



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA

JÉSSICA VERÂNE LIMA DA SILVA

**EFICIÊNCIA DO MANGUE VERMELHO (*Rhizophora mangle*)
NA FITORREMEDIAÇÃO DE SEDIMENTOS DE
MANGUEZAL CONTAMINADOS POR PETRÓLEO**

Salvador

2016

JÉSSICA VERÂNE LIMA DA SILVA

**EFICIÊNCIA DO MANGUE VERMELHO (*Rhizophora mangle*)
NA FITORREMEDIAÇÃO DE SEDIMENTOS DE
MANGUEZAL CONTAMINADOS POR PETRÓLEO**

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

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

Coorientador: Prof. Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira

Salvador

2016

TERMO DE APROVAÇÃO

JÉSSICA VERÂNE LIMA DA SILVA

EFICIÊNCIA DO MANGUE VERMELHO (*Rhizophora mangle*) NA FITORREMEDIAÇÃO DE SEDIMENTOS DE MANGUEZAL CONTAMINADOS POR PETRÓLEO

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

Ícaro Thiago Andrade Moreira – Coorientador

Dr. em Geologia Ambiental, Hidrologia e dos Recursos Hídricos pela UFBA

Universidade Salvador e Universidade Federal da Bahia

Alex Soares Caldas

MSc. em Geoquímica do Petróleo e Meio Ambiente pela UFBA

Universidade Salvador – UNIFACS

Ana Cecília Rizzatti de Albergaria Barbosa

Dr^a. em Oceanografia Química e Geológica pelo Instituto Oceanográfico -USP

Universidade Federal da Bahia

Salvador, 11 de Maio de 2016.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, sou grata a Deus, por nos presentear com o bem mais precioso, a vida, por me permitir estar aqui neste momento, nesta época, neste país. Pela linda oportunidade de enriquecer meu ser com tanto amor e verdade, aprendendo e dividindo conhecimento com a grande diversidade espiritual que encontramos no dia-a-dia. Ao Universo, à mãe natureza, às florestas, que alimentam nossos corpos e almas, ao mar, por toda sua sabedoria, infinidade e beleza. Sou grata a todos os corpos celestiais que nos abençoam com sua existência.

À minha mãe, nossa, momento em que o coração fica pequeno para tanto amor, e as palavras não bastam para descrever...Celebro e consagro a vida sempre que estou contigo, minha deusa flor de maravilhas. Obrigada por todo apoio, mesmo entre as adversidades da vida, desde meu primeiro passo até então tem me dado forças e estímulo para continuar, sendo o perfume da manhã em minha vida, grata por ser esse exemplo único de força, de mulher e de vida...pensar em ti, e na possibilidade de lhe proporcionar algo melhor foi o que me deu força e oxigênio para continuar muitas vezes, e ainda agradeço ao seu legado de vida: nos ensinar a correr atrás de tudo o que almejamos.

Agradeço aos meus pais por amor, Adagilson, Aldo e Márcio, são minhas referências de pai e orgulho. Meu irmão (e pai) lindo Márcio, por se fazer presente, mesmo estando distante, e fazer com que eu me sentisse acolhida em seu coração, tendo sempre muito cuidado, carinho e atenção conosco aqui em Salvador...mesmo com seu jeitão de ser, me ensinou muito sobre a vida, mesmo sem perceber, e te tenho como um lindo exemplo de ser humano, sinto muito orgulho de ti. Minha linda, Vere, minha menina, cúmplice, irmã, obrigada por todo seu apoio em todos os momentos, por estar ao meu lado em todas as horas, pela grande ajuda com as análises do laboratório no meu desespero, obrigada por ser um presente em minha vida e por nos trazer a flor Lara, que veio com tanto perfume à vida, mostrando quanto o AMOR é verdadeiramente grande e precioso, amo vocês.

Ao homem incrível, companheiro e amoroso, com quem desejo compartilhar a vida, meu melhor amigo, cúmplice, motivo de felicidade constante, Cris obrigada por trilhar e compartilhar comigo essa longa caminhada, que nos momentos onde pensei ter chegado ao meu limite, você esteve ali do meu lado com as palavras certas, estímulo e seu amor.

Aos meus quatro filhos de quatro patas, Belinha, Lessi, Mel e Teco, estive tão ausente nesses últimos tempos, que parecia ouvir a tristeza de seus coraçõezinhos. Me acordaram para um amor que vai além das palavras, o amor dito pelo olhar, em pequenos gestos, em diálogos que acontecem no idioma pátrio do coração...Obrigada por todos os beijos, abraços e lambidas, pela espera diária da minha chegada ao lar.

Aos meus Avós, Manoel e Nevinha, minha mais doce memória de infância, lembrar de vocês me traz amor ao coração, por toda dedicação e cuidado de sempre, comigo e meus irmãos, em nossos lindos momentos de férias, os amo.

Aos meus irmãos de coração, Lene e Beto, presente de Deus em minha vida, obrigada por todas as viagens, as risadas, as idas e vindas ao médico, e vocês sempre ali presente, na saúde e na doença, na alegria e na tristeza, nosso casamento de vida e companheirismo vai além, amo vocês!

Minhas cunhadas lindas e minha sogra, que tanto amo e levo no coração, Chele, Dora, Erica, Guto, Sahsah e Tatai, muito obrigada por perfumarem o jardim do meu ser, amo vocês.

Agradeço aos amigos de longas datas, que mesmo na ausência física e correria dotrilhar diário de cada um, estiveram presentes em meu coração – Anderson, Denilson, Elivânia, Ermildes, Lipe, Paulo, Mãe Paulina, Rosa, e tantos outros.

Agradeço aos amigos que a UFBA me deu a linda oportunidade de ter, em especial, a Aninha, Belly linda, Brisa, Carine (Sua linda), Clarinha, Dani Vasconcelos, Danilo, Deco, meu querido Edinho Quebradeira (ah, e nossos açais ☺), Igor Andrade, Isa, Jel Beatriz, Ju Cintra, Lua Maia, Milla, Tita, Tonhão, etc.

Beca e Céu, suas lindas, chegaram em um momento tão corrido e fizeram toda a diferença, obrigada por todo o apoio, foi fundamental e de grande valor. Drica Leite minha flor, obrigada por se fazer presente em diversos momentos de minha vida, com uma mensagem, com um abraço nos corredores, com um sorriso, e por ser, um ser tão lindo. Agradeço, ao fLOREscer de Suede em meu coração, nossos abraços e harmonia levarei comigo sempre. Lua Sena, um ser lindo e iluminado, que sempre me acolhe e me abraça, com tanto amor e paz que nem sei descrever, mora na intimidade do meu coração, no lugar mais aconchegante da minha alma, e à sua mãe, minha tia Dalva, obrigada por todo o carinho, atenção e preocupação, amo vocês! Luquete Medeiros pela grande força no dia de coleta do

sedimento e da água para montagem do experimento, além de todos os abraços apertados e felizes em nossos encontros, seu lindo, obrigada por tudo. Marcão (bonito, mydear, mybestfriend - resenhas), que me ajudou em tantos momentos da graduação, sempre com afeto, carinho, amor, paz e um abraço nos encontrávamos, compartilhamos enormes alegrias e aflições no decorrer do curso, mas, as coisas não pareciam tão assustadoras, porque eu tinha um grande amigo comigo, te amo.

Marcio, por todo o carinho e atenção de sempre, admiro muito seu coração, tão cheio de simplicidade e acolhimento, obrigada por tudo, espero nos encontrarmos em breve. Mari, minha flor linda, obrigada por tudoooooo, por ser assim tão você, pela sua linda e perfumada amizade. Thai Sena, por toda atenção, perfume e amor que deu aos meus dias com o seu lindo coração, te amo minha menina. Rócio, pela doce companhia no laboratório de orgânicos, fazendo nossas intermináveis extrações, ela de um lado e eu do outro, sendo as primeiras a chegar e as últimas a sair, foi adorável poder desfrutar de sua companhia em dias de correria, muito obrigada por tudo flor. Vi e Talisson, agradeço a vocês por todas as madrugadas de estudos, as resenhas, a cumplicidade, nosso cordão umbilical será para a vida toda, desde o primeiro semestre até então permanecemos juntos mesmo estando distantes fisicamente, amo vocês meus babuínos.

Mais uma etapa que termina e depois de uma longa caminhada, cheia de dificuldades, realizações, de muito trabalho e força de vontade, me resta olhar para trás e ver que apesar de árdua, apoio não me faltou. Foram inúmeras as pessoas que me estenderam a mão. E não poderia nesse momento de concretização, deixar de agradecer aqueles que considero parte dessa conquista e co-autores dessa jornada "incansável", os quais passo a destacar:

À professora Olívia, pela orientação apoio e confiança. À Ícaro, meu co-orientador e grande amigo, por todos esses anos de orientação, oportunidades, dedicação, amizade, pelo direcionamento profissional e, principalmente pela confiança, você confiou em mim em muitos momentos mais do que eu mesma, sou muito grata por ter tido a grandiosa oportunidade de te conhecer e tê-lo como um grande amigo, gratidão por ter acreditado em mim, e... partiu mundo (huahau). Nai, Teu e Eve, muito obrigada meus amores por dividirem comigo as correrias para conclusão dessa etapa, essa vitória é nossa. Foram muitas, mas muitas horas, dias, semanas e meses de trabalho duro, de dia, de noite, de madrugada, dias úteis, finais-de-semana, feriados, carnaval, etc. Agora, estamos nós, concluindo nossos cursos e atingindo uma meta, arrasamos.

Aos técnicos e funcionários do NEA, em especial à Claudinha, fofinha, obrigada pelos nobres ensinamentos, confiança, abraços, e por seu grande exemplo de profissionalismo, exemplo de vida, a quem dedico sincera admiração. À Gisa, sempre solícita, e com o coração cheio de amor e cuidado, muito obrigada por tudo minha flor. Jorginho seu lindo, obrigada pelos sorrisos e abraços corridos nos corredores, seu astral é 1.000, Didica, Sarinha, Regina, Juci, pelo carinho e suporte. E, tantos outros, que ajudaram em análises, coletas, preparo de reagentes, etc., Ana Clara, Carlito, Ive, Lara, e à linda Mirella, pela grande ajuda no dia de coleta da água e do sedimento (ô dia), e força e coragem na montagem do experimento!

Aos professores que conseguiram despertar em mim a vontade e o querer aprender cada vez mais, principalmente Silvinha e Claudemiro, muito obrigada por tudo.

Ao CNPQ, pelo financiamento do projeto e concessão da bolsa de Iniciação Científica.

À ONG Vovó do Mangue, pela solicitude e atenção que tiveram conosco em todos os esclarecimentos e dúvidas, além da doação das mudas.

À segurança da Petrobras, possibilitando e apoiando todas as nossas coletas.

Aos professores Ana Cecilia e Alex Caldas, por aceitarem integrar minha banca examinadora, contribuindo para mais essa fase, Gratidão _^_

Com a certeza de que MUITO MAIS DO QUE OS NOMES AQUI CITADOS SÃO AS PESSOAS, e fica a sensação de ter muito a agradecer, porém pouco espaço para caber, estando sem saber o que, a quem e como se referir as pessoas que foram importantíssimas para o fim dessa jornada, só tenho a agradecer a todxs, sem exceção, incluído aos obstáculos encontrados, os quais serviram de escada para meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Talvez a maioria das pessoas aqui citadas, nem leiam isso, e nem saibam que foram mencionadas, mas me parece uma carta de gratidão, e por isso a fiz! Um dia chegará ao seu destino.

Mas...acabou?? Não!! Vamos continuar, porque a viagem está apenas começando ☺

"Passos suaves também levam a caminhos concretos..."

Roberta Mattos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	JUSTIFICATIVAS	18
1.2	OBJETIVOS	19
1.2.1	Objetivo geral	19
1.2.2	Objetivos específicos	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	PETRÓLEO.....	20
2.2	MANGUEZAL.....	21
2.3	REMEDIAÇÃO.....	24
2.4	FITORREMEDIAÇÃO.....	25
3	ÁREA DE ESTUDO	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1	PROCEDIMENTOS DE AMOSTRAGEM E ACONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS.....	35
4.1.1	Coleta da água estuarina	37
4.1.2	Aquisição das mudas de <i>Rhizophora mangle</i>	38
4.2	TRABALHO EXPERIMENTAL	38
4.2.1	Metodologia de montagem do experimento	38
4.3	METODOLOGIA DE COLETA - RETIRADA DAS AMOSTRAS	41
4.4	ATIVIDADES LABORATORIAIS	42
4.4.1	Análises Químicas	43
4.4.1.1	<i>Caracterização granulométrica</i>	43
4.4.1.2	<i>Determinação do Carbono Orgânico Total (COT) – Matéria Orgânica (MO)</i>	

4.4.1.3	<i>Nitrogênio total e Fósforo</i>	44
4.4.1.4	<i>Determinação de metais em sedimento</i>	45
4.4.1.5	<i>Determinação de HTP no sedimento</i>	47
4.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO RIO SÃO PAULO	50
5.2	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO EXPERIMENTO DE FITORREMEDIAÇÃO 50	
5.2.1	pH	50
5.2.2	Eh	51
5.2.3	Temperatura, oxigênio dissolvido e salinidade	52
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS	54
5.3.1	Granulometria	54
5.3.2	Matéria orgânica	56
5.3.3	Nitrogênio e fósforo	57
5.3.4	Metais	60
5.3.5	HTP	65
5.4	DESENVOLVIMENTO DA <i>RHIZOPHORA MANGLE</i>	73
6	CONCLUSÃO	78
7	REFERÊNCIAS	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição do ambiente de manguezal no globo	21
Figura 2 - Processos intempéricos envolvidos quando o petróleo é lançado no ambiente aquático	25
Figura 3 - Ilustração das vias possíveis dos poluentes durante a fitorremediação	29
Figura 4 - Dominante presença de manguezais na Baía de Todos os Santos, Bahia - Brasil	32
Figura 5 - Mapa de situação e localização da área de estudo: a) Mapa de situação da BTS; b) Fotografia aérea do rio São Paulo, com marcação do local de coleta do sedimento	33
Figura 6 –Testemunhador de aço inoxidável; Recipiente de alumínio.....	35
Figura 7 - Contaminação do sedimento com o óleo da Bacia do Recôncavo	36
Figura 8 - Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos do óleo da bacia do Recôncavo – Bahia – Brasil, analisado por GC-FID	36
Figura 9 - Galões com amostra de água, devidamente resfriadas em laboratório; coleta de água para caracterização local	37
Figura 10 - Mudanças de <i>Rhizophora mangle</i> na ONG Vovó do Mangue - Maragogipe.....	38
Figura 11 - Delineamento ilustrativo do processo experimental da fitorremediação para a <i>Rhizophora mangle</i> , seguindo o mesmo processo para o experimento de Biorremediação ...	39
Figura 12 - Delineamento do processo experimental do sistema: (a) cubetas; (b) sistema montado, e sistema completo (sedimento, mudas e água), respectivamente.....	40
Figura 13 - Utensílios utilizados como auxílio, na homogeneização do sedimento; Homogeneização do sedimento.....	41
Figura 14 - Fluxograma da determinação de carbono orgânico total.....	44
Figura 15 - Fluxograma da determinação de fósforo.....	45
Figura 16 - Fluxograma para determinação de metais parciais em sedimento	46
Figura 17 - Sistema de extração Soxhlet utilizado no LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA.....	47
Figura 18 - Fios de cobre durante o tratamento de ativação e depois de retirar o enxofre livre na matéria orgânica do extrato extraído	48

Figura 19- Média e desvio padrão, dos valores de pH aferidos nas triplicatas dos aquários dos experimentos da fitorremediação ao longo do tempo, sendo RM = <i>Rhizophora mangle</i> ; RM C = <i>Rhizophora mangle</i> controle; BIO = Biorremediação; BIO C = Biorremediação Controle	51
Figura 20 – Média e desvio padrão, dos valores de Eh (mV), aferidos nas triplicatas dos aquários dos experimentos da fitorremediação ao longo do tempo, sendo RM = <i>Rhizophora mangle</i> ; RM C = <i>Rhizophora mangle</i> controle; BIO = Biorremediação; BIO C = Biorremediação Controle	52
Figura 21 - Dados médios e de desvio padrão, de temperatura (°C), aferidos nas triplicatas dos aquários dos experimentos da fitorremediação ao longo do tempo, sendo RM = <i>Rhizophora mangle</i> ; RM C = <i>Rhizophora mangle</i> controle; BIO = Biorremediação; BIO C = Biorremediação Controle.....	53
Figura 22 - Média e desvio padrão, dos valores de oxigênio dissolvido (OD), aferidos nas triplicatas dos aquários dos experimentos da fitorremediação ao longo do tempo, sendo RM = <i>Rhizophora mangle</i> ; RM C = <i>Rhizophora mangle</i> controle; BIO = Biorremediação; BIO C = Biorremediação Controle.....	53
Figura 23 - Média e desvio padrão, dos dados de Salinidade, aferidos nas triplicatas dos aquários dos experimentos da fitorremediação ao longo do tempo, sendo RM = <i>Rhizophora mangle</i> ; RM C = <i>Rhizophora mangle</i> controle; BIO = Biorremediação; BIO C = Biorremediação Controle	54
Figura 24 - Granulometria dos sedimentos (valor médio) presente nas mudas providas da ONG Vovó do Mangue, e das amostras de sedimento coletadas nas margens do rio São Paulo - Ba - Brasil	55
Figura 25 - Porcentagem de contribuição da Matéria Orgânica presente nos sedimentos proveniente das mudas da ONG Vovó do mangue, do sedimento superficial do rio São Paulo - Ba - Brasil, controle e contaminado	56
Figura 26– Média da contribuição percentual da Matéria Orgânica presente nos sedimentos provenientes dos experimentos de fitorremediação ao longo do tempo, sendo RM = <i>Rhizophora mangle</i> ; RM C = <i>Rhizophora mangle</i> controle; BIO = Biorremediação; BIO C = BiorremediaçãoCo.....	57

Figura 27 -Porcentagem do nitrogênio total presente nos sedimentos proveniente das mudas da ONG Vovó do mangue, do sedimento superficial do rio São Paulo - Ba - Brasil, controle e contaminado com petróleo	58
Figura 28 -Variação nos teores médios do nitrogênio total presente nas amostras das unidades de simulação da fitorremediação ao longo do tempo, sendo RM = <i>Rhizophora mangle</i> ; RM C = <i>Rhizophora mangle</i> controle; BIO = Biorremediação; BIO C = Biorremediação Controle	59
Figura 29 - Média das concentrações do fósforo assimilável presente nos sedimentos proveniente das mudas da ONG Vovó do mangue, do sedimento superficial do rio São Paulo - Ba - Brasil, controle e contaminado com petróleo.....	59
Figura 30 - Dados médios do fósforo assimilável ao sedimento, presente nas amostras das unidades de simulação da fitorremediação ao longo do tempo, sendo RM = <i>Rhizophora mangle</i> ; RM C = <i>Rhizophora mangle</i> controle; BIO = Biorremediação; BIO C = Biorremediação Controle	60
Figura 31 - Dados médios da concentração de metais no sedimento proveniente das mudas, e da caracterização do sedimento do rio São Paulo, controle e contaminado com petróleo.	61
Figura 32 -Dados médios da concentração de metais no sedimento presente nas amostras das unidades de simulação da fitorremediação ao longo do tempo, sendo RM = <i>Rhizophora mangle</i> ; RM C = <i>Rhizophora mangle</i> controle; BIO = Biorremediação; BIO C = Biorremediação Controle, seguido dos dados de referência da literatura.....	62
Figura 33 -Média das concentrações de metais, aferidos nas triplicatas dos aquários dos experimentos da fitorremediação ao longo do tempo, sendo RM = <i>Rhizophora mangle</i> ; RM C = <i>Rhizophora mangle</i> controle; BIO = Biorremediação; BIO C = Biorremediação Controle ..	63
Figura 34 —Média das concentrações dos hidrocarbonetos totais de petróleo para os sedimentos da fitorremediação com a <i>Rhizophora mangle</i> (RM) e biorremediação (BIO) com o passar do tempo.....	65
Figura 35 - Concentração “oleosa” na rizosfera da <i>Rhizophora mangle</i>	68
Figura 36 -Relação das concentrações médias da razão Pristano/C ₁₇ e Fitano/C ₁₈ (mg/Kg)	69
Figura 37 -Cromatogramas da fitorremediação (RM) e da biorremediação (BIO) ao longo do tempo experimental. As áreas referentes às misturas complexas não resolvidas estão indicadas por UCM em vermelho.....	71

Figura 38 - Gráfico da análise de componentes principais dos parâmetros: Prist, Fit, HTP, UCM, Prist/C17, Fit/C18, MO, N, P, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Ph, V, Zn, Al e o Fe para fitorremediação com a <i>Rhizophora mangle</i>	73
Figura 39 - Gráfico da análise de componentes principais dos parâmetros: Prist, Fit, HTP, UCM, Prist/C17, Fit/C18, MO, N, P, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Ph, V, Zn, Al e o Fe para biorremediação	74
Figura 40 - Surgimento de manchas amarelas e atrofiamento nas mudas de <i>Rhizophora mangle</i> no experimento de fitorremediação.....	75
Figura 41 - Mudanças de <i>Rhizophora mangle</i> na simulação de fitorremediação de sedimentos de manguezal contaminados com petróleo, apresentando	76
Figura 42 - Dados de comprimento da raiz principal (CRP) em mm, das mudas de <i>Rhizophora mangle</i> , das triplicatas das unidades de simulação da fitorremediação contaminado (RM) e controle (RM C) para os 4 tempos de coleta	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estudos sobre fitorremediação e algumas das espécies utilizadas	27
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens quanto à fitorremediação	31
Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos medidos in situ, em águas superficiais do estuário do rio São Paulo. Temperatura (T); Oxigênio Dissolvido (OD); Salinidade (Sal)	50
Tabela 4 -Granulometria dos sedimentos (valor médio) presente nas mudas provindas da ONG Vovó do Mangue, e das amostras de sedimento coletadas nas margens do rio São Paulo - Ba - Brasil	55
Tabela 5 -Comparação da concentração de matéria orgânica em sedimentos de locais próximos ao rio São Paulo - Ba - Brasil	56
Tabela 6 -Concentrações dos metais (média ± desvio) em mg/Kg nos sedimentos dos experimentos de fitorremediação ao longo do tempo, comparadas com dados da literatura. Em destaque de vermelho, o único dado que poderia estar acima do limite legal estabelecido considerando o desvio, e em negrito, os dados	63

RESUMO

Este trabalho está dentro do projeto “DEMBPETRO – Desenvolvimento de multibioprocessos de remediação aplicável em áreas costeiras impactadas por atividades petrolíferas”. O manguezal do estuário do rio São Paulo, ao norte da Baía de Todos os Santos (BTS), Bahia, está inserido em uma região de grande pressão antrópica, situada a margem da Refinaria Landulpho Alves de Mataripe (RLAM). Em virtude dessa realidade, o objetivo deste estudo foi fornecer subsídios para recuperação do ecossistema manguezal, realizando um teste de fitorremediação com mudas da espécie de mangue *Rhizophora mangle*, para testar sua eficiência na remediação desses ambientes. Foi produzido um sistema de fitorremediação, simulando o ambiente de manguezal, com mudas da espécie cultivada durante 3 meses em sedimento contaminado com petróleo bruto e sedimento controle. Como sistema de referência, houve unidades em mesmas condições, porém sem a adição da espécie em questão (Biorremediação). As coletas de sedimento no experimento foram realizadas em 20, 40, 60 e 90 dias. A extração dos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) no sedimento foi realizada utilizando sistema Soxhlet e determinados por cromatografia em fase gasosa acoplado a um Detector de Ionização de Chama (GC-FID). Observou-se um aumento nas concentrações de HTP na região da rizosfera da espécie durante os tempos de coleta. Isso pode ter ocorrido devido a grupos específicos de microrganismos reagirem de maneiras distintas às rizosferas de espécies diferentes, bem como aos contaminantes presentes no meio, associado à possível interação entre os exsudatos da raiz pelos hidrocarbonetos. Houve valores crescentes de acordo com o tempo na razão entre as concentrações de Pristano/C₁₇ e Fitano/C₁₈, indicando que houve degradação, além de ser observado um decréscimo na abundância molecular dos *n*-alcanos, inicial e final, e, conseqüente aumento da curva referente aos complexos não resolvidos (UCM), sendo estes, marcadores da degradação de HTP em compostos menos tóxicos e possivelmente não disponíveis para a biota. Com relação às mudas de *Rhizophora mangle*, não houve variações significativamente distintas entre as unidades de simulação contaminada e controle, havendo em ambas, um relativo crescimento da raiz principal das mudas, aparição de deformações nas folhas, e surgimento de brotos. Em suma, apesar das etapas de adaptação ao sistema implementado, a fitorremediação com *Rhizophora mangle* mostrou eficiência na remediação de ambientes de manguezal, fazendo-se necessário estudos quanto aos microrganismos associados à rizosfera da espécie e interações que ocorrem entre exsudatos-contaminante.

Palavras-chave: petróleo, manguezal, *Rhizophora mangle*, fitorremediação.

ABSTRACT

This work is within the "DEMBPETRO - multibioprocessos Development of remediation applicable in coastal areas affected by oil activities." The mangrove estuary of the river São Paulo, north of the Bay of All Saints (BTS), Bahia, is inserted in a region of great anthropic pressure, located the edge of Landulpho Alves Mataripe (RLAM). Given this reality, the objective of this study was to provide subsidies for recovery of mangrove ecosystem, performing a phytoremediation test with seedlings of mangrove species *Rhizophora mangle*, to test their effectiveness in remediation of these environments. one phytoremediation system was produced by simulating the mangrove environment, with species of plants cultivated for 3 months in sediment contaminated with crude oil and sediment control. As a frame of reference, there were units in the same conditions but without the addition of the species in question (bioremediation). The sediment collected in the experiment were performed at 20, 40, 60 and 90 days. The extraction of total petroleum hydrocarbons (TPH) in the sediment was performed using Soxhlet system and determined by gas chromatography coupled with a Flame Ionization Detector (GC-FID). We observed an increase in the HTP concentrations of species in the region of the rhizosphere during the sampling time. This may be due to specific groups of microorganisms react in different ways to the rhizosphere of different species, and the contaminants in the environment, associated with the possible interaction between the root exudates by oil. There was increasing values according to time of the ratio of the concentrations of Pristane / C17 and phytane / C18, indicating that there was degradation, and is also a decrease in molecular abundance of n-alkanes, start and end, and consequent increase in curve for the unresolved complex (UCM), which are, HTP degradation markers in less toxic compounds and possibly not available for biota. Regarding the seedlings mangle, there was not significantly different variations between contaminated simulation and control units, with both, a relative growth of the main root of seedlings, leaves deformation of appearance, and the appearance of buds. In short, despite steps to adapt to the system implemented, phytoremediation with mangle showed efficient remediation mangrove environments, making it necessary studies regarding the rhizosphere microorganisms of species and interactions that occur between exudates-contaminant.

Keywords: oil, mangrove, *Rhizophora mangle*, phytoremediation.

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é o resultado de transformações físicas, químicas e biológicas sofridas pela matéria orgânica, sendo composto por três grandes classes, que são os hidrocarbonetos saturados, os hidrocarbonetos aromáticos e os compostos contendo heteroátomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio (NSO), classificados também como resinas e asfaltenos. (WAPLES, 1981).

A grande utilização do ambiente marinho pela indústria petrolífera faz deste produto e de seus derivados contaminantes onipresentes em águas marinhas (SILVA, 2014), podendo atingir áreas litorâneas e ameaçar ecossistemas sensíveis, causando impactos potencialmente danosos, visto as características dos componentes dos contaminantes, além de interferir diretamente nas atividades econômicas como a pesca e o turismo.

Derramamentos de petróleo e seus derivados em manguezais podem provocar efeitos agudos, que se manifestam em curto prazo, e crônicos, que irão provocar impactos observáveis após períodos de tempo mais longos. Antes de estabelecer os principais efeitos que o derramamento de óleo pode causar em manguezais, deve-se ter em mente que as respostas do ecossistema a este impacto irão depender de fatores químicos, físicos, oceanográficos e microbiológicos, tais como: a quantidade de óleo derramado, sua composição, a hidrodinâmica do local, disponibilidade de nutrientes, a irradiação solar, a temperatura, granulometria do sedimento, a composição da comunidade microbiana no meio, dentre outros fatores. Estes irão determinar a toxicidade e o tempo de permanência do óleo no ambiente, podendo explicar a variedade de respostas de diversos ecossistemas de manguezal após um derramamento de óleo (ALVES, 2001; COLOMBO et al., 2005, QI et al., 2014).

O manguezal, apresenta grande capacidade retentora dos materiais carregados do continente para o mar, que faz do estuário uma zona de deposição de diferentes compostos químicos; a peculiaridade das características hidrogeoquímicas; as altas taxas de sedimentação e os elevados teores de matéria orgânica (MO) devido à intensa produtividade, sobretudo por parte da flora halófitas da região, contribuem significativamente para o ciclo global do carbono (TORRES, 2009; BAYEN, 2012).

O manguezal representa um dos ambientes mais importantes da zona costeira, sendo uma das áreas mais produtivas do planeta (KENNISH, 2002). Ele serve de berçário para muitas espécies e como habitat para diversas outras por apresentar condições propícias para a alimentação, proteção e reprodução, sendo habitado por répteis, mamíferos, peixes,

crustáceos, aves, moluscos e insetos, constituindo assim uma fauna riquíssima, com animais de origem marinha, terrestre ou de água doce que podem viver no substrato, nas copas das árvores ou na água, como residentes fixos ou visitantes (QUEIROZ; CELINO, 2008), sendo de fundamental importância para a manutenção da biodiversidade local.

A contaminação dos ambientes de manguezais é um problema ambiental grave, que atinge regiões costeiras em todo o mundo, principalmente aquelas próximas a minas, depósitos de lixo, pilhas de rejeito, regiões urbanizadas, portos e distritos industriais. Dentre os inúmeros compostos provenientes das atividades antrópicas, os derivados de petróleo têm se destacado e vêm preocupando a comunidade científica. A Baía de Todos os Santos (BTS) é uma região rodeada por municípios nos quais há inúmeras atividades industriais, como o Centro Industrial de Aratu (CIA), a Refinaria Landulpho Alves de Mataripe (RLAM), o Estaleiro do Paraguaçu, entre outros. Essas atividades vêm contribuindo para a degradação do meio ambiente na baía, inclusive nos estuários que ali aportam (HATJE et al., 2009; MILAZZO, 2011).

