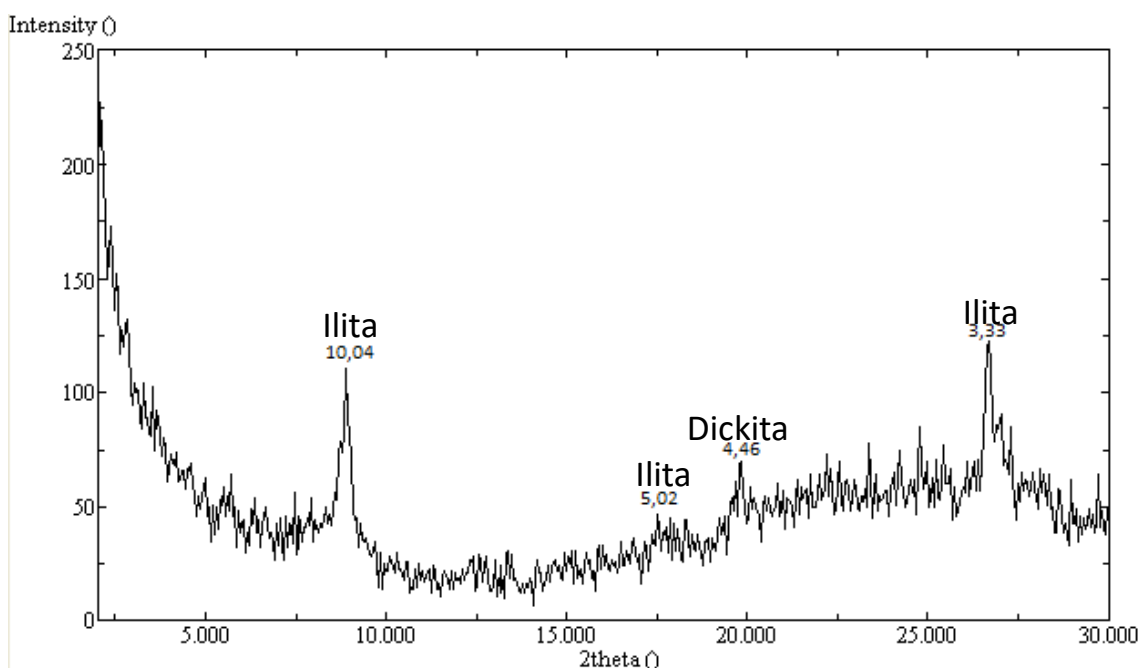
Figura 11 – Granulometria do sedimento no tempo inicial utilizado no experimento



Fonte: Elaborada pela autora

Foi realizada também uma caracterização mineralógica nas menores frações granulométricas (silte e argila) para verificar a presença de algum argilomineral, pois estes são minerais que formam mais facilmente agregados com o óleo (STOFFYN-EGLI; LEE, 2002). As argilas possuem a capacidade de aumentar a taxa de crescimento de algumas bactérias (WARR et al, 2009). E na figura 12 é possível ver que foi identificado a presença da ilita e da dickita que são argilominerais (DANA, 1974). Segundo Dana (1974) “A dickita é semelhante à caolinita na estrutura química e na composição química”. Ainda Segundo Dana (1974) “Ilita é um termo geral utilizado para indicar minerais argilosos semelhantes à mica, diferindo destas por ser menor na ilita a substituição do silício pelo alumínio, por conterem água em maior quantidade e porque o potássio é substituído parcialmente pelo cálcio e pelo magnésio”.

Figura 12 – Gráfico intensidade da resposta de raio-X versus plano de reflectância

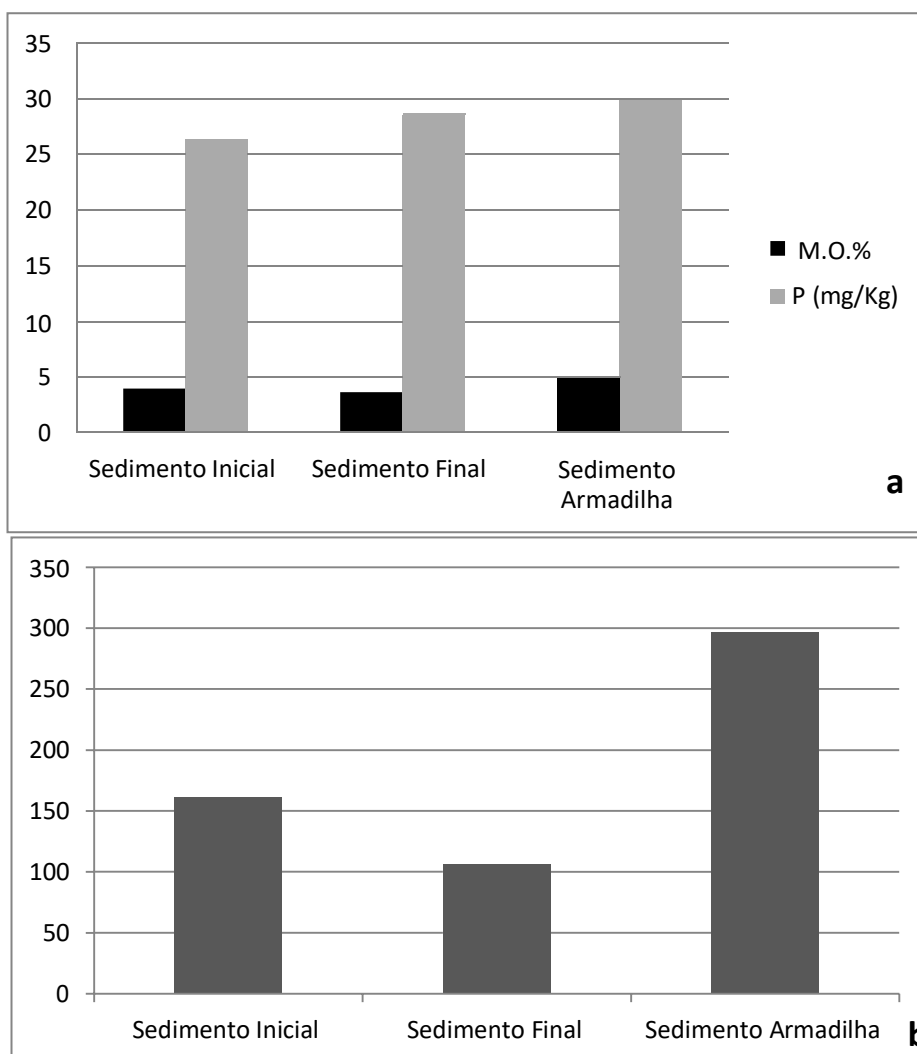


Picos 10,04; 5,02 e 3,33 são característicos da ilita, e o pico 4,46 é característico da dickita. Fonte: Elaborada pela autora

Foi feita uma caracterização química do sedimento em que foram determinados os níveis de matéria orgânica (M.O), fósforo e hidrocarbonetos totais de petróleo (figura 13). A presença de matéria orgânica no sedimento é importante para a formação OSA, pois aumenta a capacidade do sedimento de adsorver compostos hidrofóbicos (MUSCHENHEIM; LEE, 2002, SILVA, 2014; MOREIRA, 2014). Entretanto a quantidade de M.O. do sedimento não foi muito alta, porém Wang et al. (2013) verificou que o excesso de hidrofobia nos sedimento

pode reduzir a formação do OSA pois o sedimento passa a ter uma tendência de agregar-se mais com ele próprio. Então essa concentração de M.O. entre 3,5% e 5% pode ajudar na formação do OSA, pois os sedimentos apresentam uma hidrofobia razoável. A importância da determinação da quantidade de fósforo no sedimento deve-se ao fato de este ser um nutriente limitante na biodegradação do petróleo (ATLAS, 1997), no experimento a quantidade de fósforo presente não foi um fator limitante tendo em vista o aumento de seu teor do início do experimento para o final.

Figura 13 – Características químicas do sedimento antes e depois do experimento; a) matéria orgânica (%) e fósforo (mgKg^{-1}); b) hidrocarbonetos totais de petróleo

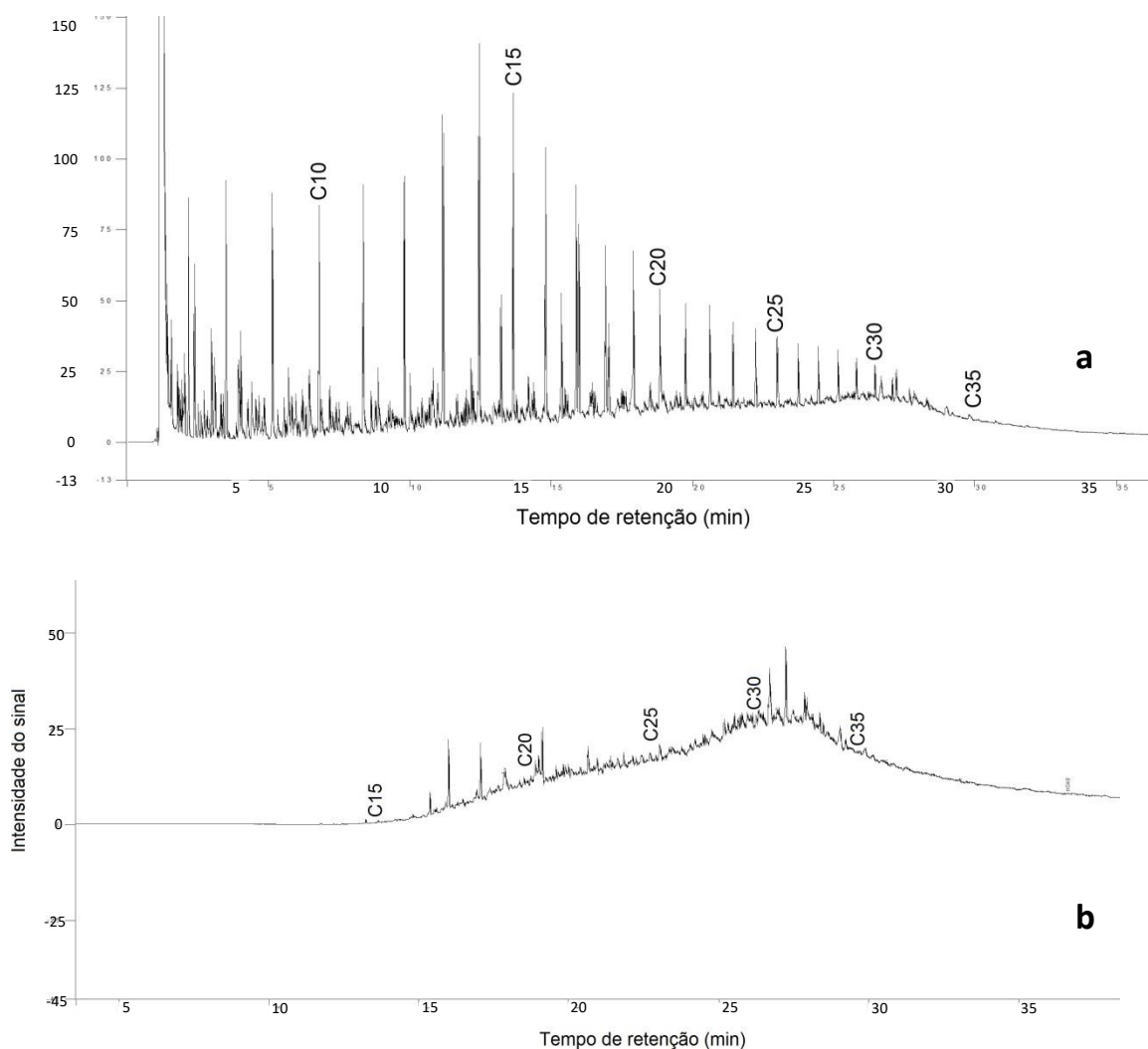


Fonte: Elaborada pela autora

A determinação de HTP foi feita para poder comparar a quantidade natural de hidrocarbonetos no sedimento, com a quantidade final ao término do experimento. Ao comparar os níveis de HTP inicial e final (figura 13 b) nota-se que não houve uma diferença

significativa. Foi determinado também a quantidade de hidrocarbonetos nos sedimentos da armadilha, esses sedimentos representam os MPS que estariam sendo transportados para fora do sistema, isso mostra que o óleo da mancha seria transportado para outro local. Apesar do sedimento da armadilha representar o sedimento que sai do sistema deve-se ressaltar que provavelmente boa parte dele não se depositaria tão rapidamente tendo em vista que a armadilha foi desenvolvida para sedimentar o máximo de sedimento possível.

