



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

SAMIRES MOURA MALAQUIAS PINHEIRO

**FORMAÇÃO DO AGREGADO ÓLEO MATERIAL PARTICULADO EM
SUSPENSÃO (OSA) E DISPERSÃO DE HPAS NO ESTUÁRIO DO RIO SÃO
PAULO, BAHIA: UMA FERRAMENTA NORTEADORA NA PREVENÇÃO DE
IMPACTOS ECOTOXICOLÓGICOS**

Salvador
2019

SAMIRES MOURA MALAQUIAS PINHEIRO

FORMAÇÃO DO AGREGADO ÓLEO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (OSA) E DISPERSÃO DE HPAS NO ESTUÁRIO DO RIO SÃO PAULO, BAHIA: UMA FERRAMENTA NORTEADORA NA PREVENÇÃO DE IMPACTOS ECOTOXICOLÓGICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, na Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Geoquímica do Petróleo e Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira

Salvador
2019

**Formação do Agregado óleo material particulado em suspensão
(OSA) e dispersão de HPAs no estuário do rio São Paulo, Bahia:
uma ferramenta norteadora na prevenção de impactos
ecotoxicológicos**

por

Samires Moura Malaquias Pinheiro

(Engenheira Ambiental e Sanitária – Universidade Salvador – UNIFACS - 2016, Salvador - BA)

Orientador: Prof. Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Submetida em satisfação parcial dos requisitos do grau de
MESTRE EM GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO E AMBIENTAL**

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

APROVAÇÃO

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira (IGEO/UFBA)

Profa. Dra. Olivia Maria Cordeiro de Oliveira (IGEO/UFBA)



Profa. Dra. Adriana Costa Ferreira (Escola Politécnica/UFBA)

Data da Defesa Pública: 08/03/2019

SALVADOR-BAHIA

MARÇO/2019



AGRADECIMENTOS

A gratidão e felicidade que eu sinto ao concluir essa jornada talvez não possam ser traduzidas em palavras, no entanto tentarei!

Agradeço infinitamente ao meu Deus, Pai, Guia e Amigo por ter estado comigo em todos os momentos, desde os mais assustadores até aos de extrema felicidade, por ter ouvido cada oração minha e me guiado dia após dia!

Agradeço aos meus pais Gilberto Alves Pinheiro e Joelma Moura Malaquias Pinheiro por nunca terem medido esforços para me ensinar o caminho do bem e dos estudos, a vocês minha eterna gratidão! Obrigada mãe por fazer a marmitta todos os dias para eu trazer para a universidade e obrigada pai por lavar o banheiro para mim aos sábados quando eu estava muito cansada, amo vocês!

Agradeço ao meu noivo Pedro Ivo de Souza Braga pelo amor diário em cada gesto, obrigada por acreditar em mim e por ser a primeira pessoa com quem eu quero compartilhar as coisas boas da vida e as não tão boas assim! Obrigada por sempre estar disposto, ir ao campo, ao laboratório, ser presente e tornar a caminhada mais prazerosa! *We are better together*, obrigada por ser meu parceiro de vida, eu te amo!

Agradeço às pessoas maravilhosas que cruzaram no meu caminho:

Marcão, obrigada por ser uma bússola acadêmica incrível e um amigo, obrigada pelas manhãs e tardes de ensinamentos e por toda paciência e disponibilidade, você arrasa demais! Gigica, obrigada por ser essa amiga incrível e pelos momentos de conversa nos intervalos da correia do lab, obrigada por sempre está disposta a ajudar! João, o melhor estagiário que alguém poderia ter obrigada por me ajudar com as análises e limpezas, e por ter paciência “com a louca do laboratório”! Clarinha e Paula, estagiárias maravilhosas obrigada pela ajuda, ainda que breve, que bom que vocês voaram mais alto! Nai e Isana, obrigada pelo tempo de compartilhamento de vidrarias e capelas, foi puxado, mas ficava mais divertido com vocês! Márcio, o rei da estatística, obrigada por ter sido tão disposto e me ajudado tanto! Jel Verane, a pessoa que tem um dos melhores abraços, obrigada por ser quem és! Aos amigos e colegas da faculdade, mestrado e do Senai, Ray, Milton, Lua, Guilherme, Neila, July, Cíntia, Nai, Val e Milena obrigada por de perto ou de longe terem me ajudado, seja no campo, em laboratório ou nas conversas de corredor! Tio Pedro da portaria, obrigada por me fazer companhia nas noites que esperava meu noivo me buscar e por tentar entender meu trabalho! rs Minhas amigas e irmãs, Alice e Deza obrigada por serem minhas pessoas de fora da academia que entendem a loucura que é isso aqui e por fazermos e falarmos coisas de meninas vocês são incríveis! Todas as pessoas que moram as margens do estuário do rio São Paulo, obrigada por terem aberto as portas de suas casas para eu usar o banheiro e os seus corações compartilhando comigo suas histórias e me inspirando a continuar com a pesquisa! Agradeço também ao barqueiro, Joabe, por toda ajuda.

Agradeço à equipe técnica do Lepetro, em especial à Sarinha (melhor coordenadora!), Regina, Jorginho, Gisele, Ruy, Juci, Alex e Naná por terem me ajudado nas análises e terem sido tão solícitos sempre que precisei!

Por fim, agradeço ao meu orientador, o professor Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira pelo conhecimento compartilhado ao longo dos anos, obrigada por ter contribuído na minha formação desde a iniciação científica, graduação e no mestrado. Agradeço também aos

professores do Pospetro por terem me ensinado de múltiplas formas, em especial as professoras Olívia Maria de Oliveira, Ana Cecília, Gisele Hadlich e Eliane Soares.

Agradeço ao CNPq pelo fomento à pesquisa e à FAPESB pela concessão da bolsa de Mestrado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – código de financiamento 001.

A todos vocês e porventura aqueles que por esquecimento aqui não citei, desejo que colham na vida de vocês tudo que plantaram na minha, muito obrigada!

Porque dele e por Ele, e para Ele, são todas as coisas; glória, pois, a Ele eternamente. Amém.

Apóstolo Paulo.

RESUMO

As regiões estuarinas são de grande importância para as populações principalmente em função da diversidade de recursos naturais. Possuem grande riqueza ambiental, social e econômica, no entanto ao longo de décadas estão sujeitas aos impactos consequentes das atividades antrópicas. O presente estudo investigou o estuário do rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil caracterizando-o biogeoquimicamente e simulando um derramamento de petróleo laboratorial em mesoescala com as águas superficiais do mesmo. O objetivo foi observar a dispersão proporcionada pela formação de agregados óleo material particulado em suspensão (OSAs), a fim de utilizar os dados obtidos como ferramenta norteadora na prevenção de impactos ecotoxicológicos. Os resultados de caracterização apontam que embora a região possua funções ecológicas importantes, encontra-se impactada por atividades antrópicas ligadas às operações das indústrias petrolíferas e de outros segmentos, ocupação inadequada das suas margens e práticas portuárias que ocorrem na Baía de Todos os Santos (BTS). A degradação ocorrida pôde ser caracterizada por valores de oxigênio dissolvido variando entre 2,82 – 6,52 mgL⁻¹, amônia, nas estações de amostragem 10 a 13 variando entre 1,4- 1,667 mgL⁻¹, e nitrato, nas estações de amostragem 8, 16 e 17, variando entre 1,032 – 20, 458 mgL⁻¹, ambos acima dos limites legais (0,70 mg L⁻¹), pela concentração de metais associados ao material particulado em suspensão (MPS), que oferecem riscos aos ecossistemas e por concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no MPS de origem antropogênica. Paralelo a isso, os resultados de formação do OSA indicam que as características das águas coletadas na estação P17 foi a que mais dispersou HPAs para a coluna d'água (566.989,84 µg g⁻¹). As características biogeoquímicas que mais influenciaram a formação do OSA foram as concentrações de *clorofila a* e salinidade. Em termos gerais houve maiores dispersões para a coluna d'água, potencializando a biodegradação desses compostos pelos organismos hidrocarbonoclasticos, aumentando a ecotoxicidade para os organismos pelágicos, contudo diminuindo os impactos ecotoxicológicos associados a presença de HPAs aos organismos bentônicos. As exceções foram as estações: 2, 4, 7, 8, 14 e 18 que formaram OSA com fluatibilidade negativa e apresentam maiores riscos de impactos ecotoxicológicos para o substrato da região. A partir dos resultados encontrados, é possível sugerir que as áreas das estações de amostragem: 2, 4, 7, 8, 14 e 18 como prioritárias para aplicação de medidas protetivas em caso de acidente de derramamento de petróleo, embora as concentrações de HPAs de acordo com o ERM (NOAA) apresente riscos ecotoxicológicos em toda extensão do estuário. Os estudos de simulação para a formação dos OSAs apresentaram resultados relevantes tanto na previsão da dispersão de HPAs quanto como ferramenta norteadora na prevenção e mitigação de impactos ecotoxicológicos em ambientes estuarinos afetados por hidrocarbonetos.

Palavras-chave: poluição, atividades antrópicas, ecotoxicologia, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), metais, efluentes, petróleo

ABSTRACT

The estuarine regions are of great importance to the populations mainly due to the diversity of natural resources. They have great environmental, social and economic wealth, but for decades they are subject to the consequent impacts of anthropic activities. The objective was to observe the dispersion provided by the formation of oil-suspended particulate material aggregates (OSAs), to use the data obtained as a guiding tool in the prevention of ecotoxicological impacts. The characterization results indicate that although the region has important ecological functions, it is impacted by anthropic activities related to the operations of the oil and other industries, inadequate occupation of its banks and port practices that occur in the Baía de Todos os Santos. The degradation occurred could be characterized by dissolved oxygen values varying between 2.82 - 6.52 mgL⁻¹, ammonia, in the sampling stations 10 to 13 varying between 1.4-1667 mgL⁻¹, and nitrate, in the stations of (0.70 mg L⁻¹), due to the concentration of metals associated with suspended particulate matter (SPM), which present risks ecosystems and by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in SPM of anthropogenic origin. Parallel to this, the formation results of the OSA indicate that the characteristics of the water collected at station P17 was the one that most dispersed PAHs to the water column (566,989.84 µg g⁻¹). The biogeochemical characteristics that most influenced the formation of OSA were the concentrations of chlorophyll a and salinity. In general terms, there were higher dispersions for the water column, potentiating the biodegradation of these compounds by hydrocarboclastic organisms, increasing the ecotoxicity for pelagic organisms, however, reducing the ecotoxicological impacts associated with the presence of PAHs to benthic organisms. The exceptions were the stations: 2, 4, 7, 8, 14 and 18 that formed OSA with negative buoyancy and presented higher rich of ecotoxicological impacts for the substrate of the region. From the results found, it is possible to suggest that the areas of the sampling stations: 2, 4, 7, 8, 14 and 18 as a priority for the application of protective measures in case of oil spill accidents, although PAH concentrations of accordance with ERM (NOAA) presents ecotoxicological risks throughout the estuary. The simulation studies for the formation of OSAs presented relevant results both in predicting the dispersion of PAHs and as a guiding tool in the prevention and mitigation of ecotoxicological impacts in estuarine environments affected by hydrocarbons.

