



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

IGOR OLIVEIRA DA SILVA ANDRADE

**AVALIAÇÃO DA SORÇÃO DOS HPAS NA FORMAÇÃO DE
OSA EM AMBIENTE DE PRAIA SIMULADO**

Salvador
2014

IGOR OLIVEIRA DA SILVA ANDRADE

**AVALIAÇÃO DA SORÇÃO DOS HPAS NA FORMAÇÃO DE
OSA EM AMBIENTE DE PRAIA SIMULADO**

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

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

Coorientadora: Dr^a. Claudia
Yolanda Reyes

Salvador
2014

TERMO DE APROVAÇÃO

IGOR OLIVEIRA DA SILVA ANDRADE

AVALIAÇÃO DA SORÇÃO DOS HPAS NA FORMAÇÃO DE OSA EM AMBIENTE DE PRAIA SIMULADO

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

Olívia Maria Cordeiro de Oliveira – Orientadora

DSc. em Geoquímica Ambiental pela Universidade Federal Fluminense, Brasil
Universidade Federal da Bahia

Claudia Yolanda Reyes – Coorientadora

Química/MSc. em Geoquímica do Petróleo e Ambiental
Universidade Federal da Bahia

Sarah Adriana Nascimento Rocha

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

Prof. Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira

DSc. em Geologia Marinha pela Universidade Federal da Bahia, Brasil
Universidade Salvador

Salvador, 31 de Julho de 2014.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família - minha avó, meus pais e irmãos - pelo apoio em todas as minhas escolhas e desistências, pelo amor presente em cada encontro e cada conversa, e pelos ensinamentos de princípios e valores que me foram passados desde cedo.

À minha orientadora Doutora Olívia M. C. de Oliveira, pelo acolhimento em seu grupo de pesquisa e por ter viabilizado a estrutura necessária para a realização desse trabalho.

Agradeço à minha coorientadora MSc. Claudia Yolanda Reyes, por toda orientação, paciência, ensinamentos em diversas áreas- principalmente na Geoquímica do Petróleo- e pelas frases rápidas em “portunhol claro” que nem sempre eu entendi.

Aos amigos e colegas do NEA: Ana Paula, Clarinha, Júlia, Taiane, Tita, Lucas Cintra, Lucas Medeiros, Ramilla, Mariana, Deco, Luana, Fernanda Maria, Fernanda Wândega, Jéssica, Marcão, Maria e Nai, pelos momentos de risadas, correria, desespero e troca de ideias que ajudaram a enriquecer os dias em laboratório e a esse trabalho.

Um grande agradecimento vai para Carine, que me permitiu fazer parte e “pegar emprestado” parte do seu projeto para produzir esse trabalho. Carine, te devo um milhão de reais, só não tenho como pagar.

Agradeço ao Dr. Ícaro Moreira, que além de iniciar os trabalhos sobre o OSA aqui no Brasil, acompanhou, mesmo que à meia distância, a realização desse trabalho oferecendo todo apoio.

À Dra. Sarah Soares que intermediou, e ao Laboratório de Cromatografia do Instituto de Física Nuclear onde foram realizadas, as análises de hidrocarbonetos.

Outro grande agradecimento vai para os meus amigos, pessoas que me esbarrei pela vida, acabaram se tornando parte dela e que, de perto ou de longe, acompanharam a longa trajetória que foi essa graduação e também esse trabalho. Maiane, Torres, Nery, Marla, Kika, Gustavo, Gabriel Barros, entre vários outros que estão nesse grupo. Mas agradeço especialmente à Manu, que me acompanhou na correria final desse trabalho, arrancou, com todo carinho, 598.778 vírgulas desse documento e disse algumas vezes “Eu avisei pra começar antes, visse!?”. Outro agradecimento especialíssimo vai para Ny, pela paciência,

pelo carinho, pela compreensão com a minha quase ausência nos últimos dias de produção desse trabalho, e pela constante afirmação de que daria certo.

Agradeço aos que ajudaram e também aos que atrapalharam, todos contribuíram, de alguma forma, para o meu desenvolvimento.

Muito obrigado!

RESUMO

O presente estudo analisou a utilização do Agregado Óleo-Material Particulado em Suspensão (OSA) como dispersante em praias arenosas contaminadas por petróleo em ambiente simulado, utilizando como referência os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes no óleo. Foram realizadas duas simulações, uma sem adição de sedimento fino (silte + argila) e a outra com a adição desses sedimentos para promover o aumento da formação de OSA. Essas simulações foram montadas tendo como referência a praia de Mar Moreno (município de Belmonte), onde foram coletados os sedimentos de praia. Os sedimentos finos foram coletados no estuário do rio Una (município homônimo). Esses municípios estão localizados na região do Extremo Sul da Bahia próximos à localização *offshore*, onde se iniciam esforços exploratórios da indústria petrolífera na bacia do Jequitinhonha, nos blocos BM-J-2 e BM-J-3 e, com isso, esses locais passam a correr risco de sofrer impactados por derramamento de petróleo. A sorção dos HPAs no material particulado em suspensão agregado ao óleo foi avaliada por 21 dias. A simulação em que foi adicionado os sedimento finos apresentou níveis até seis vezes maiores de HPAs presentes no OSA do que na simulação sem adição de sedimentos finos. As maiores concentrações de HPA foram encontradas no OSA de fluabilidade positiva. Ocorreu a degradação dos HPAs principalmente a fração dos que possuem baixo peso molecular. Na água, a fração dissolvida dos HPAs ficaram abaixo do limite de detecção. O modelo mostrou que há potencial para o uso do OSA como dispersante na remediação de praias arenosas, no entanto, devem ser considerados parâmetros locais como hidrodinâmica local e tipo de MPS, além das características do óleo derramado para garantir uma dispersão offshore para o OSA.

Palavras – chave: Agregados Óleo - Material Particulado em Suspensão, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, remediação.

ABSTRACT

The present study analyzed the use of the Oil Suspended Material Particulate Aggregates (OSA) as a dispersant for oiled sandy beaches in a simulated environment using the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) present in the oil as reference. Two simulations were run, the first without the addition of fine sediment (silt + clay) and the other with the addition of these sediments to promote increased formation of OSA. These simulations were set with reference to the Mar Moreno beach (Belmonte), where the beach sediments were collected, and fine sediments were collected in the estuary of the Una river. These places are located in the extreme south region of Bahia near the offshore location where has begun some exploratory efforts of the oil industry in the Jequitinhonha basin, in BM-J-2 and BM-J-3 blocks and thus these sites are now at risk of being impacted by oil spills. The sorption of PAHs in the particulate material added to the oil suspension was evaluated for 21 days. The simulation that was added fine sediment showed levels up to six times larger PAHs concentrations in OSA than in the simulation without the addition of fine sediments. The highest concentrations of PAH were found in the positively buoyant OSA. Degradation of PAHs were observed mainly in the fraction of lighter molecular weight. In water, the dissolved fraction of PAHs were below the detection limit. The model showed that there is some potential for the use of OSA as a remediation dispersant at sandy beaches, however, should be considered local parameters and local hydrodynamics and type of the particulate suspended materials in addition to the characteristics of the oil spill to ensure offshore dispersion for OSA.

Keywords: Oil - suspended particulate material aggregate, polycyclic aromatic hydrocarbons, remediation.

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

CONAMA: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE

DCM: DICLOROMETANO

EMBRAPA: EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA

ERL: *EFFECTS RANGE-LOW*- TAXA MÍNIMA DE EFEITOS

ERM: *EFFECTS RANGE-MEDIAN*- TAXA MÉDIA DE EFEITOS

HMW: *HIGHER MOLECULAR WEIGHT*- ALTO PESO MOLECULAR

HPA: HIDROCARBONETO POLICÍCLICO AROMÁTICO

IARC: *INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER*

IPCS: *INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY*

ITOPF: *INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED*

ITOSS: *IN SITU TREATMENT OF OILED SEDIMENT SHORELINES*

IUPAC: *INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY-*

LD: LIMITE DE DETECÇÃO

LMW: *LIGHTER MOLECULAR WEIGHT*- BAIXO PESO MOLECULAR

MPS: MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO

NOAA: *NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION*

OMA: *OIL- MINERAL AGGREGATE*- AGREGADO ÓLEO-MINERAL

OSA: *OIL SUSPENDED MATERIAL PARTICULATE AGGREGATES*- AGREGADOS ÓLEO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO

PCA: *PRINCIPAL COMPONENTS ANALYSIS*- ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

PEL: *PROBABLE EFFECTS LEVEL*- NÍVEL PROVÁVEL DE EFEITOS.

TEL: *THRESHOLD EFFECTS LEVEL*- NÍVEL LIMITE DE EFEITOS

USEPA: *UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY* (AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DOS ESTADOS UNIDOS)

ΣHPA HMW: SOMATÓRIO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS DE ALTO PESO MOLECULAR

ΣHPA LMW: SOMATÓRIO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS DE BAIXO PESO MOLECULAR

ΣHPAS: SOMATÓRIO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: NÚMERO DE GRANDES DERRAMAMENTOS (>700 TONELADAS) ENTRE 1970 E 2013.....	3
FIGURA 2: ESTRUTURAS E NOMENCLATURA DOS HPAS PARENTAIS PRIORITÁRIOS DA USEPA.....	7
FIGURA 3: PROCESSO DE INTEMPERISMO DE ÓLEO NO AMBIENTE. EM DESTAQUE A FORMAÇÃO DOS OSAS.....	14
FIGURA 4: TIPOS DE OSA: A) TIPO GOTÍCULA, B) TIPO AMORFO, C) TIPO MEMBRANOSO.....	16
FIGURA 5: LOCALIZAÇÃO DOS BLOCOS EXPLORATÓRIOS BM-J-2 E BM-J-3 (EM VERMELHO, INDICADOS COMO 2 E 3 RESPECTIVAMENTE).....	22
FIGURA 6: MAPA DE LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS DE COLETA NAS REGIÕES DE MANGUEZAL E PRAIA ADJACENTE AO ESTUÁRIOS DOS RIO UNA E .JEQUITINHONHA, RESPECTIVAMENTE, NO LITORAL SUL DA BAHIA, BRASIL.....	25
FIGURA 7: UNIDADES DE SIMULAÇÃO.....	27
FIGURA 8: DISTRIBUIÇÃO TEMPORAL DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NA AUSÊNCIA DE SEDIMENTOS FINOS (ARGILA + SILTE) (SIMULAÇÃO 1) E NA PRESENÇA DE SEDIMENTOS FINOS (SIMULAÇÃO 2).....	31
FIGURA 9: NÍVEIS DE AGREGAÇÃO DE HPAS NA FRAÇÃO PARTICULADA (MPS) E SUA DISTRIBUIÇÃO NO TEMPO.....	34
FIGURA 10: NÍVEIS MÉDIOS DOS 16 HPAS PRIORITÁRIOS ENTRE AS SIMULAÇÕES.....	37
FIGURA 11: CONCENTRAÇÃO DOS HPAS POR MASSA MOLECULAR.....	38
FIGURA 12: ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (FATOR 1 X FATOR 2) ENTRE AS CONCENTRAÇÃO DE MPS, NOS TEMPOS AMOSTRAIS PARA AS SIMULAÇÕES NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE SEDIMENTOS FINOS.....	41

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: CARACTERÍSTICAS DOS HPA PRIORITÁRIOS: NÚMERO DE ANÉIS AROMÁTICOS, FÓRMULA MOLECULAR E PESO MOLECULAR.....	12
TABELA 2: VALORES ORIENTADORES DE CONCENTRAÇÕES DE HPA EM SEDIMENTO E ÁGUA MARINHOS (BUCHMAN, 2008).....	13
TABELA 3: VANTAGENS E LIMITAÇÕES DO OSA COMO AGENTES DE REMEDIAÇÃO.....	20
TABELA 4: CARACTERIZAÇÃO DA PRAIA DO MAR MORENO, MUNICÍPIO DE BELMONTE, BAHIA, BRASIL, FONTE DE SEDIMENTO UTILIZADO NAS SIMULAÇÕES.....	24
TABELA 5: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS SEDIMENTOS UTILIZADOS NAS SIMULAÇÕES.....	26
TABELA 6: MONTAGEM DO EXPERIMENTO.....	28
TABELA 7: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DA BACIA DO RECÔNCAVO UTILIZADO NAS SIMULAÇÕES.....	28
TABELA 8: AMOSTRAGENS E CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS NAS RÉPLICAS DO EXPERIMENTO.....	29
TABELA 9: PARÂMETROS GEOQUÍMICOS MEDIDOS NOS TEMPOS INICIAIS E FINAIS DE CADA SIMULAÇÃO.....	40

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	REVISÃO TEÓRICA.....	3
2.1	DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO EM ECOSISTEMAS COSTEIROS.....	3
2.2	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS).....	6
2.2.1	FONTES E ORIGENS DOS HPAS.....	7
2.2.2	RAZÕES DIAGNÓSTICAS DE ORIGEM DOS HPAS.....	9
2.2.3	CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS	10
2.2.4	EFEITOS TÓXICOS DOS HPAS.....	11
2.3	AGREGADOS ÓLEO- MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (OSA).....	14
2.3.1	FATORES DE INFLUÊNCIA NA FORMAÇÃO DO OSA.....	16
2.3.2	ESTUDOS E APLICAÇÕES DO OSA.....	19
2.3.3	VANTAGENS E LIMITAÇÕES.....	20
3.	OBJETIVO.....	21
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
4.	RELEVÂNCIA.....	22
5.	METODOLOGIA.....	23
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA.....	23
5.2	COLETA DE CAMPO.....	24
5.3	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS SEDIMENTOS.....	26
5.4	TRATAMENTO DOS SEDIMENTOS FINOS (ARGILA + SILTE).....	26
5.5	EXPERIMENTO.....	27
5.6	AMOSTRAGEM.....	29

5.7	DETERMINAÇÃO HPAS.....	30
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
6.1	DISTRIBUIÇÃO DAS PARTÍCULAS NAS UNIDADES DE SIMULAÇÃO.....	31
6.2	AVALIAÇÃO DOS HPAS NO MPS.....	33
6.3	COMPORTAMENTO DOS 16 HPAS PRIORITÁRIOS.....	36
6.4	DISTRIBUIÇÃO DE HPAS NA FRAÇÃO DISSOLVIDA DA ÁGUA.....	39
6.5	PARÂMETROS GEOQUÍMICOS.....	39
6.6	AVALIAÇÃO INTEGRADA DO COMPORTAMENTO DOS HPAS NAS SIMULAÇÕES.....	41
7.	CONCLUSÕES.....	43
8.	REFERÊNCIAS.....	45

1. INTRODUÇÃO

Derramamentos de petróleo tem ocorrido no ambiente marinho desde que a indústria petrolífera começou a utilizar os oceanos como via de transporte e como meio de extração do óleo. Os derramamentos ocorrem por todo o mundo, principalmente por acidentes com navios petroleiros mas também diretamente dos poços de extração entre outros motivos (SAMMARCO et. al., 2013).

Apesar da gradual diminuição do volume de derramamentos, tanto de óleo cru quanto de seus compostos derivados, acidentes desse tipo tendem a produzir grandes impactos nos ecossistemas, na economia de empresas e países em que ocorrem. Em 2013, ocorreram três incidentes com derramamentos acima de 700 toneladas, cada. A “*International Tanker Owners Pollution Federation Limited*” (ITOPF) tem registrado incidentes desde 1970 e contabilizam aproximadamente 10.000 deles até os dias de hoje em todo o mundo, tendo a estimativa de 5,74 milhões de toneladas lançadas nos oceanos até o ano de 2013. Esses dados mostram imprevisibilidade dos derramamentos e a importância da preparação para respostas rápidas e ecologicamente corretas, através de medidas de remediação (ITOPF,2014).

Os ecossistemas marinhos enfrentam continuamente *inputs* de hidrocarbonetos de diferentes fontes, principalmente dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Essa fontes se configuram como um problema crônico, devido, em grande parte, às atividades humanas como indústrias, transporte, queima de combustíveis fósseis e aos acidentes com derramamentos de óleo (LE BIHANIC et al., 2014).

Em ambientes marinhos, o óleo derramado sofre diversas alterações em função de processos naturais: químicos, físicos e biológicos, como espalhamento, emulsificação, oxidação, evaporação, dissolução, entre outros (SZEWCZYK, 2006). Esses processos intempéricos ajudam a atenuar os danos ambientais que o óleo pode causar, alterando sua velocidade de degradação e de persistência no sistema (COLOMBO et al.,2005). Através da observação e análise desses processos, pesquisas sobre recuperação natural e remediação de ambientes contaminados com óleo e seus derivados estão em constante expansão. Entre essas pesquisas está o estudo da formação de Agregados Óleo-Material Particulado em Suspensão (*Oil Suspended Material Particulate Aggregates – OSAs*).

O OSA é caracterizado por se formar a partir de gotículas de óleo agregadas ao material particulado em suspensão (MPS), na presença de turbulência e salinidade, e suas estruturas são estáveis durante semanas (LE FLOCH et al., 2002; STOFFYN-EGLI; LEE, 2002; SERGY et al., 2003; AJIJOLAYA et al., 2006). O OSA possui rápida formação e aumenta a dispersão da mancha de óleo, diminui suas propriedades adesivas e reduz a sua persistência ambiental pelo aumento das taxas de degradação através da fragmentação da mancha (KHELIFA et al., 2002; OWENS; LEE, 2003).

Este estudo se baseia nas interações entre os HPAs presentes no óleo e o MPS na formação do OSA em modelo de simulação de praia arenosa. A pesquisa baseia-se em três principais aspectos: i) o OSA se forma naturalmente com a presença de óleo em ambientes aquáticos salinos, turbulentos e com sedimentos em suspensão (LE FLOCH et al., 2002; STOFFYN-EGLI e LEE, 2002), ii) a presença de sedimentos finos (argila e silte) acelera a agregação e aumenta a taxa de formação do OSA (STOFFYN-EGLI; LEE, 2002; LE FLOCH et al., 2002; SUN; ZHENG, 2009;) e iii) os HPAs presentes no óleo são compostos hidrofóbicos e tendem a ser sorvidos pelo sedimento de fundo e MPS (READMAN et al., 2002).

A forte hidrodinâmica de ambientes de praia promovem a formação das gotículas de óleo necessárias para a formação do OSA, porém, a granulometria arenosa característica desses ambientes torna-se fator negativo por reduzir as interações entre sedimento e óleo (SILVA, 2014). Assim, tem-se a hipótese de que no caso de um derrame próximo a praias, um aporte artificial de sedimentos finos (argila + silte) acelerará a formação do OSA, aumentará a sua concentração e, como consequência, influenciará a dispersão e degradação do óleo derramado.

Esse trabalho foi realizado a partir de dados do projeto de dissertação de SILVA (2014) denominado "POTENCIAL DO OSA (AGREGADO ÓLEO - MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO) COMO AGENTE DE REMEDIÇÃO EM MODELOS DE SIMULAÇÃO DE PRAIAS IMPACTADAS POR PETRÓLEO".