Na porção norte da BTS, entre os municípios de São Francisco do Conde e Candeias, ao lado da Refinaria Landulpho Alves, deságua o rio São Paulo (BAHIA, 2004). O estuário do rio São Paulo é uma região protegida da ação das ondas e conseqüentemente bastante influenciada pelo acúmulo de poluentes orgânicos, devido à predominância de sedimentos argilosos (QUEIROZ; CELINO 2008). De acordo com o diagnóstico realizado pelo BAHIA (2004), além das pesquisas desenvolvidas (LIMA 2010; MOREIRA, 2011; SILVA, 2011; NASCIMENTO, 2015), a principal problemática do estuário do rio São Paulo é a grande concentração de alguns metais pesados e hidrocarbonetos derivados do petróleo (HTP e HPAs) em sedimentos de manguezal.

Os danos ambientais de um derramamento em ecossistemas marinhos são largamente minimizados através de processos naturais, como o intemperismo, fitorremediação e biorremediação, determinando uma série de transformações físico-químicas no óleo, sua velocidade de degradação e persistência no meio (COLOMBO et al., 2005).

A fitorremediação é uma técnica emergente que utiliza as plantas e os microrganismos associados para remover ou degradar os poluentes tóxicos (MACEK et al., 2000; SUSARLA et al., 2002; MOREIRA, 2011). Ela oferece vantagens, tais como: aplicável *in situ* a uma grande variedade de poluentes simultaneamente, previne a erosão, grandes áreas podem ser tratadas a baixo custo, possibilidades de remediar águas contaminadas, o solo e o ar, entretanto, o tempo para se obter resultados pode ser longo (COLE et al., 1995; VOSE et al., 2000).

Existem estudos no Brasil sobre a técnica de fitorremediação, porém, na maioria dos casos são voltados apenas para contaminação por metais pesados e em diversos ecossistemas continentais (CARNEIRO et al., 2001; PIRES et al., 2003; GRATÃO, 2005; SANTOS, 2005). Pesquisas vêm sendo realizadas no Brasil, com o objetivo de recuperar manguezais contaminados, entretanto, os métodos convencionais de remediação comumente utilizadas são caros e podem resultar em maiores riscos de contaminação secundária, quando tratados de forma inadequada (MOREIRA, 2011).

1.1 JUSTIFICATIVAS

Diante do histórico de contaminação da BTS relacionado às atividades petrolíferas presente na região, torna-se relevante, para o caso do estuário do rio São Paulo, o estudo da eficiência da espécie vegetal de mangue na aplicação da Fitorremediação, que é uma técnica inovadora, barata e ecologicamente correta, visando a importância da recuperação, monitoramento e conservação do ecossistema de manguezal, devido as suas principais funções e frente à pressão antrópica sobre a região de estudo. A seleção da espécie *Rhizophora mangle*, que foi utilizada neste trabalho, baseou-se no índice do potencial fitorremediador para contaminantes orgânicos encontrado por Moreira (2011), além de ser sugerida como uma espécie predominante em florestas de mangue (CHAPMAN, 1975; AARON, 1997; WHELAN, et al 2005; MCKEE; DONALD e FELLER, 2007), e apresentar, segundo Lacerda e colaboradores (1995) e Marchand e colaboradores (2011), um sistema radicular mais desenvolvido, visto ainda que os estudos de fitorremediação utilizando espécies de mangue no Brasil são poucos.

Estudos têm sido feitos acerca de fontes de contaminação para a região norte da BTS, porém, são escassos na literatura, estudos em nível de biorremediação para a região (SILVA, 2011; NASCIMENTO, 2015).

Vale destacar que se trata de um trabalho pioneiro, ao que se refere à utilização do óleo bruto, ou seja, óleo cru - sem ter sido degradado, como contaminante e ao sistema de fitorremediação desenvolvido, com pretensão de melhorar a compreensão de interações ambientais que possam influenciar as atividades de remediação do petróleo no sedimento de manguezal.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Verificar a eficiência da *Rhizophora mangle* na fitorremediação de sedimento de manguezal contaminado por petróleo, em mesocosmos, na degradação de hidrocarbonetos derivados do petróleo.

1.2.2 Objetivos específicos

- i. Aprimorar o modelo de simulação da fitorremediação utilizado por Moreira (2011);
- ii. Monitorar a degradação temporal dos hidrocarbonetos durante a simulação da fitorremediação;
- iii. Investigar de forma integrada os processos biogeoquímicos durante a simulação da fitorremediação;
- iv. Verificar os principais mecanismos e estratégias do mangue vermelho durante a degradação temporal dos hidrocarbonetos na simulação da fitorremediação;
- v. Constatar se há diferenças morfológicas das plantas cultivadas em sedimentos contaminados e controle.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão reúne um levantamento bibliográfico acerca das características do petróleo e sua influência no ambiente costeiro, em especial os manguezais, algumas técnicas de remediação da área em questão, dando ênfase à fitorremediação e suas vantagens, limitações e uso.

2.1 PETRÓLEO

A economia petrolífera no Brasil é basicamente costeira. Cerca de 75% da produção de óleo bruto e quase toda a produção de gás natural atualmente, são derivadas das plataformas marítimas, com cerca de 7.000 instalações de extração (FIGUEIREDO, 2000).

O petróleo é um combustível fóssil de grande importância para a economia mundial, utilizado como matéria prima para muitos produtos de consumo diário da sociedade, além de ser responsável pela maior parte de geração de energia no mundo. Ele é um composto orgânico, formado por processos biogeoquímicos, constituído em sua maior parte por uma mistura complexa de hidrocarbonetos e pequenas quantidades de compostos orgânicos contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio, assim como baixas concentrações de compostos orgânicos metálicos (CLARK; BRONW, 1977; WAPLES, 1981; PETROBRAS, 2002; VAN HAMME et al. 2003; SILVA, 2004). As concentrações relativas dos hidrocarbonetos variam entre óleo bruto, refinados e derivados de petróleo, sendo essa composição alterada quando disponibilizadas ao ambiente marinho (BATTELLE, 2007). Devido à predominância de hidrocarbonetos no petróleo, esses, são os compostos utilizados como indicadores deste tipo de poluição. No entanto, deve-se ressaltar, que os hidrocarbonetos não existem apenas no petróleo, eles ocorrem normalmente como produtos de biossíntese das plantas e animais (COIMBRA, 2006).

Os compostos orgânicos do petróleo são comumente substâncias apolares, ou seja, são hidrofóbicos, não possuindo afinidade com a água, reduzindo sua capacidade de solubilização neste solvente (SILVA, 2002; SANTOS et al., 2005).

Assim, esses compostos químicos, quando lançados no ambiente aquático, tendem a acumular nos sedimentos e nos organismos, aumentando a persistência e o impacto gerado ao ecossistema afetado (BENTO, 2005), ao mesmo tempo que, pode ocorrer transferência de

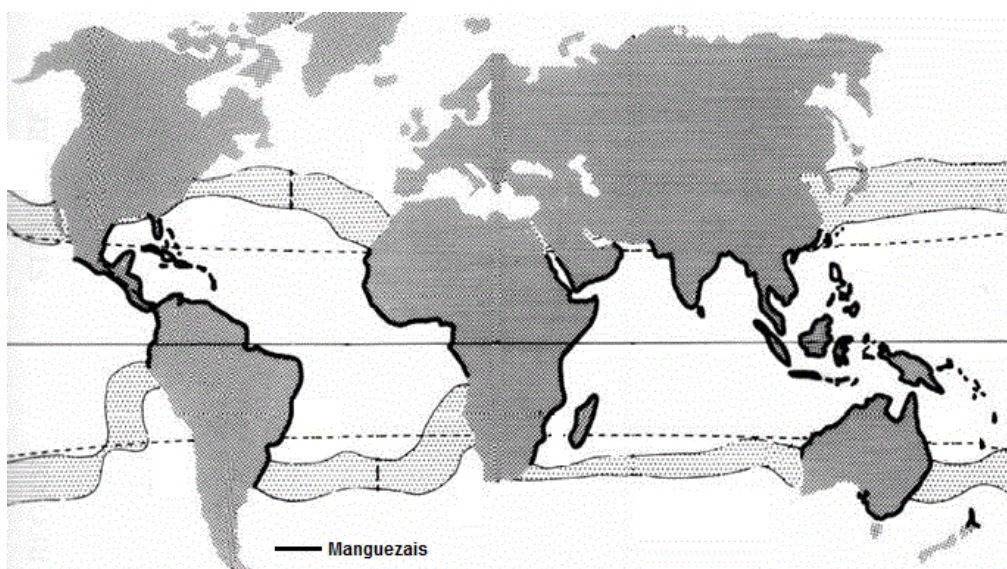
energia por acumulação nos níveis mais altos da cadeia trófica (SCHWARZENBACH et al., 1993; STUMPF, 2004).

2.2 MANGUEZAL

Ecologicamente, os manguezais são definidos como um conjunto de árvores e arbustos tropicais e semi-tropicais que habitam a zona intertidal costeira. Uma comunidade de mangue é composta por espécies vegetais que apresentam adaptações especiais que lhes permitem sobreviver às condições de alagamento e estresse salino, variáveis impostas pelo ambiente costeiro (SPALDING et al., 1997).

Os manguezais apresentam desenvolvimento estrutural próximo à linha do Equador, na faixa entre os trópicos de Câncer e de Capricórnio, alcançando seu máximo desenvolvimento entre 25 ° N e 25 ° S aproximadamente, conforme mostra a figura 1 (CHAPMAN, 1975; YOKOYA, 1995; SPALDING et al., 1997). Assim, eles estão distribuídos no Brasil ao longo de praticamente todo o litoral, desde seu limite ao norte no Oiapoque, Amapá (04°30'N) até Laguna (28°30'S), Santa Catarina (YOKOYA, 1995; REZENDE et al., 2009). As condições ideais para o desenvolvimento dos manguezais são: temperaturas médias acima de 20°C, média das temperaturas mínimas não inferior a 15°C, amplitude térmica anual menor que 5°C, tendo distribuição latitudinal restrito principalmente pela temperatura, pois espécies de mangue geralmente não suportam baixas temperaturas. O Brasil está entre os países com as maiores extensões de manguezais do mundo (Ambiente Águas, 2002).

Figura 1 - Distribuição do ambiente de manguezal no globo



Fonte: Adaptado de Bertness, 2001.

Muitos são os estudos que destacam a importância do ecossistema de manguezal, onde são descritos por diversos autores de formas semelhantes. Esse ecossistema estabelece grande fonte de detritos para as águas costeiras adjacentes, onde colabora na manutenção da produtividade pesqueira de sistemas recifais, sendo que, a biomassa de espécies de peixes de interesse econômico é duplicada em regiões onde o habitat dos adultos (recifes de coral) está conectado às florestas de mangue; funcionam como área de abrigo, reprodução, desenvolvimento e alimentação de espécies marinhas, estuarinas, terrestres e límnicas, constituindo uma fauna riquíssima e contribuindo na manutenção da diversidade biológica costeira; protegem a linha de costa da erosão e assoreamento dos corpos d'água adjacentes; agem na absorção e imobilização de produtos químicos; altas taxas de sedimentação e os elevados teores de matéria orgânica (MO) devido à intensa produtividade, tem importante papel no sequestro de carbono da atmosfera, contribuindo para mitigar o efeito estufa (ODUM; HEALD, 1972, 1975; BOTO e WELLINGTON, 1984; CHOONG et al., 1990; GRASSO et al., 1995; SCHAEFFER-NOVELLI, 1995; SOARES, 1997; WAFAR; UNTAWALE; WAFAR, 1997; MOURA et al, 1998; FONSECA & DRUMMOND, 2003; QUEIROZ; CELINO, 2008; TORRES, 2009; BAYEN, 2012).

As florestas de mangue estão entre as mais ricas em carbono nos trópicos, e tem havido um crescente interesse em seu valor potencial de sequestro de carbono. McLeod e colaboradores (2001) estimaram que as florestas de mangue sequestram 31.000.000 -34.000.000 toneladas de carbono por ano. Estes dados fornecem uma razão concreta para conservar e restaurar manguezais, além de todas suas outras admiráveis características, representando um dos ambientes mais importantes da zona costeira, e mais produtivas do planeta (KENNISH, 2002).

A importância desses ecossistemas não se restringe apenas ao contexto ecológico. Eles compreendem uma região altamente valorizada pelo homem (CONSTANZA et al., 1997), utilizada para diversas atividades tais como pesca artesanal, extração de mariscos, agropecuária, turismo, entre outros. A pesca artesanal e a extração de mariscos (moluscos e crustáceos) estão bastante disseminadas em todas as comunidades ribeirinhas e são as principais fonte de proteína e renda para a população local, fornecendo produtos e serviços, alguns dos quais não são facilmente quantificáveis em termos econômicos (MESTRINHO, 1998; BARROS, 2008; JESUS, 2011).

Essas florestas são particularmente difíceis para proteger e limpar, uma vez ocorrido um derramamento de petróleo, porque elas são fisicamente intrincadas, relativamente de difícil acesso, algumas são quase impenetráveis e inóspitas para os seres humanos (NOAA, 2008). No ranking de áreas costeiras ambientalmente sensíveis da NOAA (2008), as florestas de

mangue são classificadas como o mais sensível dos habitats tropicais, recentemente muito usada como uma ferramenta para o planejamento de contingência a derramamento em todo o mundo. Operações de limpeza intrusivas pode danificar significativamente as raízes e plântulas dos mangues, além de possibilitar o transporte do petróleo para camadas mais profundas do sedimento, atingindo uma maior área de contaminação, onde pode ser mais lenta a degradação pelos processos intempéricos. Sendo assim, o acesso ao interior de florestas de mangue deve ser limitada e altamente supervisionado (NOAA, 2010).

Snedaker e colaboradores (1997) sugerem que, algumas espécies de mangue podem tolerar ou acomodar a exposição a moderadas quantidades de óleo em suas raízes, bem como outros contaminantes. As plantas arbóreas halófitas que caracterizam os manguezais brasileiros são o Mangue vermelho (*Rhizophora mangle*), o Mangue preto ou Siriúba (*Avicenniaschaweriana*) e o Mangue branco ou Tinteiro (*Laguncularia racemosa*). O atual padrão de distribuição das espécies de mangue é consequência da deriva continental, com os gêneros *Rhizophora* e *Avicennia* apresentando distribuição mais ampla, sendo a *R. mangle*, a espécie predominante em neotropical florestas de mangue (CHAPMAN, 1975; AARON, 1997; WHELAN, et al 2005; MCKEE; DONALD e FELLER, 2007), além de ser sugerida por Marchand e colaboradores (2011) e Lacerda e colaboradores (1995), que a concentração de MO no sedimento sob *Rhizophora* é maior do que sob a *Avicennia*, o que indica ser resultado de um sistema de raiz mais desenvolvido.

A colonização das áreas de manguezal pela *Rhizophora mangle*, dá-se através de um sistema de reprodução em que os frutos germinam fixos e abundantes à planta-mãe (viviparidade), praticamente durante todo o ano, até a fase de propágulo em forma de lança verde de 30 – 40 cm de comprimento (ROCHA, 2008). Ao se desprenderem da planta-mãe, estes podem fincar-se na lama ou serem levados pelas marés, fixando-se em locais mais distantes, permanecendo viáveis por até um ano submersos no mar (FRUEHAUF, 2005). Para que ocorra o desenvolvimento, eles necessitam de condições propícias referentes à imersão, salinidade, tipo de solo, insolação, vento, ação de herbívoros, entre outros fatores ambientais, que irão condicionar a taxa de mortalidade das plântulas (CHAPMAN, 1976; SAENGER, 1982; CLARKE, 1993; FRUEHAUF, 2005). Assentadas, as mudas crescem rapidamente e atingem maturidade sexual cedo. Estas características aceleram sua habilidade natural para se regenerar. A velocidade de recuperação, no entanto, depende do tipo de floresta afetada, a natureza, persistência e recorrência do distúrbio, e a disponibilidade de propágulos (JIMENEZ; LUGO; CINTRON, 1985).

2.3 REMEDIAÇÃO

Existem diversas formas de limpeza do ambiente contaminado por óleo, e a escolha da técnica mais adequada é de fundamental importância para minimizar os impactos ambientais decorrentes. Paradoxalmente, os procedimentos de limpeza empregados têm sido definidos levando-se em consideração, principalmente, a demanda sócio-econômica e aspectos estéticos, onde os aspectos ecológicos muitas vezes são colocados em segundo plano, o que termina por gerar impactos adicionais e muitas vezes mais sérios do que os do próprio derramamento de petróleo (MICHEL et al. 1992, IPIECA 2000, CETESB 2002).

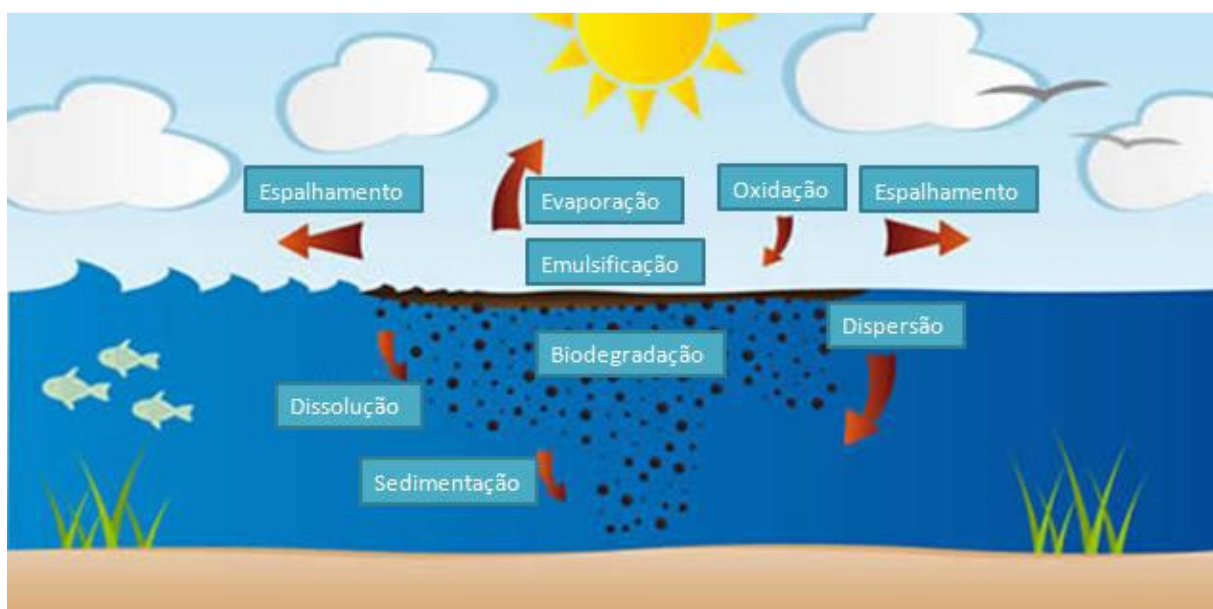
A remediação pode ser definida como a aplicação de uma ou mais técnicas em uma determinada área contaminada, visando à remoção ou à contenção dos contaminantes, possibilitando sua reutilização, com limites aceitáveis de riscos ao meio ambiente e à saúde humana (SILVA, 2007). Algumas técnicas comumente utilizadas na limpeza de uma área contaminada por petróleo fazem uso de processos mecânicos/físicos, químicos e biológicos (ARAUJO, 2005), onde os métodos mecânicos ou físicos abrangem a remoção manual do contaminante, uso de materiais absorventes, jateamento com água e areia a diferentes pressões, bombeamento a vácuo, uso de *skimmers*, dentre outros (CETESB, 2005).

Os métodos químicos envolvem, principalmente, a utilização de dispersantes, promovendo a quebra do óleo em gotículas menores, facilitando a taxa de degradação do poluente (CETESB, 2005). Quanto aos métodos biológicos, podem ser citados a biorremediação e a fitorremediação. O primeiro faz uso de nutrientes ou microrganismos para acelerar a taxa de biodegradação do óleo (CARVALHO, 2003; LIMA, 2010; MOREIRA, 2011). E o segundo faz uso de plantas e seus microrganismos associados para a limpeza das áreas contaminadas (MACEK et al., 2000; SUSARLA et al., 2002; PIRES et al., 2005; ZYNDA, 2005; MOREIRA, 2011).

A busca pelo desenvolvimento sustentável representa, seguramente, uma das grandes preocupações dos setores produtivos atualmente, independente do ramo de atividades (SALVADOR; MIRANDA, 2003). Pesquisas envolvendo alternativas tecnológicas para a recuperação de áreas contaminadas por petróleo e seus derivados têm crescido expressivamente, um dos campos mais promissores é a da biotecnologia, com aplicação de técnicas de remediação *in situ* através do tratamento biológico, por apresentarem custo reduzido, além de minimizarem os riscos de uma possível contaminação secundária (VIANA, 2008).

O grau do impacto do petróleo no ambiente aquático e o destino final de seus componentes, vai depender de diversos processos naturais influenciados pelas características físico-químicas (composição química, viscosidade, densidade, etc.) do contaminante, unido às características climáticas e oceanográficas do meio, como: a irradiação solar, variações da temperatura no ar e na água, turbulência, intensidade de luz e ângulo de incidência, nutrientes, composição e abundância da biocomunidade, direção das correntes marítimas, ventos, salinidade, tipo e quantidade de particulado em suspensão, os quais, irão influenciar na ocorrência dos processos intempéricos como a volatilização, dissolução, dispersão, adsorção no material particulado, sedimentação, biodegradação, oxidação, dentre outros (ALVES, 2001; COLOMBO et al., 2005), conforme ilustra a figura 2. Esses processos determinam o tempo de permanência do petróleo no meio aquático e alteram seu impacto no meio ambiente.

Figura 2 - Processos intempéricos envolvidos quando o petróleo é lançado no ambiente aquático



Fonte: ITOPF, 2013.

2.4 FITORREMEDIAÇÃO

Esforço considerável de pesquisa tem sido direcionado para o desenvolvimento de técnicas eficazes na limpeza. Várias estratégias como a atenuação natural, bioaugmentação e fitorremediação têm sido empregadas para biorremediação (IWAMOTO; NASU, 2001). A fitorremediação consiste em uma técnica inovadora que coloca a própria natureza a favor da recuperação do meio ambiente (MOREIRA, 2011). Utiliza apenas espécies vegetais e seus microrganismos associados, para remover, imobilizar ou tornar inofensivos ao ecossistema

os contaminantes orgânicos ou inorgânicos, como os metais pesados, presentes em sedimentos, ar e água, reduzindo seus teores a níveis seguros à saúde humana, além de contribuir na melhoria das características físicas, químicas e biológicas destas áreas (MACEK et al., 2000; SUSARLA et al., 2002; PIRES et al., 2005; ZYNDA, 2005; MOREIRA, 2011).

Parcerias entre as plantas e algumas bactérias na remediação de solo contaminado ocorrem, onde as plantas ajudam as bactérias na rizosfera, fornecendo nutrientes e espaço, transformando hidrocarbonetos em formas menos tóxicas, e induzindo a expressão do gene catabólico para a degradação do contaminante (KHAN et al., 2013). A rizosfera da planta associada às bactérias endofíticas colaboram na redução da toxicidade do solo através da degradação aeróbica de hidrocarbonetos, sendo estes, fontes satisfatórias de carbono e energia para o crescimento de algumas células microbianas, aumentando a disponibilidade de nutrientes (N, P, Fe), reduzindo a fitotoxicidade, produzindo o crescimento da planta (DAVIS, 2002; MENDELSSOHN; OIANXIN, 2003; KHAN et al., 2013).

Diversos grupos de plantas mostram-se promissoras como agentes para fitorremediação (tabela 1), esses grupos incluem: gramíneas, leguminosas, hortaliças, espécies de porte arbóreo e diversas outras (HUANG et al., 2005; MERKL et al., 2005; MERKL et al., 2006). Escassos são os estudos com espécies de mangue para contaminantes orgânicos, em comparação com os metais (GRANT, 1993).

Já foram obtidos resultados promissores com o uso da fitorremediação para diversos compostos, como metais (chumbo, zinco, cobre, cádmio, níquel, mercúrio); compostos inorgânicos; elementos radioativos (urânio, cério, estrôncio); hidrocarbonetos derivados de petróleo; pesticidas e herbicidas (atrazina, bentazona, compostos clorados e nitroaromáticos); explosivos (TNT, DNT); solventes clorados; resíduos orgânicos industriais (PCPs), entre tantos outros, conforme mostra a tabela 1 (BAKKER et al., 2000; ALKORTA & GARBISU, 2001; BUKVIC, 2001; DAANE et al., 2001; ITRC, 2001; BAIRD, 2002; DINARDI et al., 2003, PIRES, 2003; PILON-SMITS, 2005; DENYS et al., 2006; SILVA, 2006; WATTS et al., 2006; GUPTA, 2007; VIANA, 2007; REZEK et al., 2008; MOREIRA, 2011).

Tabela 1 - Estudos sobre fitorremediação e algumas das espécies utilizadas

ESPÉCIE	CONTAMINANTE	REFERÊNCIA
<i>Hordeum vulgare</i> (Cevada)	Hexaclorobenzeno, pentaclorobenzeno, triclorobenzeno	PCBs, McFarlane et al., 1987
Gramas de pradaria	Ácido 2-clorobenzoico	Topp et al., 1989
<i>Glycine max</i> (Soja)	Bromacil, nitrobenzeno, fenol	Fletcher et al., 1990
<i>Eichhornia crassipes</i>	Pentaclorofenol, PCE, TCE	Roy e Hanninen de 1994
Álamo híbrido	Herbicida atrazina, nitrobenzeno, TCE, TNT	Burken e Schnoor de 1997
<i>Myriophyllum spicatum</i>	TNT	Hughes et al., 1997
Gramíneas forrageiras	Ácidos benzóico clorados	Siciliano e Germida de 1998
<i>Populus fastigiata</i> – Árvore de Álamo	Tricloroetileno	Newman, 1998
<i>Medicago sativa</i> L. (alfafa)	Betume Petróleo	Muratova, 2003 Kirk, et al., 2005
<i>Lolium perenne</i> (azevém)	HPA	Joner, 2003 Rezek et al., 2008
<i>Sebastiania commersoniana</i>	Petróleo Óleo diesel	Thibes et al., 2006 Silva, 2006
<i>Spartina alterniflora</i> (Capimmarinho)	Petróleo Metais HPAs Água produzida	Viana, 2007 Lacerda, 1997; Marinset <i>al.</i> , 1997; Montagnolli, 1999 Wattset <i>al.</i> , 2006 Gomes Neto, 2008
<i>Sida acuta</i> (vassoura) <i>Ricinus communis</i> (mamona) <i>Calotropis</i> (janaúba) <i>Cássia fistula</i> (chuva de ouro)	Metais	Gupta, 2007
<i>Stachys sylvatica</i> (mostarda) <i>Calamagrostis arundinacea</i>	Metais	Antosiewicz. et al., 2008
<i>Buddleja asiatica</i> <i>B. paniculata</i>	Pb	Piyaporn et al, 2008
<i>Avicennia Schaueriana</i> (Mangue preto)	Óleo residual	Moreira, 2011
<i>Rhizophora mangle</i> (Mangue vermelho)	Óleo residual	Moreira, 2011

No Brasil, esta tecnologia ainda carece de mais pesquisas para que seja utilizada por profissionais envolvidos na área ambiental, apesar de apresentar condições climáticas e

ambientais favoráveis ao desenvolvimento deste processo (HU et al., 2010). Existem estudos no Brasil sobre a técnica de fitorremediação, porém, na maioria dos casos são voltados apenas para contaminação por metais pesados (CARNEIRO et al., 2001; PIRES et al., 2003; GRATÃO, 2005; SANTOS, 2005). Alguns projetos objetivando a recuperação de manguezais impactados por petróleo e metais pesados já foram realizados no Brasil. Porém, as tecnologias convencionais de remediação geralmente utilizadas são caras e propiciam a um risco de contaminação secundária quando os contaminantes são tratados de forma inadequada (MOREIRA, 2011).

Algumas espécies de plantas podem apresentar alterações à contaminação, que vão desde o aumento no crescimento, o amarelamento das folhas, até danos irreversíveis como a morte da planta (ADAM; DUNCAN, 1999; BONA, 2003; AL-ZALZALEH, 2004). Adam e Duncan (1999) observou a formação de raízes adventícias em *Campomanesia xanthocarpa* (guabiroba), raízes que se formam a partir do caule ou das folhas, o que foi atribuído como uma estratégia da planta de evitar o contato com o solo contaminado. Mayer (2005) pôde notar que a espécie apresentou desenvolvimento, em solo contaminado por petróleo, havendo maior massa seca das raízes e da planta, aumento no diâmetro do caule e na altura, bem como sistema radicular com ramificações superficiais. Maranhão (2004) avaliando plantas adultas de *Podocarpus lambertii* (pinheirinho) que sofreram o efeito direto do derramamento de petróleo, registrou alterações morfológicas e anatômicas e relatou que estas alterações provavelmente se relacionavam ao estresse hídrico causado pela impermeabilização das raízes pelo petróleo.