Keywords: pollution, anthropogenic activities, ecotoxicology, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), metals, effluents, petroleum

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	13
3	CARACTERIZAÇÃO BIOGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS E MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO DO RIO SÃO PAULO, BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL	14
3.1	INTRODUÇÃO	15
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
3.2.1	Área de estudo e locais de amostragem	16
3.2.2	Amostragem e processamento das amostras	18
3.2.3	Determinação de <i>Clorofila a</i>	19
3.2.4	Determinação de carbono orgânico associado ao material particulado em suspensão	20
3.2.5	Determinação de metais dissolvidos em água e associados ao material particulado em suspensão.....	21
3.2.6	Determinação de fósforo assimilável	22
3.2.7	Determinação de nitrito, nitrato e amônia.....	22
3.2.8	Extração e determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no material particulado em suspensão.....	23
3.2.9	Tratamento dos dados	24
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
3.3.1	Parâmetros físico químicos do estuário do rio São Paulo.....	26
3.3.2	Clorofila a e carbono orgânico associado ao material particulado em suspensão.....	29
3.3.3	Concentração de metais: dissolvidos e no MPS.....	32
3.3.4	Nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal e fósforo assimilável.....	34
3.3.5	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) associados ao material particulado em suspensão (MPS) no estuário do rio São Paulo.....	35
3.3.6	Análise de componentes principais (PCA).....	44
3.4	CONCLUSÃO.....	46
3.5	AGRADECIMENTOS	46

4	FORMAÇÃO DO AGREGADO ÓLEO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO E DISPERSÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM UM ESTUÁRIO TROPICAL COMO UMA FERRAMENTA NA PREVENÇÃO DE IMPACTOS ECOTOXICOLÓGICOS: INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS BIOGEOQUÍMICAS DO ESTUÁRIO	48
4.1	INTRODUÇÃO	48
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4.2.1	Área de estudo e locais de amostragem	51
4.2.2	Amostragem e processamento das amostras	52
4.2.3	Métodos analíticos	53
4.2.4	Experimento de formação do agregado óleo material particulado em suspensão (OSA).....	54
4.2.5	Extração e determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).....	56
4.2.6	Limites ecotoxicológicos.....	57
4.2.7	Tratamento dos dados	58
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.3.1	Hidrocarbonetos totais dispersados	58
4.3.2	Dispersão de HPAs em função da formação dos OSA ao longo da coluna d'água e fundo das unidades de simulação	60
4.3.3	Análise da dispersão de HPAs em função da massa molecular.....	62
4.3.4	Correlação entre as características do estuário do rio São Paulo e a formação de agregados de óleo e material particulado em suspensão...63	
4.3.5	O OSA como ferramenta ecotoxicológica na previsão e prevenção de impactos ambientais	67
4.4	CONCLUSÃO.....	72
4.5	AGRADECIMENTOS	73
5	CONCLUSÃO GERAL	74
	REFERÊNCIAS	76
	APÊNDICE	97

1 INTRODUÇÃO

Os estuários compõem ambientes de transição entre regiões continentais e oceânicas, possuem água salobra e são bastante influenciados pelas variações de maré (KURUP et al., 1998; KIM; MONTAGNA, 2009). Nesses ambientes a água do mar é diluída pela água doce oriunda da drenagem continental (PRITCHARD, 1952; CAMERON; PRITCHARD, 1995), e devido a abundância de recursos naturais essas apresentam grande densidade populacional e volume considerável de atividades econômicas de cunho industrial (YAO, et al., 2016). Tais atividades degradam a qualidade desses ambientes, que são sensíveis e possuem notável função econômica, social e ambiental (SIQUEIRA et al., 2004; MORAES, 2007; OLIVEIRA; MARINS, 2011).

Nessas regiões o material particulado em suspensão atua não somente como transportador de matéria orgânica, mas também de contaminantes. Essas partículas são constituídas de matéria orgânica e inorgânica, geralmente encontrados na forma de microflocos (EISMA, 1986). Alcançam os estuários, por exemplo, através de eventos de erosão causados pelas correntes na interface sedimento-água, ou por movimentação de massa associada a fontes fluviais, ou ainda podem ser oriundas da ressuspensão do sedimento depositado (TURNER et al., 1991; DYER, 1995; BIANCHI, 2007, SCHETTINI et al., 2016).

As fontes de contaminação em um estuário são diversas, desde efluentes industriais e domésticos a acidentes de derramamento de petróleo. No território nacional, até o ano de 2000 existiam cerca de 7.000 instalações de extração de petróleo nos mares, aproximadamente 74% do petróleo nacional provém de regiões marítimas (FIGUEIREDO, 2000) Esses números aumentaram ao longo do tempo de maneira que entre 2007 e 2016 houve um crescimento de 14,3% da quantidade de barris de petróleo produzidos por dia proveniente plataformas *offshore*, um acréscimo de 10,5 para 12,0 bilhões de barris produzidos. Em um cenário mundial o Brasil é responsável por 30% da produção de petróleo *offshore* (MME, 2017; MENDES et al., 2017), o que torna esses ambientes mais vulneráveis a acidentes envolvendo o petróleo e seus derivados.

Dentro da conjuntura da indústria petrolífera e seus impactos ao meio ambiente tem se pensado mundialmente em modelos preventivos que possam nortear as tomadas de decisões em função do destino do petróleo em um cenário adverso.

Através desses modelos busca-se indicar as possíveis áreas mais impactadas e prioritárias em função dos danos ecotoxicológicos causados as espécies presentes no ambiente. Dentre esses estudos encontra-se a formação do agregado óleo material particulado em suspensão (OSA) tem sido utilizado como ferramenta norteadora na prevenção de impactos ecotoxicológicos através de experimentos de simulações em mesocosmos que tem trazido resultados notáveis nas regiões estudadas (SILVA, et al., 2015; MOREIRA et al., 2015; MIRANDA et al., 2016; RIOS et al., 2017; MARTINS et al., 2019), porém nenhum desses trabalhos analisaram a formação do OSA e dispersão dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), centrando-se na dispersão de hidrocarbonetos totais. Os HPAs são considerados carcinogênicos, mutagênicos e possuidores de alta toxicidade e devido aos altos valores coeficiente de partição octanol água (Log Kow) possuem baixas solubilidades em água e tende a agregar-se a partículas suspensas, corroborando para um estudo mais aprofundado dessa relação (CERNIGLIA 1992; ATSDR, 1995; BURCHIEL; LUSTER 2001; USEPA 2008; GOMES et al., 2010; MARINI; FRAPICCINI, 2013; ABDEL- SHAFY; MANSOUR 2016).

A formação do OSA é regulada por alguns parâmetros ambientais como salinidade da água (LEE et al., 2002; DANCHUK; WILSON 2011; GONG et al., 2014; MIRANDA et al., 2016), o tipo, tamanho e concentração do material suspenso (GUYOMARCH; LE FLOCH; MERLIN, 2002; KHELIFA et al., 2002; GONG et al., 2014; MIRANDA, et al., 2016), a turbulência (DELVIGNE e SWEENEY., 1988; SUN et al., 2014), características do óleo (KHELLIFA et al., 2002; BANDARA, YAPA, XIE 2011; GONG et al., 2014), e concentração de matéria orgânica (MOREIRA et al., 2015), essas características são importantes e variam de acordo com o ambiente estudado, podendo influenciar mais ou menos na formação dos agregados a depender de como o conjunto delas interagem no meio.

No contexto supracitado, o presente estudo buscou compreender a formação do OSA e conseqüente dispersão de HPAs em função das características biogeoquímicas do estuário do rio São Paulo, localizado na Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. A partir dos resultados encontrados objetivou-se indicar, através do destino dos agregados, as áreas onde os HPAs serão levados ao fundo e coluna das unidades de simulação e a partir desse conhecimento prevenir possíveis impactos ecotoxicológicos associados a acidentes da indústria petrolífera. A hipótese dessa dissertação é que a formação do OSA propiciará a dispersão de

HPAs para a coluna e fundo das unidades de simulação e essa dispersão irá variar de acordo com as características biogeoquímicas do estuário.

A formatação dessa dissertação segue os moldes propostos pela Resolução Pospetro 01/2012 e será apresentada no formato de artigo científico. O trabalho em questão resultou em dois artigos distintos: 1. Caracterização biogeoquímica das águas superficiais e material particulado em suspensão do rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil; 2. Formação do agregado óleo material particulado em suspensão e dispersão de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em um estuário tropical como uma ferramenta na prevenção de impactos ecotoxicológicos: influência das características biogeoquímicas do estuário.

Em apêndice são apresentadas tabelas nas quais constam os dados de recuperação dos compostos (apêndices A, B e C).

2 OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa é analisar a formação do agregado óleo-material particulado em suspensão (OSA) e consequente dispersão de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), em função das características do estuário estudado, indicando possíveis impactos ecotoxicológicos.

Para tanto estabeleceu-se alguns objetivos específicos, que são:

- I. analisar a dispersão do contaminante ao fundo e na coluna d'água do estuário estudado;
- II. determinar o grau de influência das características geoquímicas do estuário estudado na formação dos OSAs;
- III. indicar as regiões de possível comprometimento biológico em um cenário adverso de derreamento de petróleo através de limites ecotoxicológicos para HPAs;
- IV. gerar mapas em superfície contínua com os resultados da dispersão de HPAs ao longo da coluna e fundo do estuário estudado para aplicação destes como ferramenta norteadora na tomada de decisões.