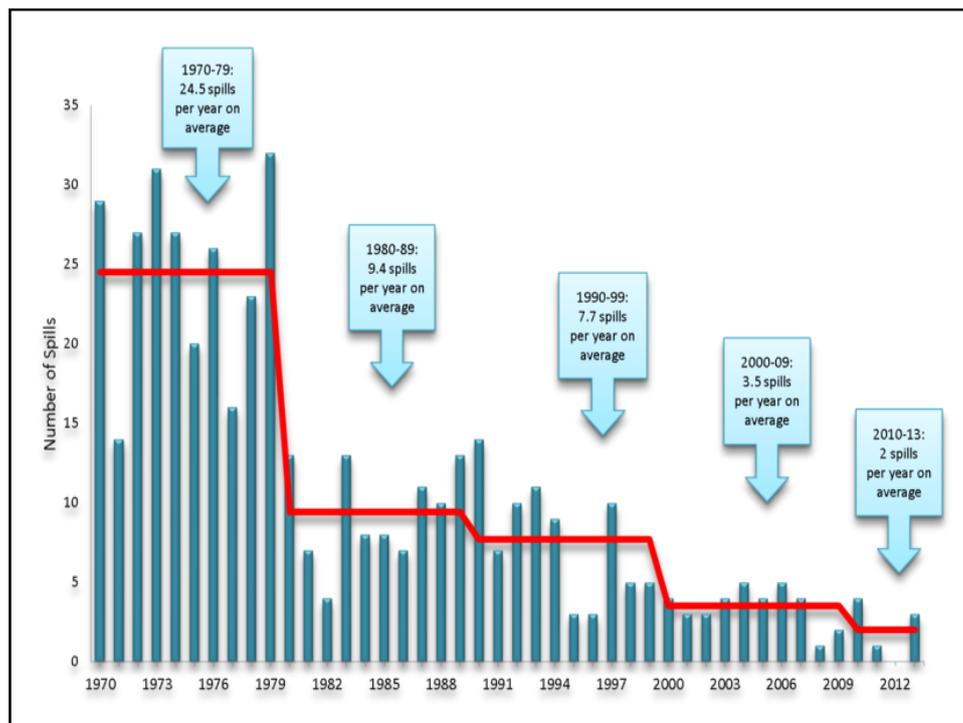
2. REVISÃO TEÓRICA

2.1 DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO EM ECOSISTEMAS COSTEIROS

Apesar da progressiva diminuição de acidentes e da quantidade de petróleo derramado em sistemas marinhos que vem ocorrendo nos últimos anos (ITOPF, 2014), os impactos do óleo e seus derivados em ambientes de costa têm sido alvo de estudos em todo o mundo. A contaminação dessas áreas, além de causar efeitos deletérios à biota marinha e à saúde humana, refletem em impactos negativos em atividades como o turismo, a pesca e a maricultura (ITOPF, 2014).

Em 2013 ocorreram três incidentes com derramamentos acima de 700 toneladas, cada. A “*International Tanker Owners Pollution Federation Limited*” (ITOPF) tem registrado incidentes desde 1970 (Figura1) e contabilizam aproximadamente 10.000 deles até os dias de hoje em todo o mundo, tendo a estimativa de 5,74 milhões de toneladas lançadas nos oceanos até o ano de 2013. Esses dados mostram a imprevisibilidade dos derramamentos e a importância da preparação para respostas rápidas e ecologicamente corretas, através de medidas de remediação (ITOPF,2014).

Figura 1- Número de grandes derramamentos (>700 toneladas) entre 1970 e 2013



Fonte: ITOPF, 2014

Derramamentos causados por acidentes com embarcações-tanque transportando óleo bruto ou seus derivados são responsáveis por pelo menos 50% dos grandes derramamentos nos últimos 45 anos. As outras causas de derramamentos recaem sobre vazamentos em oleodutos, em plataformas e outras instalações costeiras (ITOPF, 2014).

As regiões costeiras, principalmente as praias arenosas, estão constantemente expostas à contaminação por petróleo e seus derivados, pois muitos portos, refinarias e até mesmo plataformas são instaladas próximas a esses ambientes. Além disso, mesmo em derramamentos *offshore*, a mancha de óleo frequentemente chega a alcançar, ou se aproxima, da linha de costa por conta da ação de correntes superficiais (ITOPF,2014).

A presença da mancha de óleo em ambientes marinhos causam diversos distúrbios, pois impedem que a coluna d'água efetue trocas gasosas com a atmosfera, gerando uma depleção do oxigênio dissolvido na água, além de alterar temperatura, pH e a entrada de luz no sistema aquático (FERNANDES, 2001). A adesão do óleo na biota e no substrato também configuram efeitos nocivos importantes, pois atrapalham a termorregulação, obstruem vias respiratórias, promovem a ingestão desse óleo e dificultam a mobilidade de animais, além de reduzirem taxas de fotossíntese por conta do bloqueio de estromatólitos, o que impede a absorção de gás carbônico e ainda impedem o funcionamento dos pneumatóforos da flora dos manguezais (PEZESHKI et al., 2000).

Ambientes de praia são bastante sensíveis a esse tipo de impacto por abrigarem organismos bastante específicos, adaptados a substratos inconsolidados, resistentes à ação de ondas e sujeitos à baixa disponibilidade de nutrientes. Boa parte desses organismos são bentônicos, sendo encontrados nos primeiros centímetros do sedimento (MCLACHLAN; BROWN, 2006). Sendo assim, a adesão e penetração do óleo vão expor esses organismos aos seus contaminantes por longos períodos (ITOPF, 2014).

Os impactos causados pelo derramamento de petróleo não se restringem aos efeitos físicos citados. Os efeitos tóxicos causados pelos componentes do óleo, principalmente os hidrocarbonetos, são mais importantes a médio e longo prazo, pois essas substâncias têm efeitos de bioacumulação, biomagnificação, carcinogênese e mutagênese (LE BIHANIC et al., 2014).

O óleo, ao ser derramado e entrar em contato com o ambiente marinho, sofre modificações na sua composição química causadas por diversos processos intempéricos naturais (e.g.

espalhamento, foto-oxidação, dissolução, emulsificação, evaporação dos compostos mais leves, biodegradação, dispersão, dissolução, e sedimentação) (SZEWCZYK, 2006). Esse intemperismo promove a degradação do óleo, viabilizando a remoção natural do contaminante da superfície do mar, determinando sua velocidade de degradação e persistência no meio (FARIAS et al., 2008; WANG et al., 2013; ITOPIF, 2014). O fator mais importante no processo inicial do intemperismo é a hidrodinâmica local, que vai promover o espalhamento e dispersão da mancha, facilitando os outros processos, além de definir a direção para a qual o óleo vai se dirigir.

As propriedades do óleo derramado (e.g. volume, composição e densidade), bem como da área afetada (e.g. hidrodinâmica, perfil batimétrico, habitat atingido, composição mineralógica), serão fatores que determinarão a magnitude do impacto. Os efeitos podem ser atenuados a partir da aplicação de métodos de remediação eficazes (WANG et al., 2007; FARIAS et al., 2008; ITOPIF, 2014).

A dissolução causada pelos processos intempéricos pode causar efeitos indesejados, compostos como os hidrocarbonetos que estão presentes no óleo cru, apesar de serem pouco solúveis na água, passam a estar disponíveis no ambiente, dissolvidos na coluna d'água, ou agregados ao sedimento (CARDOSO, 2007). Por isso, a utilização de métodos de remediação para a limpeza da mancha de petróleo e de seus contaminantes são de extrema importância na atenuação dos impactos.

Quando o petróleo atinge a costa pode causar impactos ambientais e econômicos significativos, além de gerar impacto visual no local, o que leva a uma exposição da mídia e maior atenção por órgãos públicos para a pronta limpeza da área. Para minimizar a contaminação local, algumas técnicas são frequentemente utilizadas em ambientes de praia, entre elas estão: uso de material absorvente, remoção mecânica, bombeamento a vácuo, jateamento com água e atenuação natural monitorada (CANTAGALLO et al., 2007; ITOPIF, 2014).

A eficácia e viabilidade dessas técnicas nem sempre são atingidas, algumas delas necessitam de um grande número de pessoas ou aparelhagem específica, o que torna geralmente custoso remediar essas áreas. Problemas secundários podem ser gerados ao utilizar essas técnicas, o pisoteamento (que promove uma maior penetração do óleo na areia) e a remoção de organismos junto com camada superficial do sedimento são alguns deles (CANTAGALLO et al., 2007).

O monitoramento da atenuação natural dos impactos causados por óleo em ambientes costeiros só é observado em ambientes de difícil acesso, onde técnicas tradicionais não são viáveis. Nesses casos, o papel da remoção é assumido pela hidrodinâmica local, que promove a interação entre o óleo e o material particulado em suspensão, que vão formar agregados (OSA).

O OSA, juntamente com uma forte hidrodinâmica do ambiente praiar, contribui na dispersão do óleo derramado. Por isso, tem sido sugerido que a formação dos agregados óleo-material particulado em suspensão pode exercer um papel chave na remediação natural de linhas de costa impactadas por petróleo e pode servir como base de desenvolvimento de tecnologias de contramedidas para derramamentos (GUYOMARCH, 2002; STOFFYN- EGLI; LEE 2002; LEE et al., 2002; LE FLOCH et al., 2002; OMOTOSO, 2002; SERGY, 2003).

2.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS)

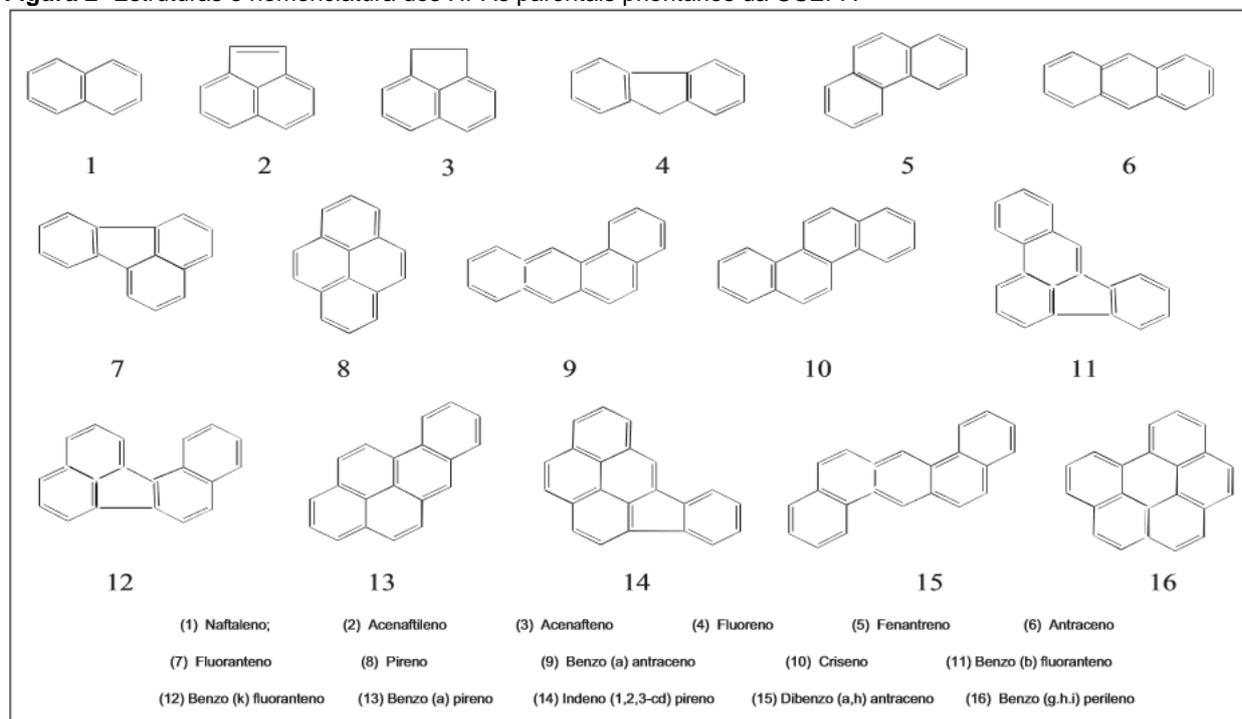
Nos derramamentos, além da presença do óleo (que pode se aderir ao substrato marinho e à biota, causando dificuldade na locomoção e asfixia nos animais, pode dificultar a entrada de luz na camada superficial, impedindo a realização de fotossíntese pelo fitoplâncton e impede a troca de gases na interface mar/atmosfera) ocorre também a liberação de vários componentes nocivos aos ecossistemas, dentre as quais os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (PEZESHKI et al., 2000; ITOPI, 2014).

Ecossistemas marinhos estão continuamente recebendo inserções de HPAs de diferentes origens. As fontes de contaminação são um problema crônico, devido a atividades humanas como indústrias, transportes, queima de madeira e combustíveis, ou acidentes com inúmeros derramamentos de petróleo, como *Erika*, *Prestige*, *Exxon Valdez* e o *Deepwater Horizon* (LE BIHANIC et al., 2014).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são compostos orgânicos, formados por carbono e hidrogênio, constituídos de dois a seis anéis aromáticos fundidos. Esses compostos são ubíquos no meio ambiente e são substancialmente presentes no óleo cru, compondo até 10% dos compostos orgânicos do petróleo (VIÑAS et al., 2010).

A Figura 2 ilustra as fórmulas estruturais e a nomenclatura IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) dos 16 HPA parentais prioritários segundo a agência de proteção ambiental americana (USEPA: *Environmental Protection Agency*).

Figura 2- Estruturas e nomenclatura dos HPAs parentais prioritários da USEPA



Fonte: Meniconi (2007)

2.2.1 FONTES E ORIGENS DOS HPAS

Os HPAs são formados a partir queima incompleta da matéria orgânica e podem ter inúmeras fontes, podendo inclusive, ser sintetizados por algumas bactérias, plantas ou fungos. Entretanto a origem destes compostos é primariamente associada às fontes antrópicas, especialmente de combustíveis fósseis e seus derivados. Os processos de combustão parcial e pirólise, derrames acidentais de petróleo e o descarte de efluentes domésticos e industriais correspondem às principais fontes destes compostos (DICKHUT et al., 2000; BARBEE et al. 2008).

Grande parte das atividades que atuam como fonte de HPAs ocorrem frequentemente em áreas costeiras, como derrames de petróleo, descargas de águas industriais residuais, águas de lastro de navios, escoamento urbano ou deposição atmosférica (VIÑAS et al., 2010).

Esses compostos podem ser classificados como petrogênicos (tendo sua origem diretamente relacionada ao petróleo), pirolíticos (produzidos por combustão direta da matéria orgânica ou de combustíveis fósseis) ou biogênicos (sintetizados por organismos), sendo as fontes petrogênicas e pirolíticas, as mais encontradas no ambiente (YUNKER; MACDONALD, 2002; VEIGA, 2003; HEYWOOD et al., 2006). Os hidrocarbonetos poliaromáticos ocorrem em misturas complexas no ambiente, sua composição e toxicidade variam significativamente dependendo das suas origens (WANG et al. 2003; BARBEE et al. 2008).

Além disso, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos podem ser divididos em duas categorias com base em seu peso molecular, HPAs de baixo peso molecular (em inglês, *lighter molecular weight*– LMW), que possuem dois a três anéis aromáticos e de alto peso molecular (em inglês, *higher molecular weight*- HMW), que são constituídos de quatro ou mais anéis aromáticos (READMAN et al., 2002; YUNKER; MACDONALD, 2002).

A composição dos HPAs depende da temperatura de formação, os de baixo peso molecular são formados a partir de alterações da matéria orgânica em baixas temperaturas (HPA petrogênico, derivado da formação de petróleo, por exemplo), enquanto que os processos de combustão a altas temperaturas produzem HPAs de alto peso molecular (READMAN et al., 2002).

Os HPAs de baixo peso molecular são encontrados no petróleo e derivados em maiores quantidades do que os HPAs com 4 ou mais anéis, sendo associados à contaminação por combustíveis fósseis. Nas emissões resultantes de pirólise de combustíveis fósseis também é possível perceber uma contribuição desses HPAs como naftaleno, fenantreno, acenafteno e antraceno (YUNKER; MACDONALD, 2002).

HPAs mais pesados apresentam mais do que 3 anéis aromáticos. Estes são oriundos de fontes pirolíticas, se caracterizam pela predominância de compostos parentais não substituídos e são associados com a queima de combustíveis fósseis (gasolina, querosene, diesel), óleo bruto e com processos de combustão envolvendo biomassa vegetal e carvão quando há evidências destes eventos (FINGAS, 2000; YUNKER; MACDONALD, 2002).

Embora sejam encontrados em menores concentrações, quando comparados a HPAs de baixo peso molecular, na composição do petróleo e derivados, os HPAs de alto peso molecular podem ser relacionados com fontes petrogênicas, se não houver evidências de processos de combustão e queima de combustíveis na região estudada.

Fontes biogênicas de HPAs, são referidas aos compostos produzidos por bactérias, fungos, plantas ou animais. A formação de HPAs biogênicos se dá, principalmente, afastada de fontes de contaminação antropogênicas. Estudos mostram que em geral, alguns compostos de baixo peso molecular como naftaleno, fenantreno e perileno quando são dominantes em misturas de HPAs, podem indicar síntese natural de HPAs (WILCKE et al., 2003; KRAUSS et al., 2005).

2.2.2 RAZÕES DIAGNÓSTICAS DE ORIGEM DOS HPAS

Algumas relações entre alto e baixo peso molecular de HPAs e entre HPAs específicos, são propostas como indicadores de fontes. Porém, a utilização das razões requerem um entendimento da relativa estabilidade termodinâmica dos diferentes HPAs, as características das diferentes origens e as alterações que ocorrem entre a fonte e o destino final dos HPAs (YUNKER; MACDONALD, 2002). Vale a ressalva de que as razões publicadas são, em sua maioria, estudadas em ambientes temperados. Levando em conta as diferenças entre ambientes de zonas temperadas e tropicais, a degradação diferente dos HPAs em cada ambiente pode gerar resultados não coerentes com a realidade quando calculadas as razões.

A razão entre o antraceno e o fenantreno: $[\text{Antraceno}/(\text{Antraceno}+\text{Fenantreno})] < 0,10$ indica a predominância de contaminação por compostos do petróleo, e sendo maior que 0,10, a fonte será provavelmente de combustão (BUDZINSKI et al., 1997; YUNKER; MACDONALD, 2002). Outro exemplo é a razão entre o fluoranteno e o pireno na seguinte relação: $[\text{Fluoranteno}/(\text{Fluoranteno}+\text{Pireno})] < 0,50$ indica predominância do petróleo, entre 0,40-0,50 combustão de petróleo, e maior que 0,50 combustão de carvão, grama ou madeira (BUDZINSKI et al., 1997; VIÑAS et al., 2010). Essas e outras diversas razões diagnósticas são ferramentas frequentemente utilizadas em estudos ambientais na tentativa de determinar a fonte de contaminação das amostras.

É importante ressaltar que nas composições de HPA do ambiente, dados de diferentes origens podem se sobrepor numa amostra, sendo assim, informações de contribuições de HPAs antropogênicos tem que ser avaliados levando em conta o background natural local (YUNKER; MACDONALD, 2002).

2.2.3 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS

HPAs são compostos semivoláteis que podem ser dispersados pela atmosfera ou por correntes marítimas, associados tanto à fase de vapor quanto à particulada, e podem ser depositados na superfície oceânica pelo impacto direto entre as partículas e as moléculas gasosas (deposição seca) ou por precipitação (deposição úmida) (WANG et al., 2010).

Os compostos aromáticos possuem ligações duplas que ocorrem entre carbonos são difíceis de se romper, essa característica fornece grande estabilidade a esses compostos, de modo a sofrerem poucas alterações ao longo do tempo. Sendo assim, quando expostos ao ambiente, os hidrocarbonetos de baixo peso molecular são volatilizados ou degradados com maior facilidade do que os mais pesados, que, por possuírem mais anéis aromáticos, sofrem menor degradação e se adsorvem e depositam junto ao sedimento (REED et al., 1999 ; VEIGA, 2003).