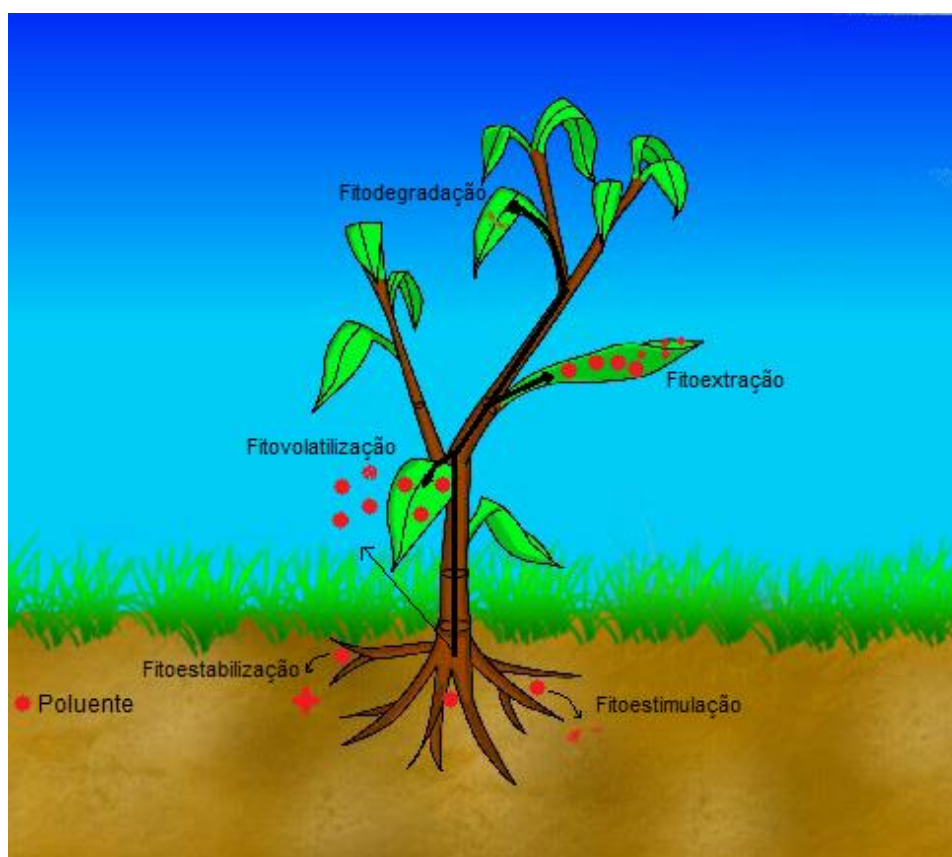
Merkel (2004) detectou elevada taxa de brotação, não crescimento das raízes e menor massa seca para leguminosas, em solo contaminado com óleo bruto. Oliveira (2004) observou que plantas jovens de *Schinusterebemthifolius* - aroeira mansa - são tolerantes à contaminação do solo com petróleo, visto a espécie não ter apresentado alterações significativas no crescimento e não ter tido diminuição da biomassa. Além disso, tal espécie desenvolveu sistema radicular mais ramificado no solo contaminado, evidenciando uma adaptação ao estresse hídrico. Farias (2005) notou alterações na área foliar de *Rhynchosporacorymbosa* (tiririca), espécie que predominou em uma área contaminada com petróleo. A identificação de espécies tolerantes a contaminantes de petróleo e seus derivados no solo é importante uma vez que, através destas espécies, é possível aplicar, de forma mais efetiva, a técnica da fitorremediação na recuperação de áreas contaminadas (VIANA, 2007).

A aplicação dessa técnica, no Brasil, bem como em outros países de clima tropical, é favorecida pela existência de condições climáticas e ambientais, visto à biodiversidade vegetal

e de microrganismos nestes locais. Ela vem conquistando o seu espaço com a crescente demanda por tecnologias de remediação ambiental (BRIEN, 1995; NULTSCH, 2000; JONER; LEYVAL, 2003; MERKL, 2005; MURAKAMI, et al., 2009; MENG; QIAO, 2011; MOREIRA, 2011; TENG, et al., 2011; FANG, et al., 2012; WANG, et al., 2012; WANG, et al., 2014).

As espécies vegetais podem atuar diretamente, absorvendo, acumulando ou metabolizando os compostos nos tecidos, ou indiretamente, alterando as condições físico-químicas do sedimento, propiciando a imobilização ou alterando a química dos compostos tóxicos, onde os mecanismos diretos são a fitoextração, fitodegradação e fitovolatilização e os indiretos são a fitoestabilização e fitoestimulação (DINARDI et al., 2003). A Figura 3 ilustra os principais mecanismos que os poluentes podem sofrer durante a fitorremediação, segundo PILON-SMITS (2005).

Figura 3 - Ilustração das vias possíveis dos poluentes durante a fitorremediação



Adaptado de PILON-SMITS (2005).

A fitoextração, segundo Mcgrath (1998), é a absorção dos contaminantes pelas raízes os quais são armazenados nessa região e/ou translocados e acumulados nas partes aéreas, sendo aplicável principalmente para metais pesados e podendo ser usada também para compostos orgânicos. Na fitodegradação, segundo Cunningham (1996), os contaminantes

orgânicos são degradados ou mineralizados em compostos menos tóxicos dentro das células vegetais por enzimas específicas. Na fitovolatilização, o contaminante é assimilado pela planta, convertido em forma não tóxica e liberado para a atmosfera através da transpiração da planta (SUSARLA, 2002; JONER; LEYVAL, 2003). Na fitoestabilização, segundo Cunningham (1996), os contaminantes são incorporados à lignina da parede vegetal ou aos húmus do solo, precipitando-os sob formas insolúveis, e posteriormente são aprisionados na matriz, evitando a mobilização do contaminante e limitando sua difusão no solo. Por fim, a fitoestimulação explora o efeito estimulante que as raízes proporcionam aos processos microbianos e às alterações físico-químicas na rizosfera. Essa atividade é proveniente de proteínas e enzimas produzidas e exudadas pelas plantas ou organismos do solo (bactérias, fungos e leveduras), as quais propiciam que os contaminantes sejam metabolizados, degradados ou mineralizados, transformando-os em compostos menos danosos, ou que sirvam de energia para as plantas ou microrganismos presentes no solo (ITRC, 2001).

A fitorremediação oferece vantagens e desvantagens quanto à sua utilização, conforme mostra na tabela 2, descritos por diversos autores de formas semelhantes (COLE, et al., 1995; CUNNINGHAM, et al., 1996; VOSE, et al., 2000; LEE, et al., 2007; ADESODUN, et al., 2010; HU, et al., 2010; MACEK; MACKOVA; KAS, 2010).

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens quanto à fitorremediação

VANTAGENS	LIMITAÇÕES
Aplicável <i>in situ</i> , sendo que o solo pode ser posteriormente reutilizado;	Influenciadas pelas condições de solo e clima do local;
Possibilidades de remediar águas contaminadas, o solo, sedimentos e o ar;	O contaminante deve estar dentro da zona de alcance do sistema radicular;
Aplica-se a grande variedade de poluentes, podendo remediar vários contaminantes simultaneamente;	Dificuldade na seleção de plantas para fitorremediação, em razão da baixa quantidade de espécies previamente avaliadas para diversos ecossistemas;
Grandes áreas podem ser tratadas a baixo custo, aplicando-se a áreas extensas, onde outras tecnologias são proibitivas;	O tempo para se obter resultados pode ser longo, quando se considera que o crescimento das espécies depende da estação, clima e solo, além do fornecimento de água;
Conservação dos recursos naturais, visto que as plantas ajudam no controle dos processos erosivo, eólico e hídrico;	Os contaminantes podem encontrar-se em concentrações muito tóxicas a ponto de não permitir o desenvolvimento das plantas;
Técnica esteticamente bem aceita pela sociedade;	Potencial de contaminação da cadeia alimentar;
Os compostos orgânicos podem ser degradados a CO ₂ e H ₂ O, removendo a contaminação;	A toxicidade e a biodisponibilidade dos subprodutos da biodegradação muitas vezes não são conhecidos;
Baixo custo	Dificuldade de introdução em sítios com elevados níveis do contaminante.

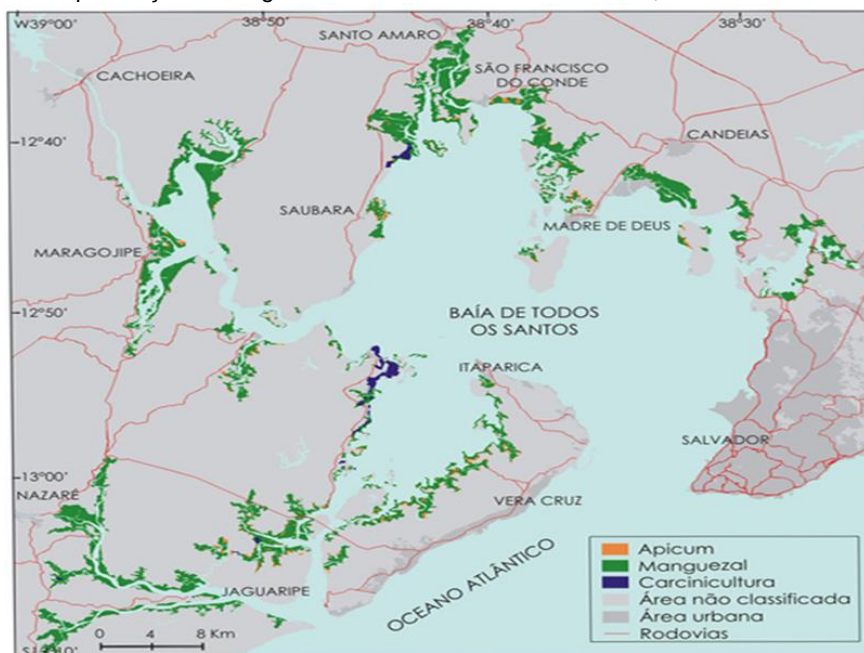
Fonte: Autora (2016).

Apesar de existirem limitações, a fitorremediação pode se tornar uma técnica promissora, principalmente em razão do seu baixo custo, facilidade de implementação e clima favorável nos países tropicais. Contudo, requer ação conjunta de profissionais de diversas áreas, no intuito de identificar espécies capazes de atuar na descontaminação de solos, principalmente em condições edafoclimáticas (solo e clima).

3 ÁREA DE ESTUDO

A Baía de Todos os Santos (BTS) é uma reentrância costeira, localizada no Recôncavo Baiano, situada entre as coordenadas 12°39'40" S – 13° S de latitude e 38°30' W – 38°43'30" W de longitude, sendo considerada a maior e mais importante baía navegável da costa tropical do Brasil (LEÃO; DOMINGUEZ, 2000). A BTS destaca-se historicamente por ter sido palco para as primeiras atividades petrolíferas no território brasileiro, que teve início em 1939, quando o petróleo foi descoberto no subúrbio ferroviário do Lobato, em Salvador (BAHIA, 2004). A BTS é uma região circundada por uma das maiores regiões metropolitanas do país, sendo habitada por aproximadamente 3,6 milhões de pessoas (BRASIL, 2010), e abriga diversos ecossistemas com uma biodiversidade característica de fauna e flora associadas, rodeada por municípios nos quais há inúmeras atividades industriais, como o Centro Industrial de Aratu (CIA), a Refinaria Landulpho Alves (RLAM), o Estaleiro do Paraguaçu, entre outros. Essas atividades acarretam em valores econômicos para a sociedade, em contrapartida, envolvem riscos significativos ao meio ambiente como um todo (QUEIROZ; CELINO, 2008; HATJE et al., 2009; MILAZZO, 2011). Um dos ecossistemas costeiros que é considerado mais afetado pelos derramamentos de petróleo nesta região é o manguezal e os seus compartimentos ambientais. Estando esses ecossistemas fortemente presente na BTS, conforme ilustra a figura 4.

Figura 4 - Dominante presença de manguezais na Baía de Todos os Santos, Bahia - Brasil



Fonte: Hadlich; Ucha e Celino (2008).

Geologicamente esta região integra a bacia sedimentar intracratônica do Recôncavo, de idade cretácea, com predomínio de sedimentos arenosos e argilosos, apresentando predominância nos sedimentos recentes de permeabilidade média elevada e o macro-domínio das rochas sedimentares cretáceas possui uma permeabilidade variável de média a alta (BAHIA, 2004).

Na bacia hidrográfica do rio São Paulo existem diversos poços de petróleo, com registro histórico de incidentes do tipo *blow-out* (explosão de poços), ocasionando a contaminação por óleo cru (petróleo) aos ecossistemas, onde o manguezal ocupa um papel de destaque (BAHIA, 2002; JESUS, 2011). Em função deste cenário surge a necessidade da elaboração e testes de metodologias para remediação dessas áreas, já que são escassos estudos na literatura científica relacionados com a temática desta pesquisa.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PROCEDIMENTOS DE AMOSTRAGEM E ACONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS

Os sedimentos foram coletados superficialmente, até 30 cm de profundidade, em maré vazante, em áreas consideradas não contaminadas por atividades petrolíferas (MOREIRA, 2011), na porção nordeste da BTS, nas margens do rio São Paulo. Foram recolhidos, em locais de deposição lamosa geralmente inundável, com auxílio de um testemunhador (figura 6), que consta de um tubo de aço inoxidável de 10 cm de diâmetro e capacidade para coletar testemunhos de até 30 cm, dispendo-os em recipientes de alumínio (figura 6), previamente calcinados em mufla a 450°C por 4h, para reduzir a probabilidade de interferências por contaminação.

Figura 6 –Testemunhador de aço inoxidável; Recipiente de alumínio



Fonte: Autora (2015).

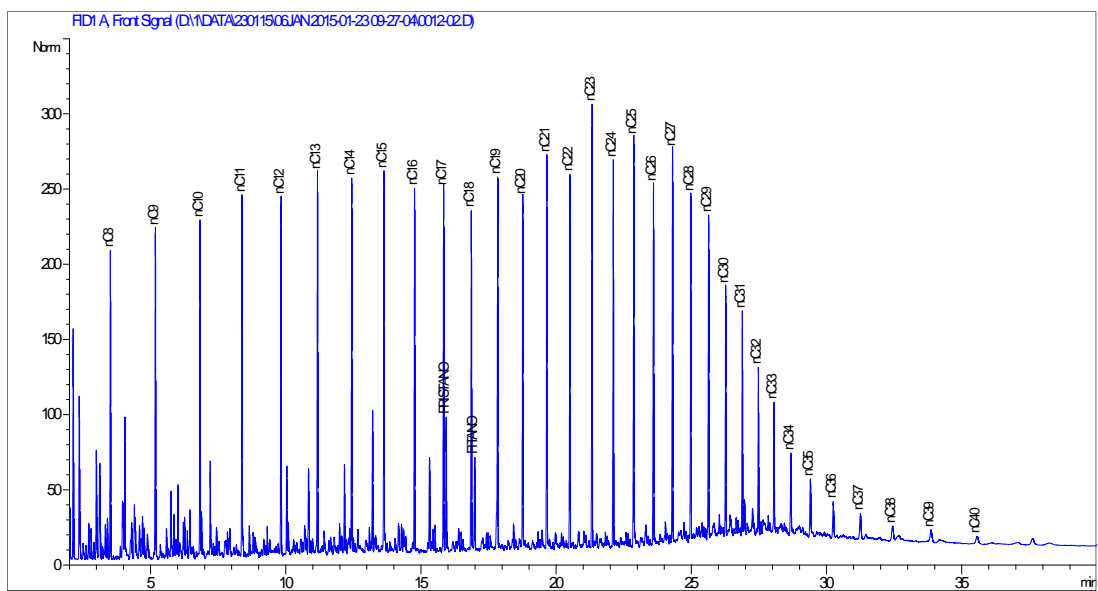
Todas as amostras de sedimento se mantiveram em caixas de isopor até o dia seguinte à coleta, na montagem do experimento. Foram aproximadamente 300 Kg de sedimento coletado. A contaminação artificial com o petróleo (1% em relação à massa de sedimento necessário), foi feita em parte do sedimento coletado (figura 7), visto que uma porção foi mantida a composição natural do sedimento (controle). O óleo utilizado foi derivado da Bacia do Recôncavo, Bahia, Brasil, o qual pode ser observado seu perfil de distribuição dos hidrocarbonetos do óleo, na figura 8.

Figura 7 - Contaminação do sedimento com o óleo da Bacia do Recôncavo



Fonte: Autora (2015).

Figura 8 - Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos do óleo da bacia do Recôncavo – Bahia – Brasil, analisado por GC-FID



Fonte: Autora (2015).

4.1.1 Coleta da água estuarina

A coleta ocorreu no dia 30 de Março de 2015, aproximadamente às 13h, no topo da maré alta de quadratura, com amplitude de 2,3 m para a região (Marinha do Brasil, 2015). A água foi monitorada quanto aos parâmetros físico – químicos, tais como salinidade, oxigênio dissolvido, pH e temperatura da água no local. A coleta foi realizada com galões de 20L previamente descontaminados (com Extran® a 10%, lavados com água de torneira e destilada, e secos à temperatura ambiente), totalizando 16 galões, equivalente a aproximadamente 320L, e em algumas garrafas para caracterização da água local. Essas amostras, foram acondicionadas em caixas de isopor com gelo (figura 9) e levadas ao laboratório, onde permaneceram resfriadas até o dia seguinte, na montagem do experimento.

Figura 9 - Galões com amostra de água, devidamente resfriadas em laboratório; coleta de água para caracterização local



Fonte: Autora (2015).

4.1.2 Aquisição das mudas de *Rhizophora mangle*

Para seleção das mudas que iriam compor o processo de fitorremediação, foram escolhidas aquelas de aproximadamente 3 meses, cedidas pela ONG Vovó do Mangue - Maragogipe (figura 10).

As mudas foram cultivadas com sedimentos de praia e de manguezal, com predominância do sedimento praial, e eram regadas com água da torneira à cada dois dias, conforme informações passadas pelo responsável do cultivo de mudas. Estas plantas foram disponibilizadas antes da coleta de água e sedimento, para que pudessem aclimatar por aproximadamente quatro semanas ao local. Neste período, elas foram regadas periodicamente com água da torneira, a cada dois dias, conforme orientação do responsável pela manutenção das mudas na ONG supracitada.

Figura 10 - Mudas de *Rhizophora mangle* na ONG Vovó do Mangue - Maragogipe



Fonte: Autora (2015).

4.2 TRABALHO EXPERIMENTAL

4.2.1 Metodologia de montagem do experimento

Em laboratório, o ambiente de manguezal foi simulado em aquários, buscando representar as condições reais de contaminação de áreas prioritárias selecionadas. No total foram montadas 12 unidades de simulação (sendo em triplicatas para contaminado e controle da *Rhizophora mangle* e Biorremediação - sem a espécie em questão). Feito isso para se obter a eficiência da espécie de estudo no processo de remediação, quando comparado à Biorremediação, que ocorre apenas com microorganismos intrínsecos ao sedimento, na ausência de espécie de

planta. Em cada unidade de simulação (aquário), estavam inseridas seis cubetas de vidro, conforme ilustra a figura 11.

Figura 11 - Delineamento ilustrativo do processo experimental da fitorremediação para a *Rhizophora mangle*, seguindo o mesmo processo para o experimento de Biorremediação



Fonte: Autora (2015).

As cubetas de vidro eram vazadas, e foram recobertas por um tecido de algodão (figura 12a), de forma que o sedimento sempre permanecesse em contato com a água. A referida unidade de simulação continha em sua estrutura uma flange que controlava o nível mínimo em que a água estaria em contato com as cubetas, simulando o nível de maré baixa. O recipiente foi acoplado a duas estruturas de tubulação, uma ligada a uma bomba, dentro de um galão, onde a água foi bombeada para o recipiente, aumentando a energia dessa água e proporcionando seu deslocamento para que preenchesse o aquário. No aquário continha uma bóia que controlava o nível de maré alta, bem como uma tubulação ligada a uma torneira, regulando a saída de água, que se deslocava devido a força da gravidade, conforme ilustra na figura 12b, gerando um ciclo. As bombas estiveram ligadas a um relógio digital (*Timer*), que controlava seu funcionamento a cada ciclo de maré, ou seja, a bomba estava sendo controlada pelo relógio digital, que era programado semanalmente para ligar e desligar no horário real da maré (Marinha do Brasil, 2015) da região em estudo.

Figura 12 - Delineamento do processo experimental do sistema: (a) cubetas; (b) sistema montado, e sistema completo (sedimento, mudas e água), respectivamente



Fonte: Autora (2015).

Todo o sedimento coletado foi homogeneizado, com o auxílio de uma bacia e colheres de aço inoxidável, e suportes de porcelana (figura 13).

Figura 13 - Utensílios utilizados como auxílio, na homogeneização do sedimento; Homogeneização do sedimento



Fonte: Autora (2015).

O processo de replantio das mudas foi feito da mesma maneira para o experimento controle e para o contaminado. Neste, foi feita uma acomodação do sedimento de manguezal nas paredes das cubetas, sendo posteriormente adicionado as mudas no centro da cubeta, até então vazia. Para ocupar os espaços vazios restantes entre a muda e o sedimento de mangue que recobre a parede da cubeta, foi utilizado o sedimento provindo nas mudas da ONG. Feito isso com a intenção de reduzir o choque induzido nas mudas causado pelo replantio em um sedimento contaminado, e com concentrações de nutrientes e MO diferentes do sedimento o qual estavam até o momento.

No intervalo de dois em dois dias, as mudas do experimento eram regadas com água mineral, para garantir o aporte de água doce que teria naturalmente por parte das chuvas. Vale ressaltar que o experimento controle e contaminado foram montados em bancadas diferentes, na tentativa de evitar possíveis contaminações no manuseio.

4.3 METODOLOGIA DE COLETA - RETIRADA DAS AMOSTRAS

A retirada das amostras de sedimento e de água das unidades de simulação foi realizada nos intervalos de 20, 40, 60 e 90 dias - T1, T2, T3 e T4 respectivamente. Em cada data de coleta,

foi retirada uma das 6 cubetas presentes no aquário e coletado o sedimento superficial, próximo à rizosfera, e a água, para posteriores análises.

Diante da quantidade de água que era retirada de cada aquário nos tempos de coleta, houve reposição da mesma, que, a depender da salinidade da água do aquário, seria feita nova coleta no píer do rio São Paulo e posteriormente a reposição nos aquários, ou seria adicionado água mili Q.

Durante os três meses de simulação, as unidades foram monitoradas para os parâmetros físico-químicos (pH, salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido), com o auxílio de equipamentos de alta precisão.

- ✓ pH – medidor de pH portátil, digital, com precisão de 0,01 unidades de pH;
- ✓ salinidade – usando-se um refratômetro manual , com precisão de +/- 0,5;
- ✓ temperatura – usando-se termômetro acoplado ao oxímetro, com precisão de +/- 0,5°C;
- ✓ oxigênio dissolvido (OD) – medidor de OD micro-processado , portátil, com precisão de +/- 0,05%.

Finalizado o experimento, todo o material utilizado foi limpo com papel toalha, inicialmente, para retirada dos sedimentos, e posteriormente descontaminados com Diclorometano (DCM) recuperado, Extran® a 10%, lavados com água de torneira e destilada, e secos à temperatura ambiente, para posterior armazenamento adequado em laboratório. O descarte dos resíduos gerados foram separados para as unidades controle e contaminado, onde o descarte do controle foi para o lixo comum, e o descarte do contaminado foi separado e encaminhado para incineração na CETREL (Central de Tratamento de Efluentes Líquidos), bem como todo o sedimento utilizado no experimento. Quanto à água, foi filtrado com lã de vidro e carvão ativado, para reter os possíveis compostos orgânicos presentes na matriz, e posterior descarte na rede de esgoto. Havendo todo cuidado ambiental no momento de descarte dos materiais utilizados em todo o procedimento experimental, bem como o tratamento dos resíduos laboratoriais, decorrentes de análises químicas.

4.4 ATIVIDADES LABORATORIAIS

Os procedimentos laboratoriais foram realizadas no Núcleo de Estudos Ambientais (NEA) - Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

As amostras foram acondicionadas em recipientes previamente descontaminados em Extran® a 10% durante 24 horas, em seguida lavados com água de torneira, destilada e por fim a ultrapura, e secas a 100°C em estufa. Alguns recipientes foram calcinados, para reduzir a probabilidade de interferências por contaminação. Já para a matriz água alguns recipientes foram descontaminados em ácido nítrico (HNO₃ 30%), além do procedimento descrito à cima para o Extran®.

Todas as amostras ficaram armazenadas em freezer a -5°C. As amostras de sedimentos foram secas em Liofilizador, modelo Liotop L108, por aproximadamente cinco dias e, posteriormente peneiradas para separação de frações superiores a dois milímetros de diâmetro, com o objetivo de retirar qualquer fragmento maior, como raízes, folhas, dentre outros. Para as análises químicas, as amostras passaram por processo de maceração, com auxílio de um almofariz e pistilo de porcelana, a fim de disponibilizar a superfície dos grãos.

Nos sedimentos proveniente do experimento foram realizadas análises de granulometria, matéria orgânica, nitrogênio total, fósforo, a determinação de metais e HTP. Cada metodologia segue abaixo descrita.

4.4.1 Análises Químicas

Os métodos analíticos utilizados para determinar as características geoquímicas dos sedimentos foram:

4.4.1.1 Caracterização granulométrica

A caracterização da constituição granulométrica dos sedimentos foi realizada em um analisador de partículas com difração a Laser Modelo CILAS 1064, segundo metodologia descrita por Garcia e colaboradores, 2014. As amostras foram colocadas em uma mufla a aproximadamente 450°C por 8 horas para degradar a matéria orgânica presente. A MO residual foi oxidada com utilização de peróxido de hidrogênio. Depois, adicionou-se o dispersante hexametáfosfato de sódio e manteve-se sob agitação durante 4 horas em mesa agitadora, para evitar floculação. A análise granulométrica, é um procedimento físico que fornece dados de porcentagem das frações granulométricas areia grossa, areia média, areia fina, areia muito fina, silte e argila, que são tratados através do software de análises granulométricas GRADISTAT V 5.0®.

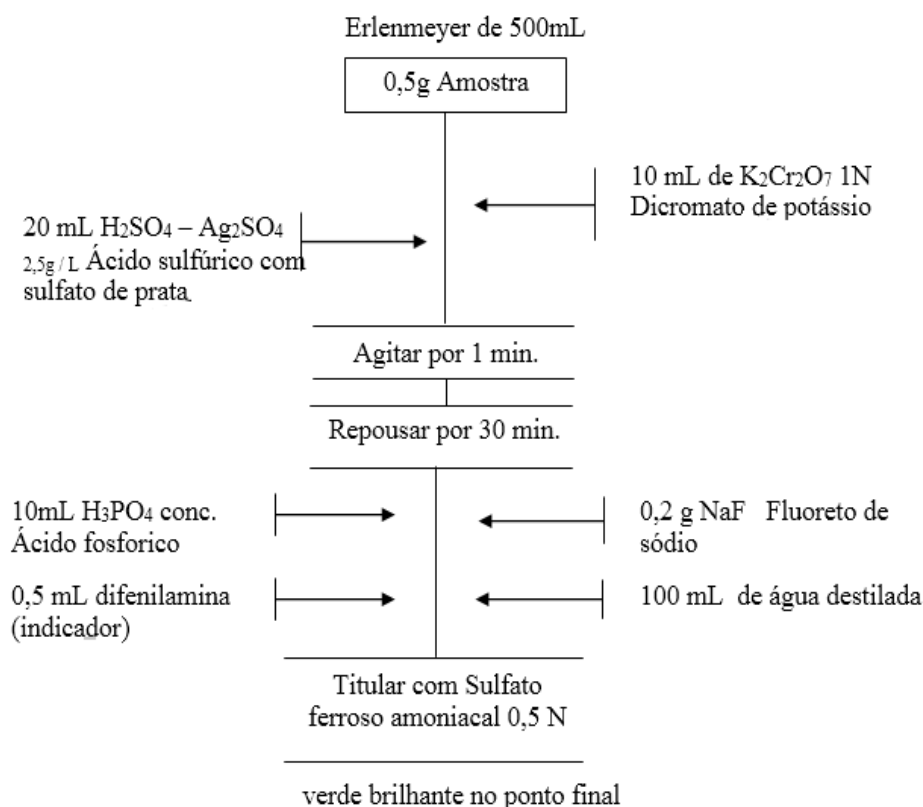
4.4.1.2 Determinação do Carbono Orgânico Total (COT) – Matéria Orgânica (MO)

Saber a concentração de carbono orgânico total (COT) é necessário para se conhecer a quantidade de matéria orgânica (MO) que está presente no sedimento. Sua análise pode corresponder à concentração de MO no ambiente estudado através do fator de conversão para carbono orgânico igual a 1,724. Sendo assim, temos o seguinte equação, segundo SILVA, 2011:

$$\% MO = \% COT \times 1,724$$

O método utilizado para a determinação do COT, é conhecido como método do “dicromato de potássio” descrito no manual da EMBRAPA (2009), conforme ilustra a figura 14, com limite de detecção de 0,04% para o COT e de 0,08% para a MO.

Figura 14 - Fluxograma da determinação de carbono orgânico total



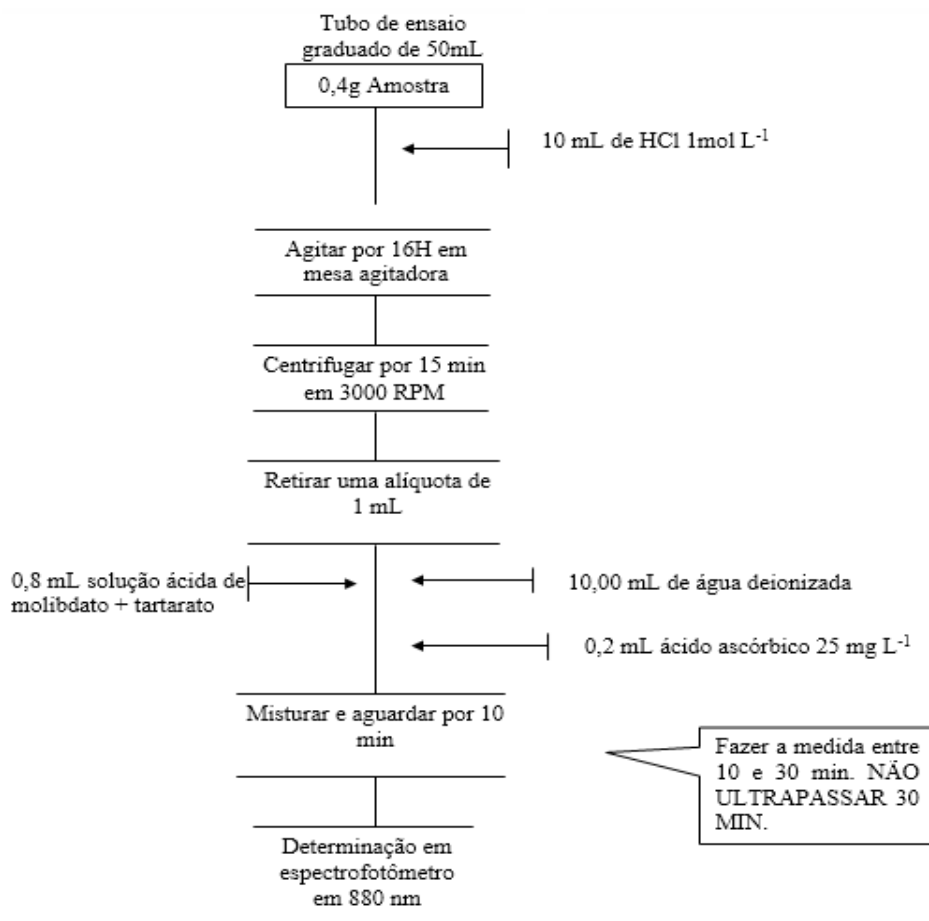
4.4.1.3 Nitrogênio total e Fósforo

A determinação de nitrogênio total em sedimento foi realizada por injeção e leitura através do analisador de partículas LECO. Anterior à injeção, as amostras de sedimento foram

desagregadas e peneiradas a 2mm, maceradas e peneiradas a 80 mesh. O LDM para análise de nitrogênio no LECO é de 0,10%.