3 CARACTERIZAÇÃO BIOGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS E MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO DO RIO SÃO PAULO, BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL

RESUMO

A expansão imobiliária, crescimento desordenado das cidades e atividades industriais tem levado a contaminação de regiões de grande importância ambiental, social e econômica. Tais atividades comprometem a qualidade dos recursos naturais afetando a fauna e flora. Nesse contexto, objetivo desse estudo foi caracterizar biogeoquimicamente as águas e MPS ao longo de 18 estações de amostragem do estuário do rio São Paulo. Os parâmetros ambientais medidos e determinados bem como as variações encontradas foram: pH 7,2-9,9; salinidade (PSU) 22-39,4; oxigênio dissolvido (mg L^{-1}) 2,82-6,52; turbidez (NTU) 1,6-31,5; material particulado em suspensão (mg L^{-1}) 37,5-104,25; *clorofila a* 5 – 43,95 $\mu\text{g L}^{-1}$; carbono orgânico no particulado 0,5 – 4,45 mg L^{-1} . Os metais apresentaram-se em baixa concentração na fração dissolvida, com exceção do Al (0,44 mg L^{-1}), na fração particulada as concentrações se deram na seguinte ordem: Fe > Al > Ba > Mn > Cr > Zn > Ni > Cu > Co. As concentrações de amônia e nitrato na fração dissolvida, nas estações quantificadas, estão acima do limite permitido por lei (0,70 mg L^{-1}). Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos variaram entre 177,27 – 1.139,59 ng g^{-1} , com predominância dos HPAs com alto peso molecular, as principais fontes são pirogênicas, com predomínio dos HPAs de 4 a cinco anéis, mas também petrogênicas. As atividades antrópicas, não apenas nas regiões do entorno do estuário do rio São Paulo têm comprometido a qualidade do mesmo.

Palavras-chave: estuário, material particulado em suspensão, HPAs, metais, contaminação

ABSTRACT

Real estate expansion, disorderly growth of cities and industrial activities have led to the contamination of regions of great environmental, social and economic importance. Such activities compromise the quality of natural resources affecting the fauna and flora. In this context, the objective of this study was to characterize biogeochemically the waters and MPS along 18 sampling stations of the São Paulo estuary. The environmental parameters measured and determined as well as the variations found were: pH 7.2-9.9; salinity (PSU) 22-39.4; dissolved oxygen (mg L^{-1}) 2.82-6.52; turbidity (NTU) 1.6-31.5; suspended particulate material (mg L^{-1}) 37.5-104.25; chlorophyll at 5 - 43.95 $\mu\text{g L}^{-1}$; organic carbon in the particulate 0.5 - 4.45 mg L^{-1} . Concentrations were given in the following order: Fe > Al > Ba > Mn > Cr > Zn > Ni > Cu > Co. Concentrations of ammonia and nitrate in the dissolved fraction in the quantified stations are above the limit allowed by law (0.70 mg L^{-1}). Polycyclic aromatic hydrocarbons ranged from 177.27 - 1.139.59 ng g^{-1} , with predominantly high molecular weight PAHs, the main sources being pyrogenic, with a predominance of PAHs of 4 to 5 rings, but also petrogens. Anthropogenic activities, not only in the regions around the São Paulo estuary, have compromised the quality of the river.

Keywords: estuary, particulate matter in suspension, PAHs, metals, contamination.

3.1 INTRODUÇÃO

Os ecossistemas hídricos possuem grande importância ambiental, social e econômica, contudo muitas vezes estão vulneráveis e ou em estado de degradação em função de atividades antrópicas que vão desde a ocupação marginal dos mesmos até despejos de efluentes industriais e domésticos, além de acidentes inerentes as atividades industriais (SIQUEIRA et al., 2004; MORAES, 2007; OLIVEIRA, MARINS, 2011).

As regiões estuarinas compõem ambientes de transição entre regiões continentais e oceânicas, possuem salobra e são bastante influenciados pelas variações de maré (KURUP et al., 1998; KIM; MONTAGNA, 2009). Nessas regiões podem estar presentes ecossistemas de manguezal que, são áreas vegetadas sujeitas ao regime de marés de regiões tropicais e subtropicais. Possuem alta produtividade, são exportadores de matéria orgânica, contribuem com a produtividade primária e são berçário dos ecossistemas marinhos (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995; ALONGI, 2002; BEZERRA; FREIRE SÁ, 2003; POLIDORO et al., 2010; GARRISON, 2010; DUKE; SCHMITT, 2015).

Parte da problemática ligada a degradação de ambientes costeiros está relacionada a contaminação por hidrocarbonetos, metais tóxicos e efluentes domésticos e industriais (PROFFITT, 1997; QUEIROZ; CELINO, 2008; OTERO et al., 2008; MONTEIRO et al., 2012; IVERSON, et al., 2015; NEIRA et al., 2017).

Os hidrocarbonetos, em particular os policíclicos aromáticos, são compostos danosos ao meio ambiente podendo apresentar elevada toxicidade, efeitos carcinogênicos e mutagênicos (ABDEL- SHAFY; MANSOUR 2015). São originados de fontes pirogênicas, petrogênicas e biológicas. Os HPAs pirogênicos geralmente possuem fontes derivadas, principalmente, dos processos de craqueamento térmico de resíduos de petróleo em hidrocarbonetos mais leves, combustão incompleta de motores de carros e caminhões e incêndios florestais e plantações. Enquanto isso, os HPAs petrogênicos são gerados durante a maturação do petróleo bruto e processos similares, alcançam os ecossistemas marinhos durante atividades de transporte, e armazenamento de petróleo e seus derivados, através de derramamentos de pequeno e grande porte, além do escoamento natural de petróleo e erosão de rochas sedimentares contendo hidrocarbonetos. Os biogênicos podem ser sintetizados por certas plantas e bactérias ou formados durante a

degradação da matéria vegetativa (OROS; ROSS, 2004; ABDEL- SHAFY; MANSOUR 2016).

Os metais, por sua vez, presentes em ecossistemas marinhos pode ter origem natural, a exemplo o intemperismo de rochas e atividades vulcânicas, contudo a grande problemática se concentra no seu aumento relativo em função de atividades antrópicas que advém, dentre outras fontes, principalmente de efluente industriais (DAVUTLUOGLU et al., 2011).

Ao serem agregados ao material particulado em suspensão (MPS) e/ou ao sedimento do estuário, os metais podem tornar-se biodisponíveis novamente na fase aquosa, em função da alteração de características como pH, potencial redox dentre outras, podendo bioacumular no organismos (GAO et al., 2009; KALNEJAIS et al., 2015; KIBRIA et al., 2016; WANG; WANG 2107).

Dentro desse contexto torna-se relevante a caracterização biogeoquímica dos estuários, correlacionando parâmetros físico químicos, orgânicos e inorgânicos afim de se obter um diagnóstico ambiental da região estudada. Os resultados encontrados a partir dessa caracterização podem auxiliar a gestão ambiental dessas áreas. O presente trabalho busca, dessa maneira, caracterizar biogeoquimicamente as águas e MPS do estuário do rio São Paulo, área estuarina que abriga o ecossistema de manguezal cercada por atividades industriais, através das análises de metais (água, MPS), HPAs (MPS), nutrientes, carbono orgânico (MPS) além dos parâmetros físico químicos não conservativos.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente tópico contém informações sobre a área de estudo, os procedimentos de amostragem adotados, métodos analíticos e estatísticos utilizados.

3.2.1 Área de estudo e locais de amostragem

A área de estudo compreende o estuário do rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil contida na bacia hidrográfica do rio São Paulo, situado a 12°50' de latitude Sul e 38°38' de longitude Oeste. Limita-se ao norte (N) com a bacia do rio

Joanes, ao Sul (S) com a BTS, ao leste (E) com as bacias dos rios Bonessu, Petecada e Jacarenga, e a oeste (W) com as bacias dos rios Paramirim e Mataripe. Apresenta uma área de drenagem de 37 km², vazão média de 0,3 m³s⁻¹, uma extensão total de 17 km, sendo que 9 km do seu curso médio são margeados por manguezais. Sua nascente se localiza no município de Candeias próximo a refinaria Landulpho Alves de Mataripe e a sua foz está situada no distrito de Passé (BAHIA, 2000).

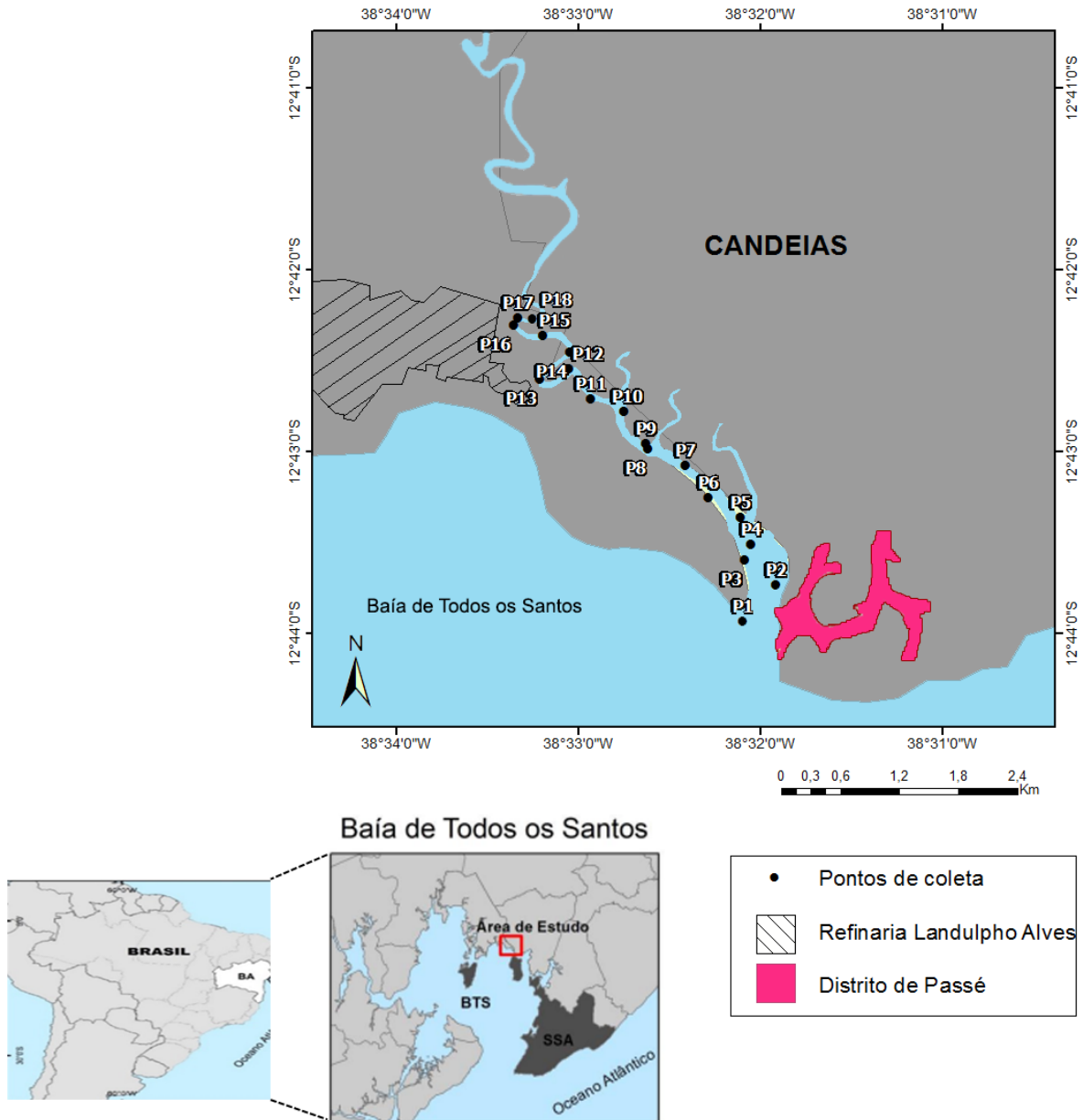
O mapa da região de estudo, ilustrado na Figura 1, contém as estações de amostragem que compreendem da foz até próximo a nascente (P1 a P18), bem como o distrito de Passé e a Refinaria Landulpho Alves de Mataripe (RLAM). A região integra a bacia sedimentar intratectônica do Recôncavo Baiano, com predominância de litotipos sedimentares arenosos e argilosos. Possui na região litorânea, acumulação de sedimentos argilo-siltosos que foram depositados em regime marinho ou flúvio-marinho, definindo os pântanos e manguezais atuais (BAHIA, 1994).