A característica de adsorção dos HPAs em sedimentos pode ser expressa através do coeficiente de partição octanol-água, apresentada na tabela 1 como “LogK_{ow}”, que de forma geral é inversamente relacionado à solubilidade em água e diretamente proporcional ao peso molecular (PONTOLILLO; EGANHOUSE, 2001).

De acordo com a geoquímica, os HPAs são compostos hidrofóbicos, o que limita a sua solubilidade na água marinha (a solubilidade e a concentração dos HPAs na água do mar são baixas e diminuem com o aumento do peso molecular). Essa característica leva ao favorecimento da associação desses compostos com partículas sólidas (material em suspensão e sedimentos), tendendo a adsorver no material particulado em suspensão e ter o sedimento de fundo como principal sumidouro (READMAN et al., 2002; VEIGA, 2003).

2.2.4 EFEITOS TÓXICOS DOS HPAS

Além de serem persistentes no ambiente, os HPAs são comprovadamente os principais componentes do petróleo responsáveis por efeitos deletérios em animais em ambientes marinhos (MEADOR, 2003). Isso se deve às suas características de efeitos tóxicos, carcinogênicos, mutagênicos, bioacumulantes e biomagnificantes na cadeia trófica (CHANG et al., 2006; WANG et al., 2010; IARC, 2012). São também contaminantes traço ubíquos no ambiente marinho e provocam efeitos subletais na biota.

Esses compostos são lipofílicos- prontamente absorvidos pelos tecidos orgânicos- podendo ser tóxicos aos sistemas nervoso e imunológico da biota marinha e dos humanos (FINGAS, 2000; CHENG et al., 2010). A exposição a longo prazo desses compostos pode gerar riscos de câncer e mutagênese (RINSKY et al., 1987; SCHNATTER et al., 2005).

De modo geral, os HPAs de baixo peso molecular têm caráter de toxicidade aguda, enquanto que alguns HPA de alto peso molecular exibem grandes efeitos carcinogênicos e mutagênicos. Dentre os HPAs, o Benzo(a)antraceno, o Benzo(a)pireno e Dibenzo(a,h)antraceno são considerados os mais tóxicos, classificados como “provavelmente cancerígenos” ao homem pela organização internacional IARC (*International Agency for Research on Cancer*) e pela USEPA (*US Environmental Protection Agency*) (Tabela 1), seguidos pelo Benzo (b) fluoranteno, Benzo (k) fluoranteno e Indeno(1,2,3-cd)pireno, classificados como “possivelmente carcinogênicos” ao homem. Segundo o Programa Internacional de Segurança Química (IPCS) estes compostos, juntamente com o Benzo (k) fluoranteno e o Criseno, são classificados como cancerígenos à mamíferos.

LE BIHANIC et al. (2014) indicaram formações de anomalias embrionárias em animais marinhos quando expostos a HPAs como edemas, deformidades espinhal e crânio-facial, alterações cardíacas (mudança na posição do coração e tamanho dos ventrículos), hemorragias (no esqueleto, saco vitelino, crânio e mandíbula); além de alterações na cadeia do DNA de peixes, comprovando o caráter mutagênico desses compostos.

Tabela 1- Características dos HPA prioritários: número de anéis aromáticos, fórmula molecular e peso molecular

HPAs	Nº de anéis	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g/mol)	Riscos à saúde	Solubilidade em água (mg L ⁻¹) à 25°C	Log K _{ow}
1 Naftaleno	2	C ₈ H ₁₀	128,19	Não Carcinogênico	31,8	3,4
2 Acenaftileno	3	C ₁₂ H ₈	150,2	-	16,1	4,1
3 Acenafteno	3	C ₁₂ H ₁₀	154,21	-	3,7	3,9
4 Fluoreno	3	C ₁₃ H ₁₀	166,2	Não Carcinogênico	1,98	4,2
5 Fenantreno	3	C ₁₄ H ₁₀	178,2	Não Carcinogênico	1,2	4,6
6 Antraceno	3	C ₁₄ H ₁₀	178,2	Não Carcinogênico	1,29	4,57
7 Fluoranteno	4	C ₁₆ H ₁₀	202,3	-	0,26	5,2
8 Pireno	4	C ₁₆ H ₁₀	202,3	Não Carcinogênico	0,15	5,2
9 Benzo (a) antraceno	4	C ₁₈ H ₁₂	228,3	Carcinogênico	1,1x10 ⁻²	5,84
10 Criseno	4	C ₁₈ H ₁₂	228,3	Fracamente Carcinogênico	3x10 ⁻³	5,84
11 Benzo (b) fluoranteno	5	C ₂₀ H ₁₂	252,32	Fortemente Carcinogênico	1,5x10 ⁻³	6,6
12 Benzo (k) fluoranteno	5	C ₂₀ H ₁₂	252,32	-	7,6x10 ⁻⁴	6,8
13 Benzo (a) pireno	5	C ₂₀ H ₁₂	252,32	Fortemente Carcinogênico	3,8x10 ⁻³	6,4
14 Indeno (1,2,3-cd) pireno	6	C ₂₂ H ₁₂	276,34	Carcinogênico	1,9x10 ⁻⁴	6,6
15 Dibenzo (a,h) antraceno	5	C ₂₂ H ₁₄	278,35	Fortemente Carcinogênico	5,1x10 ⁻⁴	6,7
16 Benzo (g,h,i) perileno	6	C ₂₁ H ₁₆	268,36	Não Carcinogênico	5,5x10 ⁻³	7,04

Modificado de Lee e Yi, 1999; e de Mazeas, 2004

No Brasil, as bases da legislação para padrões de qualidade na avaliação dos efeitos biológicos adversos relativos às concentrações de HPA em sedimentos são fundamentados em estudos de órgãos estrangeiros como a *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) dos Estados Unidos, que estabeleceu valores orientadores e de referência para os HPAs em diversos compartimentos ecológicos (solo, sedimento, água e atmosfera). O CONAMA na Resolução nº 454, de primeiro de novembro de 2012, estabeleceu como contaminação de Nível 1, o valor de 4000 ng.g⁻¹ para o somatório de HPAs, com base em estudos de LONG e MACDONALD et al. (1995).

A tabela de referência da NOAA (Tabela 2) é uma ferramenta que apresenta as concentrações de contaminantes orgânicos em vários compartimentos ambientais e serve de comparação para avaliar os possíveis efeitos toxicológicos sobre a biota. Porém, deve-se utilizar esses

valores de referência propostos pela NOAA com atenção, pois são estabelecidos para regiões de clima temperado, onde os processos de degradação para os compostos individuais e gerais de HPA podem ser diferentes do que ocorre em ambientes de clima tropical.

As concentrações indicadas como TEL (*threshold effects level*- nível limite de efeitos), PEL (*probable effects level*- nível provável de efeitos), ERL (*effects range-low*- taxa mínima de efeitos) e ERM (*effects range-median*- taxa média de efeitos), servem como ferramentas para interpretação toxicológica ambiental de dados químicos para sedimento marinho. Assim como os parâmetros de toxicidade com efeitos “Agudo” e “Crônico”, são utilizados como parâmetros para amostras de água. Todas essas informações servem como base de comparação para estudos ambientais, sendo bastante utilizados por órgãos governamentais e ambientais na tomada de decisões relativas a contaminações.

Tabela 2- Valores orientadores de concentrações de HPA em sedimento e água marinhos (BUCHMAN, 2008)

Composto	Sedimento Marinho (ng g ⁻¹)				Água marinha (µg L ⁻¹)	
	TEL	ERL	PEL	ERM	Agudo	Crônico
Naftaleno	34,6	160	391	2100	2350	1,4
Acenaftileno	5,87	44	128	640	300	-
Acenafteno	6,71	16	88,9	500	970	40
Fluoreno	21,2	19	144	540	300	-
Fenantreno	86,7	240	544	1500	7,7	4,6
Antraceno	46,9	85,3	245	1100	300	-
Fluoranteno	113	600	1494	5100	40	-
Pireno	153	665	1398	2600	300	-
Benzo (a) antraceno	74,8	261	693	1600	300	-
Criseno	108	384	846	2800	300	-
Benzo (b) fluoranteno	-	-	-	-	300	-
Benzo (k) fluoranteno	-	-	-	-	300	-
Benzo (a) pireno	88,8	430	736	1600	300	-
Indeno (1,2,3-cd) pireno	-	-	-	-	300	-
Dibenzo (a,h) antraceno	6,22	63,4	135	260	300	-
Benzo (g,h,i) perileno	-	-	-	-	300	-
*ΣHPA LMW	312	552	1442	3610	300	-
**ΣHPA HMW	655	1700	6676	9600	300	-
HPA TOTAL	1684	4022	16770	44792	300	-

-TEL (*threshold effects level*): limiar de concentração abaixo do qual não há risco potencial de efeitos adversos;

-PEL (*probable effects level*): nível acima do qual se espera que efeitos adversos ocorram frequentemente;

-ERL (*effects range-low*): concentração mínima acima da qual efeitos adversos começam a ser observados na biota marinha (abaixo da qual efeitos adversos raramente ocorrem);

-ERM (*effects range-median*): nível acima do qual efeitos sejam geralmente ou sempre observados.

*ΣHPA LMW : concentração de HPA de baixo peso molecular;

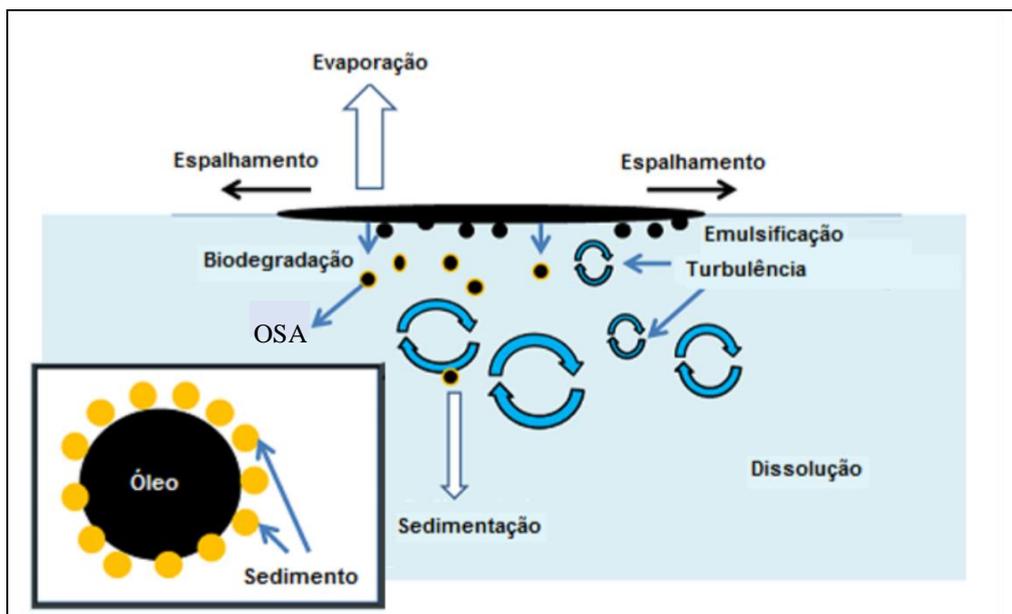
**ΣHPA HMW: concentração de HPA de alto peso molecular;

HPA Total: concentração de HPA total

2.3 AGREGADOS ÓLEO– MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (OSA)

Em ambientes marinhos, o óleo cru derramado sofre diversas alterações em função de processos naturais (químicos, físicos e biológicos), como espalhamento, emulsificação, oxidação, evaporação, dissolução, entre outros (Figura 3). Esses processos intempéricos ajudam a dividir a mancha de petróleo em pequenas gotículas, atenuando os danos ambientais que o óleo pode causar, sendo mais facilmente dispersado pela hidrodinâmica local e ainda alterando sua velocidade de degradação e de persistência no sistema (BRAGG et al., 1994; WEISE et al, 1999; COLOMBO et al.,2005). Através da observação e análise desses processos, pesquisas sobre recuperação natural e remediação de ambientes contaminados com óleo e seus derivados, estão em constante expansão. Entre essas pesquisas está o estudo da formação de Agregados Óleo-Material Particulado em Suspensão (*Oil Suspended Material Particulate Aggregates – OSAs*).

Figura 3- Processo de intemperismo de óleo no ambiente. Em destaque a formação dos OSAs



Fonte: Modificado de DANCHUK (2009)

A importância desse processo de dispersão do óleo passou despercebida por décadas até o derramamento do Exxon Valdez, ocorrido em 1989 no Alasca. O contínuo monitoramento de locais contaminados, anos após o derramamento, mostrou que alguns setores atingidos com o óleo, como *Northwest Bay* e *Herring Bay*, se limpavam naturalmente (BRAGG; YANG, 1995). Outros estudos acabaram detectando gotículas microscópicas de óleo agregadas a pequenas partículas de sedimento. Assim, a hipótese da “floculação óleo-argila” foi proposta

como o mecanismo por trás da remediação natural desses locais (BRAGG e OWENS, 1994; OWENS et al., 1994; BRAGG e YANG, 1995). Desde então, algumas terminologias foram criadas para nomear esse processo, entre elas: interação óleo-partículas finas, agregado óleo- mineral (OMA) e, ultimamente, agregado óleo- material particulado em suspensão (OSA).

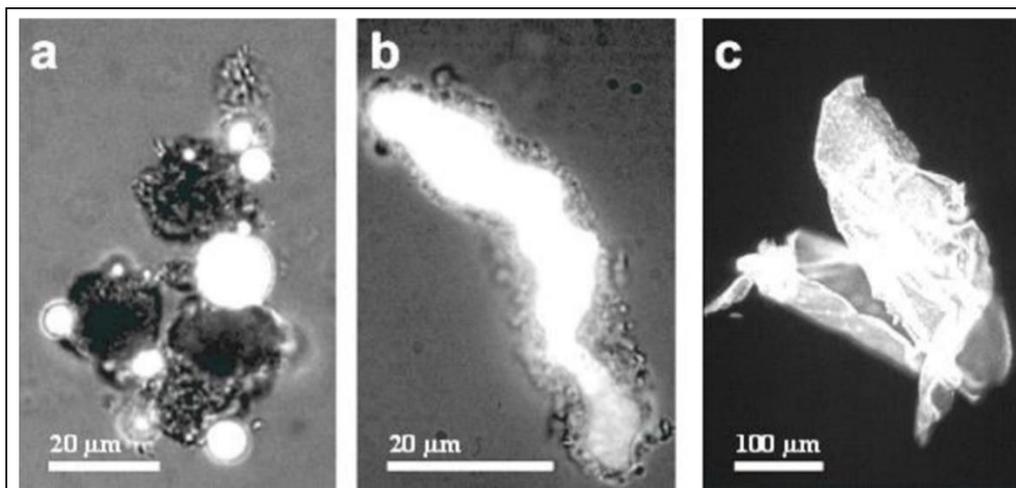
O OSA é formado naturalmente através da interação entre gotículas de óleo com material particulado em suspensão (MPS) em meio aquoso turbulento, gerando estruturas microscópicas estáveis durante semanas (LEE; STOFFYN-EGLI, 2001; AJIJOLAYA et al.,2006). Esse processo de agregação é iniciado quase que imediatamente a partir do contato do óleo com o MPS (OWENS, 1999; KHELIFA et al., 2002).

Estudos laboratoriais e de campo, mostraram que no OSA as gotículas agregadas ao MPS não reaglutinam, nem aderem a outras superfícies, são estabilizadas na coluna d'água, podendo ser transportadas *offshore* por ondas e correntes (LEE et al.,1997; 2003; MUSCHENHEIM; LEE, 2002; OWENS; LEE, 2003).

O OSA promove o aumento da superfície de contato entre o óleo e a água, facilitando o acesso de bactérias hidrocarbonoclastas e do oxigênio à superfície do óleo, aumentando as taxas de degradação e eliminando alguns componentes do petróleo (LEE et al.,1997; 2003; WEISE et al., 1999).

STOFFYN- EGLI e LEE (2001) publicaram trabalhos em que apresentavam três tipos diferentes de estruturas para os agregados óleo- material particulado em suspensão, são elas: gotícula, amorfo e membranoso (Figura 4). O agregado do tipo gotícula (Figura 4a) (do inglês, *droplet*) é o mais comum, sua configuração se restringe a uma única gota de óleo que apresenta agregação com partículas minerais revestindo sua superfície. Às vezes, mais do que uma gotícula pode estar presente em um agregado de gotículas múltiplas (Figura 4b). Agregados amorfos (*solid*, em inglês) não apresentam contornos definidos, podendo apresentar estruturas alongadas curvadas ou ramificadas. As estruturas membranosas (*flake*, em inglês) dos agregados são como películas finas (Figura 4c).

Figura 4- Tipos de OSA: a) tipo gôticula, b) tipo amorfo, c) tipo membranoso



Fonte: LEE; STOFFYN-EGLI 2001

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

2.3.1 FATORES DE INFLUÊNCIA NA FORMAÇÃO DO OSA

Estudos sobre a formação de OSA sugerem que os fatores fundamentais que influenciam a quantidade de óleo incorporado no sedimento são: as características do óleo (viscosidade e composição); material particulado em suspensão (concentração, mineralogia, granulometria, caráter hidrofóbico e conteúdo de matéria orgânica); quantidade de energia turbulenta e a salinidade da água. (WEISE et al., 1999; GUYOMARCH et al., 1999, 2002; KHELIFA et al. 2002, 2005; OWENS; LEE, 2003; AJIJOLAIYA et al., 2006). Cabe lembrar que esses fatores agem em conjunto e são interdependentes. A influência de cada fator é explicada a seguir:

-Salinidade: É considerada um fator chave na agregação óleo/MPS. Apesar de alguns estudos indicarem a formação do OSA em água doce em taxas extremamente baixas (MCCOURT; SHIER, 1998, 2000; HOFFMAN AND SHIER, 1999; LEE et al.; 2002), a

salinidade apresenta papel fundamental, pois a presença de cátions livres na água reduz a força de repulsão eletrostática entre as partículas sedimentares (que possuem carga negativa), o que gera um aumento da força de atração molecular que possibilita a coalescência entre as partículas sólidas e os compostos polares do petróleo (SUN; ZHENG, 2009). A concentração da salinidade necessária para uma condição ótima de agregação ainda não foi determinada, mas efeitos significativos já foram percebidos em estudos em que a salinidade aumentou de 0 para 0,2 (LE FLOCH et al., 2002; KHELIFA et al., 2003). A maioria dos estudos indica uma relação positiva entre a salinidade e a quantidade de agregação óleo/MPS, de maneira geral, foram percebidos os maiores efeitos com a salinidade numa faixa entre 1,2 e 3,5, além da qual não é notado aumento substancial (LE FLOCH et al., 2002; KHELIFA et al., 2003; 2005).

-Material particulado em suspensão: O MPS que forma o OSA é composto basicamente por sedimento e matéria orgânica, e as características importantes nesse fator, que controlam a formação do OSA, são: a concentração, a granulometria e a composição mineralógica do sedimento (GUYOMARCH et al., 2002; STOFFYN-EGLI; LEE, 2002; AJIJOLAIYA et al., 2006).