Figura 14 – Cromatograma óleo; a) início do experimento, b) final experimento



Fonte: Elaborada pela autora

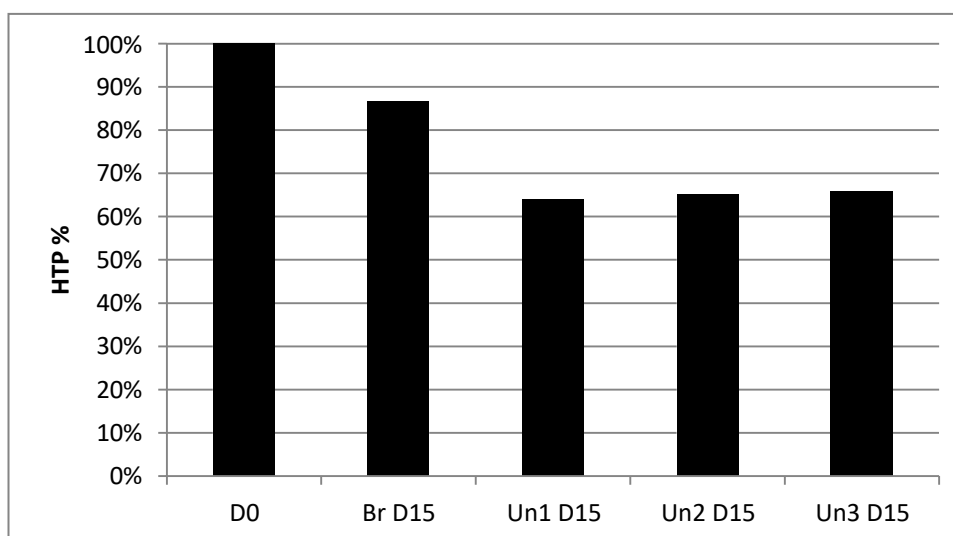
Óleo

O óleo utilizado no experimento foi o da bacia de campus, na figura 14 temos dois cromatogramas do óleo, um ao início do experimento e outro ao final. Neles dá para perceber

a perda e a diminuição de compostos mais leves, nota-se também o aumento da mistura complexa não resolvida (UCM, sigla em inglês), que geralmente é um indício de óleo degradado.

Na figura 15 pode-se ver a quantidade de hidrocarbonetos totais de petróleo no óleo antes do experimento e no seu último dia. O óleo D0 é tomado como referência por ser o óleo inicial e por isso ele é representado como tendo 100% de HTP. Em comparação com o óleo D0 nota-se uma diminuição na quantidade de HTP em relação ao óleo da unidade de controle (óleo AqBr D15) de 13%, e também nas das unidades de simulação (óleo Aq1-3 D15) que em média apresentaram uma redução de 35% de hidrocarbonetos. A redução na quantidade de hidrocarbonetos totais de petróleo no branco representa a quantidade de óleo perdida naturalmente pelo intemperismo do óleo na ausência de material particulado em suspensão. Esse resultado mostra que a presença do MPS aumentou a taxa de intemperismo do óleo em aproximadamente 22%.

Figura 15 – Concentração hidrocarbonetos totais de petróleo(%) da mancha superficial de óleo ao início e final do experimento



D0 = óleo coletado pré experimento, D15 = óleo coletado no dia 15; Un1-3 = unidades de simulação de 1 a 3, Br = branco. Fonte: Elaborada pela autora

Ao longo do experimento também pode-se notar visualmente uma diferença entre as manchas de óleo do aquário branco e dos outros (figura 16). Logo no início do derramamento as manchas de óleo tiveram comportamentos semelhantes ambas quebraram-se em manchas menores, mas com o passar do tempo pode-se notar diferenças no comportamento do óleo na mancha. Tanto no aquário de simulação quanto no do branco, parte do óleo ficou aderido nas

paredes do aquário, mas no branco essa quantidade era visivelmente maior, pois o material particulado em suspensão presente nos aquários de simulação reduz a adesão do óleo às paredes do aquário. Já na mancha de óleo notou-se uma tendência a forma-se varias pequenas manchas nos aquários de simulação enquanto que no branco a mancha formou uma película quase uniforme de óleo sobre a superfície da água, outra característica que era visível foi que o óleo do branco aparentava ser muito menos viscoso do que o dos outros aquários ao decorrer do experimento, pois este estava menos intemperizado do que o óleo dos outros aquários.

Figura 16 – Fotos das manchas de óleo do aquário 1 (esquerda) e do branco (direita) nos dias 1 (superior) e 15 (inferior)



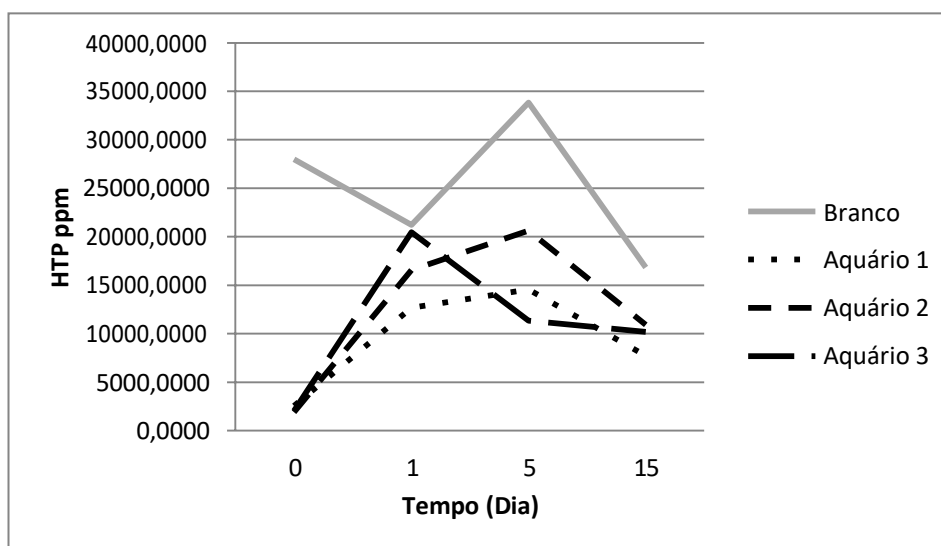
Fonte: Elaborada pela autora

Coluna d'água

Na coluna d'água foi determinado o HTP dissolvido na água, HTP no MPS e a concentração de MPS. Não encontrou-se nenhuma relação entre as variáveis medidas. Foi possível notar que com o tempo ocorreu uma diminuição no HTP associado ao MPS (figura 17). Na água logo no primeiro dia a quantidade de HTP teve seu maior pico nos aquários de

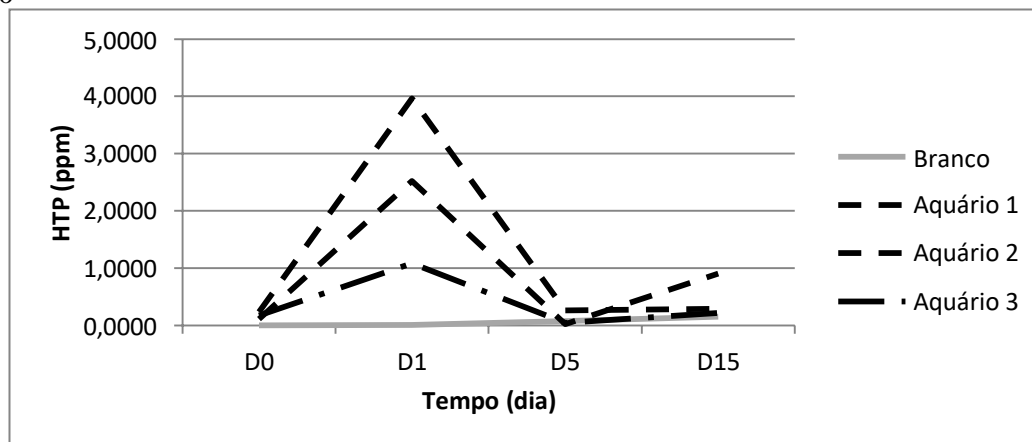
simulação enquanto que no branco ele se manteve baixo, isso não indica necessariamente que a presença do material particulado em suspensão formando OSA acelerou o processo de dissolução do óleo para a água (figura 18), outros fatores como a maior adesão de óleo na parede do branco podem ter reduzido a dissolução do óleo na água ao reduzir a área e o tempo do óleo em contato direto com a água, já que este ficou aderido principalmente na parte superior das paredes de vidro do aquário, e parte desta ficava fora da água durante a maré baixa.