O clima presente na localidade é úmido, com estação seca bem definida e precipitações anuais em média de 1800 mm (BAHIA, 1994; CARVALHO 2007). De acordo com dados do INMET (2019), analisados entre 2008 e 2015, os meses que há maior incidência de precipitação são respectivamente abril e maio enquanto os meses com menor volume de chuva são dezembro e janeiro.

Embora possua importância econômica, social e ambiental notória o estuário do rio São Paulo (RSP) encontra-se dentro da problemática ambiental de contaminação e degradação, nesse contexto a contaminação por metais, hidrocarbonetos e efluentes são as mais impactantes (BAHIA, 2004; CARVALHO, 2007; MILAZZO 2011; MOREIRA et al., 2013; SILVA et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2017).

A área foi escolhida por ser uma região estuarina que abriga o ecossistema de manguezal e está cercada por atividades da indústria do petróleo, além de possuir ocupação urbana irregular deixando tal área vulnerável tanto a acidentes envolvendo as atividades da indústria petrolífera, quanto a despejos inadequado de efluentes (MOREIRA, 2014; SOUSA 2016).

Figura 1- Localização do estuário do Rio São Paulo, Bahia de todos os Santos, Bahia, Brasil e estações de amostragem



Fonte: modificado pela autora de CPRM, 2018.

3.2.2 Amostragem e processamento das amostras

A amostragem foi realizada nas margens do estuário, alternadamente e no centro dos setores do rio (fz, centro e nascente), ocorreu em duas embarcações na baixa mar de sizígia, dia 15 de maio de 2018. Coletou-se amostras de água superficial que foram mantidas refrigeradas até a chegada no Lepetro (Laboratório de Excelência em Geoquímica) onde, foram refrigeradas.

In situ, mediu-se os parâmetros físico-químicos temperatura (°C), potencial hidrogeniônico (pH), salinidade, oxigênio dissolvido (mg L^{-1}), turbidez (NTU), com o auxílio das sondas multiparâmetros HORIBA modelo U50.

Todas as amostras foram acondicionadas em recipientes previamente limpos em banho de Extran® 10% por 24 horas, enxaguados em água corrente por três vezes, seguido de enxague em água destilada por mais três vezes e posteriormente secos. Além disso, os recipientes que acondicionaram as amostras destinadas a determinação de metais além da limpeza com Extran®, permaneceram em banho ácido de HCL 10% (Merck, Alemanha) por 24 horas, posteriormente foram enxaguados e secos. Enquanto os recipientes destinados a coleta de amostras para a determinação de compostos orgânicos (HPAs), posterior limpeza inicial, foram purificadas utilizando diclorometano (Merck, Alemanha). As análises laboratoriais foram realizadas com 20% de triplicatas e 10% de amostras branco.

3.2.3 Determinação de *Clorofila a*

O método utilizado para essa análise foi proposto por Parsons, e adaptada para aplicação em pesquisas dessa vertente (APHA, 1999; MIRANDA, 2016). As medidas de absorvância foram realizadas no espectrômetro de absorção atômica, Cary 60, em diferentes comprimentos de ondas (630, 647, 664 e 750 nm), que correspondem ao máximo de absorvância da *clorofila a*, sendo que a última leitura no comprimento de 750 nm é também utilizada para a correção do erro correlacionado a absorção da luz pelas formas degradadas. Durante a realização dessa análise os reagentes utilizados acetona EMSURE® (Merck, Darmstadt, Alemanha) a 90% (v/v) e o ácido clorídrico a 0,5 molar (Merck, Darmstadt, Alemanha).

Inicialmente foi filtrado um volume de 300 mL de cada amostra utilizando membranas de fibra de vidro, essas membranas foram colocadas em tubos de 50 mL e aos mesmos foram adicionados 5 mL de acetona. Foram macerados e posteriormente adicionado mais 5 mL de acetona seguido de agitação manual de 1 minuto. Seguidamente adicionou-se aos tubos 10 mL de acetona, e submeteu-os a refrigeração por 20 horas a 4°C. As amostras foram transferidas para tubos de ensaio de 15 mL, centrifugadas a 4000 RPM, finalmente o sobrenadante foi

transferido para cubetas, adicionados 0,2 mL de ácido clorídrico a cada cubeta, seguido de homogeneização e leitura da concentração de *clorofila a* nos comprimentos de onda selecionados.

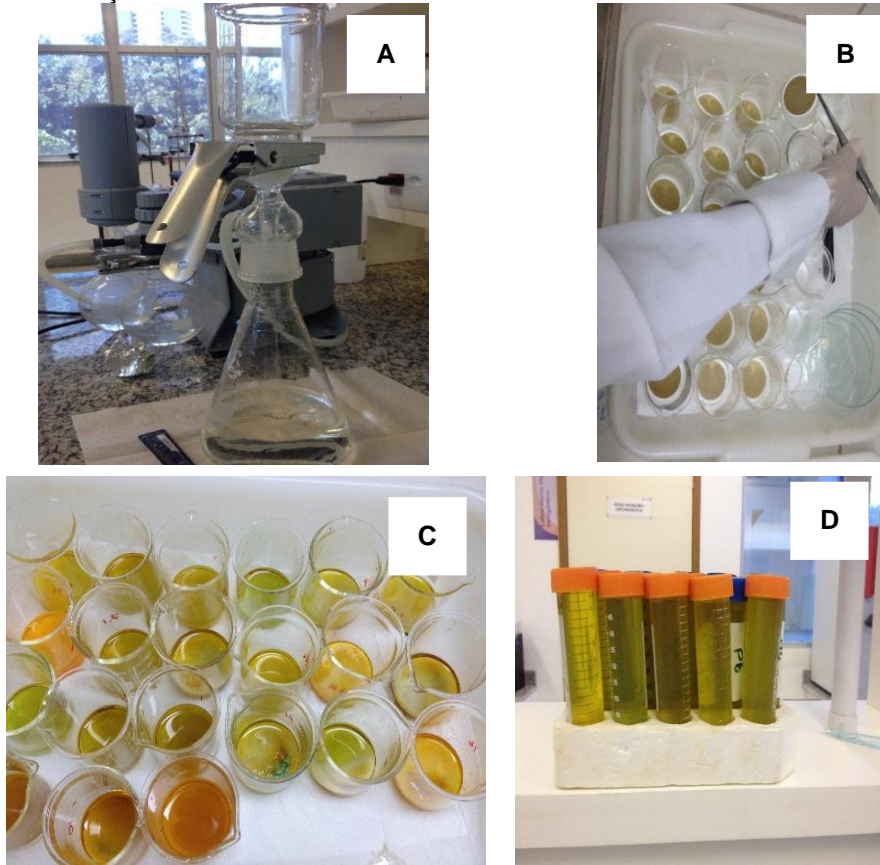
3.2.4 Determinação de carbono orgânico associado ao material particulado em suspensão

A determinação de carbono orgânico no material particulado em suspensão (COP), foi realizada através do método proposto por Strickland e Parsons, 1972. Um método clássico aplicado em estudos ambientais (MIRANDA, 2016; MOREIRA 2014; MARTINS, et al., 2019) utilizando ácido fosfórico 85% (Merck, Darmstadt, Alemanha), ácido sulfúrico concentrado (Merck, Darmstadt, Alemanha) e dicromato de potássio (Merck, Darmstadt, Alemanha). O processo de determinação se dá pela oxidação da matéria orgânica em meio ácido através da redução do íon cromo (III). O limite de detecção do método utilizado é de 0,59 mg L⁻¹.

O procedimento analítico que as amostras foram submetidas foi dividido em três etapas: preparo do papel de filtro, preparo da amostra e procedimento para a medida do analito (Figura 2). Na primeira etapa os filtros de fibra de vidro (0,45 micrometro) foram calcinados a uma temperatura de 450 °C durante o período de 5 horas e resfriado no dessecador, na segunda etapa foram filtrados 500 mL de cada amostra, os filtros foram secos na estufa por 24 horas a 60 °C, na terceira etapa foi adicionado aos filtros, em um béquer, 1 mL de ácido fosfórico (Merck, Darmstadt, Alemanha) e 1 mL de água e levados a estufa com temperatura de 100 °C por 30 minutos. Após resfriado adicionou-se 9 ml de ácido sulfúrico concentrado, 1 mL de dicromato de potássio e 5 mL de água ultrapura MilliQ.

Finalmente as misturas foram transferidas para tubos falcons de 50 mL, avolumados com água ultrapura MilliQ até 50 mL e centrifugados a 2000 RPM durante 5 minutos. A leitura do carbono orgânico extraído do particulado foi realizada em espectrofotômetro de absorção molecular, de modelo Cary 60, no comprimento de onda 440 nm e cubeta de 1 cm.

Figura 2 – Procedimento de determinação do carbono orgânico no particulado. **A:** Filtração para obtenção da fração particulada; **B:** Adição de ácido fosfórico e água nas amostras para encaminhamento para a estufa; **C:** Adição de ácido sulfúrico e dicromato de potássio as amostras; **D:** Amostras transferidas para tubos modelo falcon e encaminhadas para a leitura em espectrofotômetro de absorção molecular



Fotos: a autora, 2018.