Diferentes estudos já mostraram a importância da concentração de sedimentos na formação do OSA (MCCOURT; SHIER, 1998, 2000; GUYOMARCH et al, 1999, 2002; AJIJOLAIYA, 2004). Esses estudos indicaram que a taxa de estabilização do óleo na presença de baixa concentração de sedimento é pequena. Sendo assim, a formação do OSA aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de sedimento até atingir um ponto máximo (MCCOURT; SHIER, 1998; 2000; KHELIFA et al., 2003). GUYOMARCH et al. (1999), indicaram que existe um mínimo de concentração de sedimento necessário para a formação do OSA e HOFFMAN e SHIER (1999) relataram em estudos no Alasca, que a concentração de MPS variando de 1 a 190mg.L⁻¹ poderia ser insuficiente para a formação do OSA. KHELIFA (2005), usando modelagem, corroborou com esse dado, indicando que a concentração mínima de sedimento para formar OSA, pode variar entre 0,5 e 200mg.L⁻¹.

O tamanho médio dos grãos dos sedimentos também é fundamental na formação do OSA. Existe uma relação inversa entre o tamanho médio dos grãos e a taxa de formação de OSA (AJIJOLAIYA, 2004; KHELIFA et al., 2004). O OSA é formado em sedimentos com grãos com tamanho inferior a 5µm, mais frequentemente abaixo de 2µm (argila), em função da maior área de superfície específica. No entanto, sua formação não pode ser desprezada em sedimentos com granulometria maior que 10µm (SUN; ZHENG, 2009). Sendo assim, a taxa

de formação do OSA é uma função crescente em relação a concentração de sedimento e uma função decrescente em relação ao tamanho médio dos grãos (LEE et al., 2003).

A mineralogia é outra característica fundamental para a agregação, isso ocorre em função do espaço apresentado entre as camadas estruturais dos cristais, que podem abrigar moléculas orgânicas, principalmente em minerais de argila (e.g. caulinita, montmorilonita, illita) (STOFFYN-EGLI; LEE, 2002). A mineralogia também influencia diretamente no tamanho do grão, já que alguns minerais são encontrados mais facilmente em frações granulométricas menores (BRAGG; YANG, 1995; LEE et al., 1998).

-Óleo: Estudos laboratoriais mostraram que a formação de OSA é inversamente proporcional à viscosidade do óleo (BRAGG; OWENS, 1994; LEE et al., 1998; KEPKAY et al., 2002; STOFFYN-EGLI; LEE, 2002). Isso é explicado pela facilidade de óleos menos viscosos se dispersarem, aumentando a formação de gotículas e o acesso à agregação. LEE et al., (1998) calcularam o limiar da viscosidade acima do qual não ocorrerá formação de OSA como sendo 9500mPa.s. A viscosidade controla a formação de gotículas, enquanto a concentração de resinas e asfaltenos (componentes do óleo) aumentam a adesão entre as gotículas e o sedimento (KHELIFA et al., 2002). BRAGG e OWENS (1994) conduziram experimentos com diferentes óleos e chegaram à conclusão de que óleos com baixo ou nenhum teor de hidrocarbonetos polares, não formam OSA. KHELIFA (2002), mostrou que a temperatura também exerce influência na formação do OSA. Isso ocorre através da alteração na viscosidade do óleo em razão da temperatura. Baixas temperaturas reduzem a viscosidade do óleo.

-Turbulência: As colisões entre o MPS e as gotículas de óleo são responsáveis pela formação do OSA e essa colisão é controlada pela turbulência (HILL et al., 2002). Além disso, a energia turbulenta e a ação das ondas são responsáveis por parte do intemperismo do óleo derramado e pela dispersão e formação das gotículas, promovendo ainda a ressuspensão do sedimento (SERGY et al., 2003; NIU et al., 2010).

2.3.2 ESTUDOS E APLICAÇÕES DO OSA

O OSA possui rápida formação e aumenta a dispersão da mancha de óleo, diminui suas propriedades adesivas e reduz a sua persistência ambiental pelo aumento das taxas de degradação através da fragmentação da mancha. Essa fragmentação aumenta a área superficial do óleo, o que viabiliza a ação de bactérias óleo-degradantes e de processos físico-químicos, podendo assim, auxiliar na limpeza da zona costeira contaminada por óleo (LEE et al., 1996; OWENS; LEE, 2003; WEISE et al., 1999).

Devido às funções e características já levantadas do OSA, pesquisas têm sido realizadas para viabilizar a utilização dessa ferramenta como base para técnicas de remediação para impactos de petróleo. A técnica da realocação de sedimentos de praia contaminados, para a zona de surf (*surf-wash*, em inglês), se mostrou eficaz devido ao aumento na formação do OSA (LEE et al., 1997, 2003; OWENS, 1999; LEE, 2002; OWENS; LEE, 2003). Essa técnica consiste em transportar mecanicamente os sedimentos da face de praia para a zona de surf, para promover a abrasão mecânica das ondas com o material contaminado, dispersando o óleo em gotículas e então possibilitando a interação das gotículas com o MPS local. A eficácia da realocação sedimentar foi demonstrada em dois grandes derramamentos, em 1993, em Tampa Bay, na Flórida e em 1996, o derramamento do *Sea Empress* em Wales, Grã-Bretanha).

As investigações do ITOSS- *In Situ Treatment of Oiled Sediment Shorelines* (Programa de Tratamento *In Situ* de Sedimentos com Óleo na Linha de Costa) (Sveagruva, Antártica), confirmou a formação de OSA com a técnica de realocação de sedimento (SERGY et al., 1999; OWENS et al., 2003). O estudo da toxicidade do material particulado em suspensão associado ao OSA, indicou, com base nos valores regulatórios para disposição oceânica de despojos de dragagem (*Environment Canada for the Microtox Solid-Phase Test*), este como não tóxico nas praias avaliadas ($EC50 < 1000\text{mg.kg}^{-1}$) (LEE et al., 1998).

LEE (2009) identificou a formação do OSA em ambientes com gelo, no estuário do rio St. Lawrence, Canadá, num estudo em que se jateou uma solução de calcita diretamente na mancha de óleo, com turbulência gerada artificialmente por propulsores.

O OSA contribui na dispersão do óleo derramado, pois aumenta a estabilidade das gotículas de óleo na coluna d'água. Por isso, tem sido sugerido que a formação dos

agregados óleo-material particulado em suspensão pode exercer um papel chave na remediação natural de linhas de costa impactadas por petróleo e pode servir como base de desenvolvimento de tecnologias de contramedidas para derramamentos (GUYOMARCH, 2002; STOFFYN-EGLI; LEE 2002; LEE et al., 2002; LE FLOCH et al., 2002; OMOTOSO, 2002; SERGY, 2003)

2.3.3 VANTAGENS E LIMITAÇÕES

MOREIRA (2014) e SILVA (2014), sumarizaram as vantagens e limitações do OSA enquanto agentes de remediação. Essas informações são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Vantagens e limitações do OSA como agentes de remediação

Citações	
Vantagens	Aceleração da dispersão da mancha de óleo e estabilização do óleo disperso como gotículas na coluna d'água (KHELIFA et al., 2002).
	Redução das propriedades adesivas do óleo (KHELIFA et al., 2002; BRAGG; OWENS, 1994).
	Aumento das taxas de biodegradação (LEE et al., 1996; OWENS; LEE, 2003; WEISE et al., 1999).
	Rapidez no processo de agregação (HILL et al., 2002).
	Potencial de aplicação na zona costeira, regiões <i>offshore</i> e em áreas com geleiras (LEE et al., 2003).
	Aceleração de um processo natural e sem adição de produtos químicos ao meio ambiente, sendo assim, mais ecologicamente correta que alguns métodos tradicionais.
Limitações	Redução da eficiência em ambientes com baixa salinidade (KHELIFA et al., 2002; LE FLOCH et al., 2002).
	Uso inapropriado em regiões próximas a recifes de corais por aumento da carga sedimentar em suspensão.
	Possibilidade de flutuabilidade negativa dos agregados (STERLING JR et al., 2004).
	Possíveis impactos negativos sobre a diversidade biológica (MOREIRA, 2014).

3. OBJETIVO GERAL

Avaliar o comportamento do sedimento do estuário do rio Una como formador de OSA, na atenuação de contaminação por petróleo e derivados, quanto à sua eficácia na degradação do óleo a partir da análise do comportamento dos HPAs, através de modelo de simulação de ambiente de praia em mesoescala.

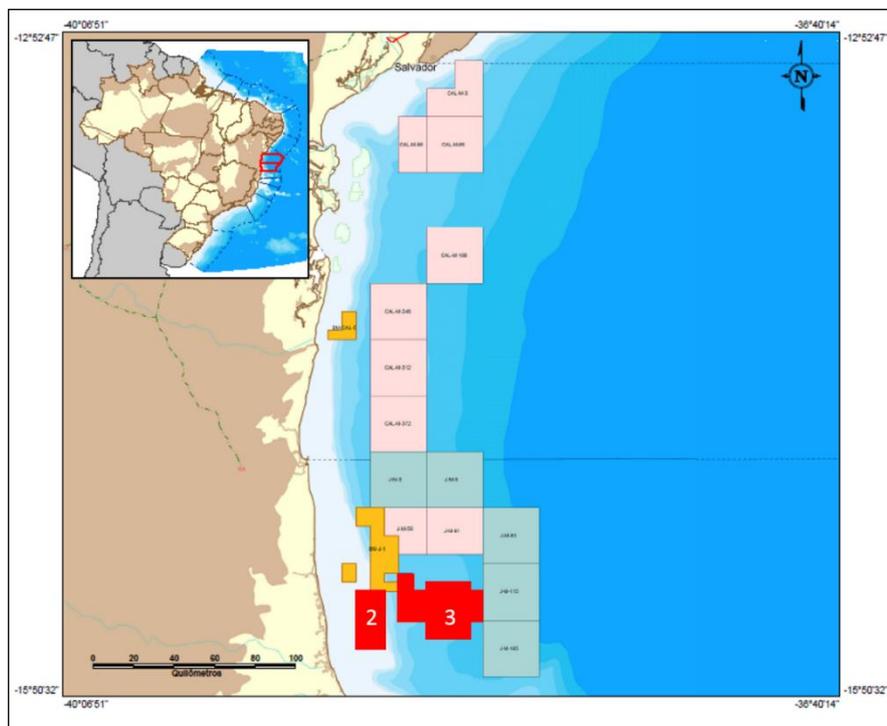
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar a sorção dos HPAs no OSA formado ao longo do tempo nos ambientes de simulação;
- Analisar as características dos HPAs que adsorvem no OSA formado pelo sedimento de Una;
- Analisar a toxicidade dos compartimentos ambientais com valores de referência;
- Inferir o destino desses HPAs na coluna d'água.

4. RELEVÂNCIA

Esse trabalho tem como relevância maior a contribuição para o desenvolvimento da utilização do OSA como tecnologia de remediação através da ótica do comportamento dos HPAs, que são os principais compostos contaminantes no petróleo, além de avaliar sua toxicidade nos compartimentos ambientais presentes em praia arenosa para um hipotético derramamento. Tendo em vista o início da exploração petrolífera na região da bacia do Jequitinhonha, dos blocos exploratórios BM-J-2 e BM-J-3 (Figura 5), é importante analisar o comportamento do MPS local na agregação com o óleo e adsorção dos HPAs para estudos de respostas rápidas em possíveis derramamentos.

Figura 5: Localização dos blocos exploratórios BM-J-2 e BM-J-3 (em vermelho, indicados como 2 e 3 respectivamente).



Fonte: modificado da ANP (2014).

5. METODOLOGIA

Esse trabalho foi realizado a partir de dados do projeto de dissertação de SILVA (2014) denominado “POTENCIAL DO OSA (AGREGADO ÓLEO - MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO) COMO AGENTE DE REMEDIÇÃO EM MODELOS DE SIMULAÇÃO DE PRAIAS IMPACTADAS POR PETRÓLEO”.

Para alcançar os objetivos dessa pesquisa, foram realizados derramamentos de óleo em ambientes simulados de praia, utilizando sedimentos naturais das áreas de praia do município de Una para a montagem do experimento e dos sedimentos finos (silte + argila) do estuário do rio Una para promover a formação de OSA.

A metodologia baseia-se em técnicas e procedimentos relacionados a estudos de oceanografia, geoquímica ambiental e do petróleo, em processos naturais de dispersão do óleo, e em técnicas de remediação em ambientes de praia impactados por petróleo.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

A Bacia de Jequitinhonha está localizada no Extremo Sul do Estado da Bahia e possui aproximadamente 10.000 km², o bloco BM-J-2 apresenta lâminas d'água de até 300 metros, é o mais próximo da costa e foi adquirido em 2002 na quarta rodada de licitação da ANP pela Queiroz Galvão Exploração e Produção, cobrindo uma área total superior a 370km² (QUEIROZ GALVÃO, 2014). A análise de risco, determinada através de modelagem indica que em caso de derramamento/vazamento de óleo o litoral da região de Canavieiras seria a primeira área a ser atingida e haveria impactos também na região dos municípios de Una e Belmonte (QUEIROZ GALVÃO, 2006).

BITTENCOURT e colaboradores (2000) identificaram que, nessa região, os ventos de leste e nordeste são predominantes tanto na primavera quanto no verão, gerando um padrão de ondas de 1m de altura e período de 5s. E Nas estações de outono e inverno, o padrão de ondas tem altura de 1,5m, período de 6,5s e vindos de sudeste e su-sudeste. As marés são semi-diurnas.

SILVA (2014) caracterizou as praias de Itapororoca (Una), Mar Moreno (Belmonte) e Atalaia (Canavieiras), entre outros parâmetros, quanto à distribuição granulométrica (Tabela 4) e

identificou a presença 76% de areia grossa na praia de Mar Moreno (que foi utilizada como fonte de sedimento nesse estudo).

MOREIRA (2014) investigou a contaminação por petróleo nos sedimentos dos estuários dessa região e percebeu a presença de poluição com probabilidades médias e altas de efeitos na biota, principalmente nos estuários dos rios Una e Pardo.

Tabela 4- Caracterização da praia do Mar Moreno, município de Belmonte, Bahia, Brasil, fonte de sedimento utilizado nas simulações

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

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

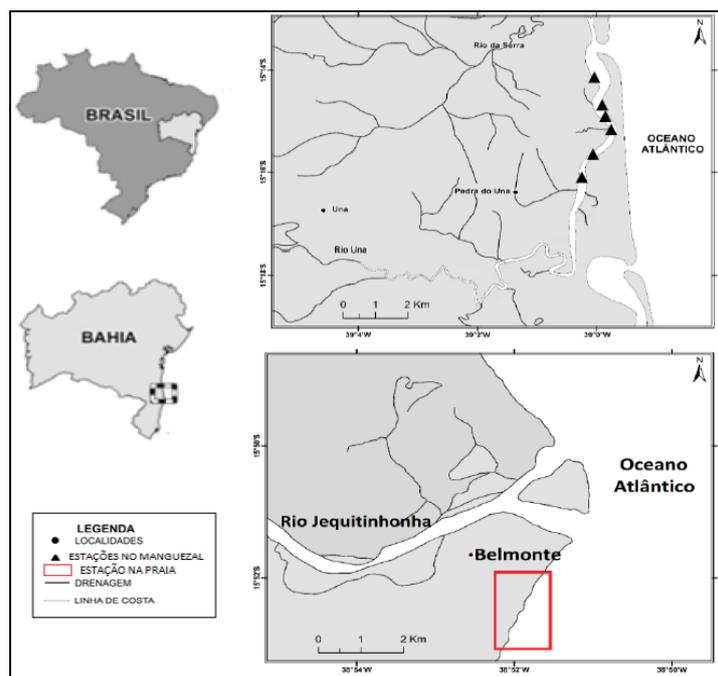
Fonte: Silva (2014)

Nessa região, as atividades econômicas se baseiam na pesca, agricultura, e agropecuária, além do turismo de veraneio, ecoturismo, turismo histórico cultural e turismo náutico (FARIAS, 2003). Além de apresentar ecossistemas litorâneos com manguezais, restingas, praias arenosas, dunas, ilhas oceânicas e várzeas (AGUIAR, 2011).

5.2 COLETA DE CAMPO

Sedimentos característicos de praia arenosa utilizados na montagem dos modelos das simulações foram coletados na praia de Mar Moreno (Belmonte), área próxima à desembocadura do rio Jequitinhonha, Bahia, Brasil (Figura 6).

Figura 6- Mapa de localização das áreas de coleta nas regiões de manguezal e praia adjacente ao estuários dos rio Una e Jequitinhonha, respectivamente, no litoral sul da Bahia, Brasil



Fonte: Modificado de ESCOBAR (2014)

A coleta do sedimento de praia foi realizada com base em dois perfis paralelos à costa, localizados na face de praia. Foram coletadas 10 amostras de sedimento superficial em cada perfil, em um intervalo amostral de um metro. A coleta do sedimento lamoso, que foi utilizado para promover a formação do OSA, foi realizada ao longo de seis pontos no manguezal do estuário do rio Una (Município homônimo). Foi realizada uma amostragem composta do sedimento superficial em locais em que visualmente predominava o sedimento fino.

Para os dois tipos de sedimento as amostras foram coletadas durante a maré baixa a partir da superfície do sedimento (0-10cm) com um amostrador de aço inoxidável e transferidas para recipientes de alumínio previamente descontaminados. As amostras foram mantidas acondicionadas em caixas térmicas com gelo após a coleta, foram imediatamente transportadas para o Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO/IGEO/UFBA) e, em seguida, armazenadas em um congelador (-20°C) de acordo com o protocolo de conservação para amostras de sedimento (ASTM D3694-2011). Estas amostras foram liofilizadas durante 72 horas e homogêneas para assegurar sua uniformidade. Todas as amostras de sedimento foram encaminhadas para análise das propriedades físicas e químicas selecionadas (Tabela 5).

5.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS SEDIMENTOS

A granulometria desses sedimentos foi determinada após a remoção da matéria orgânica com 30% de H₂O₂, de acordo com o método de FOLK e WARD (1957) utilizando analisador de partículas com difração de laser CILAS 1064. O teor de matéria orgânica no sedimento foi avaliado usando um método do dicromato de potássio (WALKEY, 1947).

Tabela 5- Propriedades físico-químicas dos sedimentos utilizados nas simulações

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

5.4 TRATAMENTO DOS SEDIMENTOS FINOS (ARGILA + SILTE)

As amostras de sedimentos do manguezal foram peneiradas (peneira de malha 63 micrômetros) para selecionar apenas a fração argila e silte, pois este é o tipo de granulometria mais frequentemente associada com a formação do OSA (BRAGG; OWENS, 1994; SUN; ZHENG, 2009). Para promover a maior formação do OSA, foi preparada uma solução a uma concentração de 100g/L a partir de sedimentos finos e da água do mar usada nas unidades de simulação. Como um resultado foi obtida uma relação de sedimento para óleo de 1:1. Este valor foi selecionado com base em estudos anteriores, os quais mostraram que a formação de OSA atinge o seu máximo quando a proporção da eficiência de sedimentos para óleo é próximo da unidade (KHELIFA et al., 2002, 2005).

5.5 EXPERIMENTO

Os experimentos ocorreram no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) do Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Foram desenvolvidos dois modelos de tanques de vidro (1,5 x 0,5 x 0,5m), denominados Unidades de Simulação, representando ambiente de praia (Figura 7). Os tanques foram preenchidos com 140L de água do mar natural com salinidade inicial variando entre 37 e 38 e aproximadamente 14kg de sedimento de praia. Em cada unidade de simulação bombas de alta potência garantiam a recirculação da água e do MPS, além de realizar a formação de ondas.