Quanto à análise de fósforo, foi realizada através do método descrito pela Embrapa (2009), conforme ilustra o fluxograma na figura 15. Com LDM de 0,50 mg/Kg.

Figura 15 - Fluxograma da determinação de fósforo



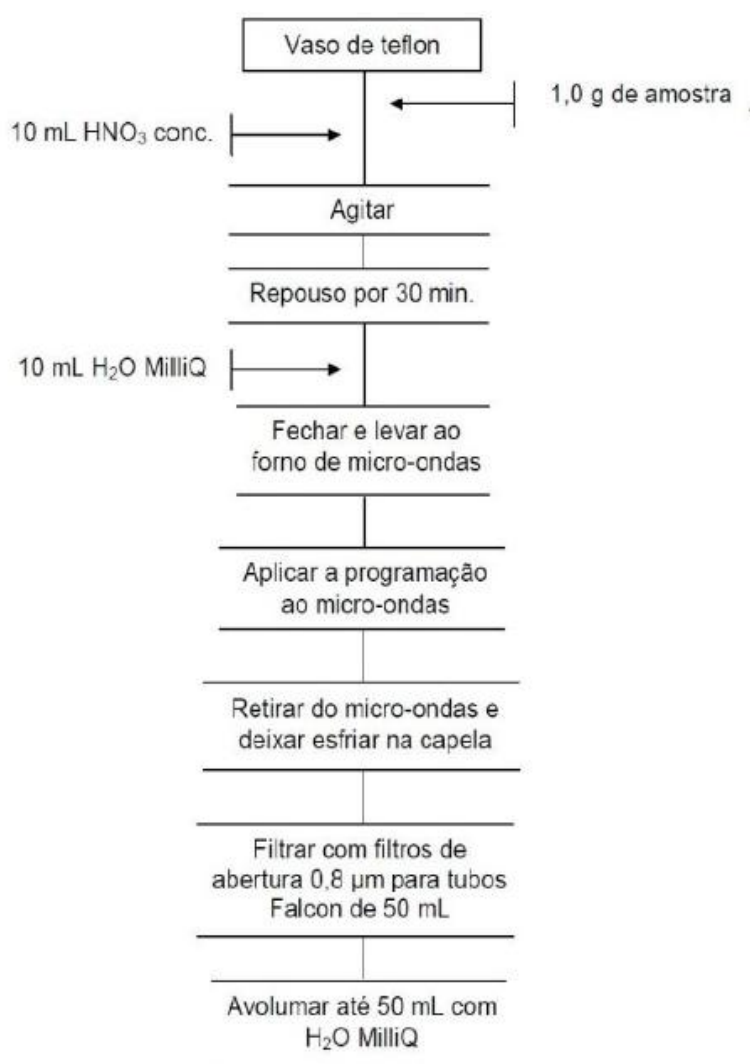
4.4.1.4 Determinação de metais em sedimento

Após pré tratamento (desagregar e peneirar), a decomposição do sedimento foi realizada através da técnica de digestão parcial, em forno microondas (modelo MARS 6) segundo metodologia da EPA 3015A. O método consistiu em pesar 1,0 g de amostra, à fração total, de sedimento seco diretamente em vaso de teflon. Adiciona-se então, 5 mL de ácido nítrico concentrado e 5mL de água ultrapura, para uma pré digestão por 30 minutos, após esse período, adiciona 10 mL de ácido nítrico, e aquece em microondas por 20 minutos a uma temperatura de 180°C. Após a digestão as amostras foram filtradas com filtro quantitativo (0,80 µm), avolumados em balão volumétrico de 50 mL com água ultrapura e armazenadas

em tubos falcon para posterior determinação dos teores de metais, conforme ilustra a figura 16. Os metais foram determinados utilizando-se a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), Agilent Technologies 720. O controle de qualidade do método foi feito através da aplicação da metodologia descrita acima, no material de referencia certificado de sedimento (STSD1 – STREAM SEDIMENT)

Com LDM de 0,25 mg/Kg para o Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cádmiio (Cd), Cobre (Cu), Manganês (Mn), Molibidênio (Mo), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Vanádio (V) e Zinco (Zn), já para o Alumínio (Al) e Ferro (Fe) o LDM foi de 0,01%

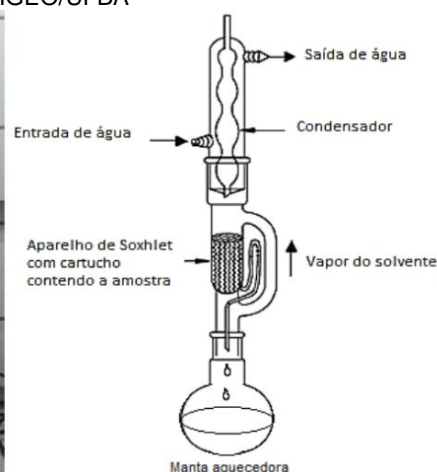
Figura 16 - Fluxograma para determinação de metais parciais em sedimento



4.4.1.5 Determinação de HTP no sedimento

Para obtenção dos extratos de hidrocarbonetos das amostras de sedimento, foi utilizado a metodologia adaptada 3540C da USEPA, no Laboratório de Estudos do Petróleo, na Universidade Federal da Bahia (LEPETRO). Constituído por um sistema de *Soxhlet*, com solvente Diclorometano (DCM) ultrapuro (MERK®), durante um período de no mínimo 4 horas. Este sistema é composto pelo extrator *Soxhlet*, acoplado a um balão contendo 80mL de DCM na base, e conectado na parte superior a um condensador. Por fim, todo o sistema é sustentado por uma manta aquecedora, onde o balão está suportado, com o intuito de acelerar a volatilização do DCM (figura 17).

Figura 17 - Sistema de extração Soxhlet utilizado no LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA



Fonte: Autora (2015).

Adaptado de Almeida (2014).

Aos términos de cada batelada das análises de extração, todas as vidrarias foram descontaminadas com DCM recuperado, as pipetas de pasteur foram sonicadas por 15 – 30 min com KOH (além do procedimento com o DCM recuperado), posteriormente limpos com Extran® a 10%, feito isso com o intuito de retirar frações orgânicas que por ventura ainda estivessem nas vidrarias, evitando uma possível contaminação do banho de Extran 10%. A descontaminação com Extran® foi realizada em banhos diferentes, havendo um banho para as vidrarias destinadas às análises de amostras controle e outro para as utilizadas nas amostras contaminadas, com o intuito de evitar contaminação das vidrarias utilizadas nas análises controle e contaminadas. Bem como, o procedimento de rotaevaporação, foi realizada em rotavapor diferentes, um destinado para amostras de óleo e outro para as amostras de ambiental (controle), evitando assim, erros aleatórios no procedimento da análise. Em um novo momento de análise, essas vidrarias já secas, eram submetidas novamente ao DCM recuperado, e finalmente utilizadas.

Foi inserida aproximadamente 10 g da amostra no sistema *Soxhlet*, em um cartucho feito em laboratório, com dois filtros de celulose qualitativo, com suas extremidades dobradas e grampeadas, sendo os grampos descontaminados com DCM previamente.

Após o período de extração, foi necessário remover o enxofre livre presente nos extratos, por ser um composto interferente para as análises cromatográficas e abundante em sedimentos estuarinos na forma de sulfato ou reduzido a sulfeto. Isso, devido seu caráter polar, o qual poderia facilitar sua detecção no cromatógrafo gasoso como uma substância semi-volátil, indicando um sinal dominante no extrato. A remoção de enxofre foi realizada utilizando os fios de cobre metálicos previamente ativados, os mesmos foram adicionados ao balão, junto ao DCM. O enxofre foi detectado pelo escurecimento do cobre (figura 18).

A ativação dos fios de cobre foi realizada colocando-os em ácido clorídrico (HCl) concentrado P.A (Merck), até que o cobre apresentasse uma aparência brilhante. Em seguida, os fios de cobre foram retirados do ácido e lavados sequencialmente, com duas porções de metanol P.A (Merck), três porções de acetona (Quimex) e uma de diclorometano. Essa metodologia foi baseada nos estudos realizados por Sanders (1995) e Jin (2007).

Figura 18 - Fios de cobre durante o tratamento de ativação e depois de retirar o enxofre livre na matéria orgânica do extrato extraído



Fonte: Autora (2015).

Os extratos foram concentrados em um evaporador rotativo modelo R-215, *Büchi*® e posteriormente transferidos para *vials*, previamente descontaminados, etiquetados e pesados, com o auxílio de pipetas de pasteur. Após transferência, e evaporação do solvente residual, o vial foi então novamente pesado, e através da diferença entre o peso inicial e final, determinou-se o volume a ser adicionado de DCM nas amostras, para se obter concentração de 500 mg/ μ L.

Os hidrocarbonetos de petróleo (HTP) derivado dos testes de fitorremediação foi determinado através da Cromatografia em fase gasosa – Detector por Ionização de Chama (GC-FID, na sigla em inglês) Agilent Technologies 7890B.

Para verificação de possíveis contaminações durante o procedimento analítico, a cada nove amostras, fez-se um branco, os quais passaram por todo processo de extração, transferência e análise, porém sem a adição de amostra.

Para controle de qualidade, em todos os procedimentos analíticos foram realizados testes de brancos e réplicas de bancada (10% das amostras).

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O conjunto de dados referente aos diferentes parâmetros determinados analiticamente e gerados pelos levantamentos geoquímicos, foram avaliados através do Software EXCEL 2013 e o *Statística* versão 7.0. O teste de Grubbs foi aplicado, na tentativa de verificar a presença de valores extremos, eliminando alguma amostra discrepante em relação às demais, objetivando a melhor compreensão dos dados, além de colaborar na identificação de processos. Foi realizado Análise de Componentes Principais (PCA, sigla em inglês) para compreensão da variância dos dados, além de verificar quais as variáveis mais relevantes no processo de remediação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO RIO SÃO PAULO

Os dados dos parâmetros físico-químicos da água medidos *in situ* no estuário do rio São Paulo, são apresentados na tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos medidos *in situ*, em águas superficiais do estuário do rio São Paulo. Temperatura (T); Oxigênio Dissolvido (OD); Salinidade (Sal)

	pH	T	OD [mg/l]	Sal
Rio São Paulo	7,78	30,82	3,36	23
CONAMA 357	6,5 - 8,5	-	> 5,0	0,5% – 30%

Fonte: Autora (2016).

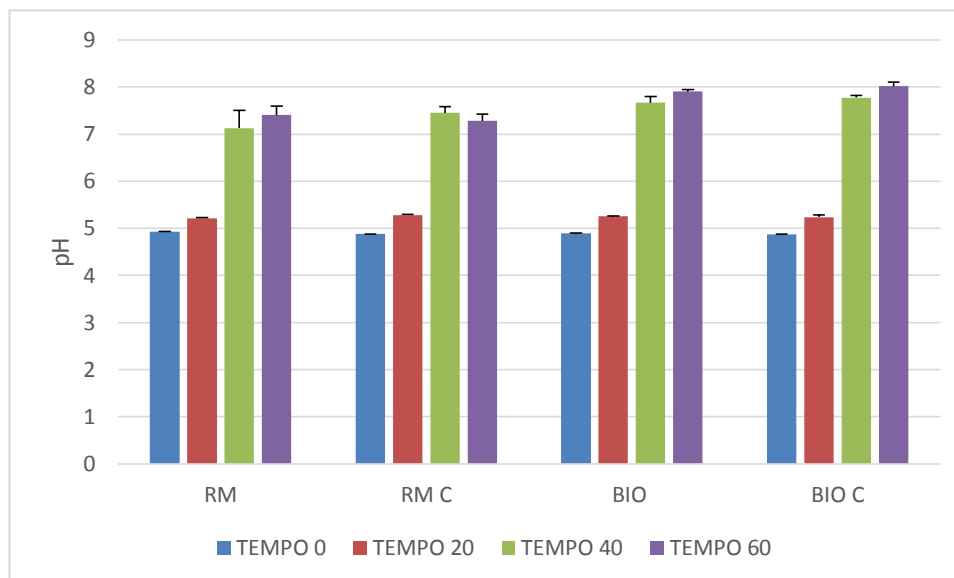
Os valores obtidos, foram comparados com as diretrizes classificatórias da Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para seu enquadramento. De acordo com a salinidade, o local é classificado como ambiente de águas salobras. O pH estava de acordo com o padrão de qualidade para o local, com exceção do OD, que estava abaixo do limite estabelecido na resolução, o que já era esperado, devido à elevada concentração de MO presente em ambientes de manguezal.

5.2 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO EXPERIMENTO DE FITORREMEDIAÇÃO

5.2.1 pH

A média dos valores de pH aferidos nos aquários nos tempos de coleta variaram de 4,92 (Tempo 0) a 8,02 (Tempo 60), conforme mostra a figura 19, estando o 4,92 um pouco abaixo dos valores comumente encontrados em manguezais inseridos em ambientes com influência fluvio-marinha, e o 8,02 encaixa-se nos valores tipicamente encontrados para o ecossistema, bem como, está dentro da faixa de referencia para a Resolução 357/05 do CONAMA para águas salobras. Os valores de pH não puderam ser aferidos no tempo de coleta 90 devido ausência do equipamento no laboratório.

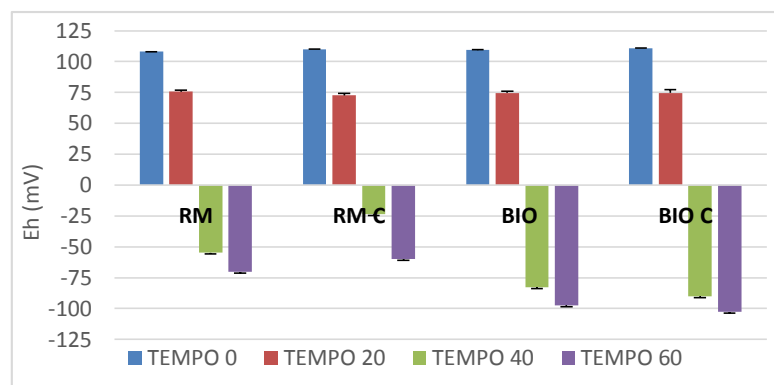
Figura 19- Média e desvio padrão, dos valores de pH aferidos nas triplicatas dos aquários dos experimentos da fitorremediação ao longo do tempo, sendo RM = *Rhizophora mangle*; RM C = *Rhizophora mangle* controle; BIO = Biorremediação; BIO C = Biorremediação Controle



5.2.2 Eh

Para as médias dos valores de Eh, inicialmente existia uma característica oxidante, ou seja, um ambiente rico em oxigênio, possuindo valores variando entre 72,67 e 111,00 mV (figura 20). Porém, a partir do tempo 40, passou a apresentar uma característica redutora, com valores de Eh variando entre -23,67 e -102,67 mV, o qual pode ser caracterizado por cedência de elétrons ou de átomos de hidrogênio, havendo uma grande possibilidade de transformações, atingindo, entre outros, diretamente, o ferro, o carbono e o enxofre, e indiretamente, o fósforo. No caso do ferro, a forma trivalente passa a bivalente, o fósforo que estava ligado ao ferro trivalente como precipitado, torna-se solúvel por estar associado ao ferro bivalente, além de resultar em uma maior preservação da matéria orgânica presente nos sedimentos, onde ocorre a respiração anaeróbica facultativa (BOURG; LOCH, 1995; BERNARD et al., 1996; SILVA, 2011). Pelo mesmo motivo do pH, para o tempo 90 esse parâmetro não pode ser aferido.

Figura 20 – Média e desvio padrão, dos valores de Eh (mV), aferidos nas triplicatas dos aquários dos experimentos da fitorremediação ao longo do tempo, sendo RM = *Rhizophora mangle*; RM C = *Rhizophora mangle* controle; BIO = Biorremediação; BIO C = Biorremediação Controle

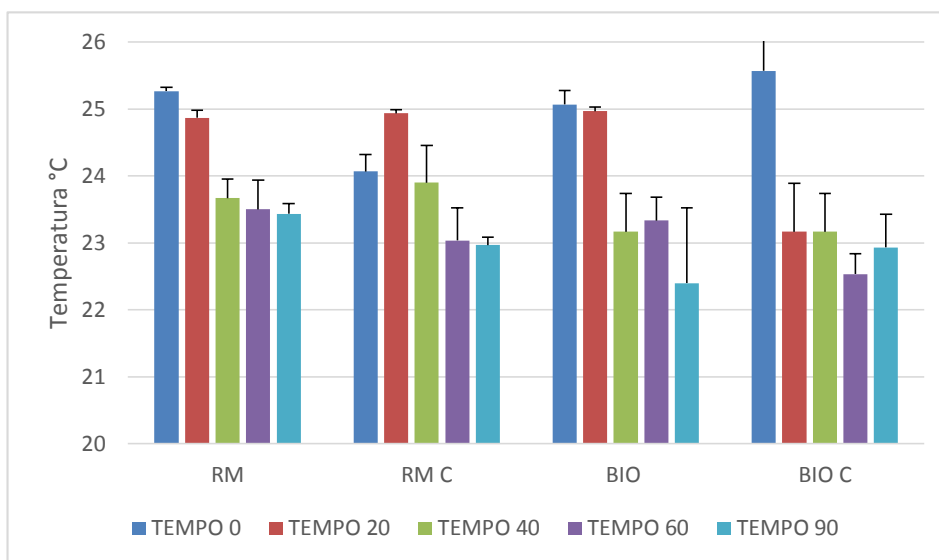


5.2.3 Temperatura, oxigênio dissolvido e salinidade

A média da temperatura dos aquários variou de 22,40 a 25,57°C (figura 21), e, os fatores relacionados a este parâmetro, como oxigênio dissolvido e salinidade (SILVA, 2011), variaram de 3,05 a 5,88 mg/L e 27 a 34,67 (figuras 22 e 23), respectivamente. De modo geral, pode se observar na figura 21, uma tendência à redução da temperatura nas unidades de simulação com o passar do tempo, isso pode ter ocorrido devido à sala do experimento. Apesar de estar isolada do ambiente condicionado do laboratório, nos constantes momentos de entrada e saída da sala onde as unidades de simulação estavam, havia vazão para entrada do ar frio do laboratório. Além do experimento ter ocorrido no período de chuvas na cidade de Salvador, Abril – Julho.

A temperatura influencia na biodegradação do óleo. Apesar de ocorrer numa ampla faixa de temperatura (HAIDER, 1999), ela altera a população microbiana. De acordo com Leahy e Colwell (1990), baixas temperaturas podem limitar a degradação destes poluentes, uma vez que o metabolismo microbiano poderá diminuir e a viscosidade dos hidrocarbonetos aumentam nessas condições. Em contra partida, em altas temperaturas, a toxicidade destes compostos aumenta (TONINI, 2011). Tipicamente o metabolismo dos hidrocarbonetos pelos microrganismos é máximo à temperatura na faixa de 30 à 40°C, diminuindo a viscosidade dos compostos. Porém, estudos de Ricklefs (2001) indicam que, em temperaturas como as obtidas neste trabalho, há o desenvolvimento dos organismos, podendo ocorrer a assimilação do contaminante como fonte de energia, não apresentando efeitos significativamente negativos na produtividade biológica.

Figura 21 - Dados médios e de desvio padrão, de temperatura (°C), aferidos nas triplicatas dos aquários dos experimentos da fitorremediação ao longo do tempo, sendo RM = *Rhizophora mangle*; RM C = *Rhizophora mangle* controle; BIO = Biorremediação; BIO C = Biorremediação Controle



O sedimento utilizado no experimento desta pesquisa apresenta características que confere grande retenção de água devido sua porosidade, e é rico em matéria orgânica (figura 25), no entanto, em constante consumo, o que faz com que, segundo Jacques e colaboradores (2007), ele apresente relação inversa com a disponibilidade de oxigênio e, por conseguinte, com a atividade dos microrganismos aeróbios, constituindo um possível fator limitante à atenuação natural.

Figura 22 - Média e desvio padrão, dos valores de oxigênio dissolvido (OD), aferidos nas triplicatas dos aquários dos experimentos da fitorremediação ao longo do tempo, sendo RM = *Rhizophora mangle*; RM C = *Rhizophora mangle* controle; BIO = Biorremediação; BIO C = Biorremediação Controle

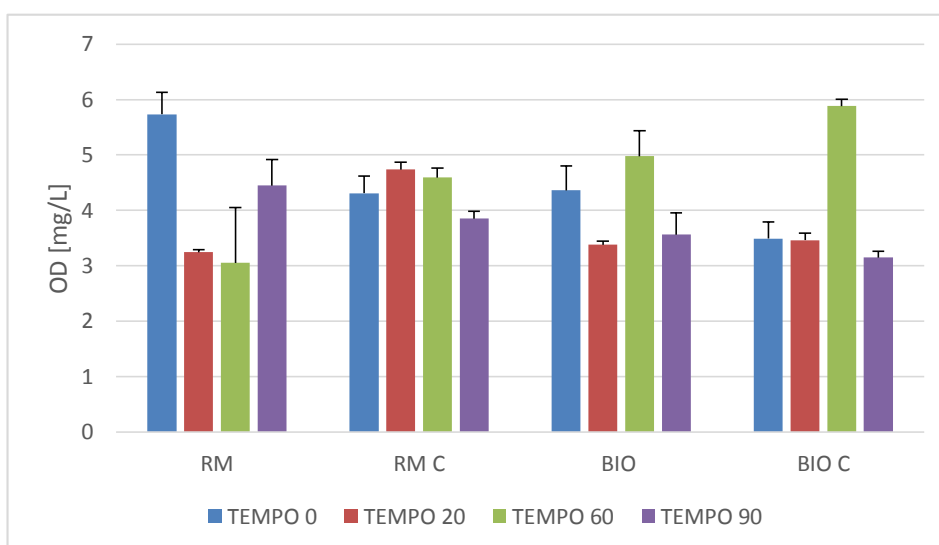
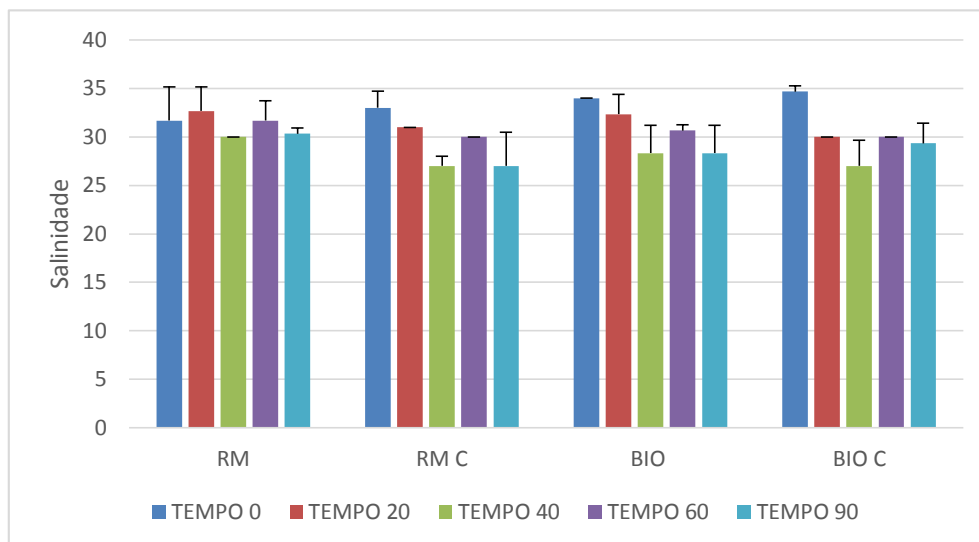


Figura 23 -Média e desvio padrão, dos dados de Salinidade, aferidos nas triplicatas dos aquários dos experimentos da fitorremediação ao longo do tempo, sendo RM = *Rhizophora mangle*; RM C = *Rhizophora mangle* controle; BIO = Biorremediação; BIO C = Biorremediação Controle



5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS

A caracterização do sedimento superficial da zona intermareal do rio São Paulo e do sedimento presente nas mudas, foi realizada de acordo com os percentuais médios da granulometria, da matéria orgânica (MO), Fósforo (P), Nitrogênio (N) e Metais (Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn, Ca, Al e Fe), conforme segue descrição.

5.3.1 Granulometria

Com influências do ambiente marinho e terrestre, os sedimentos dos manguezais em geral apresentam granulometria caracteristicamente fina, com predominância das frações de tamanho inferior a 0,05 mm, ou seja, silte-argila (LUGO, 1998; SOUZA et al., 2008; RANJAN et al., 2010).

Com relação à média da distribuição das frações sedimentares, apresentadas na tabela 4, verifica-se uma predominância (79,46%) de sedimentos da fração areia grossa a areia muito fina nas amostras do sedimento das mudas, em contra partida, as amostras do sedimento do rio São Paulo tiveram grande representatividade (77,35%) da fração silte e argila (figura 24), bem próximo ao encontrado por MOREIRA (2011) para a mesma região de estudo, com somatório de 76,25%.

Tabela 4 -Granulometria dos sedimentos (valor médio) presente nas mudas providas da ONG Vovó do Mangue, e das amostras de sedimento coletadas nas margens do rio São Paulo - Ba - Brasil

	MUDAS	RIO SÃO PAULO
% Areia Grossa	24,55%	13,58%
% Areia Media	27,68%	0,00%
% Areia Fina	18,85%	0,34%
% Areia muito fina	8,38%	8,74%
% Silte	18,72%	74,89%
% Argila	1,82%	2,46%

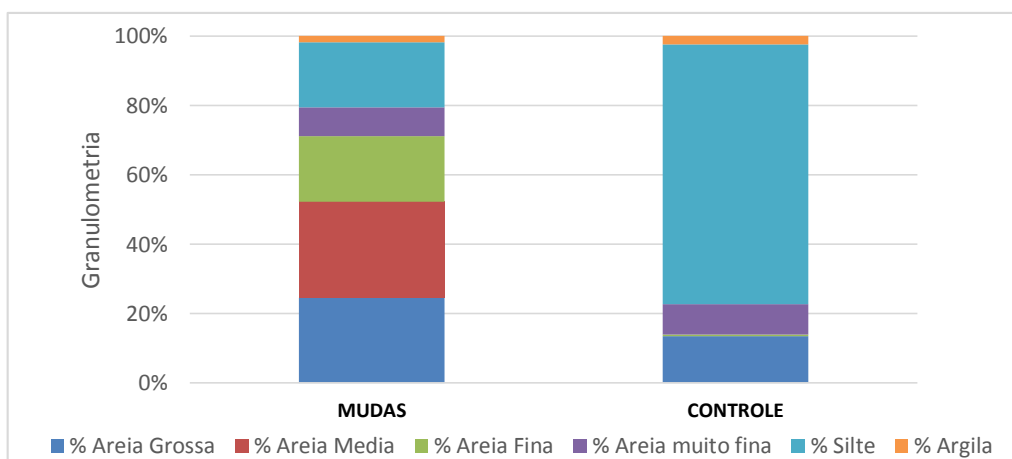
Fonte: Autora (2016)

A média da distribuição das frações granulométricas nas amostras das mudas, confirma a informação disponibilizada pelo responsável do cultivo das mudas na ONG, o qual assegurou cultivo com sedimentos de praia e manguezal, havendo uma maior concentração do sedimento praial. A predominância da fração de sedimento praial é justificada, pelo responsável do cultivo, por ser o mais facilmente acessível.

A riqueza de silte e argila no sedimento oferecem maior área de superfície contato, quando comparado à fração areia, e conferem alta capacidade de fixação de contaminantes e macronutrientes, como nitrogênio e fósforo, além dos metais (NOVELLI; LACERDA, 1994; VEIGA, 2003; BRADL, 2004; FERNANDEZ-BAYO et al., 2008).

Sedimentos argilosos são relativamente difíceis de aerar, o que ocasiona uma baixa concentração de oxigênio quando inundados, dificultando a distribuição e homogeneização dos nutrientes (MESQUITA, 2004), além de possível inibição do crescimento de bactérias aeróbias que oxidam espécies químicas reduzidas, e a consequente degradação dos hidrocarbonetos.

Figura 24 -Granulometria dos sedimentos (valor médio) presente nas mudas providas da ONG Vovó do Mangue, e das amostras de sedimento coletadas nas margens do rio São Paulo - Ba - Brasil



5.3.2 Matéria orgânica

Foi possível verificar uma maior concentração dos valores médios de MO no sedimento proveniente do rio São Paulo (5%) (figura 25), o qual possui uma textura variando em sua maioria entre siltosa e argilosa, quando comparado à MO presente no sedimento das mudas (0,10%), com granulometria variando entre areia grossa e areia muito fina predominantemente. Concentrações similares também foram obtidos por Veiga (2003), Moreira (2011) e Santos (2012), em localização próxima (tabela 5).

Um aumento de 2,32% na concentração de MO do sedimento contaminado, quando comparado ao sedimento controle, pode estar associado à fonte de carbono para o meio, derivados do petróleo.