3.2.5 Determinação de metais dissolvidos em água e associados ao material particulado em suspensão

Os metais analisados no presente estudo foram seus respectivos comprimentos de onda foram: Alumínio (273, 312 nm), Bário (455, 403 nm), Cádmio (228, 802 nm), Cobalto (228, 615 nm), Cromo (267, 716 nm), Cobre (324, 754 nm), Ferro (259, 940 nm), Manganês (260, 568 nm), Níquel (Ni), Chumbo (220, 353 nm), e Zinco (213, 857 nm) na fração particulada e dissolvida.

A determinação dos mesmos se baseou no método 3030 E (STANDART METHODS, 1997) através da digestão ácida utilizando ácido nítrico. Inicialmente as amostras foram filtradas com auxílio de um kit de filtração a vácuo em membrana de fibra de vidro (0,50 μm) para separação da fração líquida e particulada, posteriormente as membranas e a fração líquida foram digeridas, separadamente,

em 5 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado com abrasamento em chapa aquecedora Quimis (38 à 300°C) e avolumadas para 50 mL em tubos falcon. A quantificação dos metais presentes nas amostras foi efetuada em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), Agilent Technologies, modelo: 720 series, com câmara de nebulização ciclônica (Single Pass), nebulizador: SeaSpray, potência de radiofrequência de 1.10 kW, vazão do gás do plasma de 15 L min^{-1} , vazão do gás auxiliar de $1,5 \text{ L min}^{-1}$ e vazão do gás de nebulização de $0,75 \text{ L min}^{-1}$. A curva de calibração foi obtida a partir de uma solução multi de 100 mg L^{-1} , para os elementos traços a concentração variou de $0,05$ a 6 mg L^{-1} e demais elementos a concentração variou entre 1 e 100 mg L^{-1} , as amostras possuíram uma concentração ácida final de 10% de HNO_3 .

3.2.6 Determinação de fósforo assimilável

A determinação do fósforo assimilável foi realizada em duas etapas, a saber: conversão das formas de interesse em ortofosfato dissolvido e a determinação colorimétrica do ortofosfato. Para tanto, o molibdato de amônio e o antimônio tartarato de potássio reagiram em meio ácido com o ortofosfato formando o ácido heteropoli-fosfomolibdico que é reduzido pelo ácido ascórbico formando o complexo azul de molibdênio intensamente colorido. A absorvância do complexo foi medida com auxílio do espectrômetro de absorção molecular, modelo Cary 60, no comprimento de onda 880 nm , proporcional à concentração de fosfato presente na amostra (GRASSHOFF; EHRHARDT; KREMLING 1983; MOREIRA, 2014; MIRANDA 2016). A curva de calibração foi montada utilizando $30,0 \text{ mg P-PO}_4^{3-} / \text{L}$ da solução padrão preparar uma série de soluções padrões de $0,05$ a $1,0 \text{ mg PO}_4^{3-} / \text{L}$, que possuiu por fim um coeficiente de correlação de 0,9989 entre os pontos da curva.

3.2.7 Determinação de nitrito, nitrato e amônia

A determinação dos íons nitrito, nitrato e amônio foi realizada através do Standard Methods 4110, para exames de águas e águas residuais através da determinação dos ânions por meio de cromatografia iônica (APHA, 1998). O preparo das amostras se deu da seguinte maneira: as amostras foram filtradas em

membrana de acetato de celulose (0,45 μm) para remoção da fração particulada, posteriormente passaram por destilação através do método Kjeldhal por via úmida (EMBRAPA, 2011) e finalmente encaminhadas para a cromatografia iônica no cromatógrafo iônico Metrohm IC 930. A curva de calibração foi gerada através de uma solução de ânions com concentração variando de 25 a 100 ppm, o coeficiente de correlação entre os pontos da curva foi de 0,997.

3.2.8 Extração e determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no material particulado em suspensão

As extrações foram realizadas em banho ultrassônico Elma, modelo S 70 H com frequência ultrassônica de 37 kHz com adaptações do método proposto na literatura (CAVALCANTE et al. 2008; COTTA et al., 2009; SOUSA 2016). As amostras foram previamente filtradas em sistema de filtração a vácuo em membrana de fibra de vidro GF2 (0,5 μm), previamente calcinadas, secas e pesadas. Após serem maceradas no gral de ágata, as amostras foram transferidas para vials de 25 mL, adicionou-se 6 μL do padrão surrogate (*P-terphenyl* D14, 500 $\mu\text{g L}^{-1}$), 25 mL da mistura de *n*-hexano e diclorometano (1:1, V:V), e cobre ativado para remoção do enxofre elementar. Seguidamente as amostras foram extraídas em banho ultrassônico no modo normal, temperatura 50°C por 15 minutos, posteriormente filtradas em sulfato de sódio anidro (previamente calcinados por 4 horas a 400°C), esse procedimento repetiu-se por duas vezes totalizando três extrações (Figura 3). O extrato foi concentrado em um evaporador rotativo modelo R210 Butch Switzerland, transferido para microvials, avolumados para um volume final de 60 μl e encaminhadas para leitura de HPAS.

A quantificação dos 16 HPAs prioritários foi realizada em um cromatógrafo a gás modelo GC system Agilent 7890B acoplado a um espectrômetro de massas modelo Agilent 5977A (GC/MS) sob o modo *Singular Ion Monitoring* (SIM). As características da coluna capilar de sílica utilizada foram coluna: HP-5MS, 60m x 250 μm x 0,25 μm de espessura do filme. A temperatura inicial do forno foi de 100 °C variou em intervalos até 300°C. A temperatura da fonte de íons foi de 230°C e do quadrupolo 150°C. O gás de arraste utilizado durante as análises foi o Hélio de alto grau de pureza, com uma taxa de fluxo de 1 mL min⁻¹. A calibração interna do equipamento, foi obtida através de cinco pontos com uma mistura dos 16 HPAs

prioritários com concentrações variando entre 10 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. O coeficiente de correlação aceito para essas curvas foi de 0,99.

Para as amostras de HPAs foi realizado a fortificação de oito amostras com o padrão interno surrogate *P-terphenyl* D14, 500 $\mu\text{g L}^{-1}$). Às amostras foram adicionados 6 μl do padrão e estas passaram por todo processo da metodologia aplicada para verificar se o padrão seria recuperado, os resultados mostraram recuperação de 50 a 150%. Com base nisso nas amostras de caracterização foram adicionados 6 μl do padrão interno surrogate, a taxa de recuperação do *P-terphenyl* D14 nas extrações variou entre 50 e 130%.

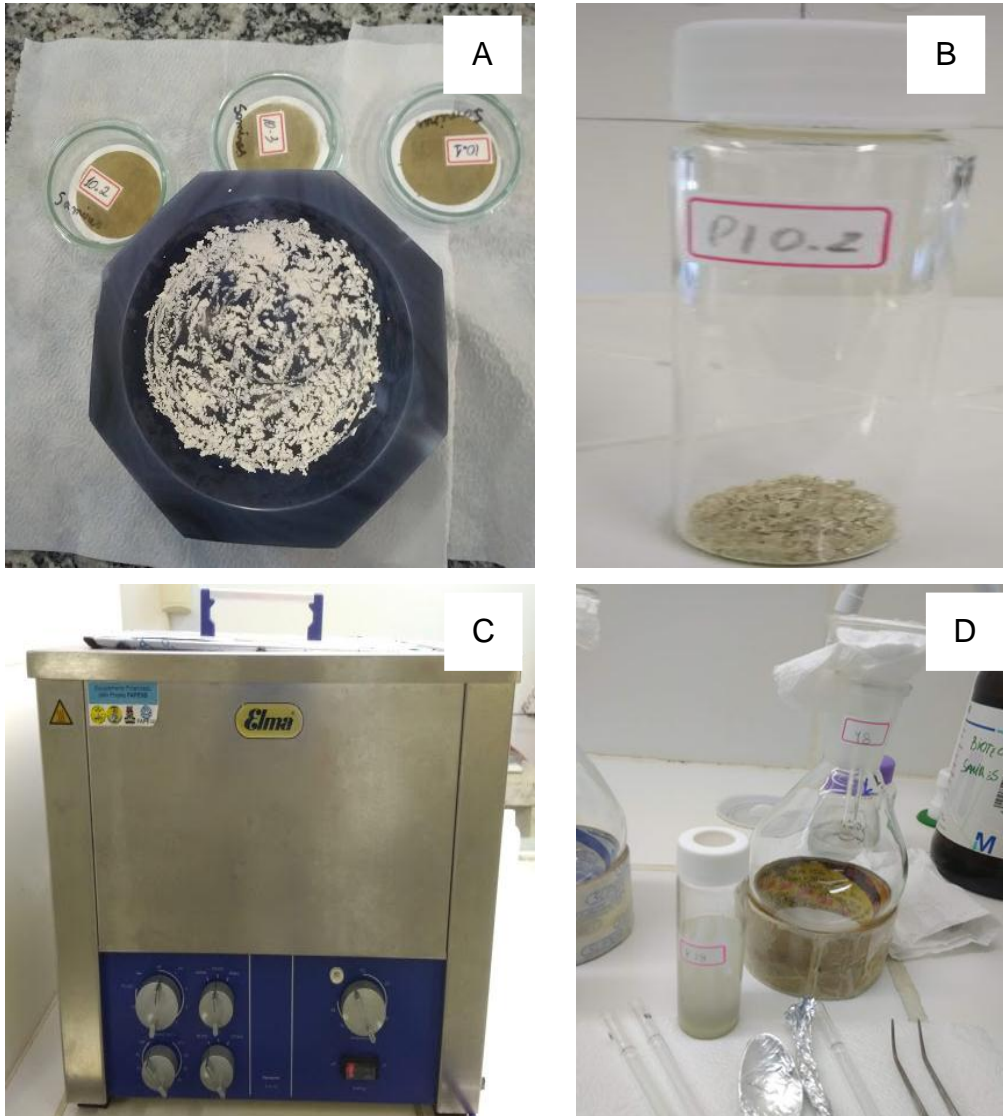
3.2.9 Tratamento dos dados

As análises estatísticas, descritivas e multivariadas, foram realizadas através do software Statistic for Windows, versão 7.0 da Statsoft Inc. A análise de componentes principais (PCA) foi realizada para identificar as relações entre os parâmetros analisados e as estações amostradas.