Figura 7- Unidades de Simulação



Fonte: SILVA (2014)

Foram estabelecidas duas simulações distintas com duração de 21 dias cada. Foram utilizadas quatro Unidades de Simulação, sendo três Réplicas e um Controle. As Unidades de Simulação foram montadas com os elementos expressos na tabela 6 para alcançar os seguintes objetivos:

- i) Simulação 1: O objetivo foi refletir as condições naturais de um derramamento em uma praia. Assim, três unidades foram preenchidas com areia coletada na praia, água salina natural e óleo. A unidade de simulação controle conteve apenas água salina e óleo.
- ii) Simulação 2: O objetivo foi verificar a eficiência do uso de sedimentos de granulometria fina como agentes de remediação por aceleração da formação do OSA. Desta forma, três

unidades foram preenchidas com areia da praia, sedimentos finos, água salina natural e óleo. A unidade de simulação controle conteve apenas areia de praia, água salina e óleo.

Tabela 6- Montagem do experimento

Simulação	Amostras	Sedimento de Praia- Mar Moreno (14kg)	Água Marinha (140L)	Derramamento de Óleo (100g)	Solução de Sedimento Fino do Estuário do rio Una (100g/L)
1	3 Réplicas	X	X	X	
	Controle		X	X	
2	3 Réplicas	X	X	X	X
	Controle	X	X	X	

A simulação do derramamento de óleo foi realizada com cerca de 100g de óleo bruto da bacia do Recôncavo. Este consiste em um óleo leve, parafínico, com um grau API 40 e baixo percentual de degradação (Tabela 7). O uso dos sedimentos finos foi feito logo após o derramamento através do jateamento direto na mancha de óleo. Para as unidades de simulação controle o jateamento da mancha foi realizado com água do mar.

Tabela 7- Caracterização físico-química do óleo da Bacia do Recôncavo utilizado nas simulações

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

Fonte: SILVA (2014)

5.6 AMOSTRAGEM

Foram realizadas duas amostragens compostas de água (600mL), uma na porção superficial (5cm abaixo da superfície) e outra em profundidade (5cm acima do fundo) para caracterização dos efeitos do derramamento em função da fluatibilidade do OSA. As coletas foram realizadas através de sucção com mangueiras de silicone previamente descontaminadas e ambientadas, sendo recolhidas em garrafas de vidro âmbar.

Durante todo procedimento de amostragem foram utilizadas luvas de nitrila e todos os frascos foram ambientados e totalmente preenchidos com a amostra. Imediatamente após a coleta, as amostras de água foram filtradas e o material particulado em suspensão e a fase dissolvida conservados em freezer até a realização das análises. As séries temporais de água foram amostradas a partir 0, 3, 7, 15 e 21 dias após início de cada simulação. A caracterização de parâmetros físico-químicos como pH, Temperatura, Salinidade, Oxigênio Dissolvido e Eh foram realizados no início e no fim dos experimentos. A Tabela 8 sumariza as amostragens realizadas durante o experimento.

Tabela 8- Amostragens e caracterizações realizadas nas réplicas do experimento

Simulação	Tempo (dias)	HPAs na Água	HPAs no MPS	HPAs no Sedimento	Concentração de MPS por Volume de Água	Parâmetros Geoquímicos (Temperatura, pH, Eh, OD, Salinidade)
1	0	X	X	X	X	X
	3	X	X	X	X	
	7	X	X	X	X	
	14	X	X	X	X	
	21	X	X	X	X	X
2	0	X	X	X	X	X
	3	X	X	X	X	
	7	X	X	X	X	
	14	X	X	X	X	
	21	X	X	X	X	X

Amostragens de HPAs na água, HPAs no MPS e Concentração de MPS foram realizadas nas duas profundidades indicadas

As amostras de água foram processadas de acordo com a metodologia descrita por LI et al (2007). As amostras (600mL) coletadas em garrafas de vidro âmbar nas unidades de simulação foram filtradas através de filtros de micro fibra de vidro (0,5µm) com o objetivo de separar as fases dissolvida/coloidal e o MPS. O filtrado foi transferido para um funil de separação para a extração de hidrocarbonetos com diclorometano (DCM), utilizando o método USEPA 3510C (EPA, 2003), O extrato orgânico resultante foi pesado, avolumado com 500µL

de DCM. A fase sólida foi processada utilizando extração *soxhlet* com diclorometano (método USEPA 3540C).

5.7 DETERMINAÇÃO HPAS

As amostras de HPAs de água e MPS foram analisadas em um cromatógrafo a gás marca Shimadzu modelo GCMS-QP2010 Plus equipado com coluna capilar HP 5MS (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μm de filme) e detector de ionização de chama (GC-MS). As condições cromatográficas foram: temperatura do injetor de 250°C, temperatura inicial do forno a 45°C (por 2 minutos) numa rampa de 5,5°C min^{-1} até 250°C por 30 minutos. O Hélio foi usado como gás carreador a uma vazão de 2,0mL min^{-1} , e uma razão de separação de 10:1.

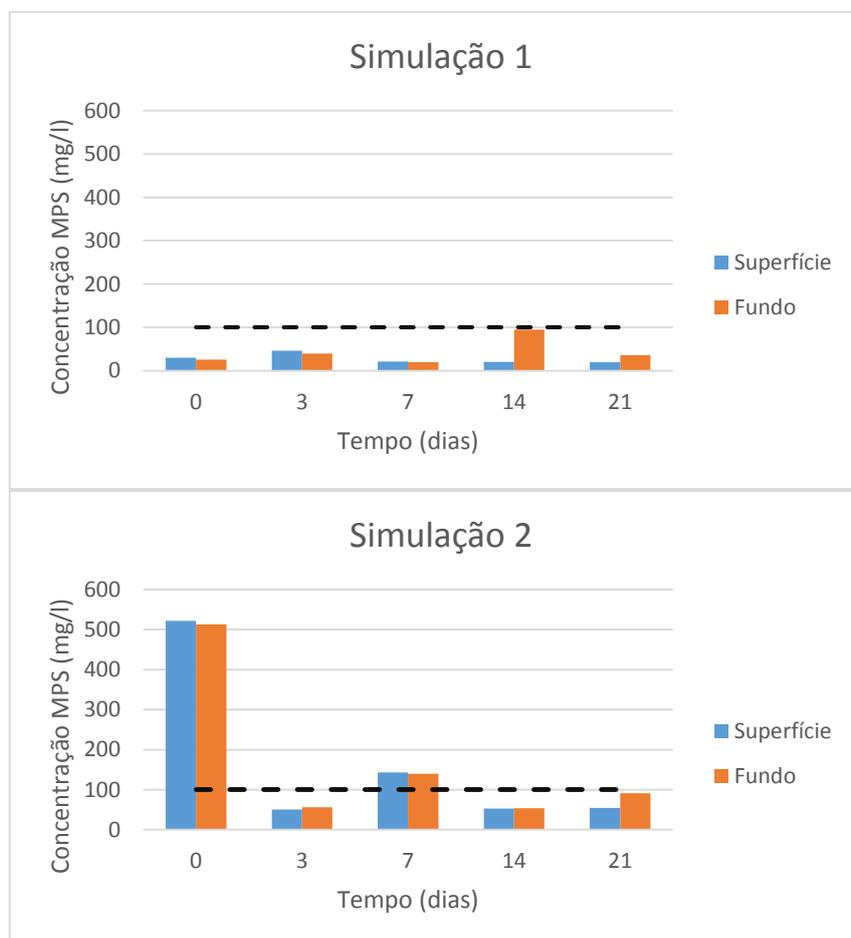
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 DISTRIBUIÇÃO DAS PARTÍCULAS NAS UNIDADES DE SIMULAÇÃO

A distribuição das partículas de MPS foi avaliada tendo como base duas profundidades de coleta: na superfície (cerca de 5cm abaixo da linha superior da lâmina d'água) e em profundidade (cerca de 5cm acima do substrato). A distribuição das concentrações de material particulado em suspensão (MPS), nas Simulações 1 e 2, na ausência e presença de sedimentos finos respectivamente, é mostrada na Figura 8.

Para que haja a formação do OSA é fundamental a presença de MPS. Estudos já indicaram a relação entre a disponibilidade de MPS e a quantidade de formação de OSA como sendo diretamente proporcional até determinada concentração (GUYOMARCH et al., 1999; PAYNE et al., 2003; KHELIFA et al., 2005; AJIJOLAIYA et al., 2006; SUN et al., 2010).

Figura 8- Distribuição temporal do material particulado em suspensão na ausência de sedimentos finos (argila + silte) (Simulação 1) e na presença de sedimentos finos (Simulação 2)



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

Na Simulação 1 não existiu a adição de sedimentos finos (silte + argila), tendo então, sua concentração inicial no tempo zero a média de 30mg/L. A Simulação 2, em que ocorreu a adição de sedimentos finos, apresentou valores iniciais de média maior que 520mg/L. AJIJOLAIYA et al.(2006) estudaram as concentrações necessárias para a formação de OSA e um de seus resultados indicou que mesmo em concentrações muito baixas (10-100mg/L) é possível perceber a agregação entre o óleo e o MPS, porém, nesse estudo foi indicado que a concentração ideal está em torno de 200mg/L para sedimentos finos.

Outros estudos indicam concentrações de MPS variando entre 100-200mg/L (HOFFMAN; SHIER, 1999; MCCOURT; SHIER, 2000; KHELIFA et al.,2004). Já BOEHM (1987) indicou que concentrações acima de 100mg/L podem ser suficientes para agregação de sedimento no óleo, mesmo em ambientes costeiros e formar OSA em quantidade para promover a dispersão da mancha. Dessa forma, foi considerada a concentração de 100mg/L como valor mínimo para a agregação em ambiente de praia. Vale ressaltar que ambientes de praia apresentam teores muito baixos de MPS e mesmo assim é possível perceber a formação de OSA *in situ* (LEE et al, 2003).

A Simulação 1 apresentou taxas muito baixas de MPS em todo o experimento, ficando sempre abaixo da concentração de 100mg/L, mas as concentrações se mantiveram quase constantes. Na Simulação 2, a concentração inicial foi alta no início do experimento e diminuiu com o tempo, só voltando a ultrapassar a faixa de 100mg/L no sétimo dia por motivo de uma provável ressuspensão de sedimento de fundo.

Um ponto importante a se notar é que não há diferença significativa entre os valores de superfície e fundo em ambas as simulações, o que demonstra que o OSA formado e que se manteve na coluna d'água a partir do terceiro dia, em sua maioria, possui flutuabilidade positiva ou neutra. A flutuabilidade é fator essencial à dispersão do OSA, o que reflete no destino da contaminação por óleo (LEE; STOFFYN-EGLI, 2001).

Na segunda simulação podemos notar uma acentuada queda na concentração. Pela grande quantidade inicial, pode-se inferir que esse MPS decantou e passou a fazer parte do sedimento de fundo e que transferiu, agregado a ele, parte do óleo que estava em suspensão. Essa informação pode vir a ser comprovada a partir da análise do sedimento de fundo e avaliação de suas concentrações de HPA. Para os outros tempos as variações de concentração de MPS variaram pouco, o que sugere uma estabilidade na flutuabilidade do OSA.

Nota: as análises das concentrações dos HPAs no sedimento de fundo não ficaram prontas a tempo de entrar na confecção desta versão do trabalho, porém, serão incluídas para a versão final.

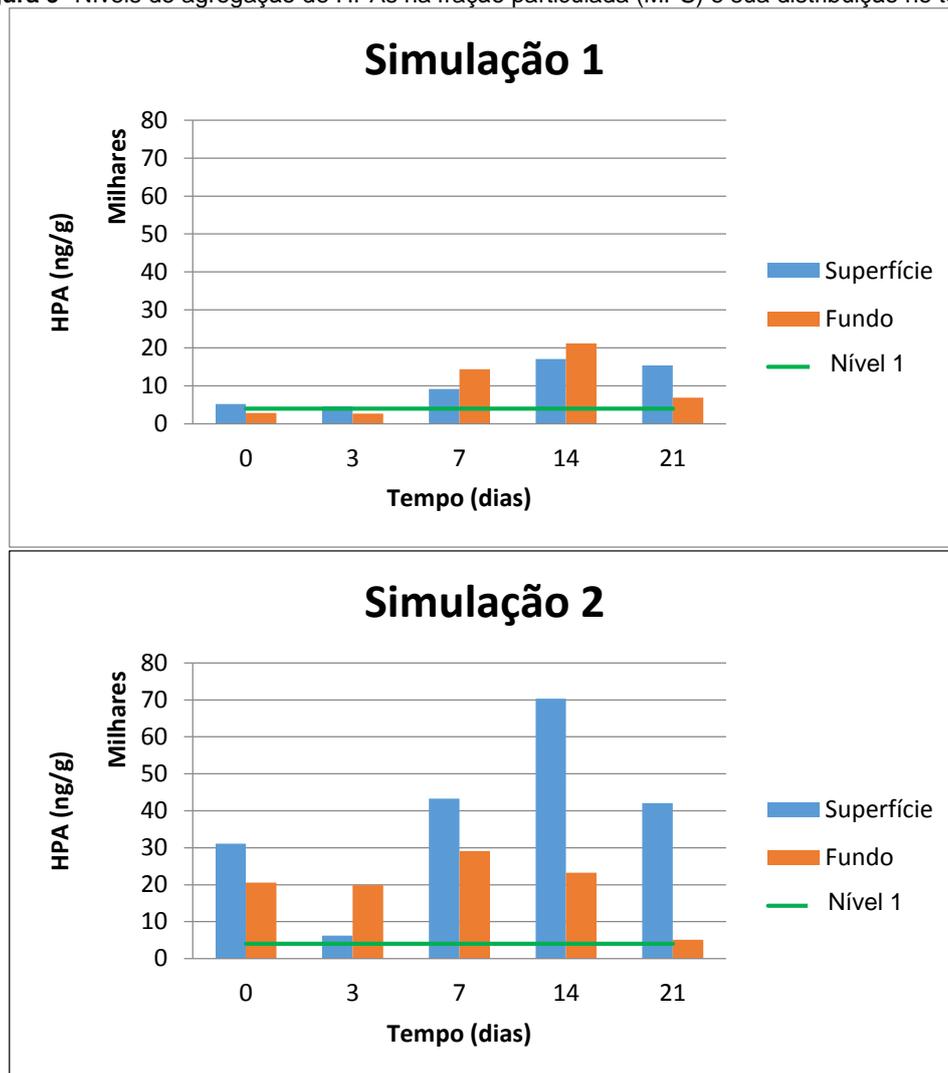
6.2 AVALIAÇÃO DOS HPAS NO MPS

Assim como para as concentrações de MPS, a avaliação dos HPAs presentes no OSA foi estabelecida a partir das profundidades de coleta, no mesmo padrão citado. O OSA, além de diminuir as propriedades adesivas do óleo e ajudar na dispersão do mesmo, tem a característica de aumentar a superfície de contato óleo/água, o que facilita a degradação do óleo pelos processos intempéricos (e.g. oxidação, foto-oxidação, evaporação) (WEISE et al., 1999; OWENS; LEE, 2003). Outro fator de degradação bastante influente e que é facilitado pela formação do OSA é a biodegradação, papel exercido nesse caso pelas bactérias hidrocarbonoclastas, que agem diretamente nos hidrocarbonetos, causando a diminuição dos teores destes no óleo (LEE et al., 1997; 2003; WEISE et al., 1999).

A agregação do óleo com o MPS se inicia no momento que eles se encontram presentes na massa d'água salina em turbulência (OWENS, 1999; KHELIFA et al., 2002). Os HPAS, por serem hidrofóbicos e possuírem alto coeficiente de partição octanol-água, tendem a ser adsorvidos pelo sedimento e MPS (PONTOLILLO; EGANHOUSE, 2001; READMAN et al., 2002). Assim, logo no tempo inicial já é possível encontrar níveis de HPA presentes no MPS.

Na Simulação 1, por apresentar baixas concentrações de MPS, ocorre uma baixa concentração de HPAs (pouco mais de 5000 ng/g) na superfície. Já a segunda simulação apresenta concentração de mais de 31000 ng/g, também para o tempo 0. Essa tendência de ocorrência de concentrações maiores na segunda simulação é seguida para todos os tempos em ambas as profundidades, sendo que a simulação com adição de MPS apresenta concentrações até seis vezes maiores do que a primeira simulação.

Figura 9- Níveis de agregação de HPAs na fração particulada (MPS) e sua distribuição no tempo



Nível 1: limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota (CONAMA, 2012)

Com o aumento do tempo, percebemos o aumento das concentrações dos HPAs no MPS nas duas simulações, isso pode ser explicado através do aporte de hidrocarbonetos da mancha de óleo que se dispersa com o tempo e com a ação do OSA. Isso sugere a capacidade de adsorção e/ou absorção do sedimento fino, que principalmente na segunda simulação, sorveu altas concentrações de HPA. A presença de minerais de argila na composição do MPS pode explicar a alta capacidade de sorção desse material, já que esses minerais apresentam espaços entre as camadas estruturais dos seus cristais, que podem abrigar moléculas orgânicas, essa característica é impulsionada por interações entre compostos polares do petróleo e partículas negativamente carregadas (STOFFYN-EGLI; LEE, 2002). Como demonstrado na Tabela 5, a quantidade de matéria orgânica revestindo o sedimento fino é maior que 10% (enquanto o sedimento utilizado na Simulação 1 possui 0,10%). A matéria orgânica associada a esse

sedimento sugere um aumento na capacidade de adsorção de compostos hidrofóbicos devido a uma maior afinidade (MUSCHENHEIM; LEE, 2002).

No último dia de amostragem das simulações, é observada uma diminuição nas concentrações. Essa diminuição pode ser explicada através da degradação dos HPAs de baixo peso molecular, que são mais voláteis e mais facilmente degradados (WOLFE et al., 1994; HO et al., 1999; REED et al., 1999; PONTOLILLO; EGANHOUSE, 2001).

Segundo MISHRA (2001), os microrganismos hidrocarbonoclastas tendem a apresentar um crescimento em sua população em função do tempo na presença de hidrocarbonetos suficientes no ambiente. Esses microrganismos podem agir diretamente nos HPAs adsorvidos ao MPS promovendo sua degradação. Sendo assim, uma possibilidade para essa diminuição das concentrações de HPA no tempo amostral 21, pode residir também no aumento da população de microrganismos em detrimento à agregação de HPAs. BISPO (2000), indicou que a presença de matéria orgânica nos sedimentos é capaz de retardar a degradação dos hidrocarbonetos, por serem fontes mais viáveis de carbono e energia. Dessa forma, como já foi citada a alta concentração de matéria orgânica no MPS, a tardia degradação pode ser explicada também pela preferência na utilização da matéria orgânica pelos microrganismos.

Analisando o comportamento das concentrações em relação às diferentes profundidades, observamos que tendem a ser maiores na superfície do que no fundo. Isso se mostra um resultado positivo, pois o OSA de fluotabilidade positiva tende a ser dispersado e intemperizado mais facilmente pela ação abrasiva e transportadora de ondas e correntes, além da incidência maior de luz (aumentando a foto-oxidação) (LEE et al., 1997; 2003; LEE; STOFFYN-EGLI, 2001; MUSCHENHEIM; LEE, 2002; OWENS; LEE, 2003). Por outro lado, a presença de OSA na profundidade sugere uma limitação na utilização desse processo como técnica de remediação, já que a baixa fluotabilidade aumenta a possibilidade desse OSA passar para o substrato e fazer parte do sedimento de fundo, criando riscos à biota bentônica (STERLING JR et al., 2004).