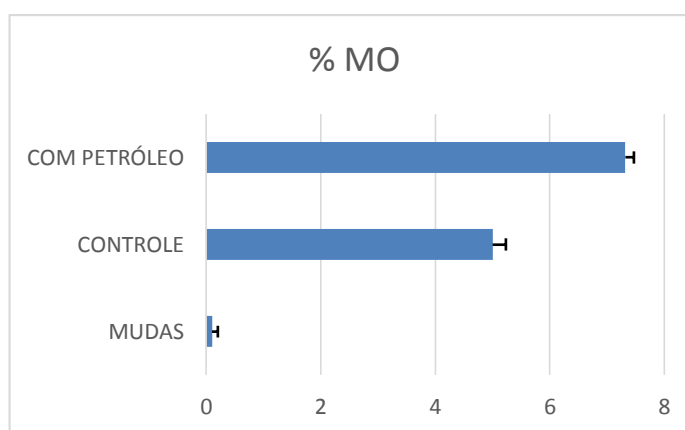
Assim, um alto teor de matéria orgânica, possivelmente estará associado a uma maior abundância e diversidade microbiana anaeróbica, onde níveis mais baixos de matéria orgânica, normalmente, relacionam-se com uma menor abundância desses microrganismos, e conseqüentemente, maior abundância da comunidade aeróbica (BOOPATHY, 2000), tendo em mente o possível decréscimo nas concentrações de oxigênio dissolvido no meio, sendo este essencial para o metabolismo aeróbico.

Tabela 5 - Comparação da concentração de matéria orgânica em sedimentos de locais próximos ao rio São Paulo - Ba - Brasil

Local	Percentual de MO	Referência
Baía de Todos os Santos	3,86 – 7,21	Veiga (2003)
Ilha de Itaparica – BA	0,16 – 3,53	Santos (2012)
Rio São Paulo	5,73	Moreira (2011)
Rio São Paulo	4,67 – 5,24	Presente estudo

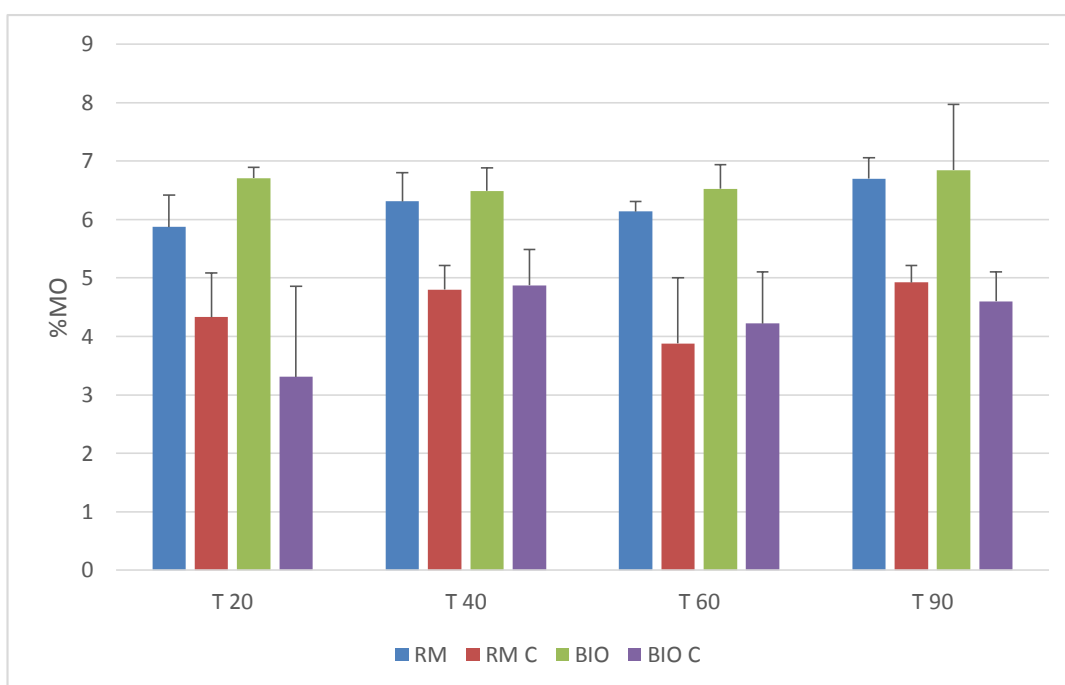
Fonte: Autora (2016)

Figura 25 - Porcentagem de contribuição da Matéria Orgânica presente nos sedimentos proveniente das mudas da ONG Vovó do mangue, do sedimento superficial do rio São Paulo - Ba - Brasil, controle e contaminado



A mesma configuração para as concentrações médias de MO nos sedimentos controle e contaminado mostrado na figura 25, é visto na figura 26 para a concentração da MO nos tempos de coleta, onde as concentrações de MO são maiores nas análises dos sedimentos das unidades de simulação contaminados, comparados com os sedimentos controle, indicando o petróleo como uma fonte de carbono para o meio, como também foi observado na figura 25.

Figura 26—Média da contribuição percentual da Matéria Orgânica presente nos sedimentos provenientes dos experimentos de fitorremediação ao longo do tempo, sendo RM = *Rhizophora mangle*; RM C = *Rhizophora mangle* controle; BIO = Biorremediação; BIO C = BiorremediaçãoCo



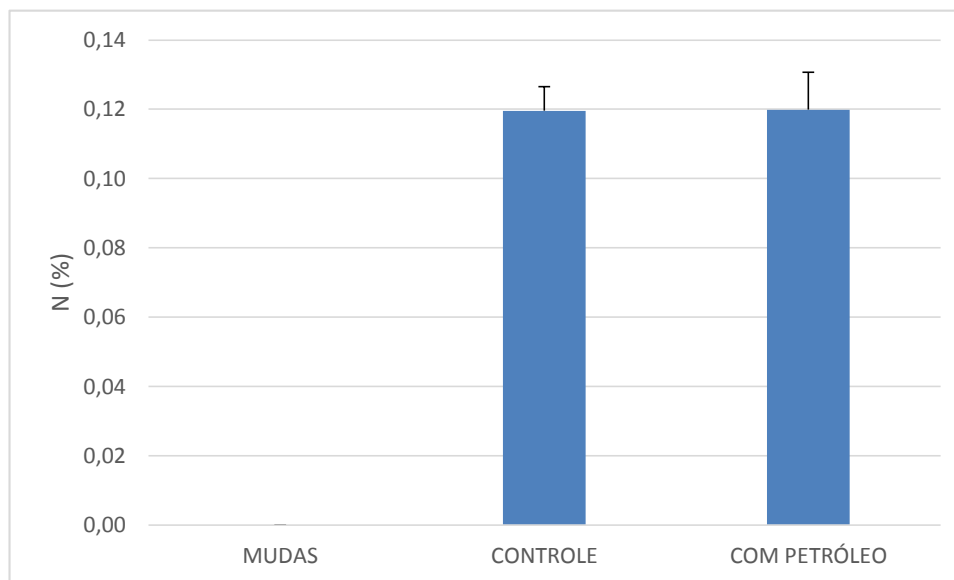
5.3.3 Nitrogênio e fósforo

Dentre os macronutrientes, o nitrogênio e o fósforo estão entre os mais requeridos pelos vegetais. O nitrogênio é indispensável para a síntese de proteínas, ácidos nucleicos e componentes da parede celular. O fósforo é essencial na síntese de ácidos nucleicos e da membrana celular. A presença desses nutrientes no sedimento está ligado à granulometria e concentração da MO, auxiliando positivamente os processos de biodegradação do óleo (LIEBEG; CUTRIGHT, 1999; BAPTISTA; CAMMAROTA; FREIRE, 2003).

Os valores de nitrogênio total encontrados, variaram entre <LDM (0,10%) para todas as amostras das mudas, e entre 0,11% - 0,13% para o sedimento controle e contaminado (figura 27), apresentando de maneira geral, valores relativamente baixos (VANNUCCI, 2002;

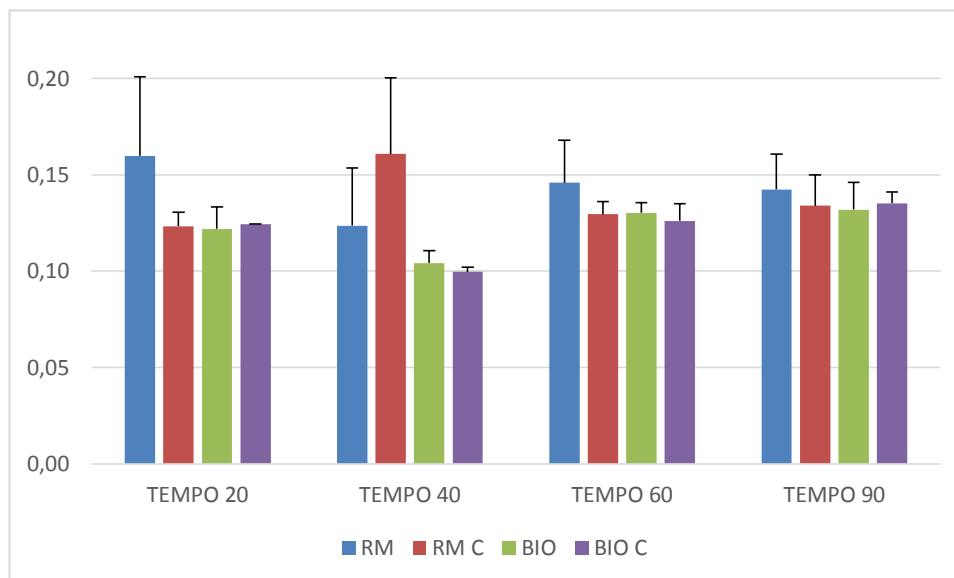
MOREIRA, 2011), porém, apesar dos valores baixos, é possível observar uma interação desse nutriente com a granulometria fina do sedimento, e a concentração de MO, estando presente em maior concentração nas amostras com essas características. Esta concentração relativamente baixa para o ambiente em questão, pode ser justificada pela possível presença de microrganismos que utilizam deste nutriente como principal fonte de energia.

Figura 27 -Porcentagem do nitrogênio total presente nos sedimentos proveniente das mudas da ONG Vovó do mangue, do sedimento superficial do rio São Paulo - Ba - Brasil, controle e contaminado com petróleo



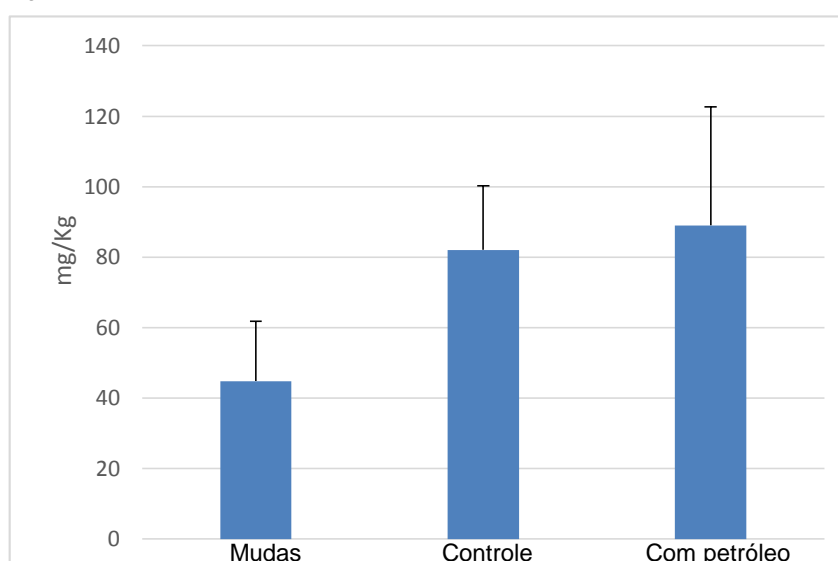
Já para as amostras provenientes das unidades de simulação da fitorremediação, as concentrações médias desse nutriente não apresentaram uma distribuição intuitiva (figura 28), havendo pequenas alterações na concentração para mais e para menos com o passar do tempo, inferindo apenas em um menor e maior consumo respectivamente, por parte de microrganismos e até mesmo assimilação pela espécie vegetal em estudo. É possível observar, mesmo que em pequena escala e com diferenças aparentemente pouco significativas ao longo do tempo, uma tendência a menores concentrações nas unidades controle que nas contaminadas a partir do tempo 40, os resultados encontrados corroboram a ideia de alguns autores (MICHEL; SHIGENAKA; HOFF, 1992), de que o nutriente possa estar sendo disponibilizado pela degradação do contaminante em questão, apresentando comportamento semelhante, em partes, ao observado por Viana (2008) em seus estudos com a *Spartina alterniflora*. Pode ser ainda um composto exsudado pela raiz da espécie em estudo, na tentativa de propiciar um melhor ambiente para degradação do contaminante.

Figura 28 -Variação nos teores médios do nitrogênio total presente nas amostras das unidades de simulação da fitorremediação ao longo do tempo, sendo RM = *Rhizophora mangle*; RM C = *Rhizophora mangle* controle; BIO = Biorremediação; BIO C = Biorremediação Controle



Quanto aos teores de fósforo assimiláveis, estes variaram entre 24,51 e 138,27 mg/Kg(figura 29), apresentando de forma geral, valores relativamente baixos para o ambiente estudado (BAHIA, 2009), porém, evidencia a grande relação desse nutriente com a granulometria fina do sedimento e à concentração da MO, o mesmo que foi observado para as mesma amostras na análise de nitrogênio.

Figura 29 - Média das concentrações do fósforo assimilável presente nos sedimentos proveniente das mudas da ONG Vovó do mangue, do sedimento superficial do rio São Paulo - Ba - Brasil, controle e contaminado com petróleo

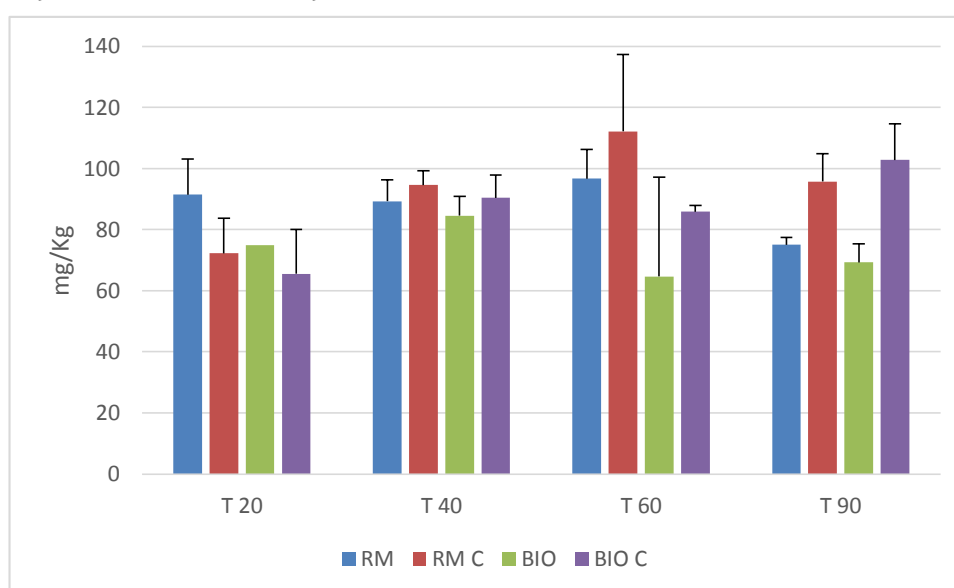


Para as amostras derivadas das unidades de simulação da fitorremediação, as concentrações médias desse nutriente apresentou inicialmente (T 20) maiores concentrações nas amostras contaminadas, quando comparadas às amostras controle, porém, a partir do tempo 40 até o

tempo 90, observa-se um aumento acentuado e gradativo das concentrações do fósforo nas amostras controle, ao tempo que ocorre a redução dessas concentrações nas amostras contaminadas quando comparadas entre elas (figura 30). Apresentando um cenário oposto ao do nitrogênio, onde com o passar do tempo houve aumento de concentração nas amostras contaminadas e redução nas controles.

O fósforo apresenta redução nas amostras contaminadas e aumento nas amostras controle, o qual podemos sugerir, um maior desenvolvimento de microrganismos e conseqüentemente o consumo do fósforo por parte da biota para degradar o contaminante, o que por sua vez, possibilitou o aumento da concentração, ainda que em pequena escala, do nitrogênio, para as mesmas amostras. Foi observado um comportamento semelhante, em partes, ao visto por Viana (2008) em seus estudos com a *Spartina alterniflora*.

Figura 30 - Dados médios do fósforo assimilável ao sedimento, presente nas amostras das unidades de simulação da fitorremediação ao longo do tempo, sendo RM = *Rhizophora mangle*; RM C = *Rhizophora mangle* controle; BIO = Biorremediação; BIO C = Biorremediação Controle



A legislação brasileira não possui valores de referência para esses nutrientes em regiões de manguezal, conhecidas naturalmente como áreas enriquecidas. A Resolução Conama nº 454/2012, que indica valores de alerta para concentração de nutrientes em sedimentos, não inclui essas regiões.

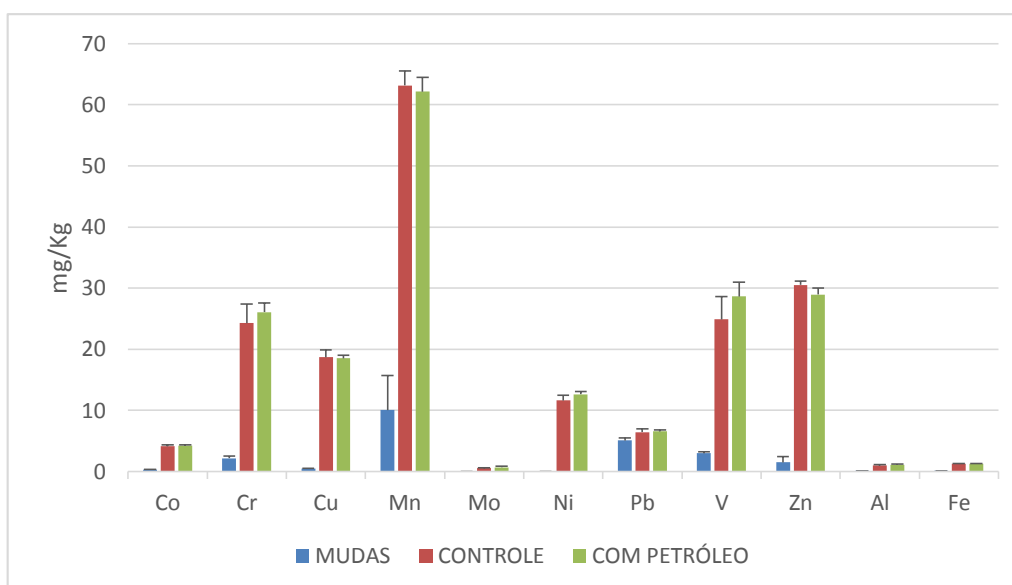
5.3.4 Metais

As figuras 31 e 32, e a tabela 6, apresentam as concentrações médias, em mg/Kg, dos metais (Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn, Al e Fe) no sedimento das mudas, e da caracterização do sedimento do rio São Paulo, controle e contaminado por petróleo, bem como dados de

referência da literatura. Com base nos valores estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005 para águas salobras, pode-se afirmar que os resultados aferidos estão dentro do que foi regulado. As concentrações médias para as amostras de sedimento controle e contaminado mantiveram o mesmo padrão, corroborando em uma não contribuição na adição de metais ao meio por intermédio do contaminante em estudo.

Apesar das baixas concentrações de metais de uma maneira geral, há maiores concentrações, comparadas entre si, nas amostras de sedimento controle e contaminado, quando comparada com o sedimento da ONG, isso pode ocorrer devido à predominância das frações sedimentares mais finas e conseqüentemente, um alto teor de matéria orgânica, havendo grande área de superfície de contato e propiciando a assimilação dos compostos metálicos, dentre outros.

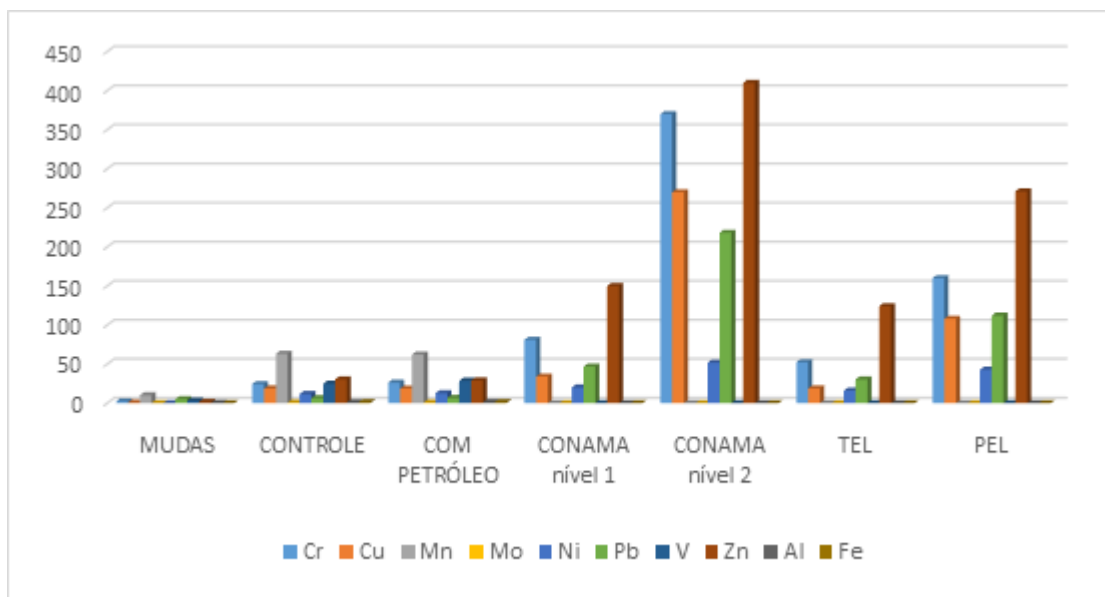
Figura 31 - Dados médios da concentração de metais no sedimento proveniente das mudas, e da caracterização do sedimento do rio São Paulo, controle e contaminado com petróleo



Para efeito de comparação, foi utilizado os critérios de qualidade para sedimentos estabelecidos na literatura: TEL (*Threshold effect level*) e PEL (*Probable effect level*), oferecidos pela *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), e os dois níveis de classificação para sedimentos estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 454/12.

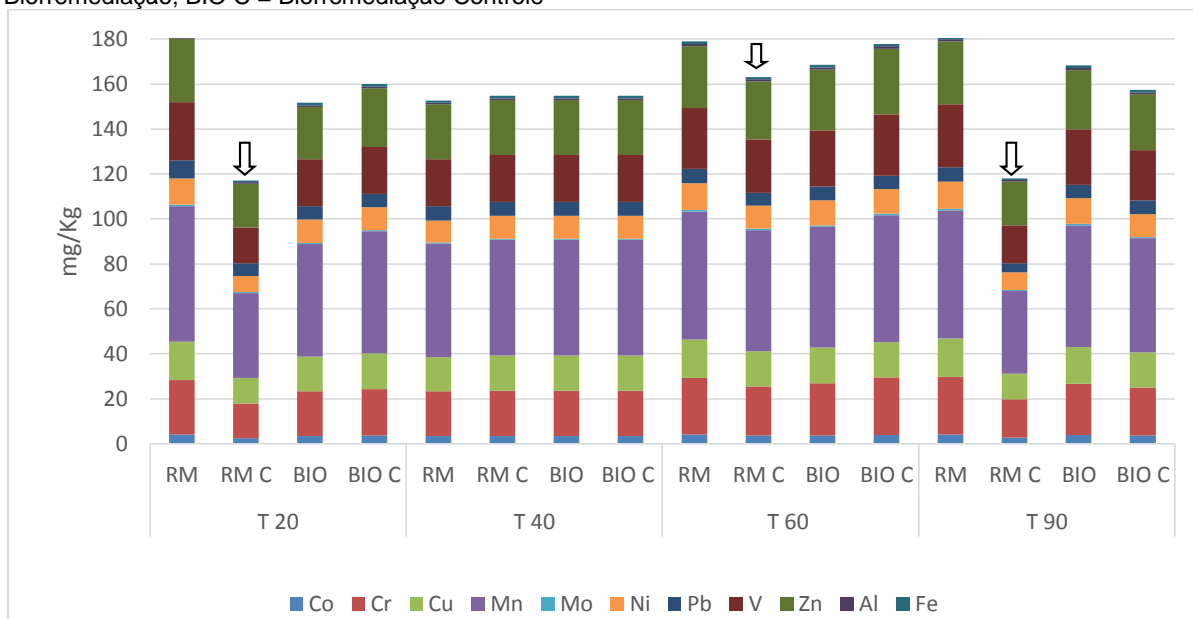
O TEL representa a concentração abaixo da qual não há risco potencial de efeitos tóxicos à biota, o PEL corresponde ao valor acima do qual os efeitos adversos são frequentemente esperados. O nível 1 do CONAMA corresponde ao limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota, o nível 2 representa o limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota.

Figura 32 -Dados médios da concentração de metais no sedimento presente nas amostras das unidades de simulação da fitorremediação ao longo do tempo, sendo RM = *Rhizophora mangle*; RM C = *Rhizophora mangle* controle; BIO = Biorremediação; BIO C = Biorremediação Controle, seguido dos dados de referência da literatura



Para todos os metais avaliados, os resultados da amostragem indicam valores abaixo do padrão legal, tanto nas amostras de sedimento para caracterização do rio São Paulo, como para as amostras coletadas nas unidades de simulação, estando de acordo com os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005 para águas salobras, conforme ilustra as figuras 33 e 34, e a tabela 6. Porém, foi possível observar um padrão de distribuição, onde as amostras da simulação da fitorremediação com a *Rhizophora mangle*, em praticamente todos os tempos de coleta, com exceção apenas do tempo 40, apresentaram menores concentrações médias, para as unidades controle, em contrapartida, maiores concentrações nas unidades contaminadas, chegando a representar quase 50% de diferença em alguns elementos, conforme pode ser observado na tabela 6. Ressalta-se apenas, que não houve aumento nessas concentrações, apenas maior ou menor possível degradação, e o decréscimo nas concentrações dos metais em fitorremediação, é mais representativo na ausência do contaminante, quando comparado ao sedimento contaminado. Há uma capacidade da espécie em remediar diferentes contaminantes, e simultaneamente.

Figura 33 -Média das concentrações de metais, aferidos nas triplicatas dos aquários dos experimentos da fitorremediação ao longo do tempo, sendo RM = *Rhizophora mangle*; RM C = *Rhizophora mangle* controle; BIO = Biorremediação; BIO C = Biorremediação Controle



Tomando como base a figura 33, observa-se que houve redução nas concentrações de metais no experimento de fitorremediação com a *Rhizophora mangle*. Na ausência do contaminante, esta queda ocorreu de forma mais acentuada, quando comparada ao sedimento contaminado, evidenciando a capacidade da espécie em remediar diferentes contaminantes simultaneamente.

As concentrações médias, em mg/Kg, e os respectivos dados de desvio padrão para a análise dos metais nas amostras de sedimento, estão dispostos na tabela 6, bem como os dados de referência na literatura, com destaque em negrito, os dados com maior representatividade de redução na concentração do elemento nas amostras contaminadas e controles do experimento de fitorremediação, onde, nas unidades desimulação de biorremediação (ausência da muda) não há diferenças significativas entre essas concentrações, bem como, a variação mais expressiva em números, ocorreu nos primeiros 20 dias e no tempo 90, para alguns elementos. Dentre os elementos que reduziram a concentração estão o Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V e o Zn, metais, essenciais à vida das plantas e animais quando em baixas concentrações.

Dentre os elementos estudados, o cádmio foi o único elemento que apresentou valores abaixo do limite de quantificação do método (0,25 mg/Kg) em todas as amostras.