Os parâmetros físico-químicos, medidos *in situ*, foram discutidos com base em valores limítrofes propostos pela CONAMA 357/05 que, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

Através das concentrações de clorofila a e fósforo foi calculado o IET (índice de estado trófico), que é um indicador de qualidade que classifica os corpos d'água em diferentes graus de trofia através das equações corrigidas por Lamparelli (2004) para ambientes lóticos descritas abaixo (Equação 1, Equação 2, Equação 3), de maneira que valores de $\text{IET} \leq 47$ classificam as águas em estado ultralogotrófico, valores entre $47 < \text{IET} \leq 52$ indicam que as águas estão em estado oligotrófico, já os valores entre $52 \leq \text{IET} \leq 59$ classificam as águas em estado mesotrófico, $59 < \text{IET} \leq 63$ indicam estado eutrófico, valores variando entre $63 < \text{IET} \leq 67$ indicam que as águas estão em estado supereutrófico e por fim valores de $\text{IET} > 67$ indicam situação ultraoligotrófica:

Figura 3 - Procedimento de extração de HTPs e HPAs no material particulado em suspensão. **A:** Membrana contendo o material particulado em suspensão macerado em gral ágata; **B:** amostra em vial de 25 mL para adição da mistura 1:1 (DCM: HEX); **C:** banho ultrassônico Elma modelo S 70 H **D:** amostras extraídas sendo filtradas em sulfato de sódio anidro para posterior concentração



Fonte: a autora, 2018.

$$IET_{CL} = 10 \left\{ 6 - \left[-0,7 - 0,6 \left(\frac{\ln CL}{\ln 2} \right) \right] \right\} - 20 \quad (\text{Equação 1})$$

$$IET_{PT} = 10 \left\{ 6 - \left[0,42 - 0,36 \left(\frac{\ln PT}{\ln 2} \right) \right] \right\} - 20 \quad (\text{Equação 2})$$

$$IET_{Total} = \frac{IET_{CL} + IET_{PT}}{2} \quad (\text{Equação 3})$$

onde CL é a concentração de clorofila e PT a concentração de fósforo.

As concentrações encontradas de metais dissolvidos em água, foram comparados com valores limites propostos pela CONAMA 357/05 e comparado com o índice EAC Critérios de Avaliação Ecotoxicológica (EAC) elaborados de acordo com a avaliação OSPAR CEMP (OSPAR, 2000).

Foram utilizadas as razões diagnósticas de isômeros de HPAs para a determinação da fonte dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos encontrados na região (BUDZINSKI et al., 1997; JIANG et al., 2009; HE et al., 2014; YUNKER et al., 2002; QIAO et al., 2006, CHEN; CHEN 2011; HU et al., 2017; YU et al., 2018).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse espaço é destinado para apresentação dos resultados e consequentes discussão dos mesmos.

3.3.1 Parâmetros físico químicos do estuário do rio São Paulo

A salinidade é definida pela quantidade total em gramas de todas as substâncias e sais inorgânicos dissolvidos em determinada quantidade de água (CHESTER, 1990), a partir desse conceito e de acordo com a resolução CONAMA 357/2005 realizou se o enquadramento das águas do estuário do rio São Paulo. A salinidade medida variou entre 22 a 39,4 (Tabela 1), dessa maneira as águas da região estuarina do RSP vão de salina (P1 - P14) a salobra (P 15 – P18). De acordo com essa classificação tornou-se possível avaliar demais parâmetros físico químicos a partir dos limites da legislação vigente.

Tabela 1- Resultados da concentração dos principais parâmetros físico químicos do estuário do RSP, respectivos limites de acordo com a CONAMA 357/05 e concentração de MPS

Parâmetros	Variações	Médias	CONAMA	357/05
			Salina (P1-P14)	Salobra (P15-P18)
pH	7,2 – 9,9	8,51	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5
Salinidade (PSU)	22 – 39,4	33,14	>30	0,5 – 30
OD (mg L ⁻¹)	2,82 – 6,52	4,43	Não inferior a 5	Não inferior a 4
Turbidez (NTU)	1,6 – 31,15	10,73	-	-
MPS (mg L ⁻¹)	35,75 – 104,25	57,47	-	-

Fonte: a autora, 2019.

O pH médio encontrado nesse estudo esteve dentro do permitido pela legislação, tendendo a alcalinidade, principalmente por conta da influência das marés e salinidade, esses resultados são confirmados por trabalhos pretéritos (MILAZZO, 2011; RAMOS JÚNIOR; CRUZ, 2012; RAMOS JUNIOR, 2018). Em análise individual das estações de amostragem percebe-se que do P1 ao P9, mais próximos a foz do rio, houve a predominância de pH acima do que é permitido (6,5 - 8,5), possivelmente em função da presença da comunidade ribeirinha do distrito de Passé.

O oxigênio dissolvido na região salobra apresentou valores maiores que quatro e estão dentro do que é legalmente permitido. Esse comportamento, contudo, não permanece na região salina que, com exceção das estações P12 e P13, apresentaram valores inferiores a cinco. As variações ocorreram entre 2,82 e 4,55 mg L⁻¹ abaixo do limite indicado permitido pela CONAMA 357/05 para garantia da qualidade das águas. Baixas concentrações de OD (2,0 mg L⁻¹) indicam condições de hipóxia, a estação de amostragem referente a estação P1 apresentou a menor concentração medida de OD, de 2,82 mgL⁻¹ apresentando maiores riscos a vida aquática (CETESB, 2019).

Sousa (2016) encontrou uma variação média de OD de 2,8; 3,4 e 7,43 mg L⁻¹ em distintos períodos de amostragem (alta pluviosidade, período intermediário e baixa pluviosidade, respectivamente), e é sugerido que esses valores mais baixos estão relacionados com a contaminação por hidrocarbonetos e outros compostos que são degradados por microrganismos, esse processo leva a diminuição significativa do OD disponível, além disso em períodos de alta pluviosidade há o aumento de partículas suspensas que podem diminuir a passagem de luz e comprometer os processos fotossintéticos baixando as concentrações de OD. Milazzo e colaboradores (2011) encontraram valores médios de OD de 4,5 mg L⁻¹ ao longo do estuário do RSP, valor relativamente mais alto do que os encontrados por Sousa (2016) nos períodos de altos e intermediário índices pluviométricos. No presente estudo a média encontrada foi de 4,43 mg L⁻¹ menores concentrações quando comparados com o ano de 2016. mais próximos a valores encontrados em 2011. Em geral, os valores encontrados reiteram a hipótese de degradação das águas superficiais do ambiente estudado, que podem ser provenientes das características física e processos hidrodinâmicos da região, como alta concentração de matéria orgânica, estratificação das águas, e ainda a atividades antrópicas que

geram resíduos industriais e domésticos (DIAZ, 2001; CARVALHO, 2007; MILAZZO et al., 2011; RAMOS JÚNIOR, 2018).

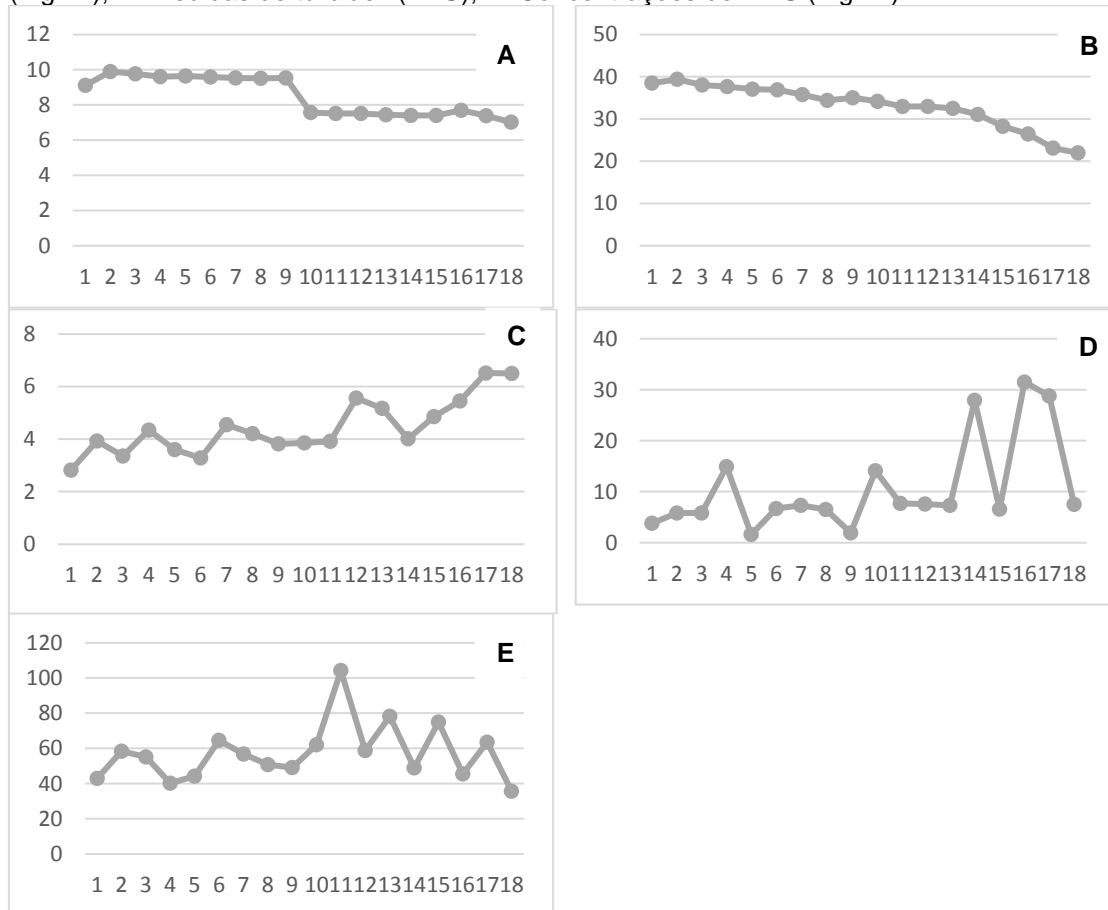
A turbidez média encontrada nesse estudo foi de 10,73 o menor valor medido foi de 1,6 (P5) e o maior de 31,15 (P16). No relatório técnico de avaliação ambiental da qualidade das águas da Bacia Hidrográfica do Recôncavo Norte foi encontrado valores médios de 6,23 NTU (BAHIA 2002), enquanto Carvalho (2007) encontrou valores médios de 7,6 NTU indicando que em 2018 houve um aumento relativo da turbidez média na faixa estudada.