Nos gráficos da figura 9, foi plotado o valor de “Nível 1” de contaminação em sedimento para HPAs (CONAMA, 2012). O “Nível 1” é a concentração de HPA mínima acima da qual efeitos adversos começam a ser observados na biota marinha (abaixo da qual efeitos adversos raramente ocorrem). Esse valor foi escolhido, por ser o parâmetro utilizado pelo CONAMA para determinar condições de contaminação em estudos ambientais no Brasil.

Apesar dos dados apresentados estarem correlacionados a amostras em suspensão, a análise do “Nível 1” (parâmetro para o compartimento sedimentar) é utilizado para verificar a hipotética situação do afundamento desse material, podendo então fazer parte do sedimento de fundo.

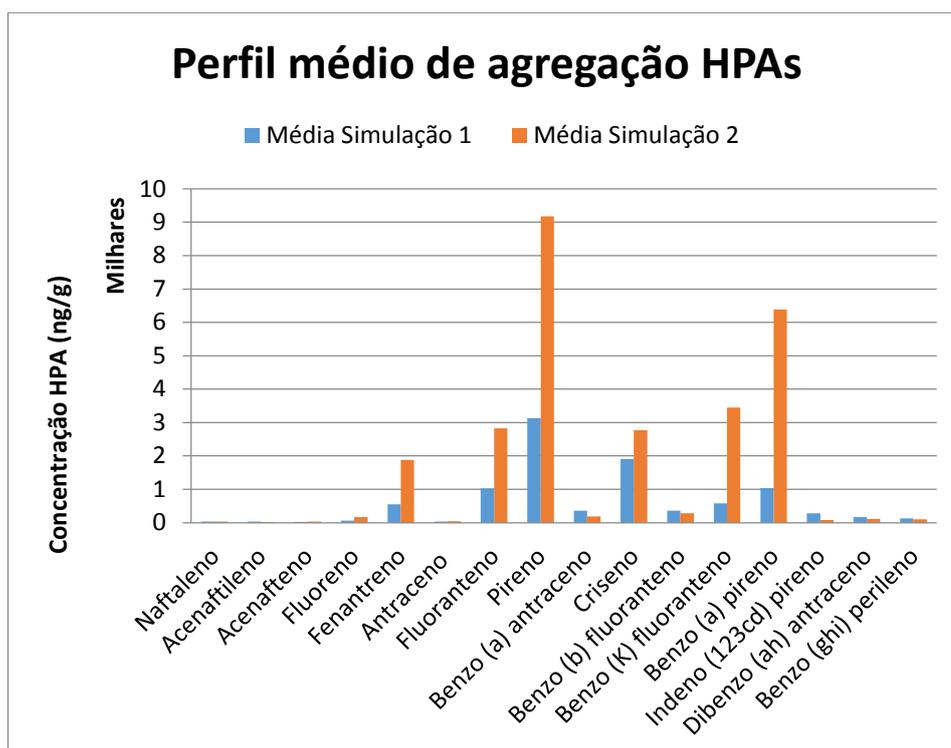
De maneira geral, a primeira simulação apresenta concentrações acima do “Nível 1”, o que significa que provavelmente haveria contaminação, mas sem efeitos perceptíveis na biota. O mesmo cabe para a Simulação 2, com a ressalva da amostra superficial no tempo amostral 14, que apresenta valores maiores que o ERM- 44792ng/g para HPA Total (nível acima do qual efeitos são, geralmente ou sempre observados, segundo a NOAA), situação que indicaria contaminação com grande probabilidade de reflexos perceptíveis na biota como edemas, deformidades, alterações cardíacas entre outros (LE BIHANIC et al.,2014).

6.3 COMPORTAMENTO DOS 16 HPAS PRIORITÁRIOS

Para a análise dos casos particulares de cada HPA, foram determinadas as concentrações dos 16 HPAs prioritários segundo a USEPA. Também foram estabelecidas as concentrações nas duas simulações em todos os tempos amostrais e nas duas profundidades de coleta. Nessa análise foram determinadas as médias, no tempo, de cada HPA, nas diferentes simulações. Foram utilizadas as médias nos tempos para verificar a tendência geral da sorção dos HPAs no experimento.

Os HPAs são compostos hidrofóbicos, ou seja, possuem baixa solubilidade na água, tendendo a serem sorvidos pelo material particulado em suspensão (READMAN et al., 2002). Essa capacidade de sorção é inversamente relacionada à solubilidade em água e diretamente proporcional à massa molecular (PONTOLILLO; EGANHOUSE, 2001; USEPA, 2009). Sendo assim, a tendência para compostos de maior massa molecular (em inglês, *higher molecular weight*- HMW), do que para os compostos mais leves (em inglês, *lighter molecular weight*- LMW).

Figura 10- Níveis médios dos 16 HPAs prioritários entre as simulações



Na figura 10 é apresentado o perfil médio de agregação dos HPAS prioritários em ambas as simulações. Inicialmente podemos observar que as maiores concentrações estão presentes na segunda simulação, comprovando mais uma vez a eficiência da sorção dos HPAs no MPS como já foi discutido na sessão anterior.

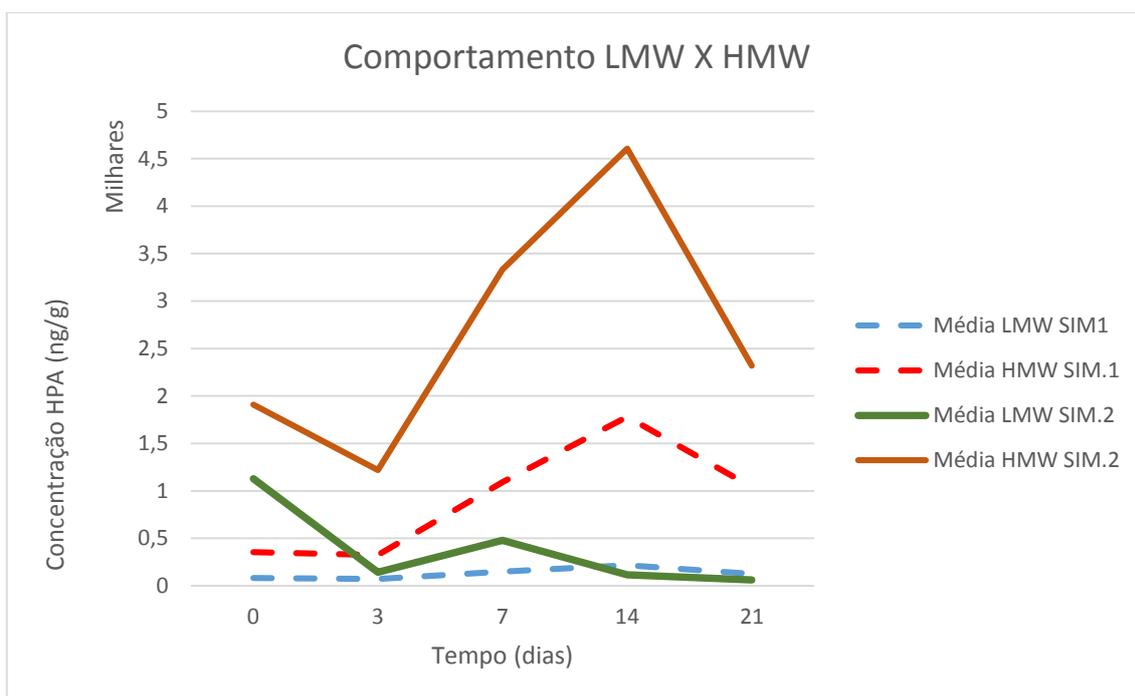
Quanto ao selecionamento de HPAs na sorção, verificamos uma alta concentração de HPAs de alta massa molecular em detrimento aos HPAs de 2 e 3 anéis aromáticos. Por termos uma simulação de contaminação petrogênica, é esperado que tenhamos maior presença de HPAs leves (com 2 e 3 anéis), já que o óleo cru possui proporção maior de leves (WANG et al., 1999; YUNKER; MACDONALD., 2002). Por outro lado, os HPAs mais leves são mais facilmente degradados (química, física e biologicamente), o que pode explicar essa baixa concentração (WOLFE et al., 1994; HO et al., 1999; REED et al., 1999 PONTOLILLO; EGANHOUSE, 2001). Outra possibilidade é que a proporção de HPAs de baixa massa molecular, que compõem o óleo do Recôncavo, se apresente em baixas concentrações.

Para os HPAs mais pesados, Indeno (1,2,3-cd) pireno, Dibenzo (ah) antraceno e Benzo (ghi) perileno, as concentrações foram baixas como esperado, já que o óleo cru geralmente apresenta baixos teores de hidrocarbonetos de alto peso molecular (WOLFE et al., 1994; HO et al., 1999; REED et al., 1999 PONTOLILLO; EGANHOUSE, 2001; USEPA, 2009).

Nota: as análises das concentrações dos HPAs no óleo do Recôncavo não ficaram prontas a tempo de entrar na confecção desta versão do trabalho, porém, será incluídas para a versão final.

Na figura 11, estão dispostas as concentrações médias dos grupos de baixa e alta massa molecular nas diferentes simulações através do tempo do experimento. Em geral as concentrações dos LMW (HPAs com 2 e 3 anéis aromáticos) são menores do que os HMW (grupo de HPAs com 4 a 6 anéis), demonstrando a menor participação desse grupo no total de hidrocarbonetos poliaromáticos. O grupo de LMW da Simulação 2 apresenta uma tendência de diminuição com o tempo o que indica mais uma evidência da maior facilidade na degradação desse grupo, principalmente na presença de maiores concentrações de MPS, que promovem maior formação do OSA e que auxiliam na degradação do óleo e viabiliza a biodegradação dos hidrocarbonetos (LEE et al.,1997; 2003; WEISE et al., 1999).

Figura 11- Concentração dos HPAs por massa molecular



LMW- *lighter molecular weight*. HPAs com dois e três anéis aromáticos

HMW- *higher molecular weight* HPAs constituídos de quatro ou mais anéis aromáticos

O grupo de compostos com alta massa molecular apresentam as maiores concentrações e exibem um perfil crescente até o décimo quarto dia, quando iniciam uma diminuição. Esse comportamento crescente ocorre por conta da maior persistência desses compostos mais pesados, essa difícil degradação faz com que ele se acumule por mais tempo sem sofrer

muitas alterações intempéricas. (WOLFE et al., 1994; REED et al., 1999 PONTOLILLO; EGANHOUSE, 2001). Porém, com o passar do tempo, com a contínua ação do intemperismo e da biodegradação, as moléculas maiores também podem ser degradadas em compostos menores, o que reflete na menor concentração no último dia amostrado.

6.4 DISTRIBUIÇÃO DE HPAS NA FRAÇÃO DISSOLVIDA DA ÁGUA

Os HPAs são compostos de baixa solubilidade em água, essa característica hidrofóbica somada à sua tendência a se adsorver nos sedimentos (PONTOLILLO; EGANHOUSE, 2001; USEPA, 2009) fazem com que seja esperado encontrar baixas concentrações desses contaminantes dissolvidos na água. De fato, as concentrações nesse compartimento foram bastante baixas, ou inexistentes, as amostras analisadas apresentaram resultados abaixo do limite de detecção nas duas simulações (LD= 1ppb).

Esses dados, juntamente com os dados já apresentados, indicam uma boa sorção dos HPAs no MPS, mesmo na primeira simulação e possivelmente no sedimento de fundo. Esses dados sugerem também que o destino maior dos contaminantes seja o sedimento de fundo (que ainda será avaliado). Os resultados corroboram também com a eficiência do OSA em dispersar e degradar compostos de petróleo pelo aumento da superfície de contato óleo/água, viabilizando a interação entre oxigênio, nutrientes e microrganismos com o óleo (LEE et al., 1997; 2003; WEISE et al., 1999). Segundo os parâmetros do NOAA de contaminação por HPAs na água, que são divididos em efeitos agudos e crônicos, essas concentrações abaixo de 1ng g^{-1} conferem resultados não contaminados às amostras.

6.5 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Os parâmetros geoquímicos da água foram medidos nos tempos inicial e final de cada simulação (tempos amostrais 0 e 21). Os parâmetros analisados foram temperatura, pH, oxigênio dissolvido e salinidade e foram medidos a partir da água superficial de cada Unidade de Simulação. Além de atestar as condições naturais iniciais, esses dados podem expressar resultados relacionados às simulações. A seguir são apresentados as médias dos dados dos parâmetros medidos (Tabela 9):

Tabela 9- Parâmetros Geoquímicos medidos nos tempos iniciais e finais de cada simulação

Parâmetros Geoquímicos								
	<u>T(°C)</u>		<u>pH</u>		<u>OD(mg/L)</u>		<u>Salinidade</u>	
	T _i	T _f	T _i	T _f	T _i	T _f	T _i	T _f
Simulação 1	21,90	23,37	8,21	8,14	7,84	5,84	37,00	39,00
Simulação 2	21,53	21,40	8,23	8,09	6,53	9,29	37,67	40,00

OD: oxigênio dissolvido; T: Temperatura; T_i: tempo inicial; T_f: tempo final

A salinidade apresentou aumento entre o início e o final das duas simulações, essa variação pode ser explicada pela evaporação, por 21 dias, da água nas Unidades de Simulação. O volume de água não foi realimentado durante os experimentos. Outra possibilidade para o aumento da salinidade, principalmente na segunda simulação, é a dissolução de substâncias que possam estar compondo as amostras de sedimento fino. Vale lembrar que o sedimento fino foi coletado em ambiente estuarino, caracterizado por possuir concentrações de sais.

O oxigênio, proveniente da atmosfera, adentra os corpos d'água por difusão, por aeração e pode também ser originado como produto da fotossíntese e de outras vias metabólicas, fazendo parte do oxigênio dissolvido (OD) na água (MAKKAVEEV, 2009). Nas simulações, o oxigênio dissolvido apresentou comportamentos diferentes: diminuiu com o tempo na Simulação 1 e aumentou na Simulação 2. Vale citar que a medida de OD é bastante variável principalmente em corpos de água reduzidos.

A utilização de bombas de recirculação auxiliaram na manutenção do OD, mas sua constância na capacidade de manter níveis regulares de potência não foram atestados e podem ser a razão da variação. A temperatura pode influenciar na variação de dissolução de gases na água, quanto maior a temperatura, menor é a concentração de gases dissolvidos (MAKKAVEEV, 2009). Essa informação se relaciona positivamente com os dados apresentados de temperatura e OD na primeira simulação.

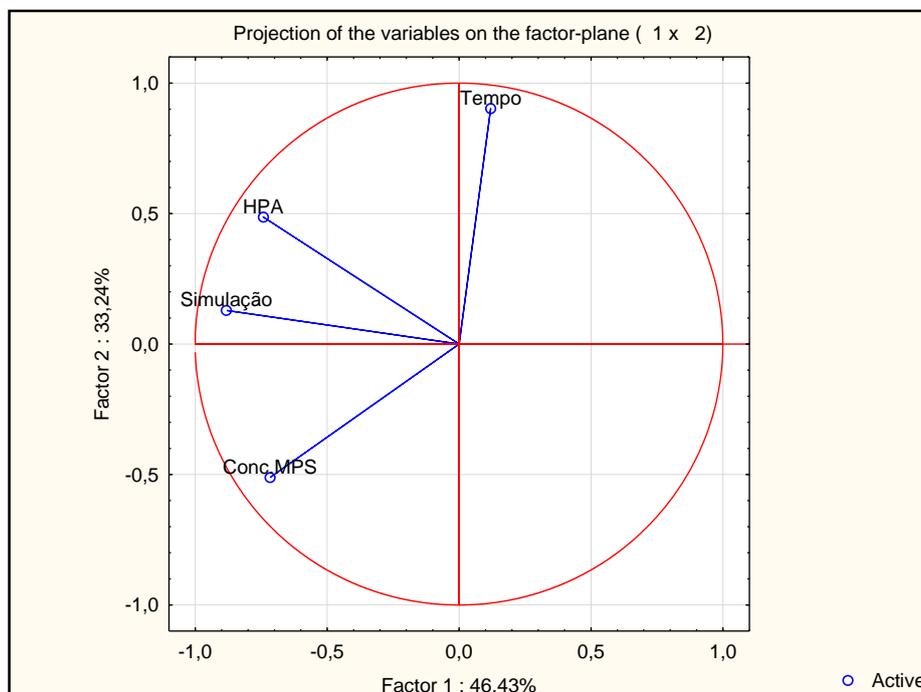
O pH medido nas simulações variou muito pouco entre os tempos inicial e final de cada simulação, apresentando diminuição com o tempo nos dois casos. As medidas de pH também variam constantemente ao longo do dia, a partir das atividades fotossintéticas que retiram CO₂

dos sistemas aquáticos. Quanto maior as concentrações de CO₂, menor será o pH (MAKKAVEEV, 2009).

6.6 AVALIAÇÃO INTEGRADA DO COMPORTAMENTO DOS HPAS NAS SIMULAÇÕES

O comportamento do HPA sob influência de variados parâmetros geoquímicos na formação do OSA foi testado através da Análise dos Componentes Principais (PCA) (Figura 12). Parâmetros como temperatura, pH, Eh, oxigênio dissolvido e salinidade foram medidos apenas no tempo inicial e final das simulações e por isso não foram incluídos no PCA. A profundidade se mostrou um parâmetro de baixa influência e por isso foi excluído da análise. Foram então testadas as variáveis HPA, presença de MPS (Simulação), Tempo e concentração de MPS.

Figura 12- Análise de Componentes Principais (Fator 1 x Fator 2) entre as concentração de MPS, nos tempos amostrais para as simulações na ausência e presença de sedimentos finos



O primeiro fator foi responsável por 46,43% da variância total e o segundo foi responsável por 33,24%, totalizando 79,67% da explicabilidade da variância total.

As quatro variáveis apresentam influência aproximada, sendo o tempo a variável que se destaca um pouco mais, através dele percebemos o aumento da sorção dos HPAs, a diminuição da concentração de MPS na coluna d'água. Com o tempo, aumentam-se as taxas de choque entre partículas do MPS e do óleo, aumentando a formação do OSA (LEE; STOFFYN-EGLI, 2001; AJIJOLAYA et al.,2006).

AJIJOLAIYA et al. (2004; 2006) já mostravam a importância da concentração de MPS na formação do OSA, na qual existe uma relação de proporção direta. A concentração também vai influenciar na sorção dos HPAs, tanto os presentes no óleo quanto os que possam estar dissolvidos na água (READMAN et al., 2002). Outro fator influente é a adição do MPS na simulação, como demonstrado na primeira simulação em que as concentrações de MPS eram bastante baixas, o nível de sorção de HPAs também foi bastante baixa.

7. CONCLUSÕES

Esse estudo avaliou o comportamento dos HPAs por influência do uso de sedimentos finos em simulação, em mesoescala, de ambiente de praia para a promoção da formação de OSA na degradação do óleo.

A avaliação das simulações visou utilizar conhecimentos oceanográficos e geoquímicos na utilização do OSA como técnica de remediação de praias arenosas, a partir do comportamento dos HPAs presentes no óleo.

Apesar da alta granulometria média do sedimento de praia utilizado na montagem das Unidades de Simulação, mesmo quando não foi adicionado MPS, pudemos perceber a sorção dos HPAs nesses componentes (ainda que em menor proporção que na adição de sedimentos finos).

As concentrações de HPA para amostras de superfície foram em geral maiores do que as de fundo, o que é um resultado positivo, já que o OSA superficial tem maior probabilidade em ser dispersado.

A influência do OSA na degradação do óleo é percebida principalmente para os HPAs de baixo peso molecular e em maior prazo e menores taxas, para os outros HPAs.