Figura 17 – Concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo em ppm associado a quantidade de material particulado em suspensão por litro ao decorrer do tempo e por aquário



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 18 – Concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo em ppm na água durante o tempo por aquário

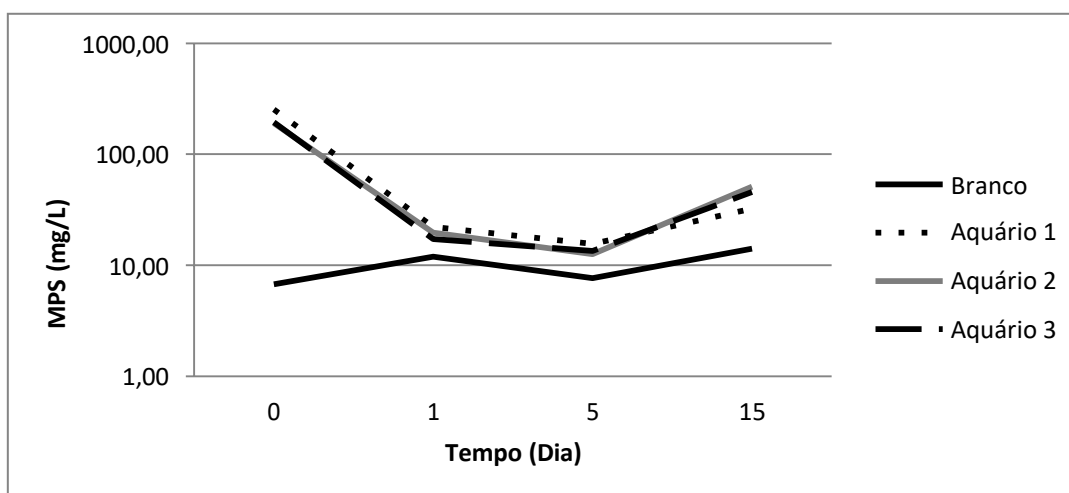


Fonte: Elaborada pela autora

A concentração inicial de MPS foi medida para saber se esta era adequada para a formação do OSA. Na figura 19 temos o comportamento da concentração em mgL^{-1} do

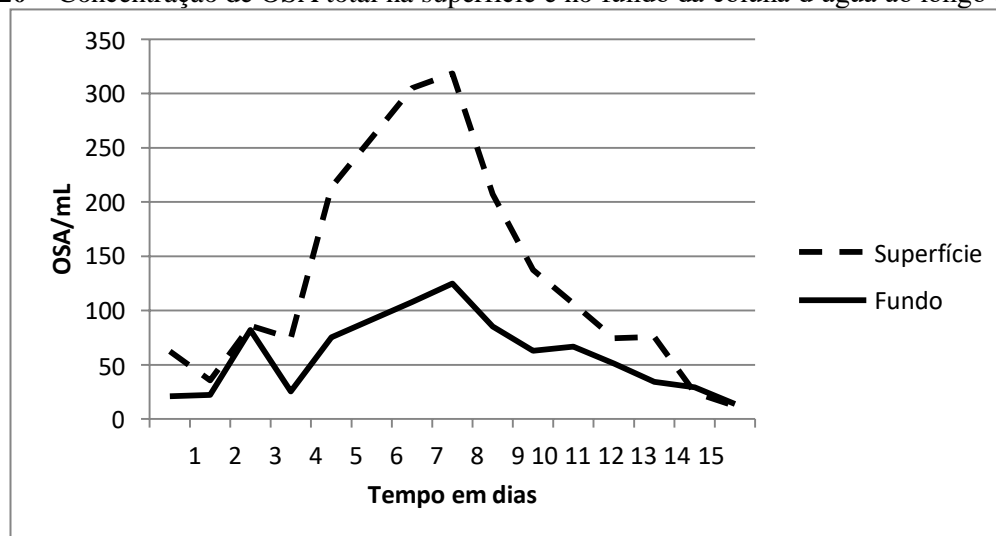
material particulado em suspensão ao decorrer do experimento, nela vê-se que nos primeiros dias a quantidade de MPS foi relativamente constante. E que a quantidade de material particulado em suspensão nos aquários de simulação não foi muito diferente um do outro, e o MPS no branco foi sempre muito menor que nos outros aquários. Considerando que segundo SUN et al., 2010 a razão ideal massa/massa entre óleo e MPS deve ser 1 para que ocorra a formação da maior quantidade possível de OSA, e que a concentração inicial do óleo foi de 97 mg/L, a quantidade de MPS nos aquários estava abaixo da ideal, mas mesmo assim houve uma grande formação de agregados óleo material particulado em suspensão (figuras 20 e 21).

Figura 19 – Concentração de material particulado em suspensão (mgL^{-1}) no experimento ao longo do tempo

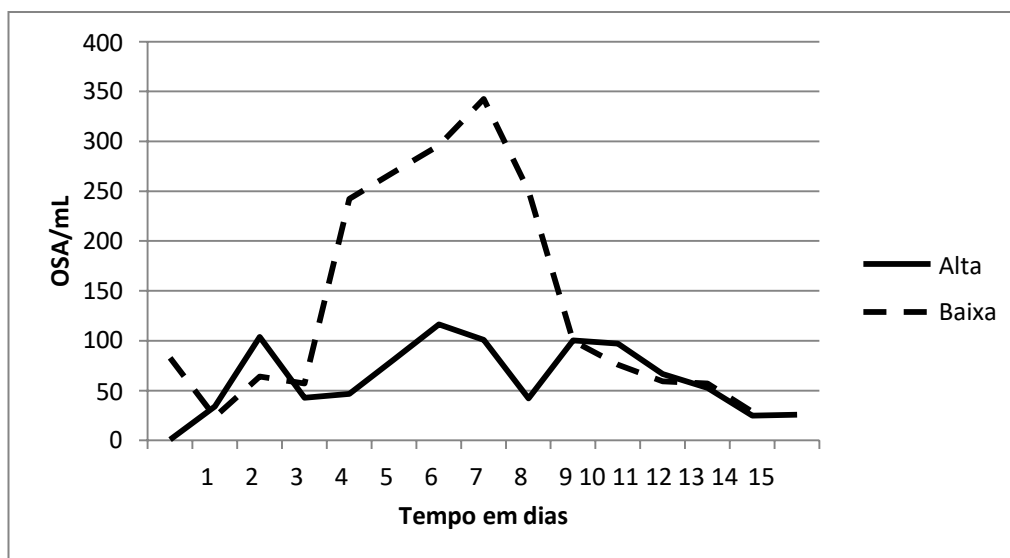


Fonte: Elaborada pela autora

Figura 20 – Concentração de OSA total na superfície e no fundo da coluna d'água ao longo dos dias



Fonte: Elaborada pela autora

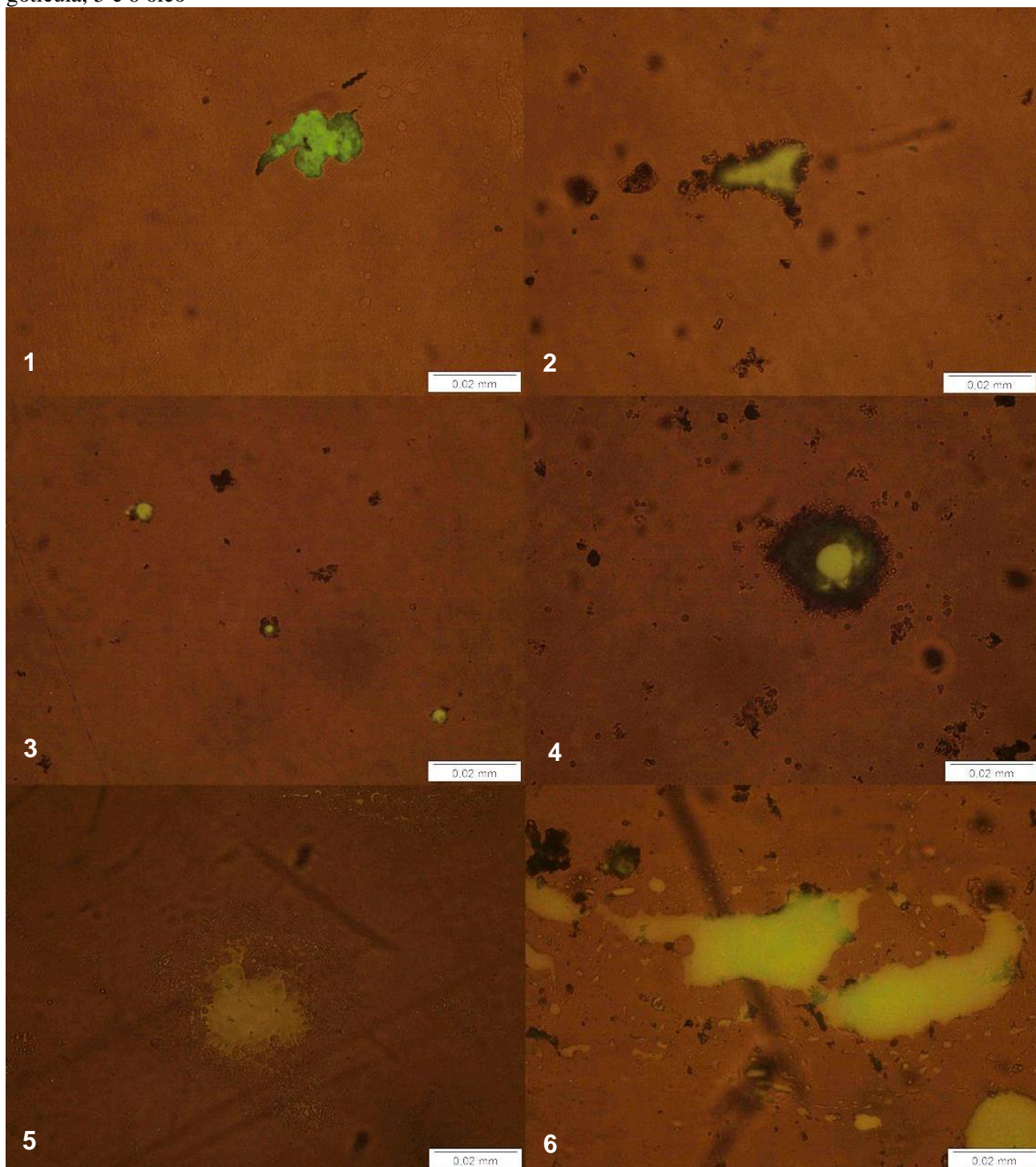
Figura 21 – Concentração de OSA total nas marés ao longo dos dias

Fonte: Elaborada pela autora

Agregado óleo – material particulado em suspensão (OSA)

A visualização com microscópio acoplado a luz UV-visível das amostras de 5mL de água coletadas nas marés baixa (superfície e fundo) e alta (superfície e fundo) possibilitaram verificar a formação e estrutura do OSA durante o período experimental, nas amostras das unidades de simulação (figuras 20 e 21), no branco só se via óleo. Foi identificado também que a maior parte do OSA formado era de superfície (figura 20), o que é desejado pois o óleo se degrada mais rapidamente na coluna d'água do que depositado no sedimento. Outro comportamento visto foi a maior presença de agregados na maré baixa, sugerindo que nesta pode ocorrer uma maior formação e ressuspensão do OSA. Apenas duas estruturas de OSA foram identificadas, a do tipo gotícula (formada por uma ou várias gotas de óleo aderidas ou rodeadas por MPS) e a do tipo amorfo (geralmente formada por uma camada de óleo envolvendo o MPS, ou uma mancha amorfa rodeada de MPS). E em algumas laminas além do OSA foi visto óleo (figura 22).

Figura 22 – Fotos retiradas com microscópio com luz UV-visível: 1 e 2 OSA amorfo; 3 e 4 OSA gotícula, 5 e 6 óleo



Óleo em verde devido a luz UV, MPS partículas mais escuras. Fonte: Elaborada pela autora

CONCLUSÕES

Os sedimentos utilizado (Canavieiras – Bahia) possuem boas características para a formação natural de OSA no caso de um derramamento de óleo, pois este possui uma

quantidade razoável de sedimentos finos em sua composição e combinado a isso apresenta boas quantidades de matéria orgânica para facilitar a formação do OSA, e o fósforo não seria um fator limitante para a biodegradação do óleo. Além disso o sedimento possui dois argilominerais a dickita e a illita que também facilitam a formação de OSA, e por serem argilas possuem a capacidade de também de aumentar a taxa de crescimento de algumas bactérias e como consequência acelerar a biodegradação do óleo.