Tabela 6 -Concentrações dos metais (média \pm desvio) em mg/Kg nos sedimentos dos experimentos de fitorremediação ao longo do tempo, comparadas com dados da literatura. Em destaque de vermelho, o único dado que poderia estar acima do limite legal estabelecido considerando o desvio, e em negrito, os dados

	T 20				T 40				VALORES DE REFERÊNCIA				
	RM	RM C	BIO	BIO C	RM	RM C	BIO	BIO C	CONAMA nível 1	CONAMA nível 2	TEL	PEL	
Co	4,01 ± 0,17	2,51 ± 1,32	3,48 ± 0,58	3,61 ± 0,35	3,40 ± 0,36	3,50 ± 0,36	3,50 ± 0,07	3,50 ± 0,25	*	*	*	*	Co
Cr	24,28 ± 2,45	15,37 ± 8,69	19,78 ± 2,04	20,74 ± 0,79	20,04 ± 1,97	20,19 ± 0,75	20,19 ± 2,89	20,19 ± 2,04	81	370	52,3	160	Cr
Cu	17,20 ± 0,81	11,31 ± 5,61	15,54 ± 3,09	15,89 ± 1,33	14,98 ± 1,39	15,47 ± 1,37	15,47 ± 0,36	15,47 ± 1,25	34	270	18,7	108	Cu
Mn	60,23 ± 2,97	37,86 ± 18,48	50,12 ± 7,54	54,22 ± 5,25	50,61 ± 2,53	51,65 ± 8,98	51,65 ± 4,83	51,65 ± 3,89	*	*	*	*	Mn
Mo	0,57 ± 0,19	<LQM	0,46 ± 0,16	0,46 ± 0,22	0,48 ± 0,08	0,47 ± 0,19	0,47 ± 0,13	0,47 ± 0,12	*	*	*	*	Mo
Ni	11,75 ± 0,65	7,14 ± 4,05	10,36 ± 1,58	10,21 ± 0,61	9,87 ± 0,79	10,14 ± 0,95	10,14 ± 0,22	10,14 ± 0,82	20	51,6	15,9	42,8	Ni
Pb	8,05 ± 2,95	5,62 ± 0,40	5,95 ± 0,34	5,91 ± 0,46	6,38 ± 0,34	6,08 ± 0,43	6,08 ± 0,91	6,08 ± 0,54	46,7	218	30,24	112	Pb
V	25,95 ± 3,85	15,87 ± 8,74	20,78 ± 2,28	20,98 ± 1,10	20,89 ± 2,20	20,88 ± 1,12	20,88 ± 2,90	20,88 ± 2,40	*	*	*	*	V
Zn	28,09 ± 1,03	19,56 ± 8,97	23,39 ± 3,99	26,01 ± 1,83	24,26 ± 1,56	24,55 ± 2,33	24,55 ± 0,82	24,55 ± 1,63	150	410	124	271	Zn
Al	1,00 ± 0,16	0,61 ± 0,38	0,79 ± 0,06	0,82 ± 0,03	0,80 ± 0,12	0,80 ± 0,03	0,80 ± 0,16	0,80 ± 0,11	*	*	*	*	Al
Fe	1,19 ± 0,07	0,78 ± 0,37	1,04 ± 0,15	1,10 ± 0,08	1,03 ± 0,06	1,06 ± 0,10	1,06 ± 0,02	1,06 ± 0,08	*	*	*	*	Fe

	T 60				T 90				VALORES DE REFERÊNCIA				
	RM	RM C	BIO	BIO C	RM	RM C	BIO	BIO C	CONAMA nível 1	CONAMA nível 2	TEL	PEL	
Co	4,04 ± 0,36	3,55 ± 0,59	3,70 ± 0,64	3,79 ± 0,48	4,01 ± 0,24	2,71 ± 0,89	3,81 ± 0,13	3,55 ± 0,37	*	*	*	*	Co
Cr	25,34 ± 2,03	21,86 ± 2,91	23,28 ± 2,67	25,70 ± 5,03	25,67 ± 1,70	16,96 ± 7,11	22,79 ± 1,00	21,32 ± 2,34	81	370	52,3	160	Cr
Cu	16,89 ± 2,10	15,77 ± 2,19	15,71 ± 2,79	15,72 ± 2,02	17,12 ± 1,04	11,49 ± 3,67	16,53 ± 0,71	15,83 ± 1,22	34	270	18,7	108	Cu
Mn	57,11 ± 4,62	53,88 ± 10,79	53,86 ± 8,95	56,53 ± 7,79	56,98 ± 3,25	36,80 ± 12,27	54,07 ± 2,23	50,65 ± 4,71	*	*	*	*	Mn
Mo	0,58 ± 0,10	0,73 ± 0,14	0,55 ± 0,17	0,60 ± 0,16	0,63 ± 0,05	0,42 ± 0,18	0,61 ± 0,14	0,53 ± 0,14	*	*	*	*	Mo
Ni	11,96 ± 1,05	10,11 ± 1,50	11,22 ± 2,09	10,90 ± 1,68	12,09 ± 0,82	7,91 ± 2,73	11,33 ± 0,42	10,15 ± 1,10	20	51,6	15,9	42,8	Ni
Pb	6,46 ± 0,33	5,67 ± 0,15	6,06 ± 0,59	5,98 ± 0,19	6,56 ± 0,69	3,95 ± 1,23	6,16 ± 0,52	6,17 ± 0,39	46,7	218	30,24	112	Pb
V	26,91 ± 2,59	23,79 ± 2,92	25,09 ± 3,58	27,36 ± 5,20	27,91 ± 2,18	16,92 ± 9,07	24,64 ± 1,23	22,35 ± 2,49	*	*	*	*	V
Zn	27,48 ± 2,49	25,80 ± 3,49	27,03 ± 4,85	29,04 ± 4,18	27,93 ± 1,80	19,33 ± 6,70	26,23 ± 1,06	24,91 ± 3,04	150	410	124	271	Zn
Al	1,06 ± 0,13	0,92 ± 0,11	0,99 ± 0,09	1,13 ± 0,24	1,10 ± 0,10	0,74 ± 0,33	0,94 ± 0,06	0,89 ± 0,11	*	*	*	*	Al

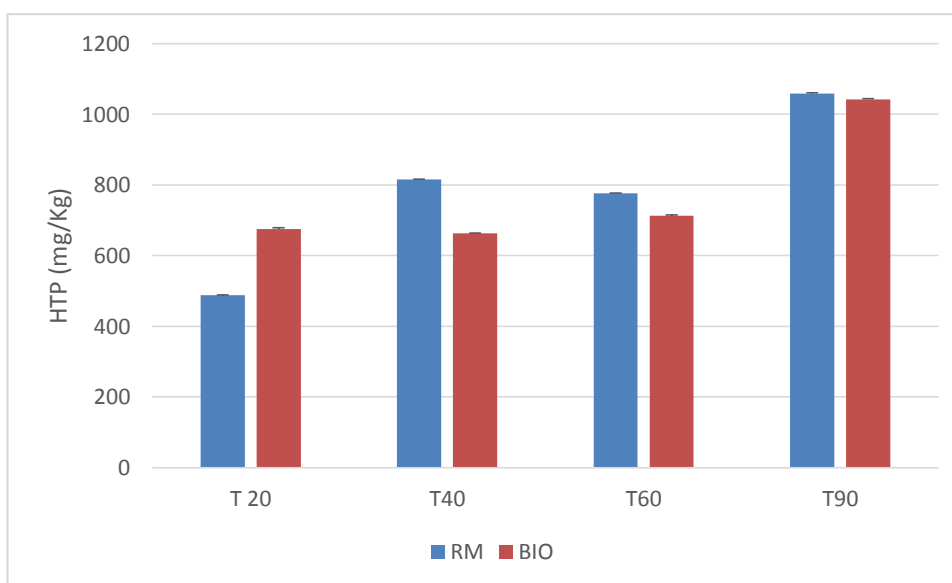
5.3.5 HTP

Inicialmente, todo o sistema foi submetido à uma passagem de água destilada, o qual foi coletado e feito análise da concentração de hidrocarbonetos, de modo a identificar possíveis contribuições do sistema na quantificação de hidrocarbonetos e possíveis contaminações. Os resultados obtidos estiveram todos abaixo do limite de quantificação do método.

O mesmo foi observado para as amostras de água coletadas nas unidades de simulação da fitorremediação, sendo que a maioria (aproximadamente 67%) das triplicatas estavam abaixo do limite de detecção do método, e, as amostras quantificáveis, eram valores baixos o suficiente para não terem grande representatividade, como 0,01 ppm – 0,23 ppm.

Para as análises nas amostras de sedimento, foi observada característica diferente da obtida por Moreira (2011), onde, no caso desta pesquisa houve uma tendência ao aumento nas concentrações de HTP em uma avaliação temporal (figura 34). Essa configuração pode ser justificada ao fato de que, no experimento realizado por Moreira, o óleo presente no sedimento era residual, e no presente estudo o óleo adicionado ao sistema foi o óleo bruto, além da espécie em estudo se mostrar capaz em fitoextrair o contaminante presente no sedimento.

Figura 34—Média das concentrações dos hidrocarbonetos totais de petróleo para os sedimentos da fitorremediação com a *Rhizophora mangle* (RM) e biorremediação (BIO) com o passar do tempo



A eficiência da fitorremediação para melhoria na remoção e degradação de hidrocarbonetos é discutível. Alguns pesquisadores relatam que a presença de uma cobertura vegetal acelera o desaparecimento de contaminante na zona radicular (RENTZ et al., 2005). Porém, outros estudos sobre a remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos também concluem

que, os efeitos das plantas sobre as quantidades de hidrocarbonetos degradados eram ambíguas (MURATOVA et al., 2003). No caso de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) pôde ser observado até 7 vezes mais contaminantes na região da rizosfera de alfafa do que em solo poluído livre da planta, porém, poderia ser quatro vezes mais baixa na rizosfera de cana (MURATOVA et al., 2003). O efeito das raízes, geralmente conhecidos como o efeito rizosfera, é variável para cada espécie em específico, explicando porque a fitorremediação pode ser benéfica, não havendo efeito ou até mesmo impedimento à degradação e remoção de contaminantes (TAM e WONG, 2008). São necessários estudos mais detalhados sobre o papel das raízes e os microorganismos degradantes associados.

Algumas pesquisas de fitorremediação em diversas regiões, utilizando diversas espécies e contaminantes, defendem que, em sedimentos contaminados há até 72 vezes mais bactérias nas raízes das plantas, do que em sedimento não contaminado e/ou não plantado (CHEN et al., 2004; WONG; WONG, 2005; CATTANI et al., 2006; LIN et al., 2008; MELO et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2011). Essa maior população microbiana na área da rizosfera está atribuída à sua relação simbiótica com as plantas, onde as plantas ajustam a geoquímica do ambiente, proporcionando condições ideais para bactérias e fungos, e tenham condições de crescer e degradarem os compostos orgânicos, liberando aminoácidos, açúcares simples, carboidratos, enzimas, nitratos, fosfatos, ácidos orgânicos e hidratos de carbono, a partir da exsudações do seu sistema radicular, que são substratos potenciais para microorganismos (PIRES et al., 2005; TAM; WONG; WONG, 2005; ZHANG; RENGEL; MENEY, 2010). Dessa forma, na região da rizosfera pôde ser observado um acréscimo na concentração dos hidrocarbonetos, podendo estar sendo utilizado tanto pela espécie de planta estudada como pelos microorganismos associados.

Conforme as raízes se desenvolvem, elas penetram através do solo, expondo contaminantes que estavam trapeados no solo e que estavam inacessíveis, aumentando assim, a sua disponibilidade para a degradação. Além disso, os compostos exsudados através das raízes e de microorganismos associados, aumentam a dessorção dos contaminantes do solo, além de agirem como surfactantes, aumentando a concentração disponível do contaminante no solo (PARRISH; BANKS; SCHWAB, 2005).

O impasse em questão é: se a rizosfera propicia um ambiente adequado, para a proliferação de bactérias e microorganismos que podem degradar contaminantes presentes no meio, por que nessa região, onde há condições adequadas para a degradação, iria acumular ao invés de reduzir as concentrações do contaminante em questão? A resposta para este questionamento pode estar envolto nos critérios de cada microorganismo para degradar

determinados contaminantes, podendo existir a necessidade dos mesmos, pelos exsudatos liberados pela raiz da planta para que de fato pudesse ocorrer a remediação do ambiente, sendo que a contribuição das plantas a dissipação dos contaminantes por imobilização, remoção e degradação é fortemente dependente dos processos da rizosfera e, portanto, altera entre espécies vegetais e microrganismos diferentes, podendo alguns compostos exsudatos ser tóxico e/ou não toleráveis para grupos específicos de microrganismos (ZHANG; RENGEL; MENEY, 2010).

Segundo Literathy e colaboradores (1989), os produtos da biodegradação são CO₂, água, hidroperóxido, álcoois, fenóis, compostos carbonilados, ácidos adiposos e ésteres, dentre outros. Sendo o CO₂ e H₂O, o principal resultado da degradação (ou mineralização) completa dos hidrocarbonetos do petróleo, segundo Atlas e Bharta (1987), o qual observaram que, aproximadamente 50% do petróleo biodegradado foi convertido em CO₂ e H₂O, e parte do óleo que é metabolizado forma a biomassa celular e produtos intermediários.

Ainda assim, é possível inferir a eficiência da espécie em questão, visto que, em dois tempos de coleta (20 e 40) foi retirada mudas com notada característica oleosa em suas raízes (figura 35). Admitindo uma configuração não inicial, visto que, nessa região teoricamente estaria o sedimento provindo nas mudas, que no momento de montagem do sistema foi adicionado para aclimatação da espécie. Sugerindo, que a espécie em questão teve capacidade de adsorver esses compostos para zona da rizosfera, uma vez que, inicialmente, os mesmos estavam homogeneizados ao sedimento, e não concentrados na raiz, conforme mostra as imagens da figura 35.

Figura 35 - Concentração “oleosa” na rizosfera da *Rhizophora mangle*



Fonte: Autora (2015)

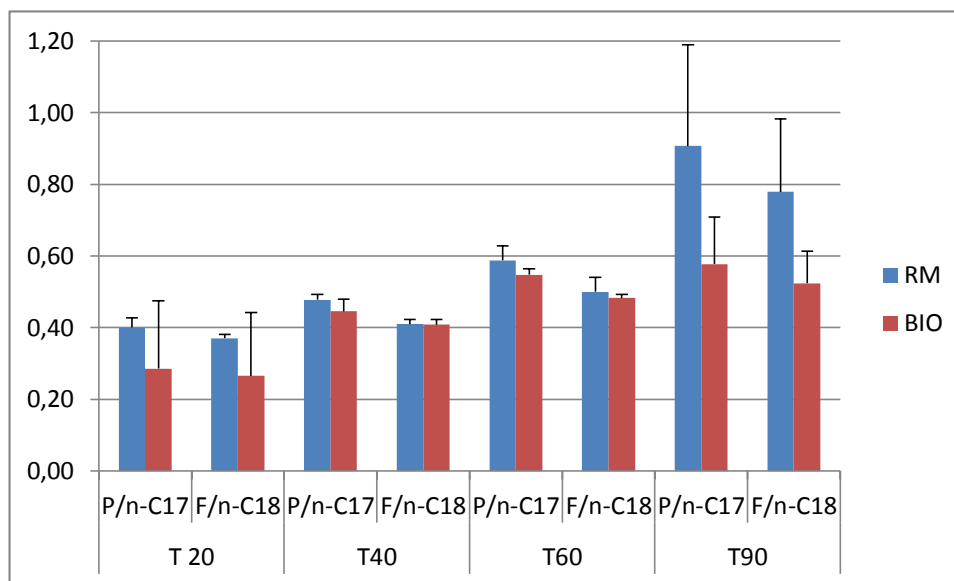
A presença da matéria orgânica/carbono orgânico pode influenciar o destino de contaminantes orgânicos hidrofóbicos em ambientes aquosos (BACKHUS et al., 2003). Esses compostos orgânicos apresentam grande afinidade com a matéria orgânica de origem vegetal (BUDZINSKI et al, 1997), através do aumento da força de interação entre os hidrocarbonetos e o material particulado (SHEN e JAFFÉ, 2000).

Além desses dados, muitos estudos sugerem que, a partir da análise de alguns compostos no óleo derramado, como determinadas razões com osiprenóidespristano e fitano podem ser utilizados como marcadores da presença de óleo no ambiente, identificação do tipo e origem dos hidrocarbonetos, bem como, um monitoramento geoquímico das mudanças na composição devido a processos de biodegradação e/ou intemperismo (TISSOT; WELTE, 1984; WANG; FINGAS, 1997).

Sendo assim, a partir das análises cromatográficas, a razão entre Pristano/C₁₇ e Fitano/C₁₈ demonstra um aumento na concentração, que, segundo Volkman e colaboradores (1992), indica que houve degradação, podendo ser observado na figura 36, onde, esse aumento na

concentração houve maior representatibilidade nas unidades de simulação da *Rhizophora mangle*, quando comparada às concentrações da Biorremediação.

Figura 36 -Relação das concentrações médias da razão Pristano/C₁₇e Fitano/C₁₈ (mg/Kg)



Dessa forma, obtêm-se dados para inferir a ocorrência da biodegradação do petróleo a partir dos microrganismos associados à rizosfera da espécie, bem como assimilação pela mesma simultaneamente.

Em geral, a susceptibilidade de biodegradação dos hidrocarbonetos individuais que constituem o petróleo diminui com o aumento do peso molecular e grau de ramificação molecular (GREENWOOD et al., 2008). Normalmente, a taxa e/ou extensão dos recursos de degradação de hidrocarbonetos ocorre na seguinte ordem, de acordo com Greenwood e colaboradores (2008);Peng e colaboradores (2009) e CETESB (2014);

- Componentes Leves (baixo peso molecular): C₁- C₁₀;
- Componentes Intermediários: C₁₁- C₂₂;
- Componentes Pesados: >C₂₃.

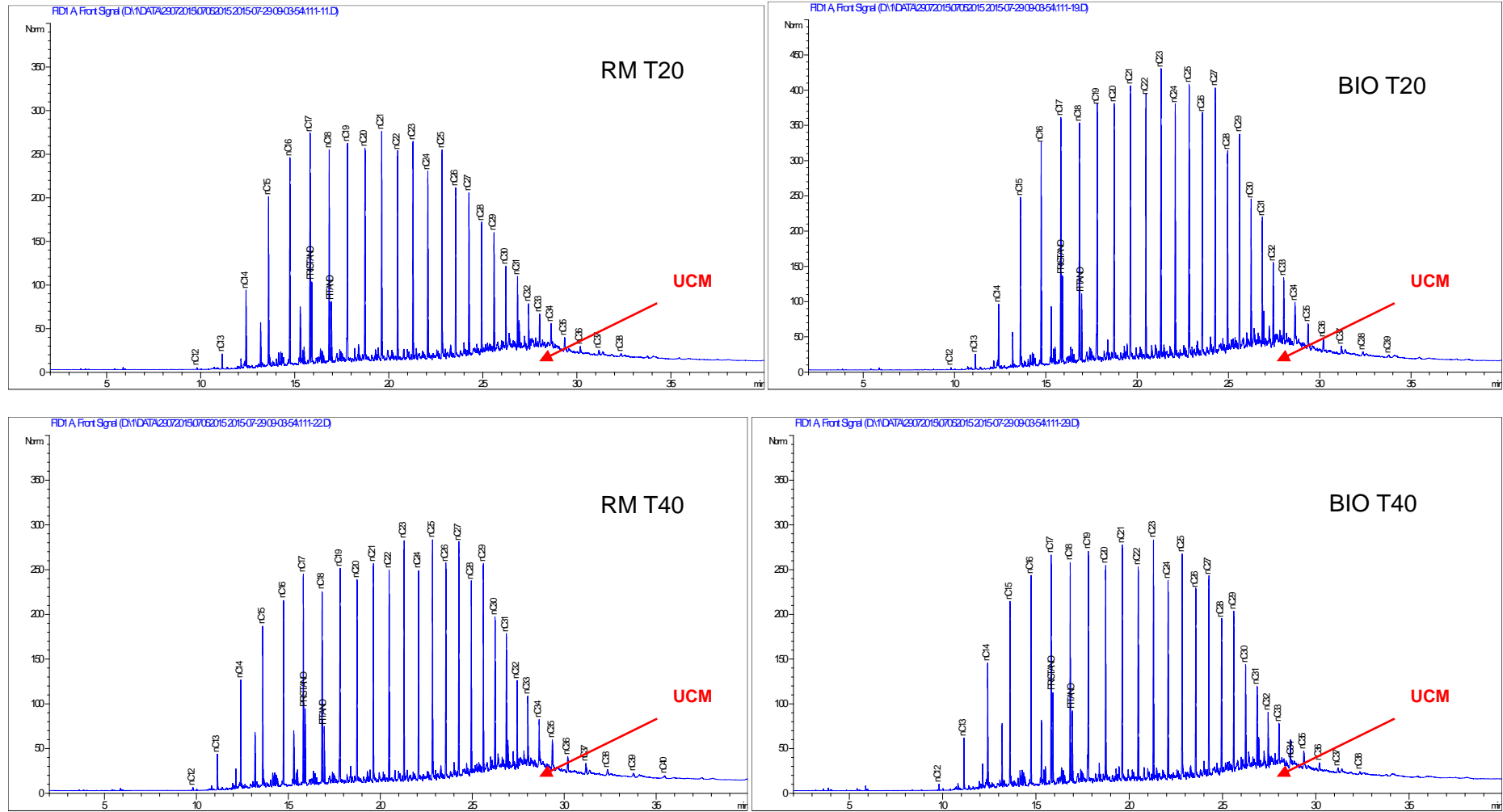
Essa sequência de biodegradação é um reflexo da capacidade de cada hidrocarboneto parabioprotransformação e imobilização. Mais especificamente, ela é uma consequência do processo de transporte dominante de cada hidrocarboneto (por adsorção, volatilização e lixiviação), e sua capacidade para atravessar as membranas celulares (ATLAS, 1995).

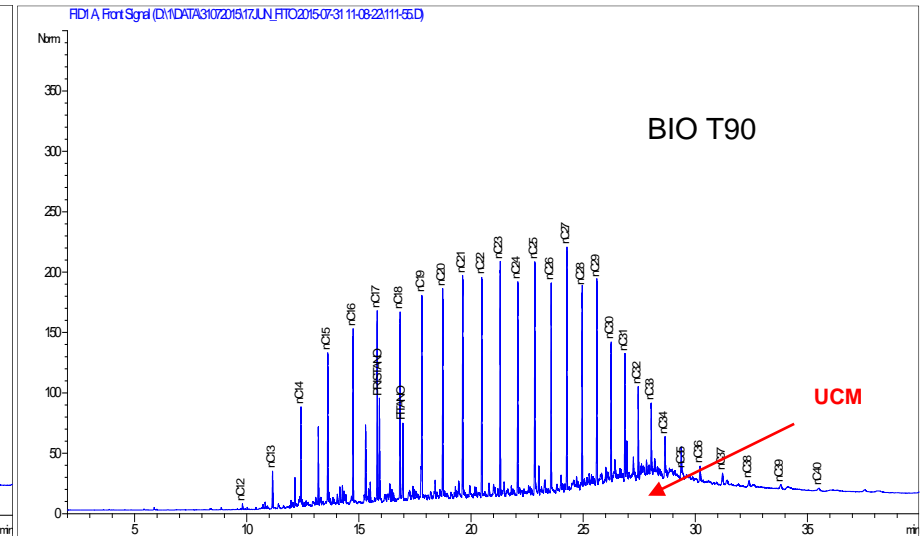
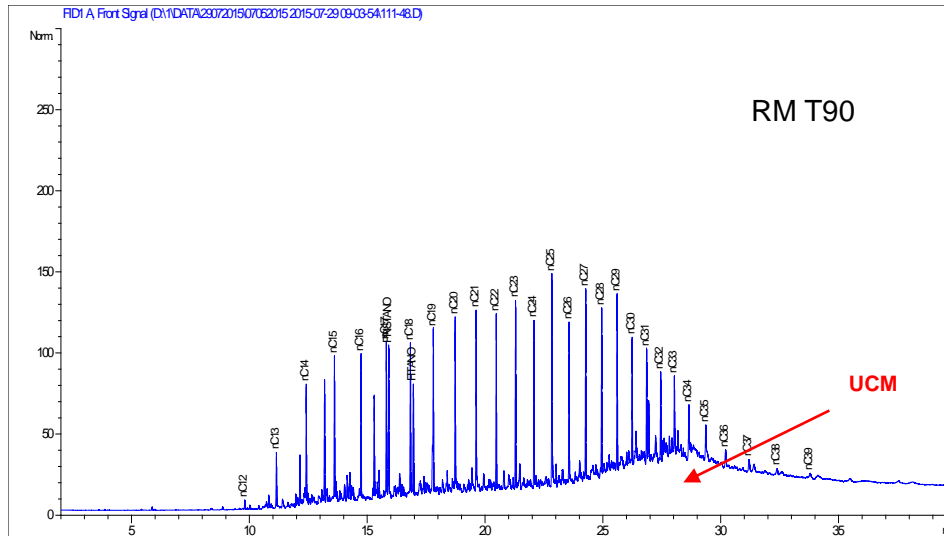
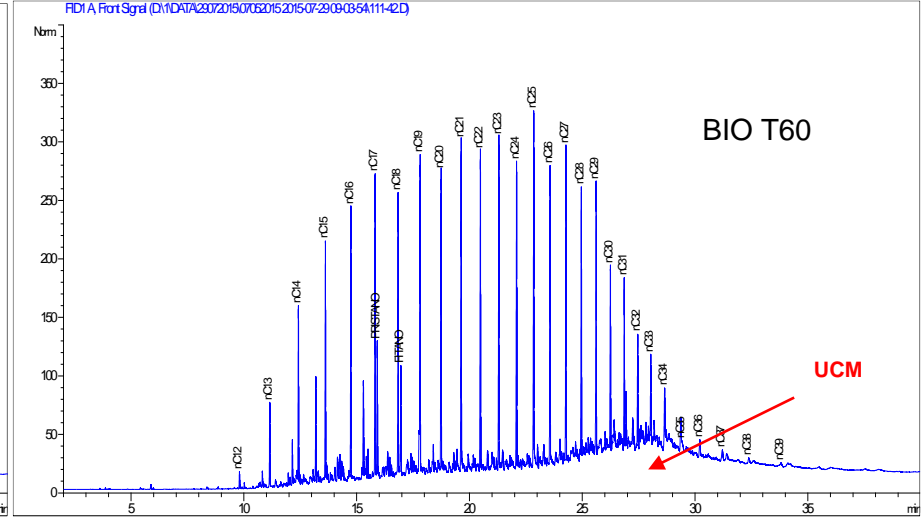
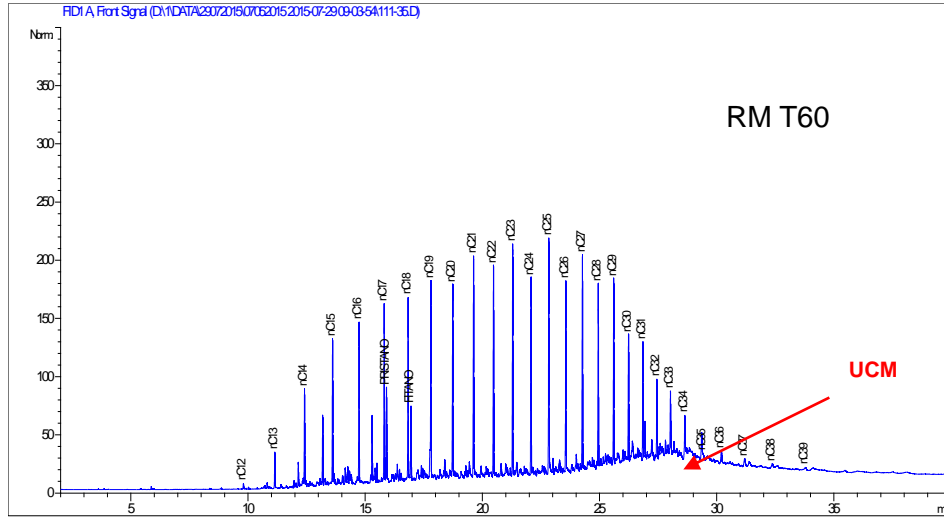
Na figura 37, estão demonstrados os cromatogramas (observar diferença de escala no T20 e 40), resultantes da análise por GC-FID das amostras de sedimento fitorremediação e biorremediação, podendo ser observado um decréscimo na abundância molecular dos n-

alcanos, entre o tempo 20 dias e o tempo 90 dias, e conseqüentemente, um aumento da curva referente aos complexos não resolvidos (UCM, do nome em inglês *UnresolvedComplexMixture*), sendo estes, marcadores da degradação de HTP em compostos possivelmente menos tóxicos. A sua presença em amostras ambientais é vista como indicativo de degradação (VOLKMAN et al., 1992).

As razões diagnósticas ratificam, que a técnica apresenta soluções viáveis para a remediação dos possíveis danos causados pelo manejo petrolífero, no que se refere, principalmente, às áreas de manguezais.

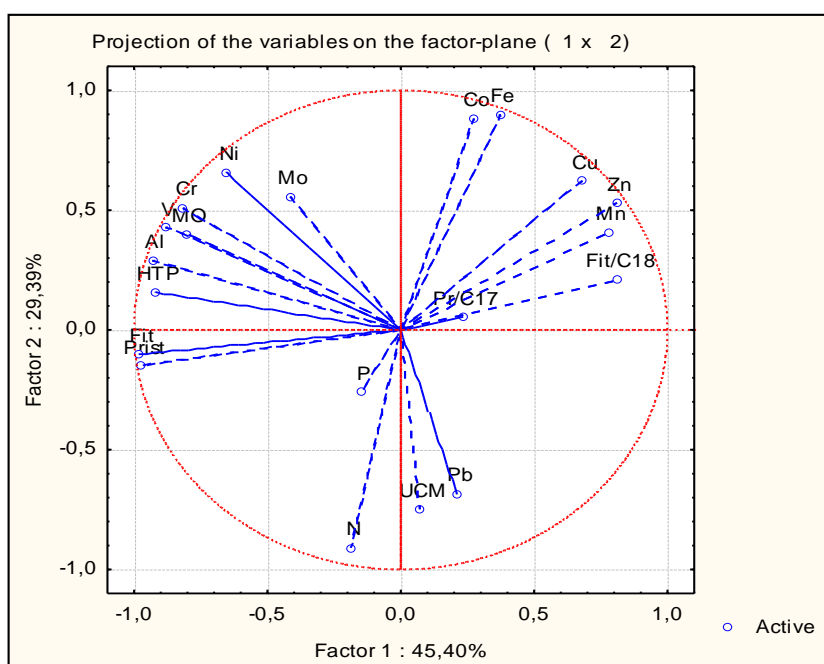
Figura 37 -Cromatogramas da fitorremediação (RM) e da biorremediação (BIO) ao longo do tempo experimental. As áreas referentes às misturas complexas não resolvidas estão indicadas por UCM em vermelho





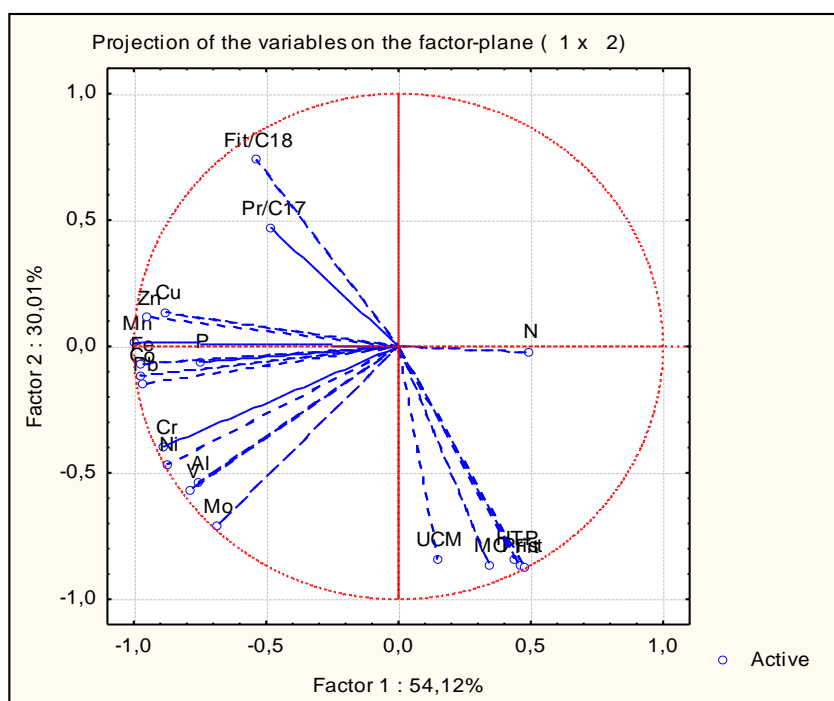
Foi feita Análise de Componentes Principais (PCA) utilizando o programa *Statistica* versão 7.0, na tentativa de identificar possíveis processos que estejam interferindo na degradação do petróleo. Os parâmetros envolvidos na análise de PCA foram: Pristano (Prist), Fitano (Fit), HTP, UCM, Pristano/C17, Fitano/C18, MO, N, P, Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Manganês (Mn), Molibdenio (Mo), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Vanádio (V), Zinco (Zn), Alumínio (Al) e o Ferro (Fe). Dessa forma, para as amostras da fitorremediação com *Rhizophora mangle*, a explicabilidade dos dois fatores somaram 74,79% (figura 38). O primeiro fator explica 45,40% da variabilidade dos dados, e o segundo aproximadamente 29,40%. Na figura 38 pode ser observado também, o agrupamento das variáveis Mo, Ni, Cr, V, MO, Al, HTP, Fit, Pris, P e N em um grupo 1, separadas do grupo 2, formada pelo Co, Fe, Cu, Zn, Mn, Fit/C18, Prist/C17, Pb e UCM, se correlacionando de maneira inversa, estando as concentrações de HTP e UCM inversamente proporcionais, corroborando ao que foi discutido anteriormente, onde a redução das concentrações de HTP, conseqüentemente iriam aumentar as concentrações de UCM. A concentração de HTP se correlacionou positivamente com as de MO, Fit e Prist, evidenciando que, com a redução das concentrações de HTP, o mesmo ocorreria com Fitano e Pristano. A formação de UCM se correlacionou positivamente com as concentrações de N e P.