As maiores medidas de turbidez ocorreram nas regiões meandrantas e em regiões mais próximas a nascente, possivelmente em função do acúmulo de material particulado em suspensão, partículas inorgânicas e antropogênicas. É importante salientar que valores acima de 10 NTU podem influenciar na realização de fotossíntese pelas espécies aquáticas (BATALHA; PARLATORE, 1977), nesse contexto as estações P4, P10, P14, P16 e P17 podem apresentar comprometimento em relação aos processos fotossintéticos.

O material particulado em suspensão em estuários é constituído de matéria orgânica e inorgânica, geralmente encontrados na forma de microflocos com tamanho médio de 125 μm (EISMA, 1986). No estuário estudado, as concentrações de MPS variaram de 43 a 104 mg L^{-1} o entendimento e estudos dos mesmos é importante pois permite uma maior compreensão das trocas que há entre o oceano e o continente (MANTOVANELLI et al., 2004; PEREIRA et al., 2010). As regiões de maiores concentrações de MPS forma próximos a nascente e em regiões meandrantas do rio, em função das morfologia e características hidrodinâmicas do mesmo. Em outros estudos em estuários do mundo foram encontrados valores variando entre: 53, 55 – 18,90 mg L^{-1} (LI et al., 2014), 20,8 - 41,7 mg L^{-1} (CARDOSO, et al., 2016), 33.7 - 5.5 mg L^{-1} (GREGG, PRAHL, SIMONEIT 2015).

De um modo geral a Figura 4 ilustra a situação do estuário do RSP em função dos parâmetros físico químicos e da concentração de MPS, previamente discutidos e evidenciam possíveis comprometimentos ambientais.

Figura 4 – Gráficos resultantes da caracterização físico química do estuário do RSP nas estações de amostragem de 1 (foz) a 18 (nascente), o eixo das abcissas representa as estações de amostragem e o eixo das ordenadas representa as concentrações medidas em suas respectivas unidades. **A:** Valores de pH; **B:** Medidas de concentração da salinidade (PSU) **C:** Medidas de oxigênio dissolvido (mg L^{-1}); **D:** Medidas de turbidez (NTU); **E:** Concentrações de MPS (mg L^{-1})



Fonte: a autora, 2019.

3.3.2 *Clorofila a* e carbono orgânico associado ao material particulado em suspensão

Altos níveis de *clorofila a* podem indicar degradação das águas e possível eutrofização (BOYNTON et al., 1982; NIXON; PILSON, 1983) as concentrações no presente estudo variaram entre 5 – 43,95 $\mu\text{g L}^{-1}$, os maiores valores encontraram-se onde havia menores influxo de água e regiões mais meandantes (MAIER et al., 2012), no geral a distribuição de *clorofila a* decresceu da nascente para a foz (Figura 5 A).

Para determinar o estado trófico de determinado corpo hídrico a partir de valores de *clorofila a*, pode ser usada a classificação contida no NEI U.S (Inventário Nacional Estuarino dos Estados Unidos), contido na Tabela 2. Esse método foi

desenvolvido com o intuito de classificar o status de eutrofização de estuários e áreas costeiras, a partir de dados quantitativos, de campo e modelagens (BRICKER, FERREIRA, SIMAS 2003).

Tabela 2- Classificação do estado trófico de um estuário a partir da concentração de *clorofila a*

Parâmetro	Varição
Baixo	> 0 e ≤5
Médio	> 5 e ≤20
Elevado	> 20 e ≤60
Hipereutrófico	> 60

Fonte: adaptada de Bricker, Ferreira e Simas 2003.

Ao analisar a classificação proposta (Tabela 2), sugere-se que o estuário do RSP nas estações P7, P8 e P14 até P18 está em um elevado estado trófico, enquanto as estações P3 a P6 e P13 apresentam-se em médio estado trófico. As demais estações apresentam condições consideradas de baixo grau trófico. As estações que se apresentam em estado trófico elevado são, possivelmente, por estarem próximos ao distrito de Passé, foz do rio, onde há comunidades ribeirinhas que não possuem saneamento básico adequado em algumas casas e, por conseguinte despejam os efluentes gerados no estuário. Além disso as regiões mais próximas a nascente ficam circunvizinha a uma indústria de atividade petrolífera, sugere-se a possibilidade de que esteja havendo algum despejo inadequado de seus efluentes, uma vez que no período da coleta foi possível perceber um forte odor na região.

Acrescido ao supracitado, no intuito de avaliar a qualidades das águas do RSP quanto ao enriquecimento por nutrientes e crescimento de algas de modo global, foi calculado o IET (Índice de Estado Trófico) proposto por Lamparelli (2004) aplicado a ambientes lóticos. Nesse contexto o resultado do IET calculado foi de 55,80, e de acordo com a classificação de nível trófico o rio São Paulo encontra-se mesotrófico. Tal resultado sugere que há possíveis implicações sobre a qualidade da água, contudo em níveis aceitáveis (LAMPARELLI, 2004; CETESB, 2018).

No geral, a variação dos valores de *clorofila a* encontrados no estuário do RSP são menores do que os valores encontrados no estuário do rio Cachoeira, Ba: 7 – 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ (SOUZA, et al., 2009), e menores do que os valores encontrados em estuários da Baía de Guanabara, os quais apresentaram concentrações variando entre 0,9 e 550 $\mu\text{g L}^{-1}$ (CRUZ, 2016). Tais regiões são mais antropizadas do que o estuário do RSP e dessa forma apesar de degradado encontra-se mais conservado do que os demais comparados. A partir disso, indica-se que caso não sejam

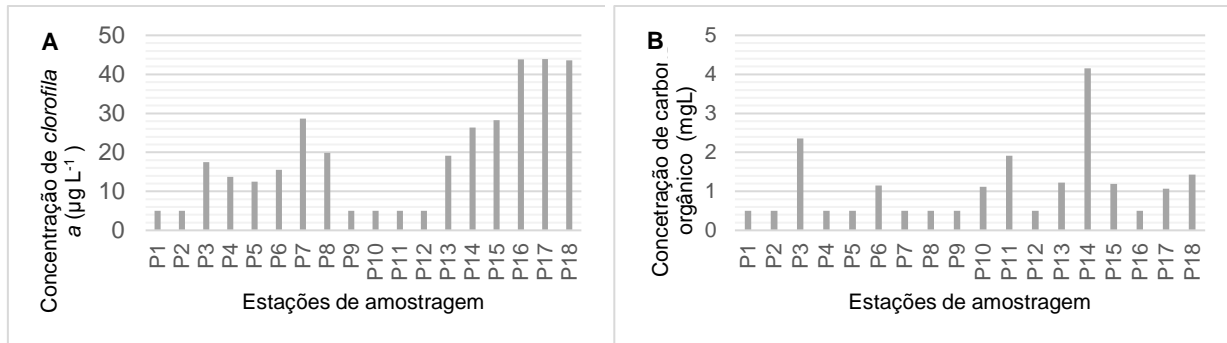
tomadas medidas de gestão ambiental do estuário estudado seus recursos podem estar cada vez mais comprometidos ao longo do tempo, chegando a níveis ainda mais elevados de degradação.

O carbono orgânico associado a MPS representa uma pequena parcela do carbono total sendo de extrema importância para o transporte de carbono para fundos de oceanos, onde fica armazenado (VOLK; HOFFERT, 1985). No contexto da concentração de carbono no MPS notou-se que o mesmo variou entre 0,5 – 4,45 mg L⁻¹. O maior valor medido foi na estação P14, seguidos das estações P3 > P11 > P18 > P15 > P13 > P6 > P17 > P10 (Figura 5 B). As estações citadas possuíram concentrações mais altas e relevantes, demais estações de amostragem obtiveram resultados abaixo do limite de quantificação do método. As variações do carbono no particulado podem ter ocorrido por conta de processos de produção biológica, transformação e exportação (WANG, et al., 2011).

A correlação entre *clorofila a* e COP, vem sendo estudada ao longo do tempo em diferentes regiões (MOREL, 1988, BUCK et al., 1996, LEGENDRE; MICHAUD, 1999, MOREL et al., 2006, SATHYENDRANATH et al., 2009). No presente estudo a correlação de Pearson (r^2) encontrada entre essas duas variáveis foi de 0,16294. Uma correlação positiva fraca, indicando que os fitoplanctons contribuem para a matéria orgânica no particulado, mas sugere que há maiores contribuições de outras fontes não fitoplanctônicas no ambiente estudado (WANG, et al., 2011).

Finalmente, a região estudada é composta por um faixa de ecossistema de manguezal que dentre outras características são altamente produtivos, transportadores e fonte de matéria orgânica para os estuários e contribuem com a produtividade primária das zonas costeiras (ALONGI, 2002; POLIDORO et al., 2010), nesse sentido sugere se os manguezais como sendo os principais contribuintes de matéria orgânica para essa área.

Figura 5 – Gráficos resultantes das concentrações de *clorofila a* e carbono orgânico no estuário do RSP nas estações de amostragem de 1 (foz) a 18 (nascente), onde o eixo das abcissas representa as estações de amostragem e o eixo das ordenadas representa as concentrações medidas em suas respectivas unidades. **A**: Concentrações de *clorofila a* ($\mu\text{g L}^{-1}$); **B**: Concentrações de carbono orgânico no particulado (mg L^{-1});



Fonte: autora, 2019.

3.3.3 Concentração de metais: dissolvidos e no MPS

Os metais analisados no presente estudo foram: Alumínio (Al), Bário (Ba), Cádmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), e Zinco (Zn), estes foram determinados na fração dissolvida e particulada.

Os metais dissolvidos apresentaram-se abaixo do limite de quantificação do método bem como em trabalhos anteriores de Bahia (2002) e Carvalho (2007) e Ramos Júnior e Cruz (2012), contudo houve exceção do alumínio com concentração média de $0,44 \text{ mg L}^{-1}$. O Al encontrado na fração dissolvida apresentou medias maiores quando comparado aos valor médio encontrado por Ramos Júnior (2018) que foi $0,24 \text{ mg L}^{-1}$, segundo o mesmo autor esses valores podem ser atribuídos a estação de tratamento de água presente nas proximidades da região estudada, que utilizam coagulantes metálicos a base de Al em seus procedimentos rotineiros. Na fração particulada em contrapartida, foram encontrados maiores valores de concentração dos metais determinados (Tabela 3).

Tabela 3- Concentração de metais associados a fração particulada no estuário do rio São Paulo

Metal na fração particulada	Concentração média μg^{-1}
Alumínio	1561,47
Bário	113,50
Cobalto	5,18
Cromo	30,32
Cobre	13,91
Ferro	8532,01
Manganês	32,04
Níquel	17,98
Zinco	20,79

Fonte: a autora, 2019.