O tempo e a concentração de material particulado em suspensão (e seu teor de matéria orgânica) se mostraram fatores essenciais em todo o processo, porém a medição de outros parâmetros em toda a simulação pode explicar melhor as variâncias do estudo. Sugere-se inclusive um maior tempo amostral para melhor explicar as tendências de sorção dos HPAs na presença do OSA.

A avaliação futura dos HPAs no sedimento de fundo trarão dados fundamentais para a interpretação do destino final desses contaminantes nas simulações. Mas o provável resultado de contaminação, evidenciado pela diminuição abrupta de concentrações de MPS no início da simulação em que se adicionou sedimento fino, pode representar impacto para organismos, principalmente os bentônicos. Esse impacto é evidenciado pelos valores acima do "Nível 1" (do CONAMA) encontrados na segunda simulação.

A ausência de HPAs na fração dissolvida na coluna d'água é interpretada como um ótimo resultado, já que organismos filtradores presentes em ambientes costeiros poderiam bioacumular esses contaminantes.

Através da análise dos HPAs, parece ser viável a utilização do OSA como técnica de remediação em praias arenosas. Na maior parte do tempo amostrado a flutuabilidade foi positiva ou neutra. As maiores concentrações de HPA estiveram presentes na superfície e ocorreu o aumento delas com o tempo através da sorção pelo sedimento presente no MPS. Sugere-se a possível utilização do OSA principalmente nas praias de maior energia hidrodinâmica para aumentar a flutuabilidade do OSA formado, aumentando a exposição ao intemperismo e a dispersão.

Qualquer intervenção ambiental deve ser feita com cautela, parâmetros oceanográficos como a direção das correntes, feições batimétricas e composição da biota são pontos importantes a serem observados antes de uma possível aplicação dessa técnica. A formação natural ou estimulada do OSA em ambientes costeiros e as suas consequências são processos complexos, diversas perguntas ainda tem de ser respondidas e análises por diferentes pontos de referência ainda podem ser feitas.

8. REFERÊNCIAS

AGUIAR, P. C. B.; MOREAU, M. S. S.; FONTES, E.O. IMPACTOS NA DINÂMICA AMBIENTAL DO MUNICÍPIO DE CANAVIEIRAS (BA) TENDO A RESEX COMO FATOR DE INFLUÊNCIA. **Revista de Geografia, Meio Ambiente e Ensino**, v. 2, n. 1, p. p. 61-78, 2011.

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

AJIJOLAIYA, L.O. The effects of mineral size and concentration on the formation of oil-mineral aggregates. **Master Thesis, Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Dalhousie University**, Halifax, Canada, p. 80.2004.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Mapas de Blocos Exploratórios, Atualizado - Updated 02/01/2014. Acesso em 15 de junho, 2014.

BARBEE GC, BARICH J, DUNCAN B, BICKHAM JW, MATSON CW, HINTZE CJ, AUTENRIETH RL, ZHOU G-D, MCDONALD TJ, CIZMAS L, NORTON D, DONNELLY KC. In situ biomonitoring of PAH-contaminated sediments using juvenile coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*). **Ecotoxicol Environ Saf** 71(2):454–464. 2008.

BISPO, M.G.S. Influência da matéria orgânica na degradação de benzeno, tolueno e xileno em sedimentos superficiais marinhos. **Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense. Programa de biologia marinha**, p, 87. 2000.

BOEHM, P.D. Transport and transformation processes regarding hydrocarbon and metal pollutants in offshore sedimentary environments. London, UK: Elsevier Applied Science, 1987.

BRAGG, J.R., YANG, S.H. Clay-oil flocculation and its role in natural cleansing in Prince William Sound following the Exxon Valdez oil spill. In: Wells, P.O., Butler, J.N., Hughes, J.S. (Eds), Fate and Effects in Alaskan Waters, ASTM STP 1219. **American Society for Testing and Materials**, pp. 178-214. 1995.

BRAGG, J.R.; OWENS, E.H. Clay-oil flocculation as a natural cleansing process following oil spills: Part 1. Studies of shoreline sediments and residues from past spills. **ENVIRONMENT CANADA, OTTAWA, ON (CANADA)**. v. 1, p. 1-23, 1994.

BUDZINSKI, H., JONES, I., BELLOCQ, J., PIE´RARD, C., GARRIGUES, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. **Mar. Chem.** 58, 85–97. 1997.

CANTAGALLO, C.; MILANELLI, J.C.C.; DIAS-BRITO, D. Limpeza de ambientes costeiros brasileiros contaminados por petr3leo: uma revis3o. **Pan-American Journal of Aquatic Sciences**, v. 2, n3 1, p. 1-12, 2007. Cape spilled into Rhode Island Sound. **Mar. Pollut. Bull.** 38, 314–323. 1999.

CARDOSO, A. M. Sistema de Informa33es para Planejamento e Resposta a Incidentes de Polui33o Marítima por Derramamento de Petr3leo e Derivados. 2007. 148f. **Disserta33o (Mestrado em Ci4ncias em Planejamento Energ4tico), UFRJ, Rio de Janeiro.** 2007.

CHANG, K.F., FANG, G.C., CHEN, J.C., WU, Y.S. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Asia: a review from 1999 to 2004. **Environ Pollut**;142:388–96. 2006.

CHENG, E.H., LIN, P.H., SU, P.R. The effects of salts and grease on BTEXs gas/sweat equilibrium partition: the effects on human BTEX dermal exposures. **Human Ecol. Risk Assess.** 16, 199–209. 2010

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

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

DEAN, R.G. Heuristic models of sad transport in the surf zone. Proceedings of Conference on Engineering Dynamics in the Coastal Zone, p.208-214, 1973.

DICKHUT, R.M.; CANUEL, E.A. ; GUSTAFSON, K.E.; LIU, K.; MURRAY, K.M.; WALKER, S.E.; EDGECOMBE, G.; GAYLOR, M.O.; E.H. MACDONALD. Automotive Sources of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Chesapeake Bay. **Environ. Sci. Technol.**, 34:4635-4640. 2000.

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

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**. Dissertação de Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio ambiente, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, p116 , 2014.

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

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

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

FINGAS, M.. Basics of Oil Spill Cleanup, second ed. **CRC Press LLC**, Boca Raton, Florida, USA. 2000.

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

GUYOMARCH, J., MERLIN, F., BEMANOSE, P. Oil interaction with mineral fines and chemical dispersion: behaviour of the dispersed oil in coastal or estuarine conditions. **Environment Canada's 22nd Arctic and Marine Oilspill (AMOP) Technical Seminar**, pp. 137-149. 1999.

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

HEYWOOD, E. J.; WRIGHT, C.; WIENBURG, H.J.; BLACK, S.M.; LONG, D.; OSBORN, DJ SPURGEN. Factors Influencing the National Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in British Soils. *Environ. Sci. Technol.* 40: 7629-7635. 2006

HILL, P.S., KHELIFA, A., LEE, K. Time scale for oil droplet stabilization by mineral particles in turbulent suspensions. **Spill Sci. Technol. Bull.** 8 (1), 73-81. 2002.

HO, K., PATTON, L., LATIMER, J.S., PRUELL, R.J., PELLETIER, M., MCKINNEY, R., JAYARAMAN, S. The chemistry and toxicity of sediment affected by oil from the North Cape spilled into Rhode Island Sound. *Mar. Pollut. Bull.* 38, 314–323. 1999.

HOFFMAN, R.W., SHIER, L., 1999. Additional investigations of oil-sediment interactions in Alaskan North Slope and TAP area Rivers, **Environment Canada's 22nd Arctic and Marine Oilspill (AMOP) Technical Seminar.** 1999.

IARC. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. **International Agency for Research on Cancer** No. 92, France. 2010.

ITOPF, International Tanker Owners Pollution Federation. 2011. Shoreline Clean Up. Disponível em: < <http://www.itopf.com> >. Acesso: 9 jul. 2013.

ITOPF, International Tanker Owners Pollution Federation. 2013. Data & Statistics. Disponível em: < <http://www.itopf.com> >. Acesso: 29 jun. 2014.

KEPKAY, P.E.; LEE, K.; STOFFYN-EGLI, P. Application of Ultraviolet Fluorescence Spectroscopy to Monitor Oil – Mineral Aggregate Formation. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, nº 1, p. 101–108, 2002.

KHELIFA, A., HILL, P.S., LEE, K. Modelling the effect of sediment size on OMA formation. **27th Proceedings of Arctic and Marine OilSpill Program (AMOP) Technical Seminar**, Environment Canada, Edmonton, Alta, Canada. 2004.

KHELIFA, A., STOFFYN-EGLI, P., HILL, P.S., LEE, K.. Characteristics of oil droplets stabilized by mineral particles: the effect of salinity, **International OilSpill Conference**, pp. 1 - 8. 2003.

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

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

KRAUSS, M.; WILCKE, W.; CHRISTOPHER, M.; ADELMAR, G. B.; MARCOS, V.B.G. & WULF, A. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. **Environmental Pollution**, 135: 143–154. 2005.

LE BIHANIC, F.; MORIN, B.; COUSIN, X.; LE MENACH, K.; BUDZINSKI, H.; CACHOT, J. Developmental toxicity of PAH mixtures in fish early life stages. Part I: adverse effects in rainbow trout. **Environmental Science and Pollution Research International**, DOI: 10.1007/s11356-014-2607-3, 2014.

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

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

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: Inters**, 2009.

LEE, K., LUNEL, T., WOOD, P., SWANNELL, R., STOFFYN-EGLI, P. Shoreline cleanup by acceleration of clay-oil flocculation processes. Proceedings of the 1997 International Oil Spill Conference. **American Petroleum Institute**, Publication no. 4651, pp. 235-240. 1997.

LEE, K., STOFFYN-EGLI, P. Characterization of oil-mineral aggregates. Proceedings of the 2001 International Oil Spill Conference. **American Petroleum Institute**, pp. 991-996. 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 Sci. Technol. Bull.** 7 (3-4), 149-154. 2002.

LEE, K., STOFFYN-EGLI, P., WOOD, P.A., LUNEL, T. Formation and structure of oil-mineral fines aggregates in coastal environments. **Proceedings of the 21st Arctic and Marine**

Oilspill Program (AMOP) Technical Seminar. Environment Canada, Ottawa, Ont., pp. 911-921. 1998.

LEE, K., WOHLGESCHAFFEN, G., TREMBLAY, G.H., JOHNSON, B., SERGY, G.A., PRINCE, R.C., GUENETTE, 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 Sci. Technol. Bull.** 8 (3), 273-284. 2003.

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

LONG, E.R., MACDONALD, D.D., SMITH, S.L. & CALDER F.D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environmental Management** 19 (1): 81-97. 1995.

MAKKAVEEV, P. N. The features of the correlation between the pH values and the dissolved oxygen at the Chistaya Balka Test Area In The Northern Caspian Sea. **Marine Chemistry** ,Vol. 49, No. 4, p. 508–515. 2009.

MAZEAS, O. Evaluation De L'exposition Des Organismes Aux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (Hap) Dans Le Milieu Marin Par Le Dosage Des Metabolites De Hap. **Ecole Doctorale Sciences Du Vivant, Geosciences, Sciences De L'environnement.** DOCTEUR. 2004.

MCCOURT, J., SHIER, L. Interaction between oil and suspended particulate matter in the Yukon River, **Environment Canada's 21st Arctic and Marine OilSpill Program (AMOP) Technical Seminar**, Ottawa, Ont., Canada, pp. 77-88. 1998.

MCCOURT, J., SHIER, L. Preliminary findings of solids interaction in eight Alaskan Rivers, **Environment Canada's 23rd Arctic and Marine OilSpill Program (AMOP) Technical Seminar.** 2000.

MCLACHLAN, A.; BROWN, A.C. Ecology of sandy shores. **Elsevier Science B.V.** 2nd ed., p. 373, 2006.

MEADOR, J.P. Bioaccumulation of PAHs in marine invertebrates. In: Douben, P.E.T. (Ed.), PAHs: An Ecological Perspective. **John Wiley and Sons, Inc.**, Hoboken, NJ, pp. 147–172. 2003.

MISHRA, S.; JYOT, J.; KUHAD, R.C.; LAL, B. Evaluation of inoculum addition to stimulate in situ bioremediation of oily-sludge-contaminated soil. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 67, 1675-1681. 2001.

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

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

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

BUCHMAN, M.F. Screening Quick References Tables, NOAA OR&R Report 08-1. Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration. 2008.

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

OWENS, E.H. Evaluation of shoreline cleaning versus natural recovery: the Metula spill and the Komi operations. In: International Oil Spill Conference. American Petroleum Institute. p. 503-509. 1999.

OWENS, E.H., BRAGG, J.R., HUMPHREY, B. Clay-oil flocculation as a natural cleansing process following oil spills: part 2 - Implications of study results in understanding past spills

and for future response decisions. Proceedings 17th **Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP)** Technical Seminar, pp. 25-37. 1994.

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

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

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.

PONTOLILLO, J., EGANHOUSE, R. P. The Search for Reliable Aqueous Solubility (S_w) and Octanol-Water Partition Coefficient (K_{ow}) Data for Hydrophobic Organic Compounds: DDT and DDE as a Case Study. **Water-Resources Investigations Report** 01-4201. 2001

QUEIROZ GALVÃO. Queiroz Galvão Exploração e Produção. Última Atualização em 31 de março de 2014. Acesso em 19 de jun. 2014.

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

REED, M., JOHANSEN, O., BRANDVIK, P.J., DALING, P., LEWIS, A., FIOCCO, R., MACKAY, D., PRENTIKI, R., 1999. Oil spill modeling towards the close of the 20th century: overview of the State of the Art. **Spill Sci. Technol. Bull.** 5, 3–16. 1999.

RINSKY, R.A., SMITH, A.B., HORNUNG, R., FILLOON, T.G., YOUNG, R.J., OKUN, A.H., LANDRIGAN, P.J. Benzene and leukemia. An epidemiologic risk assessment. **N. Engl. J. Med.** 316, 1044–1055. 1987.

SAMMARCO, P.W; KOLIANB, S.R.; WARBYC, R.A.F.; BOULDIND, J.L.; SUBRAE, W.A.; PORTER, S.A. Distribution and concentrations of petroleum hydrocarbons associated with the BP/Deepwater Horizon Oil Spill, Gulf of Mexico. **Marine Pollution Bulletin**, v73, p129-143. 2013.

SCHNATTER, A.R., ROSAMILIA, K., WOJCIK, N.D. Review of the literature on benzene exposure and leukemia subtypes. **Chem. Biol. Interact.** 153– 154, 9–21. 2005.

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

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

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

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**. Dissertação de Mestrado, IGEO, Universidade Federal da Bahia. 2014.

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

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. H.; WANG, G. L.; CHAI, Y.; ZHANG, G.; LI, J.; FENG, J. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Henan Reach of the Yellow River, Middle China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 77, p. 1614-1624, 2009.

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

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

SZEWCZYK, S. B. O. Processos envolvidos em um derramamento de óleo no mar. **Seminário e Workshop em Engenharia Oceânica (SEMENGO)**,v14,18-24.2006.

USEPA. U.S. Environmental Protection Agency, 2009, Glossary of technical terms: U.S. Environmental Protection Agency, acesso em 30 de dezembro, 2013.

VEIGA, I. G. **Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos / Bahia**. 2003. 205f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e Exploração), Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2003.

VIÑAS, L.; FRANCO, M. A.; SORIANO, J. A.; GONZÁLEZ, J. J.; PON, J.; ALBAIGÉS, J. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Spanish northern continental shelf. Assessment of spatial and temporal trends. **Environmetal Pollution**, v. 158, p. 1551-1560, 2010.

WANG HS, CHENG Z, LIANG P, SHAO DD, KANG Y, WU SC, et al. Characterization of PAHs in surface sediments of aquaculture farms around the Pearl River Delta. **Ecotoxicol Environ Saf** ,73:900–6.2010.

WANG Z, HOLLEBONE BP, FINGAS M, FIELDHOUSE B, SIGOUIN L, LANDRIAULT M, SMITH P, NOONAN J, THOUIN G. Characteristics of spilled oils, fuels, and petroleumproducts: 1. Composition and properties of selected oils. **US EPA**. 2003.

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

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

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

WILCKE, W.; AMELUNG, W.; KRAUSS, M.; MARTIUS, C.; BANDEIRA, A. & GARCIA, M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil. **Organic Chemistry**, 34: 1407-1417.2003.

WOLFE, D., MICHEL, J., HAMEEDI, M.J., PAYNE, J.R., GALT, J.A., WATABAYASHI, G., BRADDOCK, J., SHORT, J., O'CLAIRE, C., RICE, S., 1994. The fate of the oil spilled from the Exxon Valdez. **Environ. Sci. Technol.** 28, 560A–568A. 1994.

WOOD, P.A.; LUNEL, T.; SWANNELL, D.F.; LEE, K.; STOFFYN-EGLI, P. Clay-Oil Flocculation during Surf Washing at the Sea Empress Incident. Proceedings of 21 st Arctic and Marine Oils spill Program Technical Seminar, Edmonton, 1998.

YUNKER MB, MACDONALD RW, VINGARZAN R, MITCHELL RH, GOYETTE D, SYLVESTRE S. PAHs in the Fraser River Basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Org Geochem**,;33:489–515.2002.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Dados de HPA, Simulação 1, Tempo 0.

HPAs	Simulação 1							
	Amostras Dia 0							
	US1/SUP	US1/FUN	US2/SUP	US2/FUN	US3/SUP	US3/FUN	UC/SUP	UC/FUN
Naftaleno	0,00	8,05	0,00	17,26	10,66	0,00	35,06	18,26
Acenaftileno	91,57	1,63	65,53	75,21	96,57	0,00	150,42	58,05
Acenafteno	0,00	1,96	9,73	50,55	36,03	0,00	22,91	12,75
Fluoreno	84,07	1,46	27,16	312,15	73,15	0,00	68,17	125,88
Fenantreno	287,54	17,13	170,12	766,20	389,41	6,45	585,53	412,96
Antraceno	331,95	2,72	4,43	7,76	42,97	1,20	33,19	4,84
Fluoranteno	506,39	119,93	241,31	685,67	868,65	45,10	713,45	292,86
Pireno	1240,17	360,45	991,12	2081,78	3033,46	139,85	2724,39	906,80
Benzo (a) antraceno	19,07	0,00	147,79	34,19	62,54	0,00	31,39	16,31
Criseno	698,69	18,94	208,82	694,76	714,38	7,01	394,18	367,01
Benzo (b) fluoranteno	131,76	1,99	32,66	87,82	58,43	0,00	117,64	59,61
Benzo (K) fluoranteno	475,50	18,20	450,16	1003,41	771,89	9,70	578,38	994,54
Benzo (a) pireno	226,20	26,08	62,88	763,44	1367,59	16,33	949,67	1853,16
Indeno (123cd) pireno	183,02	19,29	452,08	926,58	620,14	1,46	240,55	368,53
Dibenzo (ah) antraceno	123,43	2,07	22,83	117,43	41,13	1,58	59,34	80,88
Benzo (ghi) perileno	119,69	3,48	59,92	29,23	92,75	1,46	116,23	44,87
HPA TOTAL	4519,05	603,37	2946,55	7653,43	8279,78	230,13	6820,50	5617,30

US: Unidade de Simulação; SUP: Amostra de Superfície; FUN: Amostra de Profundidade; UC: Unidade Controle

APÊNDICE B

Dados de HPA, Simulação 1, Tempo 3.