Figura 38 - Gráfico da análise de componentes principais dos parâmetros: Prist, Fit, HTP, UCM, Prist/C17, Fit/C18, MO, N, P, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Ph, V, Zn, Al e o Fe para fitorremediação com a *Rhizophora mangle*



Na aplicação do gráfico PCA para a biorremediação, os dois principais fatores puderam explicar 84,13% da variância, com PC1 explicando 54,12% e PC2 30,01% dos dados que foram analisados (figura 39). Para esse sistema de remediação, foi constatado que os parâmetros mais responsáveis pela variabilidade dos dados foram: Fit/C18, Cu, Zn, Mn, Co, Pb, Cr, Ni, Al, V, Mo, UCM, MO e HTP. Dessa forma, os parâmetros P, N e Pr/C17 não foi bem representativo, quando comparado aos outros. Verificou-se também uma correlação do HTP com as razões entre Fit/C18 e Pr/C17, onde, com a redução dos valores de HTP, os valores referentes às razões também reduziam.

Figura 39 - Gráfico da análise de componentes principais dos parâmetros: Prist, Fit, HTP, UCM, Prist/C17, Fit/C18, MO, N, P, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Ph, V, Zn, Al e o Fe para biorremediação



5.4 DESENVOLVIMENTO DA *Rhizophora mangle*

Durante todo o experimento, as mudas de *Rhizophora mangle*, tanto do sedimento contaminado como as do sedimento controle, apareceram manchas amareladas nas folhas, atrofiamento, e significativa redução do número de folhas, conforme pode ser visto na figura 40, o mesmo foi observado por Silva e colaboradores, 1997 e Soares, 2002, ressaltando que na primeira imagem de cima, em uma mesma unidade de simulação pode ser observado uma muda firme (frente), e uma atrofiada ao fundo, sendo esta ainda, da simulação no sedimento controle, bem como, a da folha amarelada na última foto.

Figura 40 - Surgimento de manchas amarelas e atrofiamento nas mudas de *Rhizophora mangle* no experimento de fitorremiação



Fonte: Autora (2015)

Em contrapartida à perda das folhas, em praticamente todas as mudas haviam novos brotos (figura 41), porém, não desenvolviam de maneira expressiva, e, mesmo com todos os interferes, no último tempo de coleta, as mudas apresentavam brotos, ainda que em algumas não houvesse mais folhas.

Figura 41 - Mudanças de *Rhizophora mangle* na simulação de fitorremediação de sedimentos de manguezal contaminados com petróleo, apresentando

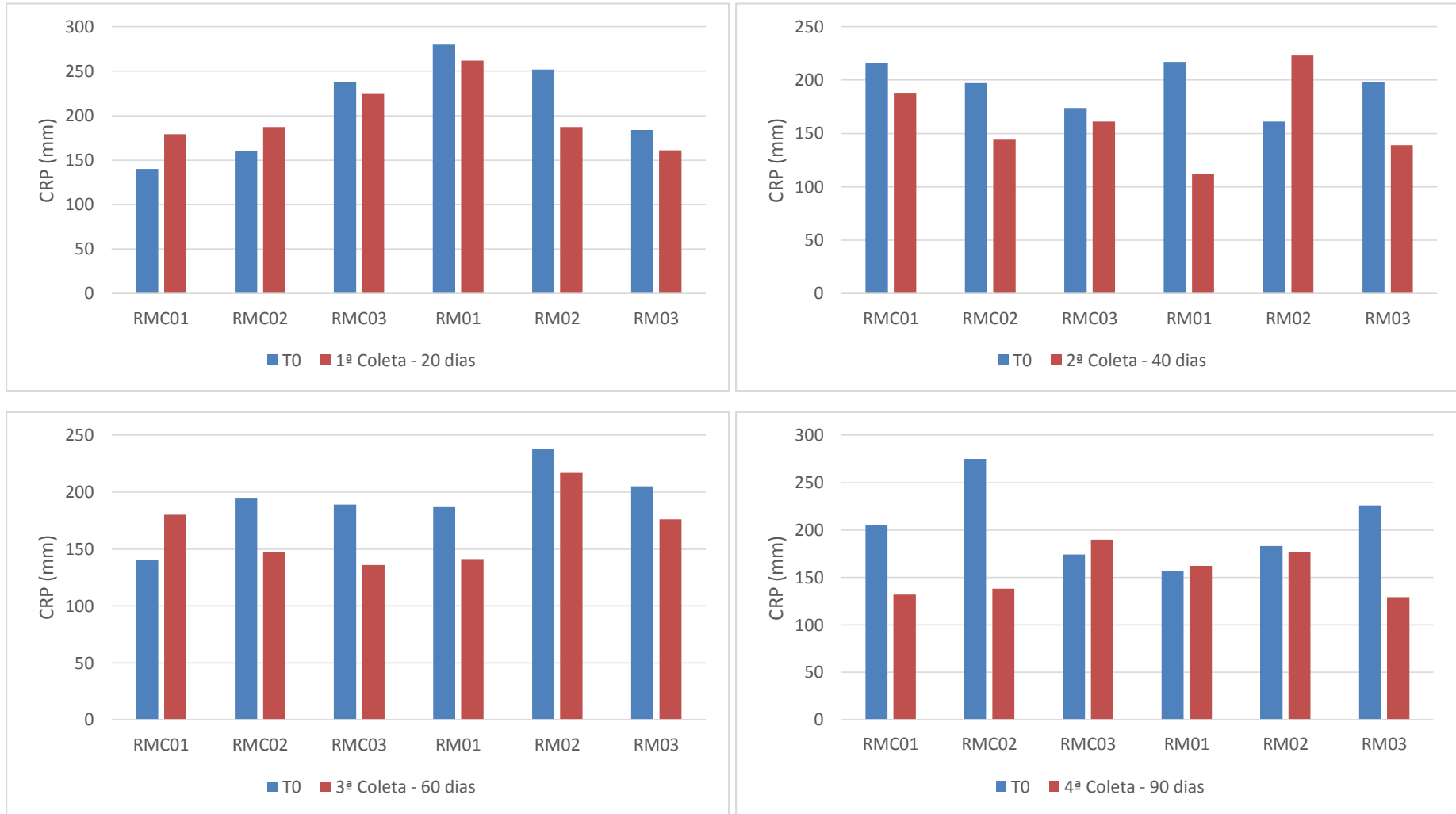


Fonte: Autora (2015)

Apesar de estudos afirmarem que a penetração de contaminantes nos tecidos reprodutivos das plantas, pode inibir o desenvolvimento embrionário e até mesmo causar a redução da produção de sementes (DOWTY, 2001), foi observado um comportamento semelhante da espécie, tanto nas unidades de simulação de fitorremediação contaminada, quanto na controle, deduzindo que, o contaminante não estaria interferindo significativamente nesta resposta da planta. Este pode ter ocorrido devido a outros fatores, como estresse hídrico, não havendo renovação constante da água, salinidade, temperatura, aclimação ao ambiente experimental, dentre outros fatores. Sugere-se ainda, que as 36 mudas de *Rhizophora mangle* apresentaram uma dificuldade de se restabelecer após o replantio, pois, além de estarem sendo submetidas a um sedimento contaminado, houve provável choque induzido na planta causado pelo transplante, e associado a isso, as altas concentrações de nutrientes N, P e C (MO), presentes nos sedimentos ao qual foram submetidas, além do *stress* na montagem do experimento.

Apesar dos processos de adaptações, em algumas mudas houve o crescimento da raiz principal (figura 40), porém, em outras esse crescimento não pode ser observado, devido ao fato de no momento de coleta, mesmo com todo o cuidado, alguns filamentos das raízes se desprenderem, fazendo com que ocorresse a redução desse comprimento, visto necessidade de medição da raiz principal no momento.

Figura 42 - Dados de comprimento da raiz principal (CRP) em mm, das mudas de *Rhizophora mangle*, das triplicatas das unidades de simulação da fitorremediação contaminado (RM) e controle (RM C) para os 4 tempos de coleta



6 CONCLUSÃO

A aprimoração do modelo de fitorremediação utilizado por Moreira (2011), foi eficiente no estudo utilizando a espécie *Rhizophora mangle* em escala laboratorial.

Houve um aumento da concentração de HTP para a região da rizosfera da espécie durante os tempos de coleta, verificando a capacidade de fitoextração do vegetal, o qual possibilitou a migração dos hidrocarbonetos para o mais próximo da rizosfera.

Houve degradação dos hidrocarbonetos derivados de petróleo, quando observado o aumento na razão entre Pristano/C₁₇ e Fitano/C₁₈, além de haver um decréscimo na abundância molecular dos n-alcenos, inicial e final, e, conseqüente aumento da curva referente aos complexos não resolvidos (UCM), sendo estes, marcadores da degradação de HTP.

Quanto às mudas da *Rhizophora mangle*, não houve variações que fossem distintas entre as simulações controle e contaminadas, havendo um relativo crescimento da raiz principal, aparição de deformações nas folhas, bem como, surgimento de novos brotos, em ambos experimentos.

Apesar das etapas de adaptação ao sistema implementado, a fitorremediação com *Rhizophora mangle* mostrou eficiência na remediação de ambientes de manguezal, visto capacidade de fixar direta ou indiretamente as espécies de hidrocarbonetos investigados quando cultivadas em solos contaminados.

Os dados científicos gerados relacionados à eficiência da espécie são de grande importância para ciência e sociedade, uma vez que poderão dar subsídios para decisões no que se referem às estratégias de gerenciamentos costeiros e planos de remediação em possíveis acidentes petrolíferos na região de estudo.

Para a continuidade e complementação da linha desta pesquisa sugere-se para futuros trabalhos:

- Investigações quanto aos microrganismos associados à rizosfera da *Rhizophora mangle*, bem como, os fatores influenciadores em sua subsidência, sendo importante para o melhor entendimento da tecnologia fitorremediação com a utilização dessa espécie, sendo que a interação entre os microrganismos-planta precisam ser melhor esclarecidas;

- Realização dos testes em um maior tempo de simulação, visto que é uma técnica que normalmente apresenta resultados a longo prazo, sendo necessário um maior tempo de avaliação do comportamento da espécie frente à contaminação;
- Recomenda-se o estudo da fisiologia vegetal cultivada em solo contaminado, com o intuito de entender os processos que os contaminantes podem exercer sobre os tecidos vegetais;
- Avaliar os possíveis mecanismos utilizados pela espécie, e conseqüentemente inferir seu destino nos compartimentos da planta, incluindo análises dos tecidos vegetais;
- Desenvolvimento de um teste de simulação que permita a atualização da água do sistema;
- Apesar de numerosos estudos que demonstram o aumento da degradação de contaminantes no interior da rizosfera, a medida de alcance da degradação é altamente variável entre espécies de plantas, tendo em mente que a exsudação de compostos orgânicos pelas raízes é especulada para ser o fator motriz por trás da Rizoremediação. Diante disso, sugere-se, realização de estudos diretamente ligados à composição e quantidade de exsudato liberado pela raiz para a biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo, tanto para a espécie em questão como para tantas outras.

Considerando que o desenvolvimento sustentável tem como referência o equilíbrio da decisão econômica, balizadas pelos benefícios à sociedade e ao ambiente, é necessário que o melhor custo para recuperação esteja associado ao melhor benefício sócioambiental e que estudos mais avançados sobre a remediação natural de áreas contaminadas por petróleo e seus derivados sejam realizados, observando-se que a fitorremediação só pode ser utilizada se estiver em concordância com a legislação ambiental brasileira e for autorizada pelo órgão ambiental competente.

7 REFERÊNCIAS

- AARON, M.; ELLISON, Á.; ELIZABETH, J. Simulated sea level change alters anatomy, physiology, growth, and reproduction of red mangrove (*Rhizophora mangle*). **O ecologia**, v. 112, p. 435 – 446, 1997.
- ABOUL-KASSIM, T.A.T.; SIMONEIT, B.R.T. Lipid Geochemistry of Surficial Sediments from the Coastal Enviroment of Egypt. I. Aliphatic Hydrocarbons – Characterization and Sources. **Marine Chemistry**, v. 54, p. 135 – 158, 1996.
- ADAM, G.; DUNCAN, H.J. Effect of diesel fuel on growth of selected plant species. **Enviroment Geochemistry and Health**, v. 21, p. 353 – 357. 1999.
- ADESODUN, J.K.; ATAYESE, M.O.; AGBAJE, T.A.; OSADIAYE, B.A.; MAFE, O.F.; SORETIRE, A.A. Phytoremediation potentials of sunflowers (*Tithoniadiversifolia* and *Helianthus annuus*) for metals in soils contaminated with zinc and lead nitrates. **Water Air and Soil Pollution**, v. 207, p. 195 – 201, 2010.
- ALKORTA, I.; GABIRSU, C. Phytorremediation of organic contaminants in soils. **Bioresource Technologies**, v. 79, p. 273 – 276, 2001.
- ALMEIDA, L.V. **Biodegradação de Óleo Diesel em Sedimento Estuarino da Área de Influência Direta da Refinaria Nordeste, Pernambuco – Brasil**. 2009. 63 f. Monografia - Instituto Federal de Educação Ciências e Tecnologia de Pernambuco, 2009.
- ALMEIDA, M. **Distribuição e origem de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em sedimentos Superficiais da zona intermareal do estuário do rio Paraguaçu, Bahia**. 2014. 79 f. Monografia (Graduação em Oceanografia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.
- ALVES, J.R.P. Manguezais: educar para proteger – Questões socioambientais. Em Jorge Rogério Pereira Alves (Organizador). Manguezais: educar para proteger. Rio de Janeiro: FEMAR: SEMADS, 96 p., 2001.
- AL-ZALZALEH, H., SHABBIR, G. Effect of bioremediated soil on growth of diferente plant species. **Journal of Engineering**, v. 31, p. 107 – 118, 2004.
- AMBIENTE ÁGUAS. **Mangue**. Disponível em: www.ambientebrasil.com.br. 2016. Acesso em 23 de março de 2016.

- ANTOSIEWICZ, D.M. Indigenous Plant Species With the Potential for the Phytoremediation of Arsenic and Metals Contaminated Soil. **Water Air Soil Pollution**. v. 193, p. 197 – 210, 2008.
- ARAUJO, R.S. **Determinação do índice de sensibilidade do litoral ao derramamento de óleo (ISL) para as regiões norte e centro-norte do estado de Santa Catarina (SC)**. 2005. 190 f. Monografia (Graduação em Oceanografia) - Universidade do Vale do Itajaí, 2005.
- ATLAS, R.M. Petroleum biodegradation and oil spill bioremediation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 31, p. 178 – 82, 1995.
- ATLAS, R.M.; BARTHA, R. Transport and Transformations of Petroleum: Biological Processes. Em RABALAIS N.N.; BOESCH D.F. Long-term environmental effects of offshore oil and gas development. **Elsevier Applied Science**, p. 287- 341. 1987.
- BACKHUS, D. A.; GOLINI, C.; CASTELLANOS, E. Evaluation of Fluorescence Quenching for Assessing the Importance of Interactions between Nonpolar Organic Pollutants and Dissolved Organic Matter. **Environmental Science Technology**, v. 37, p.4717 – 4723, 2003.
- BAHIA. Centro de Recursos Ambientais. **Avaliação da Qualidade das Águas costeiras da Baía de Todos os Santos: Relatório técnico**. Salvador, 2002.
- BAHIA. Centro de Recursos Ambientais. **Diagnóstico do grau de contaminação da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo a partir da análise das suas concentrações nos sedimentos de fundo e na biota associada: relatório do diagnóstico da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos e biota na BTS, I, II, III, IV**. Salvador, 2004.
- BAHIA. **Estudo de Impacto Ambiental e Relatório de Impacto Ambiental (EIA/RIMA) do Estaleiro do Paraguçu. Meio físico**. Salvador, 2009.
- BAIRD, C., 2002. **Química Ambiental**. 2 ed., Porto Alegre: Bookman. 622p.
- BAKKER, M.I.; CASADO, B.; KOERSELMAN, J.W.; TOLLS, J.; KOLLÖFFEL, C. Polycyclic Aromatics Hydrocarbons in Soil and Plant Samples from the Vicinity of an Oil Refinery. **The Science of the Total Environment**, vol. 263, p 91 – 100, 2000.
- BAPTISTA, S. J; CAMMAROTA, M. C.; FREIRE, D. D, C. **Avaliação da bioestimulação em solos argilosos contaminados com petróleo**. In: II Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2003, Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro, 2003.
- BARROS, F.; HATJE, V.; FIGUEREDO, M.B.; MAGALHÃES, W. F.; DÓREA, H.S.; EMÍDIO, E.S. The structure of the benthic macrofaunal assemblages and sediments characteristics of

the Paraguaçu estuarine system, NE, Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 78, p. 753 – 762, 2008.

BATTELLE. **Sediment Toxicity of Petroleum Hydrocarbon Fractions**. Massachusetts Department of Environmental Protection Office of Research and Standards. 89 p. 2007.

BAYEN, S. Occurrence, bioavailability and toxic effects of trace metals and organic contaminants in mangrove ecosystems: A review. **Environment International**, v. 48, p. 84 – 101, 2012.

BENTO, D.M. **Análise Química da Degradação dos Hidrocarbonetos de Óleo Diesel no Estuário da Lagoa dos Patos – Rio Grande/RS**. 2005. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica) Departamento de Geociências, UFRG, Rio Grande, 2005.

BERNARD, D.; PASCALINE, H.; JEREMIE, J.J. Distribution and origin of hydrocarbons in sediments from lagoons with fringing mangrove communities. **Marine Pollution Bulletin**, v.32, p.734 – 739, 1996.

BERTNESS, M.D.; BRUNO, J.F.; SILLIMAN, B.R.; STACHOWICZ, J.J. **Marine Community Ecology**. Sinauer Associates. 550p, 2001.

BRASIL. **Boletim Técnico Petrobras**, Rio de Janeiro. 2002

BONA, C.; SANTOS, G.O. **Adaptações morfo-fisiológicas de espécies vegetais crescendo em solo contaminado com petróleo**. Curitiba: FUNPAR/UFPR, 2003. Relatório Técnico.

BOOPATHY, R. Factors limiting bioremediation technologies. **Bioresource Technology**, v.74, p. 63 – 67, 2000.

BOTO, K.G.; WELLINGTON, J.T. Soil characteristics and nutrient status in Northern Australian mangroves forests. **Estuaries**. v. 7, p. 61 – 66, 1984.

BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). **Oceanological Acta**, v. 16, p. 145–161, 1993.

BOURG, A.C.M.; LOCH, J.P.G. Mobilization of Heavy Metals as Affected by pH and Redox Conditions. Em: SALOMONS, W.; STIGLIANI, W.M. (Ed.(s)). **Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses**. Berlin: Springer, p. 87 – 102, 1995.

BRADL, H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal Colloid Interface Science**. v. 277, p. 1 – 18, 2004.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. **Censo demográfico 2010**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em: 14 de abril de 2016.

BRIEN, O.M.J.P.; BRIEN, O.C.M. **Ecologia e modelamento de florestas tropicais**. Belém, FCPA, 1995.

BUCHMAN, M.F. **NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration**, 34p., 2008.

BUDZINSKI, H.; JONES, I.; BELLOCQ, J.; PIÉRARD, C.; GARRIGUES, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. **Marine Chemistry**. v. 58, p. 85 – 97, 1997.

BUKVIC, A. **Phytoremediation of Metals and PHAs Occurring as Mixtures**. Department of Biological Sciences of the College of Arts and Sciences B.S., University of Zagreb, Croatia, 2001.

BURKEN, J.G.; SCHNOOR, J.L. Uptake and metabolism of atrazine by poplar trees. **Environment Toxicology Chemistry**. v. 31, p. 1399 – 1402, 1997.

CARNEIRO, M.A.C., SIQUEIRA, J.O., MOREIRA, F.M.S. Estabelecimento de plantas herbáceas em solo com contaminação de metais pesados e inoculação de fungos micorrízicosarbusculares. **Revista Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 6, p. 1443 – 1452, 2001.

CARVALHO, M. **Mapeamento da sensibilidade ao impacto por óleo de um segmento da costa entre os estados do Rio Grande do Norte e Ceará utilizando imagens ETM+/LANDSAT 7 e geoprocessamento**. 2003. 186 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Sensoriamento Remoto, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2003.

CATTANI, I.; FRAGOULIS, G.; BOCCELLI, R.; CAPRI, E. Copper bioavailability in the rhizosphere of maize (*Zea mays* L.) grown in two Italian soils. **Chemosphere** v. 64, p. 1972 – 1979, 2006.

CELINO, J.J.; HADLICH, G.M.; QUEIROZ, A. F. S.; OLIVEIRA, O.M.C. (Org. (s)). **Avaliação de ambientes costeiros da região Sul da Bahia: geoquímica, petróleo e sociedade**. Salvador: Edufba. 2014.

CETESB. **Derrames de Óleo no Mar e os Ecossistemas Costeiros**. São Paulo. Apostila de Curso. 2002. Disponível em www.cetesb.sp.gov.br. Acesso em abril de 2016.

CETESB. Disponível em www.cetesb.sp.gov.br. Acesso em abril de 2016.

CETESB. **Aspectos físicos e químicos do óleo**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/gerenciamento-de-riscos/vazamento-de-oleo/222-aspectos-fisico-quimicos>. 2005. Acesso em 03 abr. 2016.

CHAPMAN, V.J. Mangrove biogeography. Em: **International Symposium on Biology and Management of Mangroves**. 1975, Honolulu. Anais: Honolulu: Teas East-West Center, p. 3-22, , 1975.

CHAPMAN, V.J. Mangrove vegetation. **Cramer Lehre**. v. 479, 1976.

CHEN, Y.X.; LIN, Q.; HE, Y.F.; TIAN, G.M. Behavior of Cu and Zn under combined pollution of 2, 4-dichlorophenol in the planted soil. **Plant Soil** v. 261, p. 127 – 134, 2004.

CHOONG, E.T.; WIRAKUSUMAH, R.S.; ACHMADI, S.S. Mangrove Forest resources in Indonésia. **Forest Ecology and Management**, v. 34, p.45-57, 1990.

CIRANO M.; LESSA G.C. Oceanographic characteristics of Baia De Todosossantos, Brazil. **Revista Brasileira de Geofísica**. v. 25, p. 363 – 387, 2007.

CLARK, R.C.; BROWN, D.W. **Petroleum properties and analyses in biotic and abiotic systems**. Malis, Ed. Effects of Petroleum on Artic and Sub Artic Marine Environments in Organisms. v. 1. NATURE AND FATE OF PETROLEUM. NEW YORK. 1977.

CLARKE, P. J. Dispersal of grey mangrove (*Avicennia marina*) propagules in south-eastern Australia. **Aquatic Botany**. v. 45, p. 195-204, 1993.

COIMBRA, M.A.C. **Avaliação dos resultados analíticos de hidrocarbonetos como instrumento jurídico em caso de derrames de petróleo: mague de Bertioaga**. Dissertação (Mestrado) – Curso se Mestrado em Oceanografia Química e Geológica, Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

COLE, M.A.; ZHANG, L.; LIU, X. Remediation of pesticide – contaminated soil by plantingandcompostadition. **Compost Science Utilization**. v.3, p. 20 – 30, 1995.

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

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução de Nº 357**, 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/>. Acesso em 15 de abril de 2016.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 454**, 2012. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>. Acesso em 15 de abril de 2016.

CONSTANZA, R.; D'ARG, R.; GROOT, R.; FARBER, S.; GRASSO, M., HANNON, B., LIMBURG, K.; NAEEM, S.; O'NEILL, R.V.; PARUELO, J.; RASKIN, R.G.; SUTTON, P.; VAN DEN BELT, M. The value of the world's ecosystem services and natural capital. **Nature**, v. 387, p. 253 – 260. 1997.

COSTA, S.N.S.P. **Avaliação do potencial de plantas nativas do Brasil no tratamento de esgoto doméstico e efluentes industriais em Wetlands construídos**. 2004. Tese (Doutorado) – Curso de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campinas, São Paulo, 2004.

CUNNINGHAM, S. D.; ANDERSON, T. A.; SCHWAB, A. P.; HSU, F. C. Phytoremediation of soil contaminated with organic pollutants. **Advance in Agronomy**, v. 56, p. 55 – 71, 1996.

DAANE, L.L.; HARJONO, I.; ZYLSTRA, G.J.; HÄGGBLOM, M.M.. Isolation and Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Degrading Bacteria Associated With the Rhizosphere of Salt Marsh Plants. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 67, p. 2683 – 2691, 2001.

DAVIS D.W. **Louisiana's oil spill research and development program: 110 research awards in support of 72 projects and still counting**. Louisiana State University, Baton Rouge, LA 70803, 2002.

DENYS, S.; ROLLIN, C.; GUILLOT, F.; BAROUDI, H. *In-Situ* Phytoremediation of PAHS Contaminated Soils Following a Bioremediation Treatment. **Water, Air and Soil Pollution**, vol. 6, p. 299 – 315, 2006.

DINARDI, A.L.; FORMAGI, V.M.; CONEGLIAN, C.M.R.; DE BRITO, N.N.; SOBRINHO, G.D.; TONSO, S.; PELEGRINI, R. Fitorremediação. **III Fórum de Estudos Contábeis**. Faculdades Integradas Claretianas – Rio Claro, São Paulo, 2003.

DOWTY, R.A.; SHAFFER, G.P.; HESTER, M.W.; CHILDERS, G.W.; CAMPO, F.M.; GREENE, M. C. Phytoremediation of Small-Scale Oil Spills in Fresh Marsh Environments: a Mesocosm Simulation. **Marine Environmental Research**, v. 52, p. 195 – 211, 2001.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2ª Edição revista e ampliada. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. 627 p.

FANG, Y.; YAN, C.L.; DU, J.N.; YU, J.Y. Dependence of phenanthrene dissipation in Mangrove sediment on the distance to root surface of *Kandelia Obovata* L. **International Journal Phytoremediation**, v. 14, p. 596 – 608, 2012.

FARIAS, L.H.M. **Efeitos do solo contaminado por petróleo nas folhas e raízes de *Rhynchosporacorymbosa*(L.) Britt. (Cyperaceae)**. 2005. 75 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Botânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

FERNANDEZ-BAYO, J. D.; NOGALES, R.; ROMERO, E. Evaluation of the sorption process for imidacloprid and diuron in eight agricultural soils from southern Europe using various kinetic models. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 5266 – 5272, 2008.

FIGUEIREDO, L.F.G. **Sistema de Apoio multicriterios para aperfeiçoamento de mapas de sensibilidade ambiental ao derrame de petróleo na região de Santa Catarina**. 2000. 184 f. Tese (Doutorado) – Curso de Doutorado em Engenharia de Produção, Univerisade Federal de Santa Catarina, 2000.

FILHO A.O.S. Indústria Pesada, Energia e Litorais Degradados – Sob Risco no Brasil. **Seminário: Questões Ambientais Litorâneas**. Anais. Universidade de São Paulo – USP. 1992.

FLETCHER, J.S.; MCFARLANE, J.C.; PFLEEGER, T.; WICKLIFF, C. Influence of root exposure concentration on the fate of nitrobenzene in soybean. **Chemosphere**. v. 20, p. 513 – 523, 1990.

FONSECA, S.M.; DRUMMOND, J.A. Reflorestamento de manguezais e o valor de resgate para o sequestro de carbono atmosférico. **História, Ciências, Saúde- Manguinhos**, v. 10, p. 1071 – 1081, 2003.

FRUEHAUF, S.P. ***Rhizophora mangle* (Mangue vermelho) em áreas contaminadas de manguezal na Baixada Santista**. 2005. 223 f. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2005.

GARCIA, K.S.; ANUNCIÇÃO, D.S.; JESUS, G.M.; GOMES, J.M.P.; SOARES, S.A.R.; GARCIA, R.J.L. **Técnicas de campo e laboratório aplicadas às matrizes dos ambientes costeiros nos municípios de Una, Canavieiras e Belmonte**. Em: Joil Jose Calino; Gisele Mara Hadlich; Antônio Fernando de Souza Queiroz; Olivia Maria Cordeiro de Oliveira. (Org.).

Avaliação de ambientes costeiros da região sul da Bahia: geoquímica, petróleo e sociedade. 1ed.Salvador: EDUFBA, 2014, v. 1, p. 37-61

GOMES NETO, A. Avaliação da Toxidez e Potencial de Fitorremediação da Água de Produção de Petróleo Salina pela Halófita *Spartina alterniflora* LOISEL. (POACEAE). 2008. 89 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Oceanografia Biológica. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2008.

GRANT, D.L.; CLARKE, P.J.; ALLAWAY, W.G. The response of grey mangrove (*Avicennia marina* (Forsk.) Vierh.) seed lings to spills of crude oil. **Journal Experimental Marine Biology and Ecology**. v.171, p. 273 – 295, 1993.