A formação do OSA foi identificada no modelo experimental. Foi possível identificar dois tipos de OSA: o do tipo amorfo e o do tipo gotícula. Os agregados foram mais abundante nas marés baixas e na superfície da coluna d'água. Por ser mais abundante justamente na parte superior da coluna d'água acredita-se que foi por isso que não foi verificado um aumento de HTP no sedimento de fundo do aquário. Isso demonstra que os agregados não contribuiu com a deposição do óleo no sedimento, além disso a quantidade de HTP encontrada nos sedimentos das armadilhas sugere que o OSA contribuem com a dispersão do óleo. Outro fato que corrobora que a formação do agregado óleo material particulado em suspensão age como dispersante é a diferença visual entre as manchas de óleo do aquário de simulação e do branco no dia 15 do experimento.

A formação do OSA é um processo que ocorre naturalmente em ambientes de manguezal. A sua formação auxilia na aceleração da dispersão do óleo e também na degradação. O agregado óleo-MPS não contribuiu para a deposição do óleo no sedimento de fundo. A formação do OSA logo no início de um derramamento contribui com uma maior dissolução de HTP na água. Talvez a formação desses agregados possa ser usada como uma técnica de limpeza de manchas de óleo em ambientes de manguezal por meio da mobilização do sedimento da própria área. Entretanto antes de essa técnica ser usada estudos devem ser feitos para verificar se a sua formação realmente contribue com a maior dissolução de hidrocarbonetos na água, e se essa quantidade de HTP dissolvidos serão mais prejudiciais aos organismos nas áreas do que a presença da mancha de óleo. Além disso é importante verificar se a remobilização dos sedimentos de manguezal não será mais prejudicial para as comunidades bentônicas do que a presença de hidrocarbonetos do petróleo.

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 aggregations. **Marine Pollution Bulletin** v.52, p.920–927, 2006.

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

BEZERRA, R. G.; FREIRE, G. S. S. Determinação dos Parâmetros Hidrodinâmicos do Estuário de São Francisco do Conde, Baía de Todos os Santos, Bahia. In: 20 CONGRESSO BRASILEIRO DE P E D EM PETRÓLEO E GÁS, Rio de Janeiro, 2003. **Anais eletrônicos 2o Congresso Brasileiro de P e D em Petróleo e Gás, 2003, Rio de Janeiro**. Disponível em: <<http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/2/6079.pdf>>. Acesso em: 19/04/2013.

BRAGG, J.R., OWENS, E.H., Shoreline cleansing by interactions between oil and fine mineral particles. In: 1995 INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE, 1995, Long Beach. **Proceedings**. American Petroleum Institute, Washington, DC, Publication no. 4620, i. 1, p. 219–227, 1995.

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.

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

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

LEE, K., STOFFYN-EGLI, P., Characterization of oil–mineral aggregates. In: 2001 INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE, 2001, Tampa. **Proceedings**. American Petroleum Institute, Washington, DC, Publication n. 14710, v. 2001, i. 2, p. 991–996, 2001.

MILLIOLI, V. S.; SÉRVULO, E. F.; SOBRAL, L. G. S.; CARVALHO, D. D. Biorremediação de Solo Contaminado com Óleo Cru: Avaliação da Adição de Rhamnolipídio Quanto à Toxicidade e a Eficiência de Biodegradação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P E D EM PETRÓLEO E GÁS, 4., 2007, Campina. **Anais**. Campinas. Outubro de 2007.

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

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.

PILON-SMITS, E. Phytoremediation. **Annual Review of Plant Biology**, v56, p. 15–39, 2005.

SARLOBETTER **Manual do proprietário moto bomba SB 1000**. Disponível em: <<http://www.sarlobetter.com.br/hidroponia/bombas/linha-sb/sb1000c/manual.pdf>> Acesso em: 01/08/2014.

SILVA, C.S. **Potencial do OSA (Agregado Óleo - Material Particulado em Suspensão) Como Agente de Remediação em Modelos de Simulação de Praias Impactadas por Petróleo** 2014. 116 p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio ambiente) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

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

SUN, J., & ZHENG, X. A review of oil-suspended particulate matter aggregation--a natural process of cleansing spilled oil in the aquatic environment. **Journal of environmental monitoring**. v11, p.1801-1809. doi:10.1039/b904829b, 2009.

THE INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED (ITOPF) Aerial Observation Of Oil. **Technical Information Paper**, London, n.1, 2009.

THE INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED (ITOPF) The Use of Chemical Dispersants to Treat Oil Spills. **Technical Information Paper**, London, n.4, 2005.

THE INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED (ITOPF) International Tanker Owners Pollution Federation. 2012. **Data & Statistics**. Disponível em: < <http://www.itopf.com> >. Acesso: 04/06/2012.

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

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

WARR, L. N., PERDRIAL, J. N., LETT M.C, HEINRICH-SALMERON, A., KHODJA M. Clay mineral-enhanced bioremediation of marine oil pollution. **Applied Clay Science**, v.46, p. 337–345, 2009.

5 AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE AGREGADOS ÓLEO MPS EM UM MODELO DE MESOESCALA UTILIZANDO SEDIMENTOS DE MANGUEZAL

RESUMO

Muitos derramamentos de petróleo ocorrem em regiões costeiras, e estes costumam gerar grandes impactos ambientais. Alguns tipos de ambientes são mais vulneráveis do que outros a presença de óleo, o manguezal é um deles. Por isso diversas técnicas de limpeza de óleo em ambientes costeiros e aquáticos foram desenvolvidas. Porém muitas técnicas de limpeza tradicionais não são adequadas para se utilizar em regiões com manguezal, por isso processos intempéricos naturais da mancha de óleo em ambientes aquático estão sendo estudados com o objetivo de propor novas técnicas de limpeza de óleo. Um desses processos de intemperização do óleo que já vem sendo estudado há algum tempo, mas em outros tipos de ambiente, é a formação de agregados óleo e o material particulado em suspensão (OSA). Neste estudo utilizou-se sedimentos de manguezal em um modelo de simulação de meso-escala, com variação de altura de maré para avaliar a formação do OSA e sua contribuição na dispersão e degradação da mancha de óleo. Para isso foram coletados no experimento amostras de óleo, água sedimento e OSA. Foram feitas análises químicas e físicas nas amostras, e aplicou-se testes estatísticos nos resultados destas para compreender como os parâmetros determinados influenciam ou sofrem influência da formação do OSA. Concluiu-se que o OSA é mais abundante na altura de maré mais baixa. O OSA apresentou correlação positiva com a quantidade de matéria orgânica no sedimento e com algumas frações granulométricas. A sua formação não teve correlação positiva com a quantidade de HTP dissolvido na água, e que o agregado óleo e o material particulado em suspensão contribuíram com a dispersão da mancha de óleo.

Palavras chaves: OSA, modelo de simulação, dispersão de óleo.

INTRODUÇÃO

Em regiões costeiras o risco de impactos antropogênicos são muito alto, entre estes estão os derramamentos e vazamentos de petróleo e seus derivados (VENTURINI et al., 2008; BEZERRA, FREIRE, 2003; ITOPI, 2012). Tais derramamentos geram impactos muito grande ao meio ambiente, e sua gravidade depende de alguns fatores como a características e do volume do óleo, o tipo de ambiente afetado e as condições meteorológicas durante o derramamento (FARIAS et al., 2008; WANG, STOUT, 2007; MOREIRA, et al., 2013). Por isso existem diversas técnicas de limpeza que podem ser utilizadas em acidentes envolvendo petróleo em ambientes aquáticos e costeiros, como remoção mecânica e dispersantes químicos

(ITOPF, 2009; MILLIOLI et al., 2007; PILON-SMITS, 2005; MOREIRA et al., 2013; MOREIRA et al., 2014). Além dos tratamentos de limpeza convencionais existem métodos alternativos e alguns destes baseiam se no intemperismo que ocorre naturalmente ao óleo quando no meio ambiente (ITOPF, 2011; EPA, 2011; OCEANSNORTH, 2011; OWENS et al., 1995). A interação entre o óleo e o material particulado em suspensão (MPS) é um processo intempérico que ocorre naturalmente em ambientes aquáticos costeiros; e sua aceleração tem sido proposta como uma técnica de limpeza nestes ambientes (GONG, et al., 2014; KHELIFA, et al., 2002, 2005; OWENS et al., 1995).

Os agregados de óleo com material particulado (OSA, sigla em inglês) contribuem para aumentar a taxa de dispersão e de biodegradação do óleo, além de impedir o óleo de aderir nos sedimentos ou rochas da linha de costa (LEE et al., 1996; LEE et al., 1997; WEISE et al., 1999; SUN et al., 2010; AJJOLAIYA et al., 2006; LEE e STOFFYN-EGLI, 2001; SUN et al., 2014). Diversos estudos em campo e em laboratório já foram realizados e sugeriram que fatores como: características do óleo (composição química e viscosidade) e do sedimento (mineralogia, granulometria, conteúdo de matéria orgânica), turbulência, salinidade e temperatura controlam a interação do óleo com partículas em suspensão no meio aquoso (AJJOLAIYA et al., 2006; GONG, et al., 2014; KHELIFA et al., 2002; 2005; STOFFYN-EGLI, LEE, 2002; SUN et al., 2013; WANG et al., 2013). Contudo poucos estudos foram desenvolvidos em ambientes costeiros tropicais, que inclui entre eles o manguezal (MOREIRA et al., 2014). E este experimento em mesoescala tem como objetivo contribuir para um melhor entendimento de o que influencia a formação do OSA e como este se relaciona com o destino do óleo.

MATERIAIS E MÉTODOS

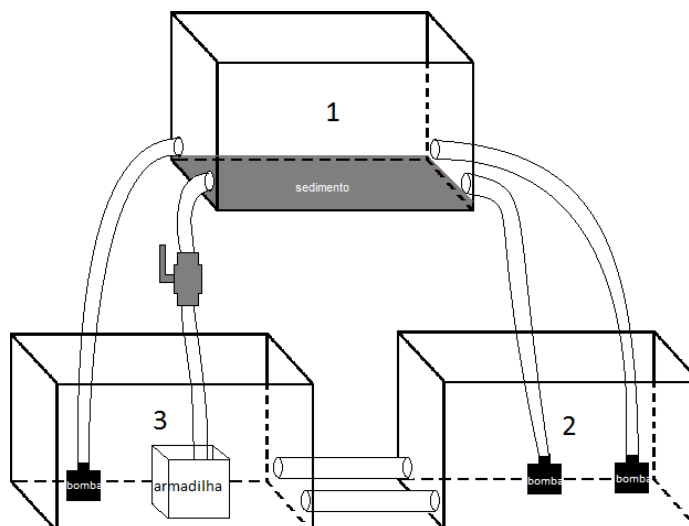
Sedimentos: amostragem e caracterização

Os sedimentos foram coletados no município de Canavieiras, BA. A amostragem do sedimento foi do tipo composta, sendo coletado na faixa mais superficial (0-10cm) das margens do estuário próximas ao manguezal. O método U.S. EPA 8015B (U.S. EPA, 1999) foi utilizado na determinação de hidrocarbonetos. A matéria orgânica foi determinada pelo método de Walkey- Black (EMBRAPA, 2011). A determinação de fósforo foi feita método da absorvância (EMBRAPA, 2011). Um analisador de partículas por laser foi utilizado na determinação da granulometria (SILVA, 2014).