HPA	Simulação 1							
	Amostras Dia 3							
	US1/SUP	US1/FUN	US2/SUP	US2/FUN	US3/SUP	US3/FUN	UC/SUP	UC/FUN
Naftaleno	9,79	27,51	239,14	8,40	12,76	1,10	80,19	81,31
Acenaftileno	20,77	29,36	67,07	33,48	14,92	3,84	63,08	63,96
Acenafteno	6,69	4,29	ND	31,62	14,10	2,56	27,03	27,41
Fluoreno	59,33	27,59	42,92	31,72	26,42	8,96	85,68	86,88
Fenantreno	594,08	247,94	167,69	401,42	323,08	34,51	1015,10	1029,26
Antraceno	22,56	3,54	4,70	8,24	2,24	<LQ	8,83	8,95
Fluoranteno	1075,69	193,09	320,93	513,45	155,52	51,61	940,81	953,94
Pireno	3706,08	698,55	854,51	1690,20	516,82	155,03	3170,36	3214,59
Benzo (a) antraceno	136,37	150,73	353,84	158,86	103,12	18,85	325,41	329,95
Criseno	642,23	852,57	1431,67	753,93	567,59	88,40	1523,43	1544,69
Benzo (b) fluoranteno	82,73	206,32	333,43	210,94	160,97	21,13	504,18	511,21
Benzo (K) fluoranteno	64,90	158,05	176,26	124,89	97,96	11,69	474,58	481,20
Benzo (a) pireno	132,96	302,01	401,31	295,38	182,59	22,72	914,34	927,10
Indeno (123cd) pireno	143,13	282,96	176,07	45,52	39,24	5,78	91,74	93,02
Dibenzo (ah) antraceno	13,90	74,84	66,11	20,18	40,97	3,01	149,98	152,07
Benzo (ghi) perileno	40,59	29,90	130,18	73,83	58,52	6,44	186,25	188,85
HPA TOTAL	6751,81	3289,26	4765,85	4402,06	2316,80	435,64	9560,99	9694,40

US: Unidade de Simulação; SUP: Amostra de Superfície; FUN: Amostra de Profundidade; UC: Unidade Controle

APÊNDICE C

Dados de HPA, Simulação 1, Tempo 7.

HPA	Simulação 1							
	Amostras Dia 7							
	US1/SUP	US1/FUN	US2/SUP	US2/FUN	US3/SUP	US3/FUN	UC/SUP	UC/FUN
Naftaleno	21,80	33,54	26,18	46,95	29,63	49,00	31,22	30,18
Acenaftileno	49,72	14,57	31,46	78,36	6,02	42,76	121,23	78,71
Acenafteno	ND	83,89	0,00	41,14	40,23	11,61	30,25	54,73
Fluoreno	34,79	136,84	51,35	96,23	94,27	54,13	50,52	76,68
Fenantreno	563,72	896,65	595,97	815,46	702,25	634,35	428,24	696,92
Antraceno	13,09	58,23	20,16	19,44	5,22	10,92	8,20	27,45
Fluoranteno	1260,66	2431,69	803,48	1967,05	1518,54	1066,17	959,35	1564,85
Pireno	2787,43	7057,97	2657,29	6009,96	3108,12	4072,79	3392,31	4806,07
Benzo (a) antraceno	385,90	421,36	434,91	578,32	189,51	470,68	248,15	512,80
Criseno	1956,64	3162,98	1877,30	2897,45	2025,41	2624,48	1860,90	2802,13
Benzo (b) fluoranteno	590,60	448,01	504,44	511,64	339,53	427,52	213,99	464,59
Benzo (K) fluoranteno	494,52	573,47	448,14	464,66	222,43	329,78	450,31	801,11
Benzo (a) pireno	917,04	1067,71	918,39	1046,06	439,32	604,34	792,39	1516,27
Indeno (123cd) pireno	325,23	233,61	297,42	512,53	96,61	222,04	55,45	177,09
Dibenzo (ah) antraceno	132,56	125,00	91,24	165,13	42,50	126,00	71,89	58,22
Benzo (ghi) perileno	166,18	179,64	155,87	184,99	138,02	146,86	80,87	190,73
HPA TOTAL	9699,89	16925,16	8913,61	15435,37	8997,61	10893,44	8795,27	13858,55

US: Unidade de Simulação; SUP: Amostra de Superfície; FUN: Amostra de Profundidade; UC: Unidade Controle

APÊNDICE D

Dados de HPA, Simulação 1, Tempo 14.

HPA	Simulação 1							
	Amostras Dia 14							
	US1/SUP	US1/FUN	US2/SUP	US2/FUN	US3/SUP	US3/FUN	UC/SUP	UC/FUN
Naftaleno	59,59	28,66	81,02	56,84	22,24	ND	27,40	34,48
Acenaftileno	91,73	66,92	18,88	ND	ND	2,54	60,94	22,32
Acenafteno	12,18	56,05	92,49	ND	ND	<LQ	17,12	9,89
Fluoreno	144,07	72,49	112,26	128,80	60,83	2,92	87,30	27,52
Fenantreno	738,40	887,41	986,55	1491,51	649,56	<LQ	730,63	360,05
Antraceno	29,51	7,41	14,43	251,11	22,03	< LQ	6,24	15,78
Fluoranteno	1628,64	1488,81	2174,51	3713,34	1517,30	<LQ	2024,43	966,97
Pireno	6019,73	5431,79	6778,02	6224,49	6209,75	< LQ	6877,57	3243,85
Benzo (a) antraceno	347,95	448,50	290,43	2609,59	856,32	<LQ	461,03	403,72
Criseno	3335,25	4070,00	3361,88	5636,47	3981,98	2,87	4858,29	2408,68
Benzo (b) fluoranteno	345,67	394,52	520,95	1953,82	732,55	1,64	690,17	326,03
Benzo (K) fluoranteno	1430,03	1903,78	274,94	1084,38	1185,97	1,32	390,93	239,92
Benzo (a) pireno	2612,31	3422,17	651,58	2965,57	2566,52	2,19	2359,25	502,72
Indeno (123cd) pireno	30,90	104,87	40,95	3201,31	136,37	3,10	53,62	56,74
Dibenzo (ah) antraceno	54,02	69,71	98,08	3146,39	131,41	2,25	20,81	141,25
Benzo (ghi) perileno	124,06	153,54	199,16	935,96	232,00	1,22	216,48	111,95
HPA TOTAL	17004,06	18606,64	15696,14	33399,57	18304,85	20,06	18882,22	8871,88

US: Unidade de Simulação; SUP: Amostra de Superfície; FUN: Amostra de Profundidade; UC: Unidade Controle

APÊNDICE E

Dados de HPA, Simulação 1, Tempo 21.

HPA	Simulação 1							
	Amostras Dia 21							
	US1/SUP	US1/FUN	US2/SUP	US2/FUN	US3/SUP	US3/FUN	UC/SUP	UC/FUN
Naftaleno	20,82	40,21	28,98	20,22	49,33	1,22	ND	60,82
Acenaftileno	ND	19,17	45,01	2,21	57,87	1,11	16,33	26,25
Acenafteno	8,09	ND	17,52	8,09	16,38	ND	79,73	15,16
Fluoreno	80,94	71,62	59,61	6,52	114,23	5,41	134,49	38,88
Fenantreno	657,98	553,36	467,81	210,24	1752,63	56,45	1152,24	460,62
Antraceno	14,41	17,78	15,89	8,10	33,74	<LQ	14,28	14,05
Fluoranteno	1052,98	1008,17	1144,69	585,99	1189,68	422,73	1744,50	1420,99
Pireno	4080,39	2694,33	3914,90	2030,88	4912,83	1394,71	5970,19	5215,16
Benzo (a) antraceno	423,88	335,99	357,63	118,48	1075,63	35,79	1349,72	477,22
Criseno	3140,89	3221,47	3172,76	966,52	4834,45	299,15	4657,80	2378,12
Benzo (b) fluoranteno	439,15	558,15	308,23	115,82	1360,11	31,59	1297,04	397,75
Benzo (K) fluoranteno	1366,53	1516,35	843,43	394,69	1325,08	83,91	1359,60	519,57
Benzo (a) pireno	2383,63	2612,48	1693,32	700,87	2546,51	164,32	2815,69	1025,01
Indeno (123cd) pireno	31,89	83,11	26,90	13,06	102,14	30,07	87,83	24,46
Dibenzo (ah) antraceno	122,92	85,41	38,45	9,10	199,37	7,45	467,08	45,61
Benzo (ghi) perileno	158,05	124,40	110,07	37,90	318,48	15,56	420,84	135,06
HPA TOTAL	13982,53	12941,98	12245,19	5228,69	19888,46	2549,46	21567,36	12254,73

US: Unidade de Simulação; SUP: Amostra de Superfície; FUN: Amostra de Profundidade; UC: Unidade Controle

APÊNDICE F

Dados de HPA, Simulação 2, Tempo 0.

HPA	Simulação 2							
	Amostras Dia 0							
	US1/SUP	US1/FUN	US2/SUP	US2/FUN	US3/SUP	US3/FUN	UC/SUP	UC/FUN
Naftaleno	-	<LQ	4,93	9,06	9,18	4,88	67,58	62,07
Acenaftileno	-	ND	1,83	18,47	18,45	15,07	57,37	52,70
Acenafteno	-	5,00	18,55	97,05	174,14	70,02	73,14	67,18
Fluoreno	-	66,74	787,88	1023,62	772,44	574,81	48,46	44,51
Fenantreno	-	563,09	7462,86	9928,55	6168,18	4276,58	634,86	583,15
Antraceno	-	12,42	162,72	224,03	133,18	83,57	39,46	36,24
Fluoranteno	-	146,42	917,68	959,29	857,14	408,18	1295,72	1190,19
Pireno	-	548,46	3502,30	3773,26	3136,42	1531,98	4012,56	3685,75
Benzo (a) antraceno	-	12,78	235,75	267,15	91,66	68,86	76,08	69,88
Criseno	-	178,72	4328,20	5193,74	2571,13	1615,27	3639,31	3342,89
Benzo (b) fluoranteno	-	10,05	229,55	274,15	115,83	69,53	43,61	40,05
Benzo (K) fluoranteno	-	202,12	6293,12	7620,06	4086,94	2354,46	9929,94	9121,17
Benzo (a) pireno	-	401,09	11547,01	14076,75	7999,78	4426,22	16754,98	15390,32
Indeno (123cd) pireno	-	2,02	20,51	21,79	69,41	33,58	332,16	305,10
Dibenzo (ah) antraceno	-	<LQ	172,79	202,84	61,88	55,93	395,99	363,74
Benzo (ghi) perileno	-	6,14	169,29	184,70	101,28	35,37	138,21	126,95
HPA TOTAL	-	2155,05	35854,97	43874,51	26367,06	15624,30	37539,42	34481,91

US: Unidade de Simulação; SUP: Amostra de Superfície; FUN: Amostra de Profundidade; UC: Unidade Controle

APÊNDICE G

Dados de HPA, Simulação 2, Tempo 3.

HPA	Simulação 2							
	Amostras Dia 3							
	US1/SUP	US1/FUN	US2/SUP	US2/FUN	US3/SUP	US3/FUN	UC/SUP	UC/FUN
Naftaleno	13,91	42,02	13,74	35,27	21,17	136,19	ND	49,70
Acenaftileno	<LQ	12,68	2,49	2,90	8,57	35,59	9,35	8,84
Acenafteno	<LQ	26,83	1,90	4,87	17,29	63,64	27,24	ND
Fluoreno	6,09	204,10	29,22	75,03	29,35	108,96	17,10	128,02
Fenantreno	191,83	2351,89	187,65	481,79	209,59	666,69	60,25	433,42
Antraceno	4,21	72,54	3,46	8,90	4,80	6,79	2,57	16,25
Fluoranteno	771,42	2180,40	2230,42	5726,42	391,39	1788,72	14,81	940,70
Pireno	2681,65	7014,06	5387,41	13831,72	1048,42	4576,61	8,35	2981,06
Benzo (a) antraceno	31,09	243,36	176,24	452,49	123,68	271,71	29,27	623,08
Criseno	185,29	1735,41	1010,34	2593,97	624,78	2545,78	14,44	2290,58
Benzo (b) fluoranteno	37,43	443,33	252,74	648,90	290,03	1045,01	24,84	1038,12
Benzo (K) fluoranteno	90,55	1022,81	547,40	1405,41	123,35	407,95	7,82	706,29
Benzo (a) pireno	201,92	2041,76	1137,74	2921,06	253,10	896,06	70,88	1733,51
Indeno (123cd) pireno	4,18	162,18	12,27	31,50	13,48	34,84	44,11	84,61
Dibenzo (ah) antraceno	8,04	80,63	85,26	218,90	54,56	261,19	33,12	34,46
Benzo (ghi) perileno	18,14	109,22	71,11	182,57	88,43	291,64	18,57	422,44
HPA TOTAL	4245,74	17743,22	11149,42	28621,69	3301,98	13137,37	382,74	11491,08

US: Unidade de Simulação; SUP: Amostra de Superfície; FUN: Amostra de Profundidade; UC: Unidade Controle

APÊNDICE H

Dados de HPA, Simulação 2, Tempo 7.

HPA	Simulação 2							
	Amostras Dia 7							
	US1/SUP	US1/FUN	US2/SUP	US2/FUN	US3/SUP	US3/FUN	UC/SUP	UC/FUN
Naftaleno	5,28	8,15	6,55	8,00	39,13	9,69	57,79	47,55
Acenaftileno	24,84	11,26	2,84	10,02	10,85	10,25	ND	42,41
Acenafteno	8,95	12,97	4,33	22,30	6,05	16,78	ND	64,08
Fluoreno	38,19	133,28	47,43	83,63	25,98	118,45	214,09	102,50
Fenantreno	2643,06	3002,69	3107,86	2891,07	1025,10	3536,11	1631,13	940,33
Antraceno	49,31	88,72	62,46	69,05	22,02	91,25	17,44	32,81
Fluoranteno	7451,20	4488,79	7996,36	4815,70	10244,34	5815,87	1853,94	1045,67
Pireno	23932,48	15372,39	28034,32	17486,84	35038,33	20300,59	3988,37	3015,31
Benzo (a) antraceno	63,09	48,65	277,40	287,29	206,78	157,81	702,60	516,48
Criseno	941,14	863,37	1631,28	1571,35	1754,15	1271,19	3130,70	2004,84
Benzo (b) fluoranteno	157,47	138,91	261,95	438,48	226,72	181,23	915,33	868,65
Benzo (K) fluoranteno	263,79	131,27	349,62	390,17	299,21	229,66	525,53	675,15
Benzo (a) pireno	696,82	485,07	1039,86	1178,55	1012,06	747,50	1087,40	1292,77
Indeno (123cd) pireno	21,87	91,77	107,04	211,99	148,40	68,70	100,88	155,19
Dibenzo (ah) antraceno	37,62	39,78	76,10	180,35	71,04	26,04	178,48	276,96
Benzo (ghi) perileno	47,31	45,86	113,40	159,97	98,74	62,19	229,00	186,84
HPA TOTAL	36382,42	24962,93	43118,78	29804,77	50228,89	32643,30	14632,68	11267,55

US: Unidade de Simulação; SUP: Amostra de Superfície; FUN: Amostra de Profundidade; UC: Unidade Controle

APÊNDICE I

Dados de HPA, Simulação 2, Tempo 14.

HPA	Simulação 2							
	Amostras Dia 14							
	US1/SUP	US1/FUN	US2/SUP	US2/FUN	US3/SUP	US3/FUN	UC/SUP	UC/FUN
Naftaleno	54,50	54,47	-	45,46	149,19	76,69	95,98	202,59
Acenaftileno	23,61	2,93	-	13,78	30,67	23,02	13,69	ND
Acenafteno	ND	14,08	-	15,51	42,85	58,74	37,53	14,61
Fluoreno	57,09	97,83	-	50,14	88,88	87,77	128,89	152,20
Fenantreno	313,36	385,37	-	701,31	556,16	392,08	434,77	532,09
Antraceno	7,46	5,45	-	10,99	72,60	5,74	14,24	3,09
Fluoranteno	3001,75	3718,91	-	3315,13	2284,40	2312,56	904,11	873,94
Pireno	9618,66	11241,22	-	11105,15	7302,35	6323,03	2870,41	2511,10
Benzo (a) antraceno	133,10	186,25	-	196,83	684,02	207,06	271,90	203,49
Criseno	1971,99	2473,83	-	2705,64	16170,87	3049,83	1739,12	2054,10
Benzo (b) fluoranteno	294,32	228,63	-	267,06	1069,23	387,42	372,74	552,06
Benzo (K) fluoranteno	1659,21	2938,69	-	1200,45	32252,13	2415,08	690,08	506,29
Benzo (a) pireno	3035,42	5408,67	-	2359,54	58680,22	4549,78	1405,87	946,55
Indeno (123cd) pireno	42,97	75,60	-	235,75	95,69	366,77	11,19	12,43
Dibenzo (ah) antraceno	108,58	34,50	-	7,30	337,22	81,60	36,80	67,82
Benzo (ghi) perileno	18,31	79,91	-	85,89	400,24	165,36	9,18	16,42
HPA TOTAL	20340,35	26946,33	-	22315,92	120216,71	20502,54	9036,51	8648,77

US: Unidade de Simulação; SUP: Amostra de Superfície; FUN: Amostra de Profundidade; UC: Unidade Controle

APÊNDICE J

Dados de HPA, Simulação 2, Tempo 21.

HPA	Simulação 2							
	Amostras Dia 21							
	US1/SUP	US1/FUN	US2/SUP	US2/FUN	US3/SUP	US3/FUN	UC/SUP	UC/FUN
Naftaleno	170,67	41,79	35,33	18,96	34,28	2,47	17,25	94,03
Acenaftileno	27,14	9,70	16,57	8,54	6,98	1,59	8,20	13,80
Acenafteno	39,20	6,34	2,59	<LQ	21,36	1,14	ND	ND
Fluoreno	32,42	43,06	29,66	18,75	32,53	4,18	62,41	100,61
Fenantreno	273,51	291,72	437,05	294,96	253,44	34,12	145,42	318,66
Antraceno	38,63	6,81	1,10	1,92	5,29	<LQ	9,42	10,07
Fluoranteno	1206,64	1082,95	1302,80	1060,93	2456,77	165,40	176,21	570,32
Pireno	4372,94	3139,71	4380,88	3689,72	7888,49	604,92	545,50	1750,40
Benzo (a) antraceno	378,32	123,74	105,42	51,68	127,37	20,99	40,70	266,49
Criseno	16249,13	945,99	1166,85	845,66	1291,20	136,79	388,63	1504,57
Benzo (b) fluoranteno	354,73	184,03	131,06	89,26	179,27	21,84	106,83	529,22
Benzo (K) fluoranteno	28987,90	392,73	276,05	217,17	422,89	64,42	126,78	905,69
Benzo (a) pireno	50828,63	814,83	525,26	498,91	834,78	132,97	205,16	1736,70
Indeno (123cd) pireno	439,67	22,10	16,89	40,30	16,51	4,59	18,95	36,24
Dibenzo (ah) antraceno	483,34	83,98	53,05	26,43	37,94	2,83	29,39	13,02
Benzo (ghi) perileno	60,65	13,55	38,69	30,53	58,76	7,85	26,16	118,71
HPA TOTAL	103943,53	7203,02	8519,26	6893,74	13667,88	1206,10	1906,99	7968,54

US: Unidade de Simulação; SUP: Amostra de Superfície; FUN: Amostra de Profundidade; UC: Unidade Controle