GRASSO, M.; TOGNELLA, M.M.P.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Aplicação de técnicas de avaliação econômica ao ecossistema manguezal**. 155p., 1995.

GRATÃO, P.L. Phytoremediation: green technology for the clean up of toxic metals in the environment. **Brazilian Journal Plant Physiology**, v. 17, p. 53 – 64, 2005.

GREENWOOD, P.F.; WIBROW, S.; GEORGE, S.J.; TIBBETT, M. Sequential hydrocarbon biodegradation in a soil from arid coastal Australia, treated with oil under laboratory controlled conditions. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 1336 – 1346, 2008.

GUPTA, A.K.; SARITA. S. Phytoextraction capacity of the plants growing on tannery sludge dumping sites. **Bioresource Technology**, v.98, p. 1788 – 1794, 2007.

HADLICH, G.M.; UCHA, J.M.; CELINO, J.J. **Apicuns na Baía de Todos os Santos: distribuição espacial, descrição e caracterização física e química**. Em: QUEIROZ, A. F. de S.; CELINO, J. J. (Org.). Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos. 1 ed. Salvador: Universidade Federal da Bahia, p. 59 - 72, 2008.

HAIDER, K. Microbe-soil-organic contaminant interactions. Em: ADRIANO, D.C. *et al.* (Ed). **Bioremediation of contaminated soils**. Madison: ASA/CSSA/SSSA, 1999. p. 33-51.

HATJE, V.; BÍCEGO, M.C.; CARVALHO, G.C.; ANDRADE, J.B. Contaminação química. Em: HATJE, V.; ANDRADE, J. B. (Org.(s)). **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Salvador: Edufba, 2009. p. 243-297.

HU, J.Z.; ZHENG, A.Z.; PEI, D.L.; SHI, G.X. Bioaccumulation and chemical forms of cadmium, copper and lead in aquatic plants. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 53, p. 235 – 240, 2010.

HUANG, X.D.; EL-ALAWI, Y.; GURSKA, J.; GLICK, B.R.; GREENBERG, B.M. A multiprocess phytoremediation for descontamination of persistent total petroleum hydrocarbons (HTPs) from soils. **Microchemical Journal**, v. 81, p. 139 – 147, 2005.

HUGHES, J.S.; SHANKS, J.; VANDERFORD, M.; LAURITZEN, J.; BHADRA, R.; Transformation of TNT by aquatic plants and plant tissue cultures. **Environmental Science Technology**, v. 31, p. 266 – 271, 1997.

International Petroleum Industry Environmental Conservation Association – IPIECA. 2000. **Biological Impacts of Oil Pollution: Sedimentary Shores**. v. 9. Acessívelem <http://www.ipieca.org>.

ITRC—PHYTOTECNOLOGY Technical and Regulatory Guidance Document, 2001. Technical/Regulatory Guidelines. Prepared by Interstate Technology and Regulatory. [<http://www.itrcweb.org/Documents>]. p. 123.

IWAMOTO, T.; NASU, M. Review: current bioremediation practice and perspective. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, p. 1 – 8, 2001.

JACQUES, R.J.S.; BENTO, F.M.; ANTONIOLLI, Z.I.; CAMARGO, F.A.O. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Ciência Rural**, v. 37, p. 1192 – 1201, 2007.

JENNERJAHN, T.C.; ITTEKKOT, V. Organic matter in sediments in the mangrove areas and adjacent continental margins of Brazil: I. Amino acids and hexoamines. Germany, 1996.

JESUS, R.S. **Metais traço em sedimentos e no molusco bivalve *Anomalocardia brasiliiana* (GMELIN, 1791), municípios de Madre de Deus e de Saubara, Bahia**. 2011. 100 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia, 2011.

JIMENEZ, J. A.; LUGO, A. E.; CINTRON, G. Tree mortality in mangrove forests. **Biotropica**, v. 17, p. 177- 185, 1985.

JIN, M.; XIA, Y.; LEI, T.; MA, S.; QIU, J.; ZHANG, R. Note on sùlfur removalwithmetalliccopper. **Geochemistry International**, v. 45, p. 620 – 623, 2007.

JONER, E.J.; LEYVAL, C. Phytoremediation of organic pollutants using mycorrhizal plants: a new aspect of rhizosphere interactions. **Agronomie**, v. 23, p. 495 – 502, 2003.

JORCIN, A. Physical and chemical characteristics of the sediment in the estuarine region of Cananea (SP), Brazil. **Hydrobiologia**, v. 431, p. 59 – 67, 2000.

KENNISH, M.J. Environmental threats and environmental future of estuaries. **Environmental Conservation**, v. 29, p. 78 – 107, 2002.

KHAN, S.; AFZAL, M.; IQBAL, S.; KHAN, Q.M., Plant–bacteria partnerships for the remediation of hydrocarbon contaminated soils. **Chemosphere**, v. 90, p. 1317 – 1332, 2013.

KIRIMURÊ – Instituto Kirimurê. **Baía de Todos os Santos**. Disponível em: <http://www.btsinstitutokirimure.ufba.br/?p=4>. Acesso em: 06 de abril de 2016.

KIRK, J.L.; KLIRONOMOS, J.N.; LEE, H.; TREVORS, J.T. The effects of perennial ryegrass and alfafa on microbial abundance and diversity in petroleum contaminated soil. **Environmental Pollution**, v. 133, p.455 – 465, 2005.

KRISTENSEN, E.; BOUILLON, S.; DITTMAR, T.; MARCHAND, C. Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: a review. **Aquatic Botany**, v.19, p.89 – 201, 2008.

LACERDA, L.D.; REZENDE, C.E.; JOSE, D.V.; WASSERMAN, J.C.; FRANCISCO, M.C. Mineral concentration in leaves of mangrove trees. **Biotropical**, v. 17, p. 260 – 262, 1985.

LACERDA, L.D.; FREIXO J.L.; COELHO, S.M. The Effect of *Spartinaalterniflora*Loisel on Trace Metals Accumulation in Inter-Tidal Sediments. **Mangroves and Salt Marshes**, v. 1, p. 201 – 209, 1997.

LEAHY, J.G.; COLWELL, R.R. Microbial Degradation of Hydrocarbons in the Environment. **Microbiological Reviews**, v. 54, p. 305 – 315, 1990.

LEÃO, Z.M.A.N.; DOMINGUEZ, J.M.L. Tropical coast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 41, p. 112 – 122, 2000.

LEE, I. Phytoremediation of soil co-contaminated with heavy metals and TNT using four plant species. **Journal of Environmental Science And Heal Thpart A-toxic/hazardous Substances & Environmental Engineering**, v. 42, p. 2039 – 2045, 2007.

LIEBEG, E.W.; CUTRIGHT, T.J. The investigation of enhanced bioremediation through the addition of macro and micronutrients in a PAH contaminated soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 44, p. 55 – 64, 1999.

LIMA, D.F. **Biorremediação em sedimentos impactados por petróleo na Baía de Todos os Santos, Bahia: avaliação da degradação de hidrocarbonetos saturados**. 2010. 234 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 2010.

LIN, Q.; SHEN, K.L.; ZHAO, H.M.; LI, W.H. Growth response of *Zea mays* L. in pyrene–copper co-contaminated soil and the fate of pollutants. **Journal Hazard Mater**, v. 150, p. 515 – 521, 2008.

LITERATHY, P.; HAIDER, S.; SAMHAN, O.; MOREL, G. Experimental Studies on Biological and Chemical Oxidation of Dispersed Oil in Seawater. **Water Science and Technology**, v. 21, p. 845 – 856, 1989.

LUGO, A.E. Mangrove forests: a tough system to invade but an easy one to rehabilitate. **Marine Pollution Bulletin**, v.37, p.427 – 430, 1998.

MACEDO, L.A.A. **Assimilação de esgotos em manguezais**. 1986. 101 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, 1986.

MACEK, T.; MACKOVA, M.; KAS, J. Exploitation of plants for the removal of organics in environmental remediation. **Biotechnology Advances**, v. 18, p. 23 – 34, 2000.

MARANHO, L.T. **Efeitos da poluição por petróleo na estrutura da folha e do lenho de *Podocarpus lambertii* Klotzsch End I. (Podocarpaceae)**. 2004. 201 f. Tese (Doutorado) – Curso de Doutorado em Ciências Florestais, Universidade Federal do Paraná, 2004.

MARCHAND, C.; ALLENBACH, M.; LALLIER-VERGES, E. Relationships between heavy metals distribution and organic matter cycling in mangrove sediments (Conception Bay, New Caledonia). **Geoderma**, v. 160, p. 444 – 456, 2011.

MARINS, R.V.; LACERDA, L.D.; GONÇALVES, G.O.; DE PAIVA E. C. Effect of Root Metabolism on The Post-Depositional Mobilization of Mercury in Salt Marsh Soils. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. Vol. 58, p 733 – 738, 1997.

MAYER, J.L.S.; BONA, C.; SANTOS, G.O.; KOEHLER, H. S. **Efeito do solo contaminado com petróleo no crescimento e desenvolvimento de *Campomanesia xanthocarpa* O. Berg (Myrtaceae)**. VI Simpósio Nacional e Congresso Latino-americano Recuperação de áreas Degradadas, Curitiba, 2005.

MCFARLANE, J.C.; NOLT, C.; WICKLIFF, C.; PFLEEGER, T.; SHIMABUKU, R.; MCDOWELL, M. The uptake, distribution and metabolism of four organic chemicals by soybean plants and barley roots. **Environment Toxicology Chemistry**, v. 6, p. 847–856, 1987.

MCGRATH, S .P. **Phytoextraction for soil remediation**. In Brooks, R. R [Ed], *Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals*, CAB International, Wallingford, p. 261, 1998.

MCKEE, K. L.; DONALD, R.; FELLER, I. C.; Caribbean mangroves adjust to rising sea level through biotic controls on change in soil elevation. **Global Ecology and Biogeography**, v. 16, p. 545 – 556, 2007.

MCLEOD, E.G.L.; CHMURA, S.; BOUILLON, R.; SALM, M.; BJÖRK, C.M.; DUARTE, C.E.; LOVELOCK, W.H.; SCHLESINGER, W.H.; SILLIMAN, B.R. A blueprint for blue carbon: toward an improved understanding of the role of vegetated coastal habitats in sequestering CO₂. **Frontiers in Ecology and Environment**, v. 9, p. 552 – 560, 2001.

MELO, R.F.; DIAS, L.E.; MELLO, J.W.V.; OLIVEIRA, J.A. Potencial de quatro espécies herbáceas forrageiras para fitorremediação de solo contaminado por arsênio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p.455-465, 2009.

MENDELSSOHN, I.A.; OIANXIN, L. **The development of bioremediation for oil spill cleanup in coastal wetlands**. U.S. Dept. of the Interior, Minerals Management Service, Gulf of Mexico OCS Region, New Orleans, LA. OCS Study MMS. pp. 84, 2003.

MENG, L.; QIAO, M.; ARP, H.P.H. Phytoremediation efficiency of a PAH contaminated industrial soil using ryegrass, white clover, and celery as mono and mixed cultures. **Journal Soil Sediment**. v. 11, p. 482 – 490, 2011.

MERKEL, N.; SCHULTZE-KRAFT, R.; INFANTE, C. Phytoremediation in tropics – the effect of crude oil on the growth on tropical plants. **Biorremediation Journal**, v. 8, p. 177 – 184, 2004.

MERKL, N.; SCHULTZE-KRAFT, R.; ARIAS, M.; Effect of the grass *Brachiaria brizantha* (Hochst. ex A.Rich.) Stapf on microbial population and activity in petroleum-contaminated soil. **Microbiological Research**. v. 161, p. 80 – 91, 2006.

MERKL, N.; SCHULTZE-KRAFT, R.; INFANTE, C.; Phytoremediation in the tropics – influence of heavy crude oil on root morphological characteristics of graminoids. **Environmental Pollution**, v. 138, p. 86 – 91, 2005.

MESQUITA, A.C. **Uso das Técnicas de Oxidação Química e Biodegradação na Remoção de Alguns Compostos Orgânicos Recalcitrantes**. 2004. Tese (Doutorado) – Curso de Doutorado em Ciências e Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

MESTRINHO, S.S.P. **Estudo do comportamento geoquímico dos metais pesados nos sedimentos da região estuarina do rio Paraguaçu – Bahia**. 1998. 158 f. Tese (Doutorado) – Curso de Doutorado em Recursos Minerais e Hidrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

MICHEL, J.; SHIGENAKA, G.; HOFF, R. Oil Spill Response and Clean up Techniques. p. 1 – 103. Em: **An Introduction to Coastal Habitats and Biological Resources for Oil Spill Response**. NOAA, Seattle, 401 f. 1992.

MILAZZO, A.D.D. **Biodisponibilidade e bioconcentração de metais em ecossistema manguezal do estuário do rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil**. 2011. 87 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

MONTAGNOLLI, W. **Teor de Metais Pesados (Cu, Pb, Ni, Zn, Fe, Cr e Mn) em *Spartina alterniflora* do Estuário da Lagoa dos Patos – Rio Grande, RS**. 1999. Monografia (Graduação em Oceanologia). Fundação Universidade do Rio Grande. Rio Grande, 1999.

MOREIRA, I.T.A. **Avaliação da eficiência de modelos de remediação aplicados em sedimentos de manguezal impactados por atividades petrolíferas**. 2011. 221f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 2011.

MOURA, D.O.; LAMPARELLI, C.C.; RODRIGUES, F.O. Decomposição de folhas em manguezais na região de Bertioga, São Paulo, Brasil. In: **SIMPÓSIO DE ECOSISTEMAS BRASILEIRO**, 4, Águas de Lindóia, 1998. Anais. Águas de Lindóia: ACIESP, 1998. p.130-154.

MURAKAMI, M.; NAKAGAWA, F.; AE, N.; ITO, M.; ARAO, T. Phytoextraction by rice capable of accumulating Cd at high levels: reduction of Cd content of rice grain. **Environmental Science Technology**. v. 43, p. 5878 – 5883, 2009.

MURATOVA, A. Y.; TUR KOVSKAYA, O. V.; HUBNER, T.; KUSCHK, P. Studies of the efficacy of alfalfa and reed in the phytoremediation of hydrocarbon-polluted soil. **Applied and Biochemistry Microbiology**. v. 39, p. 599 – 605, 2003.

MURATOVA, A.; HÜBNER, T.; NARULA, N.; WAND, H.; TURKOVSKAYA, O.; KUSCHK, P.; JAHN, R.; MERBACH, W. Rhizosphere microflora of plants used for the phytoremediation of bitumen-contaminated soil. **Microbiology Research**, v. 158, p. 151 – 161, 2003.

NASCIMENTO, R.A. **Origem e distribuição de HPAs em sedimentos se fundo do estuário do rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil**. 2015. 60 f. Monografia (Graduação em Oceanografia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

NEWMAN, L.A. Phytoremediation of organic contaminants: a review of phytoremediation research at the University of Washington. **Journal of Soil Contamination**, v. 7, p. 531 – 542, 1998.

NOAA. 2010. Characteristic coastal habitats: choosing spill response alternatives. Seattle: Office of Response and Restoration, National Oceanic and Atmospheric Administration. 85 pp.

NOVELLI, Y.S.; LACERDA, L.D. Lagoas costeiras, manguezais, marismas, dunas e restingas. In: PANITZ, C. M. N. (Coord.). **Diagnóstico ambiental oceânico e costeiro das regiões Sul e Sudeste do Brasil**. São Paulo: Fundespa; IouSP; Petrobrás, 1994. p.128-347.

NULTSCH, W. **Botânica Geral**. Trad. Paulo Luiz Oliveira. 10 ed. Porto Alegre, Artes Médicas Sul, 489 pp. 2000.

ODUM, W.E.; HEALD, E.J. The detritus-based food web of an estuarine mangrove community. In: Cronin, G.E. (ed.). **Estuarine Research**. v. 1, p. 265-286, 1975.

ODUM, W.E.; HEALD, E.J. Trophic analysis of an estuarine mangrove community. **Bulletin of Marine Science**, v.22, p.671 – 738, 1972.

OLIVEIRA, J.A.; CAMBRAIA, J.; CANO, M.A.O.; JORDÃO, C.P. Absorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de *Salvinia* e *Aguapé*. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v. 13, p. 329 – 341, 2011.

OLIVEIRA, L.S. **Influência do solo contaminado com petróleo na morfologia e fisiologia de *Schinusterebinthifolius* Raddi (Anacardiaceae)**, 2004. 63 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Botânica, Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, 2004.

PARRISH, Z.D.; BANKS, M.K.; SCHWAB A.P. Assessment of contaminant lability during phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon impacted soil. **Environmental Pollution**, v. 137, p. 187 – 197, 2005.

PENG, S.; ZHOU, Q.; CAI, Z.; ZHANG, Z. Phytoremediation of petroleum contaminated soils by *Mirabilis Jalapa* L. in a greenhouse plot experiment. **Journal Hazard Mater**, v. 168, p. 1490 – 6, 2009.

PILON-SMITS, E. Phytoremediation. **Annual Review of Plant Biology**, v. 56, p. 15 – 39, 2005.

PIRES, F. R.; DE SOUZA, C. M.; CECON, P. R.; DOS SANTOS, J. B.; TÓTOLA, M. R.; PROCÓPIO, S. O.; DA SILVA A. A.; SILVA, C.S.W. Inferências sobre atividade rizosférica de

espécies com potencial para a fitorremediação do herbicida tebuthiuron. **Revista Brasileira de Ciência e Solo**, v. 29, p. 627 – 634, 2005.

PIRES, F.R.; SOUZA, C.M.; SILVA, A.A.; PROCÓPIO, S.O.; FERREIRA, L.R. Fitorremediação de solos contaminados com herbicidas. **Planta Daninha**, v. 21, p. 335 – 341, 2003.

PIYAPORN, W. Evaluation of Pb Phytoremediation Potential in *Buddleja asiatica* and *B. paniculata*. **Water Air Soil Pollution**, v. 193, p. 79 – 90, 2008.

QI, W.; MÜLLER, B.; PERNET-COUDRIER, B. Organic micropollutants in the Yangtze River: Seasonal occurrence and annual loads. **Science of the Total Environment**, v. 472, p. 789 – 799, 2014.

QUEIROZ, A.F.; CELINO, J.J. Manguezais e ecossistemas estuarinos da Baía de Todos os Santos. Em: QUEIROZ, A. F.; CELINO, J. J. (Org.(s)). **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. Salvador: UFBA, 2008. p. 39 – 58.

RANJAN, R.K.; ROUTH, J.; RAMANATHAN, A.L. Organic matter characteristics in the Pichavaram mangrove — estuarine complex, south-eastern India. **Applied Geochemistry**. 2010.

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**, v. 44, p. 48 – 62, 2002.

RENTZ, J.A.; ALVAREZ, P.J.J.; SCHNOOR, J.L. Benzo[a]pyrene co-metabolism in the presence of plant root extracts and exudates: implications for phytoremediation. **Environmental Pollution**, v. 136, p. 477 – 484, 2005.

REZEK, J. The effect of ryegrass (*Lolium perenne*) on decrease of PAH content in long term contaminated soil. **Chemosphere**, v. 70, p. 1603 – 1608, 2008.

REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D.; BERNINI, E.; SILVA, C.A.R.; OVALLE, A.R.C.; ARAGON G.T. Ecologia e Biogeoquímica de Manguezal. **Biologia Marinha**. 2ª ed., Rio de Janeiro. Ed. Interciência. Cap. 15, p. 361-382. 631. 2009.

RICKLEFS, R.E. **A economia da natureza**. 5. ed. São Paulo: Guanabara Koogan, 2001. 503 p.

- ROCHA, A.C. **Estudos ecofisiológicos em arboreas do manguezal do rio Mucuri-BA.** 2008. 86 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Biologia Vegetal, Centro de Ciências Humanas e Naturais, Universidade Federal do Espírito Santo, 2008.
- ROY, S.; HANNINEN, O. Pentachlorophenol: Uptake/ elimination kinetics and metabolism in an aquatic plant, *Eichhorniacrassipes*. **Environment Toxicology Chemistry**, v. 13, p. 763 – 773, 1994.
- SAENGER, P. Morphological, anatomical and reproductive adaptations of Australian mangroves. Em: **Mangrove ecosystems in Australia: structure, function and management**, edited by B. F. Clough, ANU Press Canberra, pp. 153-191, 1982.
- SALVADOR, A.R.F.; MIRANDA, J. S. 2003. Recuperação de Áreas Degradadas. Meio ambiente – Tecnologias em: <<http://www.ietec.com.br/ietec/>> Acesso em: 04 de abr. 2016.
- SANDERS, G.; JONES, K.C.; HAMILTON, J.T.; DORR, H. PCB and PAH fluxes to a dated UK peat core. **Environmental Pollution**, v. 89, p. 17 – 25, 1995.
- SANTOS, G.C.G. **Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fonte de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico.** 2005. 153f. Tese (Doutorado) – Curso de Doutorado em Agronomia, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- SANTOS, M.G.S.; MACCARINI, M.; BAGGIO, M.R.; MARTINS, R.F.; ROA, Z.N. **Aspectos Toxicológicos dos Hidrocarbonetos de Petróleo – Exposição a Hidrocarbonetos Monocíclicos Aromáticos.** 2005. Centro tecnológico programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. (Coord.). **Manguezal ecossistema entre a terra e o mar.** São Paulo: **Caribbean Ecological Research**, 1995. 64p.
- SCHWARZENBACH R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEM, D.M. **Environmental Organic Chemistry.** Copyright, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1993.
- 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.
- SICILIANO, S.D.; GERMIDA, J.J. Bacterial inoculants of forage grasses enhance degradation of 2-chlorobenzoic acid in soil. **Environment Toxicology Chemistry**, v. 16, p. 1098 – 1104, 1998.

SILVA, C.S. **Hidrocarbonetos saturados em sedimentos da zona intermareal na Baía de Todos Santos – Bahia**. 2011. 66 f. Monografia (Graduação em Oceanografia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

SILVA, C.S. **Potencial do OSA (Agregado Óleo - Material Particulado em Suspensão) como agente de remediação em modelos de simulação de praias impactadas por petróleo**. 2014. 121 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

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

SILVA, E.M.; PESO-AGUIAR, M.C; NAVARRO, M.F.T.; CHASTINET, C.B.A. Impact of petroleum pollution on aquatic coastal ecosystems in Brazil. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.16, 112 – 118, 1997.

SILVA, J.A.F. **Sistematização e Avaliação de Técnicas de Investigação Aplicadas à Caracterização e Diagnóstico de Área Contaminada por Hidrocarbonetos de Petróleo**. 2002. 160f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Geociências, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UEP, Rio Claro, 2002.

SILVA, M.G. **Biorremediação de Solo Contaminado por Petróleo por Diferentes Técnica de Bioestimulação**. 2007. 113 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2007.

SILVA, M.Y.B. **Influência do solo contaminado com óleo diesel na germinação, crescimento e morfoanatomia de *Sebastiania commersoniana* (Baill.) L. B. Sm. &Downs (Euphorbiaceae)**. 2006. 86 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Botânica, Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, 2006.

SILVA, P.R. **Transporte marítimo de petróleo e derivados na costa brasileira: estrutura e implicações ambientais**. XII COPPE/UFRJ, M.SC., Planejamento Energético. Rio de Janeiro. 2004.

SNEDAKER, S.C.; BIBER, P.D.; ARAUJO, R.J. Oil spills and mangroves: an overview. In: Proffitt, C.E. (ed.), **Managing Oil Spills in Mangrove Ecosystems: Effects, Remediation, Restoration, and Modeling**. OCS Study MMS 97-0003. New Orleans. 1997.

SOARES, M.L.G. (Coord.). 2002. **Diagnóstico de Danos Causados aos Manguezais da Baía de Guanabara pelo Derramamento de Óleo Ocorrido em Janeiro de 2000**. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Rio de Janeiro. Relatório não publicado. 278 p.

SOARES, M.L.G. **Estudo da biomassa aérea de manguezais do Sudeste do Brasil – análise de modelos**. 1997. Tese (Doutorado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 1997.

SOUZA, V.S.; VIDAL-TORRADO, P.; GARCIA-GONZALEZ, M.T.; OTERO, X.L.; MACIAS, F. Soil mineralogy of mangrove forests from the state of Sao Paulo, Southeastern Brazil. **Soil Science Society of America Journal**. v. 72, p. 848 – 857 2008.

SPALDING, M.D.; BLASCO, F.; FIELD, C.D. World mangrove atlas. **The International Society for Mangrove Ecosystems**, Okinawa, Japan. 1997.

STUMPF, L. **Fitorremediação de áreas impactadas por resíduos oleosos produzidos por refinaria de petróleo**. 2004. Relatório técnico de estágio curricular obrigatório. Curso de Agronomia, UFPel, Pelotas, RS.

SUSARLA, S.; MEDINA, V.F.; MCCUTCHEON, S.C. Phytoremediation: an ecological solution to organic chemical contamination. **Ecological Engineering**, v. 18, p. 647 – 658, 2002.

TAM, N.F.Y.; WONG, Y.S. Effectiveness of bacterial inoculums and mangrove plants on remediation of sediment contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons. **Marine Pollution Bulletin**, v.57, p. 716-726, 2008.

TAM, F.Y.N.; WONG, W.Y.T.; WONG, Y.S. A case study on fuel oil contamination in a mangrove swamp in Hong Kong, **Marine Pollution Bulletin**, v.51, p. 1092–1100, 2005.

TENG, Y.; SHEN, Y.Y.; LUO, Y.M.; SUN, X.H.; SUN, M.M.; FU, D.Q.; LI, Z.G.; CHRISTIE, P. Influence of *Rhizobium melilotum* phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons by alfalfa in an aged contaminated soil. **Journal Hazard**, v. 186, p. 1271 – 1276, 2011.

THIBES-RODRIGUES, T. Caracterização nutricional de branquilha (*sebastiania commersoniana* (baillon) Smith & Downs – euphorbiaceae), cultivado em solo contaminado por petróleo. **Floresta**, v. 36, p. 1 – 9, 2006.

TISSOT, B.P.; WELTE, D.H.; **Petroleum formation and occurrence: a new approach to oil and gas exploration**. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984.

TONINI, R. M. C. W. **Prospecção e análise da diversidade de bactérias com potencial para degradação de compostos de petróleo no sedimento de dois manguezais do**

estado do Rio de Janeiro. 2011. Tese (Doutorado) – Curso de Doutorado em Ecologia e Recursos Naturais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2011

TOPP, E.; SCHEUNERT, I.; KORTE, F. Kinetics of the uptake of ¹⁴C-labeled chlorinated benzenes from soil by plants. **Ecotoxicology Environmental**, v. 17, p. 157 – 166, 1989.

TORRES, R.F. **Disponibilidade dos metais cobre e chumbo em um canal de maré receptor de efluentes de carcinicultura**. 2009. 134 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais, Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

VANNUCCI, M. **Os manguezais e nós: uma síntese de percepções**. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2002.

VEIGA, I.G. **Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos, Bahia**. 2003. 205 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Engenharia e Exploração de Petróleo, LENEP/UENF, Macaé, 2003.

VIANA F.A. **Utilização da fitorremediação em áreas contaminadas por petróleo e seus resíduos**. 4º PDPETRO, Campinas, SP Out. 2007.

VIANA, F. V. **Acumulação de HPAs pela *Spartina alterniflora* cultivada em solo de *landfarming* de indústria petroquímica**. 2008. 124 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica, Rio Grande, 2008.

VOLKMAN, J.K.; HOLDSWORTH, G.D.; NEILL, G.P.; BAVOR, H.J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons. **Aquatic Sediments Science Total Environment**, v. 112, p. 203 – 219, 1992.

VOLKMAN, J. K.; HOLDWORTH, D.G.; NEILL, G.P.; BAVOR, H.J., Jr. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **The Science of the Total Environment**, v. 112, p. 203–219, 1992.

VOSE, J.M. Leaf water relations and sap flow in earsten cottonwood (*Populus deltoids* Bartr.) trees planted for phytoremediation of a groundwater pollutant. **International Journal of Phytoremediation**, v. 2, p. 53 – 73, 2000.

WAFAR, S.; UNTAWALE, A.G.; WAFAR, M. Litter fall and energy flux in a mangrove ecosystem. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 44, p. 111 – 124, 1997.

WANG, M.C.; CHEN, Y.T.; CHEN, S.H.; CHANG CHIEN, S.W.; SUNKARA, S.V.; Phytoremediation of pyrene contaminated soils amended with compost and planted with ryegrass and alfalfa. **Chemosphere**. v. 87, p. 217 – 225, 2012.

WANG, Y.; FANG, L.; LIN, L.; LUAN, T.; TAM, F.Y.N. Effects of low molecular-weight organic acids and dehydrogenase activity in rhizosphere sediments of mangrove plants on phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Chemosphere**, v. 99, p. 152 – 159, 2014.

WANG, Z.; FINGAS, M. **Study of the effects of weathering onto the chemical composition of a light crude oil**. In: PROCEEDINGS OF 17TH ARCTIC AND MARINE OIL SPILL PROGRAM (AMOP) TECHNICAL SEMINAR, 1994, Alberta. Vancouver: British Columbia, 1994: p. 133 – 171.

WAPLES, D.W. Organic Geochemistry for Explorations Geologists. **Burgess Publishing Company**, USA. 1981.

WATTS A.W.; BALLESTERO, T. P; GARDNER, K.H. Uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in salt marsh plants *Spartina alterniflora* grown in contaminated sediments. **Chemosphere**, v. 62, p 1253 – 1260, 2006.

WHELAN, K.R.T.; SMITH, T.J.; CAHOON, D.R.; LYNCH, J.C.; ANDERSON, G.H. Groundwater control of mangrove surface elevation: shrink and swell varies with soil depth. **Estuaries**, v. 28, p. 833 – 843, 2005.

YOKOYA, N.S. Distribuição e Origem In: SCHAEFFER-NOVELLI, Y. (Org.). Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar. **Caribbean Ecological Research**. São Paulo. 64p. 1995.

ZHANG, Z.; RENGEL, Z.; MENEY, K.; Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) differentially influence growth of various emergent wetland species. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p. 689 – 695, 2010.

ZYNDA, T. Phytoremediation – A community fact sheet. Michigan State University TAB program. Great Lakes Mid-Atlantic. **Center for Hazardous Substance Research**, 2005.