Experimento e coleta no modelo experimental

A formação do OSA ocorreu em um modelo de simulação de mesoescala (figura 23) que utilizava sedimentos de manguezal e simulava um regime de maré diurno. O experimento foi montado em três aquários de 30 cm X 40 cm X 50 cm e utilizava bombas submersas de vazão variável (1000L/h – 100L/h) para permitir a circulação da água e a mudança da maré. Cada modelo de simulação teve 3000 cm³ de sedimento. O derramamento experimental foi feito com 10mL de óleo cru da bacia de Campus. O tempo total do experimento foi de 15 dias.

Figura 23. Desenho esquemático de uma unidade de simulação



Fonte: Elaborada pela autora

Durante o experimento foram coletadas amostras de água, de sedimento e de OSA. A coleta do OSA era feita duas vezes por dia, uma na maré baixa e outra na maré alta. A cada coleta retirava-se duas amostras, de 5mL, uma de superfície e outra de fundo. A água dos aquários foi coletada antes do experimento e nos dias 1, 5 e 15 do experimento. Os sedimentos foram coletados ao final do experimento.

Análises físicas e químicas das amostras dos experimentos

Após o experimento foram feitas análises das amostras de água, MPS, sedimento e OSA. Foi determinado o HTP na água (U.S. EPA 3510C e), no sedimento e no MPS (U.S.

EPA 3540C e GC-FID); matéria orgânica no sedimento (EMBRAPA, 2009); fósforo no sedimento (EMBRAPA, 2009); quantificação de OSA em um microscópio Olympus CKX-41 com uma câmera Olympus e um filtro de luz ultravioleta Olympus U-RFLT50 acoplados.

Análises estatísticas

Algumas análises estatísticas foram feitas. Primeiramente foi feito o teste de Kolmogorov-Smirnov para verificar a normalidade dos dados. Depois foi feito um PCA para observar se as variáveis utilizadas tinham alguma influência na formação e no comportamento do OSA. A matriz de correlação de Pearson foi usada para verificar quais as principais variáveis e suas influências no OSA.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Quantificação agregados óleo material particulado em suspensão

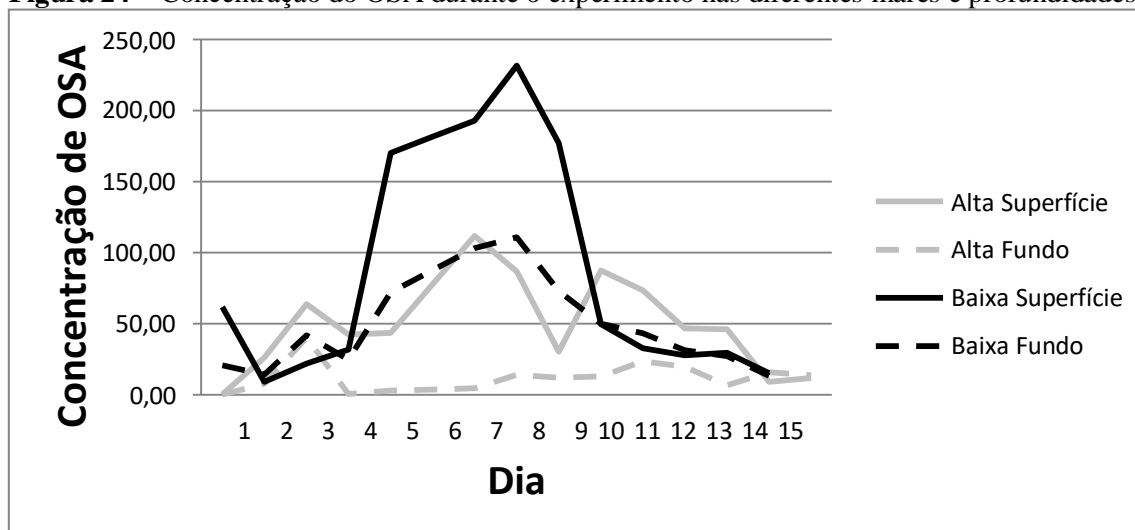
A visualização e contagem do OSA nas amostras de 5mL de água coletadas nas marés baixa e alta, em diferentes profundidades (superfície e fundo) permitiram verificar a formação do OSA durante o período experimental (Figura 24). Desde o primeiro dia até o último foi encontrada a presença de OSA, em ambas as marés e profundidades. Também foi possível notar a diferença na concentração do OSA nas marés e nas profundidades. Onde a concentração do OSA foi maior na maré baixa, e na superfície. A concentração do OSA de modo decrescente foi: maré baixa superfície > maré baixa fundo e maré alta superfície > maré alta fundo. Durante a maré baixa ocorre provavelmente uma maior formação do OSA se comparado com a maré alta, e deve ocorrer também uma ressuspensão do OSA que estava depositado no fundo. E a maior presença de agregado óleo-MPS na superfície e não no fundo é uma boa indicação do potencial de uso desses agregados como um dispersante de óleo.

Avaliação dos parâmetros geoquímicos na formação do OSA, e do OSA na distribuição dos hidrocarbonetos totais de petróleo.

A análise de componentes principais (PCA) foi aplicada para compreender melhor como alguns parâmetros físicos e químicos do sedimento influenciam na formação do OSA e como a formação do OSA influencia na distribuição dos hidrocarbonetos totais de petróleo

(HTP). E a matriz de correlação de Pearson para verificar como as variáveis se relacionam. Além disso, foi feita análise por agrupamento hierárquico (HCA) para ver como as amostras se relacionaram entre si e sua relação com as variáveis.

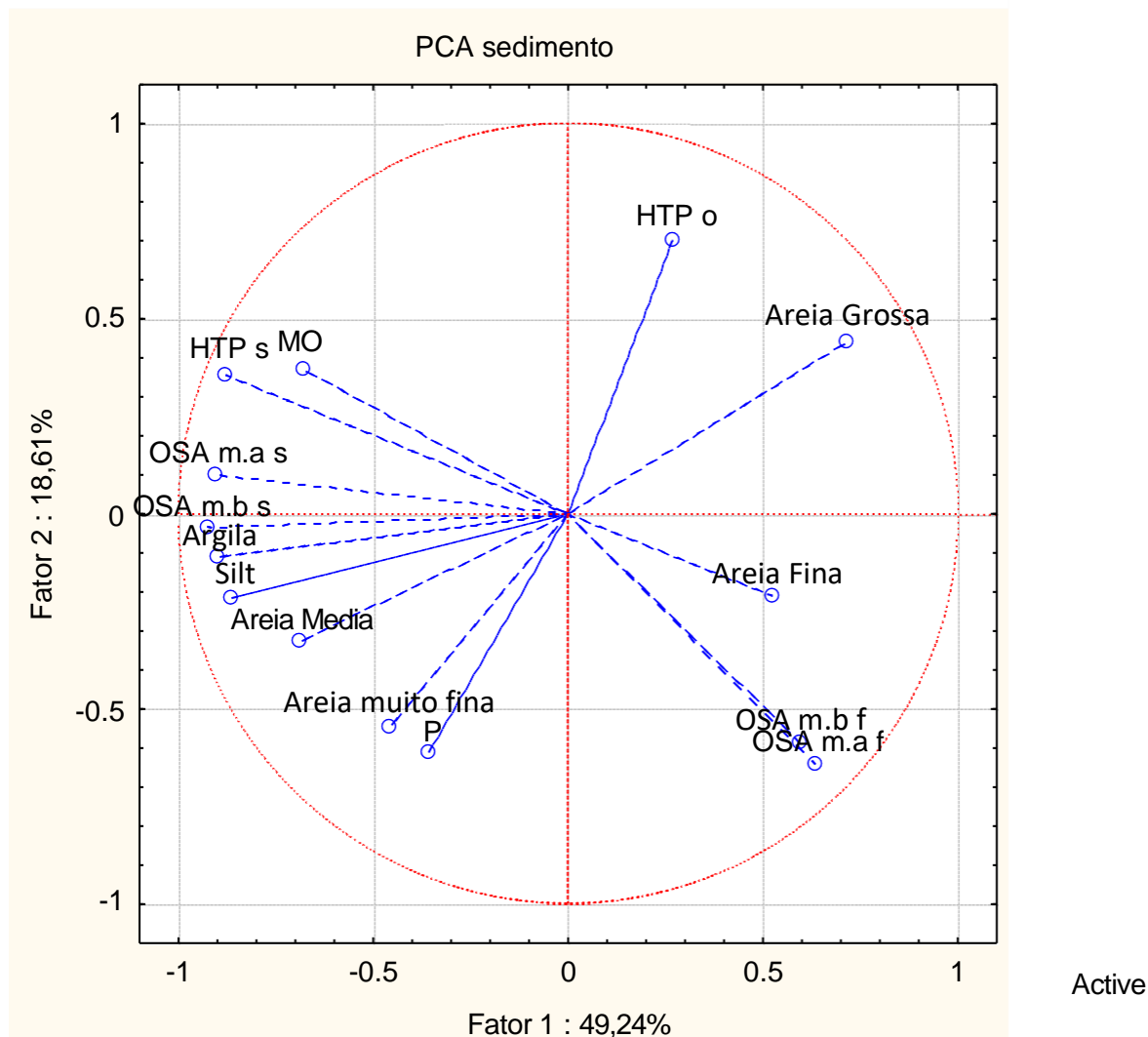
Figura 24 – Concentração do OSA durante o experimento nas diferentes marés e profundidades



Fonte: Elaborada pela autora

A primeira análise de componentes principais (figura 25) foi feita com os parâmetros físicos e químicos do sedimento, o HTP da mancha de óleo e o OSA acumulado (concentração total do OSA do dia 1 até o dia 15 ou OSA_{D1-15}) nas diferentes marés e profundidades. Neste PCA os dois primeiros fatores explicaram 67,859% das variações, e teve o OSA da maré alta e o da maré baixa superfície, juntamente com o HTP de sedimento e óleo como as principais variáveis influenciando os dois primeiros fatores. Nele é possível ver também que os agregados óleo material particulado em suspensão de superfície e de fundo se relacionaram com diferentes parâmetros. A formação do OSA de superfície foi influenciado pela quantidade de matéria orgânica e por algumas das menores frações granulométricas, e teve influência na quantidade de HTP no sedimento, já o OSA de fundo apresentou um comportamento contrario ao de superfície, e os agregados de fundo apresentaram uma relação entre si. Essa relação entre OSA de superfície e HTP no sedimento leva a crer que os agregados formados tem como destino final a deposição, mas ao analisarmos o HCA dos sedimentos (figura 26), verifica-se que são justamente as amostras dos sedimentos da armadilha que estão mais ligados com o OSA de superfície e o HTP no sedimento.

Figura 25 – PCA-OSA_{D1-15}; PCA do OSA acumulado com os parâmetros físicos e químicos do sedimento e os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) do óleo

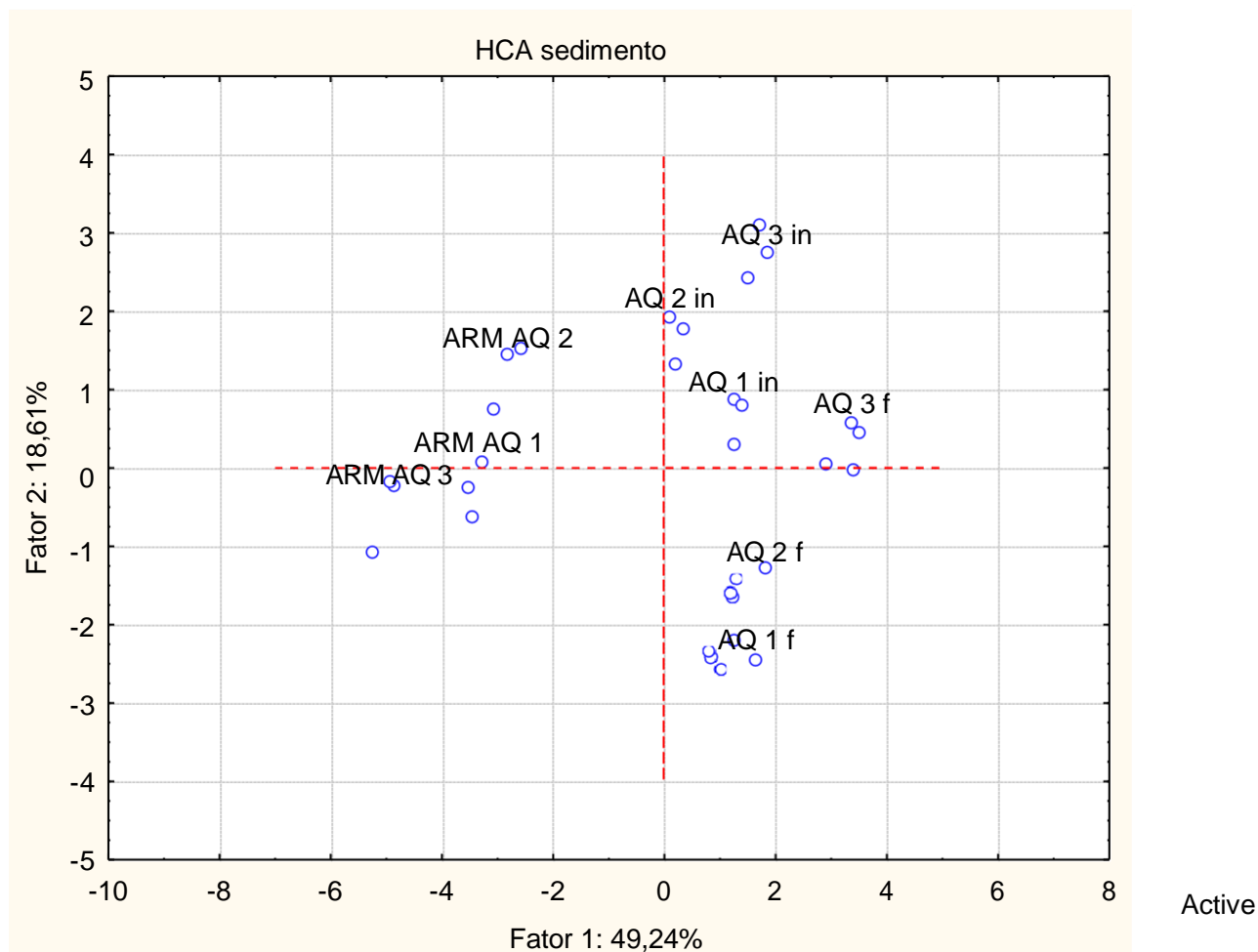


Legenda: HTP o = HTP óleo; HTP s = HTP sedimento; M.O = matéria orgânica; P = fósforo; OSA m.b f = OSA maré baixa fundo; OSA m.b s = OSA maré baixa superfície; OSA m.a f = OSA maré alta fundo; OSA m.a s = OSA maré alta superfície. Fonte: Elaborada pela autora

A matriz de correlação de Pearson reforça algumas relações notadas na análise de componentes principais. Entre elas a correlação entre o OSA de superfície, as frações silte e argila, os hidrocarbonetos totais de petróleo no sedimento e também o conteúdo de matéria orgânica; e a correlação dos agregados de óleo-MPS de superfície da maré alta com o de superfície da maré baixa, e também o do de fundo entre si. É possível verificar nessa matriz outras correlações. Uma interessante é a correlação negativa moderada entre o OSA de fundo com o de superfície, indicando que provavelmente a formação de um concorre com a do outro. Outra correlação que merece destaque é a negativa entre os agregados de fundo com os HTP do sedimento, o que reforça que a formação do OSA não contribui para a deposição de óleo. Nota-se também uma correlação negativa entre o HTP do óleo e o OSA formado, uma

indicação que a formação dos agregados óleo-MPS podem ajudar na limpeza de óleo derramado em ambientes aquáticos.

Figura 26 – HCA dos sedimentos do experimento



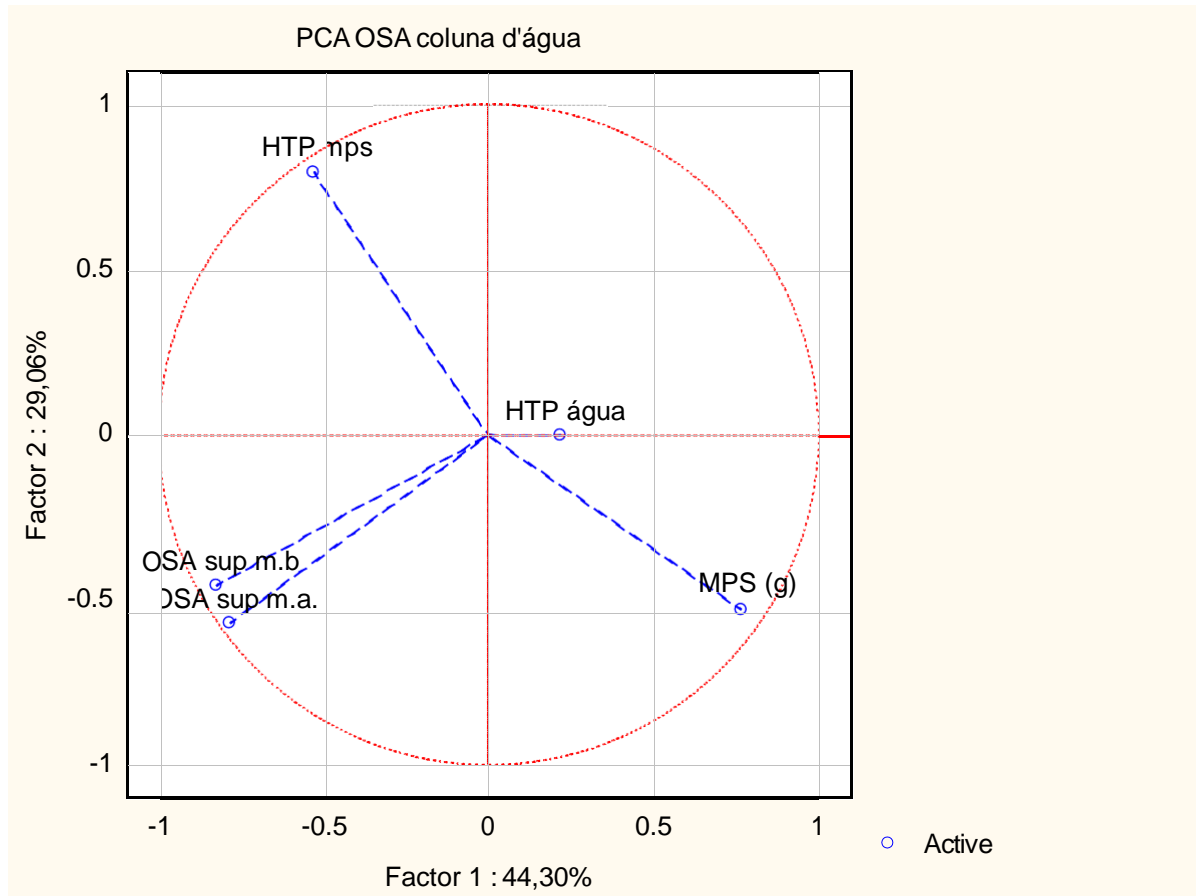
Legenda: AQ 1-3 in = sedimentos iniciais; AQ 1-3 f = sedimentos finais; ARM AQ 1-3 = sedimentos da armadilha. Fonte: Elaborada pela autora.

Os dois primeiros fatores da PCA (figura 27) do OSA de superfície com as variáveis medidas na coluna d'água explicaram 73,36% das variações. E todos com exceção do HTP da água tiveram grande peso no primeiro e segundo fator da análise de componentes principais da coluna d'água. E observando a matriz de correlação (Tabela 2) e a PCA verifica-se que o OSA superficial não apresentou nenhum tipo de correlação com essas variáveis. A quantidade de MPS na coluna d'água não teve grande influencia na quantidade de OSA, e com isso o OSA de superfície acabou não tendo uma aparente contribuição para o HTP no MPS. E ainda segundo a PCA e a matriz de correlação o OSA superficial aparenta não ter nenhuma colaboração na quantidade de HTP na água, o que é bom, pois sugere que a formação do OSA não é responsável pelo aumento de HTP na água no caso de um derramamento de óleo.

Tabela 1 – Matriz de correlação de Pearson do OSA_{D1-15} com os parâmetros físicos e químicos do sedimento e os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) do óleo

	MO	P	HTP s	HTP o	Areia Grossa	Areia Média	Areia Fina	Areia muito fina	Silte	Argila	OSA m.a s	OSA m.a f	OSA m.b s	OSA m.b f
MO	1.00													
P	0.13	1.00												
HTP s	0.81	0.13	1.00											
HTP o	-0.17	-0.42	-0.08	1.00										
Areia Grossa	-0.22	-0.48	-0.41	0.23	1.00									
Areia Média	0.09	0.35	0.44	-0.30	-0.55	1.00								
Areia Fina	-0.54	-0.03	-0.60	0.32	-0.05	-0.30	1.00							
Areia muito fina	-0.00	0.48	0.15	-0.19	-0.92	0.43	0.39	1.00						
Silt	0.52	0.40	0.66	-0.32	-0.84	0.49	-0.46	0.59	1.00					
Argila	0.43	0.29	0.72	-0.29	-0.61	0.88	-0.59	0.34	0.76	1.00				
OSA m.a s	0.82	0.23	0.87	-0.40	-0.51	0.45	-0.56	0.27	0.73	0.73	1.00			
OSA m.a f	-0.53	0.10	-0.71	-0.54	0.36	-0.24	0.20	-0.18	-0.44	-0.47	-0.54	1.00		
OSA m.b s	0.56	0.27	0.79	-0.37	-0.55	0.79	-0.56	0.30	0.69	0.94	0.87	-0.50	1.00	
OSA m.b f	-0.46	0.06	-0.67	-0.51	0.36	-0.27	0.06	-0.27	-0.34	-0.39	-0.51	0.95	-0.47	1.00

Legenda: HTP o = HTP óleo; HTP s = HTP sedimento; M.O = matéria orgânica; P = fósforo; OSA m.b f = OSA maré baixa fundo; OSA m.b s = OSA maré baixa superfície; OSA m.a f = OSA maré alta fundo; OSA m.a s = OSA maré alta superfície. Força da correlação: $\geq|0.70|$ forte correlação; $> |0.70; 0.30| <$ indica correlação moderada; $\leq |0.30|$ fraca correlação. Fonte: Elaborada pela autora

Figura 27 – PCA OSA coluna d'água

Legenda: Legenda: HTP mps = HTP material particulado em suspensão; MPS = material particulado em suspensão; OSA m.b s = OSA maré baixa superfície; OSA m.a s = OSA maré alta superfície. Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 2 – Matriz de correlação de Pearson do OSA na coluna d'água

	HTP água	HTP mps	MPS (g)	OSA sup m.a.	OSA sup m.b
HTP água	1.000000				
HTP mps	-0.145185	1.000000			
MPS (g)	0.021559	-0.728042	1.000000		
OSA sup m.a.	-0.221280	-0.030961	-0.289033	1.000000	
OSA sup m.b	0.001525	0.094833	-0.379126	0.846602	1.000000

Legenda: Legenda: HTP mps = HTP material particulado em suspensão; MPS = material particulado em suspensão; OSA m.b s = OSA maré baixa superfície; OSA m.a s = OSA maré alta superfície. Força da correlação: $\geq|0.70|$ forte correlação; $>|0.70; 0.30| <$ indica correlação moderada; $\leq|0.30|$ fraca correlação. Fonte: Elaborada pela autora

CONCLUSÕES

A formação dos agregados óleo material particulado em suspensão ocorreu durante todo o período do experimento. Com isso identificou-se algumas tendências na formação do OSA, entre elas a diferenças na sua quantidade nas marés e verticalmente na coluna d'água sendo este mais abundante nas marés baixas e na superfície da coluna d'água. A formação e ressuspensão dos agregados óleo-MPS possivelmente ocorrem em maior intensidade durante a maré baixa. O OSA superficial é justamente o agregado que tem maior contribuição na dispersão do derramamento de óleo no experimento. Os resultados também demonstraram que a formação do OSA, principalmente o de superfície é influenciado pela quantidade de matéria orgânica no sedimento e pelas frações granulométricas silte e argila. A sua formação aparentemente também ajudou a reduzir os hidrocarbonetos totais de petróleo da mancha, e não teve uma correlação com a quantidade de HTP dissolvido na água, ou seja não contribuiu para a dissolução do óleo na água. Entretanto mais estudos ainda são necessários para compreender melhor todos os fatores influenciando o OSA, e se a aceleração da sua formação não seria prejudicial a ambientes vulneráveis como o manguezal.

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 aggregations. **Marine Pollution Bulletin** v.52, p.920–927, 2006.
- BEZERRA, R. G.; FREIRE, G. S. S. Determinação dos Parâmetros Hidrodinâmicos do Estuário de São Francisco do Conde, Baía de Todos os Santos, Bahia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P E D EM PETRÓLEO E GÁS, 2., 2003, Rio de Janeiro. **Anais eletronicos**. Disponível em: <<http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/2/6079.pdf>>. Acesso em: 19/04/2013.
- EMBRAPA, **Manual de métodos de análise de solos** / organizadores, Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230 p. - (Documentos / Embrapa Solos, ISSN 1517-2627 ; 132) 2011.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (United States), **Oil Spill Response Techniques**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osweroe1/content/learning/oiltech.htm>>. Acesso em: 02/10/2013.
- 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.

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

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

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

LEE, K., LUNEL, T., WOOD, P., SWANNELL, R., Shoreline cleanup by acceleration of clay–oil flocculation processes. In: 1997 INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE, 1997, Fort Lauderdale. **Proceedings**. American Petroleum Institute, Washington, DC, Publication n 4651, v. 1997, i. 1, p. 235–240, 1997.

LEE, K., STOFFYN-EGLI, P., Characterization of oil–mineral aggregates. In: 2001 INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE, 2001, Tampa. **Proceedings**. American Petroleum Institute, Washington, DC, Publication n. 14710, v. 2001, i. 2, p. 991–996, 2001.

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, doi:10.1016/S1353-2561(97)00025-X, 1996.

MILLIOLI, V. S.; SÉRVULO, E. F.; SOBRAL, L. G. S.; CARVALHO, D. D. Biorremediação de Solo Contaminado com Óleo Cru: Avaliação da Adição de Rhamnolipídio Quanto à Toxicidade e a Eficiência de Biodegradação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P E D EM PETRÓLEO E GÁS, 4., 2007, Campina. **Anais**. Campinas. Outubro de 2007.

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

MOREIRA, I. T.A., OLIVEIRA, O.M.C., SILVA, C. S., RIOS, M. C., QUEIROZ, A. F.S., ASSUNÇÃO, R. V., CARVALHO, A P.N. Chemometrics applied in laboratory study on formation of oil–spm aggregates (OSAs) — A contribution to ecological evaluation. **Microchemical Journal**, v. 118, p. 198-202, 2014b.

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

OCEANS NORTH, **Oil Spill Response**. Disponível em: <http://oceansnorth.org/oil-spill-response>. Acesso em: 02/10/2013.

OWENS, E.H., DAVIS JR., R.A., MICHEL, J., STRITZKE, K., Beach cleaning and the role of technical support in the 1993 Tampa Bay spill. In: 1995 INTERNATIONAL OIL SPILL

CONFERENCE, 1995, Long Beach. **Proceedings**. American Petroleum Institute, Washington, DC, Publication n. 4620, i. 1, p. 627–634, 1995.

PILON-SMITS, E. Phytoremediation. **Annual Review of Plant Biology**, v56, p. 15–39, 2005.

SILVA, C.S. **Potencial do OSA (Agregado Óleo - Material Particulado em Suspensão) Como Agente de Remediação em Modelos de Simulação de Praias Impactadas por Petróleo** 2014. 116 p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio ambiente) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

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

SUN,J. ZHAO, D., ZHAO,C., LIU,F., ZHENG X. Investigation of the kinetics of oil– suspended particulate matter aggregation. **Marine Pollution Bulletin**, v 76, p 250–257, 2013.

THE INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED (ITOPF) Aerial Observation Of Oil. **Technical Information Paper**, London, n.1, 2009.

THE INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED (ITOPF) International Tanker Owners Pollution Federation. 2012. **Data & Statistics**. Disponível em: < <http://www.itopf.com> >. Acesso: 04/06/2012.

THE INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED (ITOPF) **Spill Response** Disponível em: <http://www.itopf.com/>. Acesso em: 02/10/2013.

U.S. EPA. **Total petroleum hydrocarbons (TPH) as gasoline and diesel**. SW-846 Method 8015B (revision 2, december 1996) revision 12/07/1999. Disponível em: <<http://www.epa.gov/region9/qa/pdfs/8015.pdf>>. Acesso em: 03/07/2012. 1999.

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

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

WANG,W., ZHENG Y., LEE, K. Role of the Hydrophobicity of Mineral Fines in the Formation of Oil–Mineral Aggregates, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v 91, p. 698-703, 2013.

6 CONCLUSÕES

O modelo de simulação funcionou bem. Conseguiu-se simular o regime de maré diurna, com uma diferença de cerca de 15cm na altura de maré. A formação do OSA foi verificada no modelo experimental. Foi possível identificar dois tipos de OSA: o do tipo amorfo e o do tipo gotícula. Identificou-se também diferenças entre a quantidade de OSA entre as marés e verticalmente na coluna d'água. O OSA foi mais abundante nas marés baixas e na superfície da coluna d'água. Por ser mais abundante justamente na parte superior da coluna d'água acredita-se que por isso que não foi visto um aumento de HTP no sedimento de fundo do aquário. Isso demonstra que o OSA não contribuiu com a deposição do óleo no sedimento, além disso a quantidade de HTP encontrada nos sedimentos das armadilhas sugere que o OSA contribui com a dispersão do óleo. Outro fato que corrobora que a formação do OSA age como dispersante é a diferença visual entre as manchas de óleo do aquário de simulação e do branco no dia 15 do experimento.

A comparação entre o HTP inicial da mancha de óleo e o final entre as unidades de simulação e o controle mostraram que o OSA ajuda na degradação da mancha pois foi encontrado uma diferença de 35% entre a quantidade de HTP inicial do óleo e a final nas unidades de simulação e uma diferença de 22% entre as unidades de simulação e a unidade controle. E que a formação do OSA não teve uma correlação com a quantidade de HTP dissolvido na água. Os resultados também demonstraram que a formação do OSA, principalmente o de superfície é influenciado pela quantidade de matéria orgânica no sedimento e pelas frações granulométricas silte e argila.

A formação do OSA é um processo que ocorre naturalmente em ambientes de manguezal. A sua formação auxilia na dispersão do óleo e também na degradação. O OSA não contribuiu para a deposição do óleo no sedimento de fundo. Talvez a sua formação possa ser usada como uma técnica de limpeza de manchas de óleo em ambientes de manguezal por meio da mobilização do sedimento da própria área, já que o MPS pode agir como um dispersante de óleo, e a presença de argilo minerais aumenta a taxa de crescimento de algumas bactérias, que podem auxiliar na degradação do óleo. Entretanto antes dessa técnica ser usada estudos devem ser feitos para verificar se apenas a mobilização dos sedimentos da área já não serão prejudiciais aos organismos do ambiente.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (Brasil) (ANP). **Brasil-Rounds**. Disponível em: <http://www.brasil-rounds.gov.br>. Acesso em: 03/07/2012.

AJIJOLAIYA, L.O., HILL, P.S., KHELIFA, A., ISLAM, R.M., LEE, K., Laboratory investigation of the effects of mineral size and concentration on the formation of oil–mineral aggregations. **Marine Pollution Bulletin** v.52, p.920–927, 2006.

ANDREA C. A. Benthic macro-invertebrate community composition within a mangrove/seagrass estuary in northern New Zealand. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** v. 66 p. 97 – 110, 2006.

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

BEZERRA, R. G.; FREIRE, G. S. S. Determinação dos Parâmetros Hidrodinâmicos do Estuário de São Francisco do Conde, Baía de Todos os Santos, Bahia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P E D EM PETRÓLEO E GÁS, 2., 2003, Rio de Janeiro. **Anais eletronicos**. Disponível em: <<http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/2/6079.pdf>>. Acesso em: 19/04/2013.

BRAGG, J. R., YANG, S. H. Clay-oil flocculation and Its effect on the rate of natural cleansing in Prince William Sound following the *Exxon Valdez* oil spill. In: **Exxon Valdez Oil Spill - Fate and Effects in Alaskan Waters**, editors: P. G. Wells, J. N. Butler, and J. S. Hughes. ASTM STP 1219. American Society for Testing and Materials, Philadelphia. p. 178-214, 1995.

BRAGG, J.R., OWENS, E.H., Shoreline cleansing by interactions between oil and fine mineral particles. In: 1995 INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE, 1995, Long Beach. **Proceedings**. American Petroleum Institute, Washington, DC, Publication no. 4620, i. 1, p. 219–227, 1995.

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

CETESB - **Aspectos físicos e químicos do óleo**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/gerenciamento-de-riscos/Vazamento%20de%20Oleo/222-Aspectos%20F%C3%ADsico-Qu%C3%ADmicos>>. Acessado em 08/10/2013, 2005.

CLOUTIER, D., SAMIR, G., BOULE, M. On the oil-mineral aggregation process: a promising response technology in ice-infested waters. In: 2005 INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE, 2005, Miami Beach. **Proceedings** American Petroleum Institute, Washington, DC, Publication n I 4718 B, v. 2005, i. 1, p. 527- 531, 2005.

DELVIGNE, G. A. L., J. A. van der STEL, C. E. SWEENEY, 1987. **Measurement of Vertical Turbulent Dispersion and Diffusion of Oil Droplets and Oiled Particles**. Final

report: OCS Study MMS 87-111. U.S. Department of the Interior, Minerals Management Service, Anchorage, Alaska. p.501.

EMBRAPA, **Manual de métodos de análise de solos**, Rio de Janeiro : Embrapa Solos, 2011. p. 230 (Documentos/Embrapa Solos, ISSN 1517-2627 ; 132), 2011.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (United States), **Oil Spill Response Techniques**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osweroe1/content/learning/oiltech.htm>>. Acesso em: 02/10/2013.

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.

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

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

GUENETTE, C.C, SERGY, G.A., OWENS, E.H., PRINCE, R.C., LEE, K. Experimental design of the Svalbard shoreline field trials. **Spill Science and Technology Bulletin**. V. 8, N. 3, p. 245–256, 2003.

GUNDLACH, E. R.; HAYES, M. O. 1978. Vulnerability of coastal environments to oil spill impacts. **Journal of Marine Technology Society**. Carolina do Sul, v.12 n.4 p. 18-27. 1978.

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

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

LEE, K. 2002. 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, 2002b.

LEE, K., 2002. Dispersion of Oil Spills Stranded in Ice and its Environmental Fate. **Report to Canadian Coast Guard**. p. 54, 2002a.

LEE, K., LI, Z., ROBINSON, B., KEPKAY, P.E., MA, X., COBALNI, S., KING, T., BLOUIN, M., DOYON, B. In-situ Remediation of Oil Spills in Ice-Infested Waters Oil Dispersion by Enhancing Formation of Oil-Mineral Aggregates. In: INTERSPILL 2009, 2009, Marseille. **Electronic Annals**. Disponível em: < http://www.interspill.org/previous-events/2009/13-May/pdf/1430_lee.pdf>. Acessado em: 16/05/2013.

LEE, K., LUNEL, T., WOOD, P., SWANNELL, R., Shoreline cleanup by acceleration of clay-oil flocculation processes. In: 1997 INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE, 1997, Fort Lauderdale. **Proceedings**. American Petroleum Institute, Washington, DC, Publication n 4651, v. 1997, i. 1, p. 235–240, 1997.

LEE, K., STOFFYN-EGLI, P., Characterization of oil-mineral aggregates. In: 2001 INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE, 2001, Tampa. **Proceedings**. American Petroleum Institute, Washington, DC, Publication n. 14710, v. 2001, i. 2, p. 991–996, 2001.

LEE, K., STOFFYN-EGLI, P., OWENS, E.H., Natural dispersion of oil in a freshwater ecosystem: Desaguadero pipeline spill, Bolivia. In: 2001 INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE, 2001, Tampa. **Proceedings**. American Petroleum Institute, Washington DC, n. 14710, v. 2001, i. 2, p. 1445–1448, 2001.

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

LEE, K., STOFFYN-EGLI, P., TREMBLAY, G.H., OWENS, E.H., SERGY, GUEENETTE, C.C., G.A., PRINCE, R.C. Oil-Mineral Aggregate Formation on Oiled Beaches Natural Attenuation and Sediment Relocation. **Spill Science and Technology Bulletin**. v. 8, n. 3, p. 285–296, 2003.

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

LEE, K., WOHLGESCHAFFEN, G., TREMBLAY, G.H., JOHNSON, B.T., SERGY, G.A., PRINCE, R.C., GUEENETTE, C.C., OWENS, E.H., Toxicity evaluation with the Microtox ® test to assess the impact of in situ oiled shoreline treatment options: Natural attenuation and sediment relocation. **Spill Science and Technology Bulletin**. V. 8, N. 3, p. 273–284, 2003.

MC COURT, J., SHIER, L. Preliminary findings of oil-solids interaction in eight Alaskan rivers. In: 2001 INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE, 2001, Tampa. **Proceedings**. American Petroleum Institute, Washington DC, n. 14710, v. 2001, i. 2, p. 845-849, 2001.

MILLIOLI, V. S.; SÉRVULO, E. F.; SOBRAL, L. G. S.; CARVALHO, D. D. Biorremediação de Solo Contaminado com Óleo Cru: Avaliação da Adição de Rhamnolipídio Quanto à Toxicidade e a Eficiência de Biodegradação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P E D EM PETRÓLEO E GÁS, 4., 2007, Campina. **Anais**. Campinas. Outubro de 2007.

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

MOREIRA, I. T.A., OLIVEIRA , O.M.C., SILVA ,C. S., RIOS , M. C., QUEIROZ , A. F.S., ASSUNÇÃO, R. V., CARVALHO, A P.N. Chemometrics applied in laboratory study on formation of oil–spm aggregates (OSAs) — A contribution to ecological evaluation. **Microchemical Journal**, v. 118, p. 198-202, 2014b.

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

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.

NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION Estados Unidos (NOAA). **Office of Exxon Valdez Oil Spill (EVOS) Damage Assessment and Restoration.** Disponível em: <http://www.fakr.noaa.gov/oil/>. Acesso em: 22/04/2013. 2013.

OCEANSNORTH, **Oil Spill Response.** Disponível em: <http://oceansnorth.org/oil-spill-response>. Acesso em: 02/10/2013.

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

OWENS, E.H., DAVIS JR., R.A., MICHEL, J., STRITZKE, K., Beach cleaning and the role of technical support in the 1993 Tampa Bay spill. In: 1995 INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE, 1995, Long Beach. **Proceedings.** American Petroleum Institute, Washington, DC, Publication n. 4620, i. 1, p. 627–634, 1995.

OWENS, E.H., HENSHAW, T., The OSSA II pipeline oil spill: the distribution of oil, cleanup criteria, and cleanup operations. **Spill Science and Technology Bulletin** v.7 n.3/4, p.119–1354, 2002.

OWENS, E.H., RASHID, M.A., 1976. Coastal environments and oil spill residues in Chedabucto Bay, Nova Scotia. **Canadian Journal of Earth Sciences** v.13 n.7, p.908–928, 1976.

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

PASCOAL JUNIOR, P. S.; DAMASCENA, L. S. Análise multi-temporal da área de vegetação de manguezal da RESEX Marinha Baía do Iguape (BA). In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO – SBSR, 15., 2011, Curitiba. **Anais.** Curitiba, PR, Brasil. INPE p.5046, 2011.

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

PEZESHKI, S.R., DELAUNE, R.D., NYMAN, J.A., LESSARD, R.R., CANEVARI, G.P., Removing oil and saving oiled marsh grass using a shoreline. In: 1995 INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE, 1995, Long Beach. **Proceedings**. American Petroleum Institute, Washington, DC, Publication no. 4620, i. 1, p. 203–209, 1995.

PILON-SMITS, E. Phytoremediation. **Annual Review of Plant Biology**, v56, p. 15–39, 2005.

QUEIROZ GALVÃO, EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO. **Atividade de Perfuração Marítima no Bloco BM-J-2/Bacia de Jequitinhonha – Plano de Emergência Individual Consolidado**. 2011.

RIBEIRO, D. S., 2010. **Investigação da Interação Óleo Mineral Agregados (OMA) em Ambientes Costeiros Sob Influência de Diferentes Salinidades: Subsídio a procedimentos de remediação de derramamentos**. 2010. 54p. Trabalho de Graduação (Graduação em Geologia) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

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

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

SARLOBETTER **Manual do proprietário moto bomba SB 1000**. Disponível em: <<http://www.sarlobetter.com.br/hidroponia/bombas/linha-sb/sb1000c/manual.pdf>> Acesso em: 01/08/2014.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar**. São Paulo: Caribbean Ecological Research, 1995. 64 p.

SILVA, C.S. **Potencial do OSA (Agregado Óleo - Material Particulado em Suspensão) Como Agente de Remedição em Modelos de Simulação de Praias Impactadas por Petróleo** 2014. 116 p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio ambiente) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

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

SUN, J., & ZHENG, X. A review of oil-suspended particulate matter aggregation--a natural process of cleansing spilled oil in the aquatic environment. **Journal of environmental monitoring**. v11, p.1801-1809, doi:10.1039/b904829b, 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**, n.60, p.1701-1707, 2010.

SUN,J. ZHAO, D., ZHAO,C., LIU,F., ZHENG X. Investigation of the kinetics of oil-suspended particulate matter aggregation. **Marine Pollution Bulletin**, v 76, p 250–257, 2013.

THE INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED (ITOPF) Aerial Observation Of Oil. **Technical Information Paper**, London, n.1, 2009.

THE INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED (ITOPF) The Use of Chemical Dispersants to Treat Oil Spills. **Technical Information Paper**, London, n.4, 2005.

THE INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED (ITOPF) International Tanker Owners Pollution Federation. 2012. **Data & Statistics**. Disponível em: < <http://www.itopf.com> >. Acesso: 04/06/2012.

THE INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED (ITOPF) **Spill Response** Disponível em: <http://www.itopf.com/>. Acesso em: 02/10/2013.

TRINDADE, M.C. L. F. (2011). **Formação E Caracterização De Agregados Óleo-Mineral Em Diferentes Energias Hidrodinâmicas** 64p. Trabalho de Graduação (Graduação em Oceanografia) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

U.S. EPA. **Total petroleum hydrocarbons (TPH) as gasoline and diesel**. SW-846 Method 8015B (revision 2, december 1996) revision 12/07/1999. Disponível em: <<http://www.epa.gov/region9/qa/pdfs/8015.pdf>>. Acesso em: 03/07/2012. 1999.

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

VIANA, M. C. Estudo da Degradação no Manguezal do Rio Cocó – Fortaleza/CE. **Revista da Casa da Geografia de Sobral**, Sobral, v. 4/5, p. 55-65, 2002/2003.

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

WANG,W., ZHENG Y., LEE, K. Role of the Hydrophobicity of Mineral Fines in the Formation of Oil–Mineral Aggregates, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v 91, p 698-703, 2013.

WARR, L. N., PERDRIAL, J. N., LETT M.C, HEINRICH-SALMERON, A., KHODJA M. Clay mineral-enhanced bioremediation of marine oil pollution. **Applied Clay Science**, v. 46, p. 337–345, 2009.

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