As fontes para os metais tóxicos podem ser múltiplas, e devido à escassez de estudos relacionados a metais no MPS no estuário do rio São Paulo a definição de fonte é dificultada. No entanto, em uma abrangência global, existem estudos que discorrem sobre metais associados ao MPS de estuários (BECK, et al., 2013; YAO et al., 2016; FENG et al., 2017; SUJA, et al., 2017) dessa maneira levantou-se algumas hipóteses para as contaminações encontradas no presente estudo. Acredita-se que a processos realizados em tratamento de água na redondeza sejam os principais contribuintes de Al para o estuário do RSP (RAMOS JÚNIOR 2018), o níquel e zinco podem ser provenientes de cascos de embarcações, pois os mesmos são usados como anticorrosivos e se dissolvem na água em função de interações eletroquímicas (FENG et al., 2017), os demais metais essenciais, com concentrações acima do necessário requerido para atividades fisiológicas das espécies (FARREL et al., 2011), e não essenciais podem estar presentes nos efluentes industriais acidentalmente derramados no RSP, dessorvidos em função de mudanças ambientais, do sedimento e associando se ao MPS, ou ainda ter origem dos aporte atmosférico e chuvas da região (SEYLER; BOAVENTURA, 2003; PAULA, 2006; BAI et al., 2011; WANG et al., 2016).

Beck e colaboradores (2013) aplicaram aos resultados de metais em MPS os Critérios de Avaliação Ecotoxicológica (EAC) para avaliar o risco ecológico desses metais no estuário. Esses critérios foram elaborados de acordo com a avaliação OSPAR CEMP e definiram concentrações de contaminantes no ambiente marinho abaixo do qual nenhum dano ao meio ambiente ou biota é esperado (OSPAR, 2000). Utilizando da mesma ferramenta, avaliou-se os impactos dos metais no MPS no presente estudo, os resultados observados na Tabela 4 indicam que embora haja a

presença desses metais associados ao particulado, os mesmos não apresentam dano ao meio ambiente e ou biota.

Tabela 4- Comparação entre a concentração encontrada e limites propostos por OSPAR CEMP para avaliar riscos ecotoxicológicos

Metal na fração particulada	Concentração média μg^{-1}	EAC
Cromo	30,32	10- 100
Cobre	13,91	5 – 50
Níquel	17,98	5 -50
Zinco	20,79	50 - 500

Elaboração: a autora, 2019.

Contudo apesar dos resultados de ecotoxicidade não indicarem riscos de acordo com o critério adotado, acredita-se que a presença de metais tóxicos pode causar impactos aos ecossistemas principalmente através de processos de bioissorção, sejam eles através da quimissorção (sorção química) ou fisissorção (sorção física), difusão ou ingestão. Esses processos podem contribuir com a bioacumulação e biomagnificação desses compostos ao longo da cadeia trófica por algumas espécies, causando impactos extensivos a cadeia alimentar (MONTEIRO, et al., 1996; OOST, et al., 2003; MUTO, et al., 2011). Acrescido a isso, o alumínio, por ter apresentado maiores concentrações e por ser um metal não essencial (HEAT 1995; QU et al., 2014), é preocupante no tocante a sua toxicidade aos organismos (BAINY et al., 1998).

3.3.4 Nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal e fósforo assimilável

Dentre as principais formas de nitrogênio no ambiente destacam-se: nitrito, nitrato e amônia (NIXON; PILSON, 1983; SANTOS, 2011; CHEN, et al., 2012; MIRANDA, 2016), a amônia oxidada em nitritos e nitratos desempenham um papel importante no ciclo do nitrogênio em sistemas estuarinos e apresenta uma correlação com o fósforo em ciclos biogeoquímicos (WANKEL, et al., 2011). A nitrificação ocorre através da oxidação de NH_3 (amônia) a NO_2 (nitrito) e NO_3^- (nitrato), tais compostos podem ser tóxicos em função da concentração (COLT; ARMSTRONG, 1981).

O fósforo assimilável esteve abaixo do LQM ($0,02\text{ mgL}^{-1}$) na maioria das estações amostradas e foi quantificado nas estações de P1 a P4 e P10 com concentrações de com concentrações variando entre $0,1$ e $0,4\text{ mg L}^{-1}$, valores acima

dos limites permitidos pela CONAMA 357/05 para regiões salinas ($0,0465 \text{ mg L}^{-1}$). Nas estações de amostragem P15, P17 e P18, região com águas salobras, as concentrações foram de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ também acima dos limites estabelecidos pela CONAMA 357/05 ($0,093 \text{ mg L}^{-1}$). Esses valores indicam possível aporte de matéria orgânica proveniente de efluentes domésticos. Os demais compostos analisados e quantificados estão listados na Tabela 5:

Tabela 5 – Concentração de nitrato e amônia no estuário de RSP

Estação de amostragem	Nitrato (mg L^{-1})	Amônia (mg L^{-1})
8	20,458	<0,025
10	<0,025	1,284
11	<0,025	1,197
12	0,559	1,400
13	<0,025	1,667
15	0,559	<0,025
16	6,56	<0,025
17	1,032	<0,025
18	0,657	<0,025

Fonte: a autora, 2019.

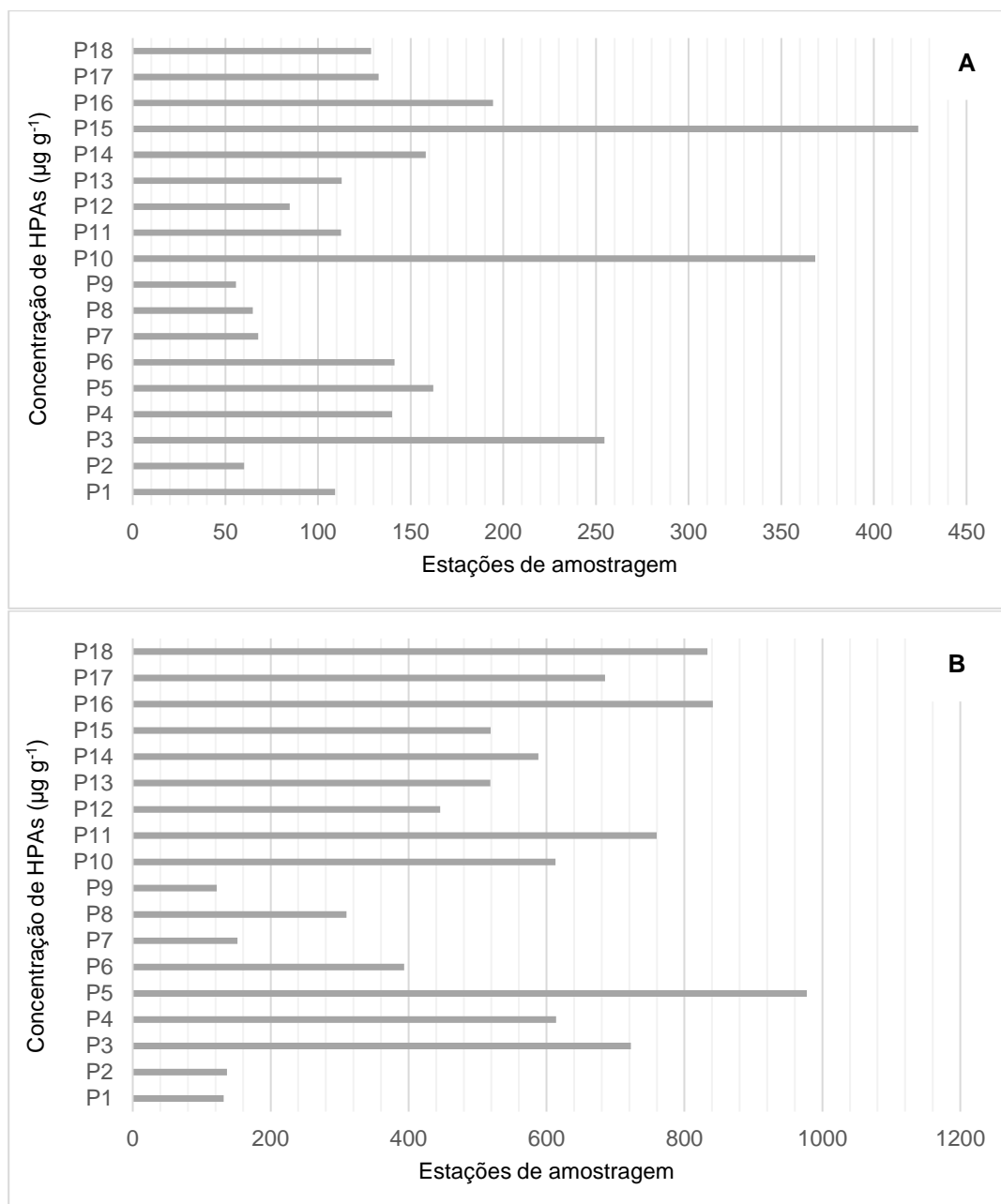
A legislação CONAMA 357/05 propõe que em águas salobras e salinas os valores de nitrato e amônia não ultrapassem a concentração de $0,70 \text{ mg L}^{-1}$. O nitrato nas estações P8, P16 e P17 apresentaram concentrações acima do permitido pela legislação, de maneira que a estação P8 apresentou valores muito superiores ($20,458 \text{ mg L}^{-1}$) ao permitido legalmente. A amônia possui valores superiores ao limite proposto pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente nas estações P10, P11, P12, P13, possivelmente em função do uso e ocupação da região (MIRANDA, 2016).

3.3.5 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) associados ao material particulado em suspensão (MPS) no estuário do rio São Paulo

As concentrações do somatório dos 16 HPAs prioritários em estudos ambientais (Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Benzo(ghi)perileno, Indeno(1,2,3-cd)pireno), Naftaleno, Acenaftaleno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno

e Antraceno) associadas ao material particulado em suspensão no estuário do RSP variaram entre 177,27 – 1.139,59 ng g⁻¹, estações P9 e P5 respectivamente. No que tange a massa molecular dos mesmos, a estação P9 apresentou menores concentrações de HPAs com baixo peso molecular (55,64 ng g⁻¹) quando comparados aos HPAs com alto peso molecular (121,63 ng g⁻¹), o mesmo comportamento foi observado para a estação P5 que possuiu 162,15 ng g⁻¹ de HPAs leves e 977,44 de pesados (Figura 6 A e B).

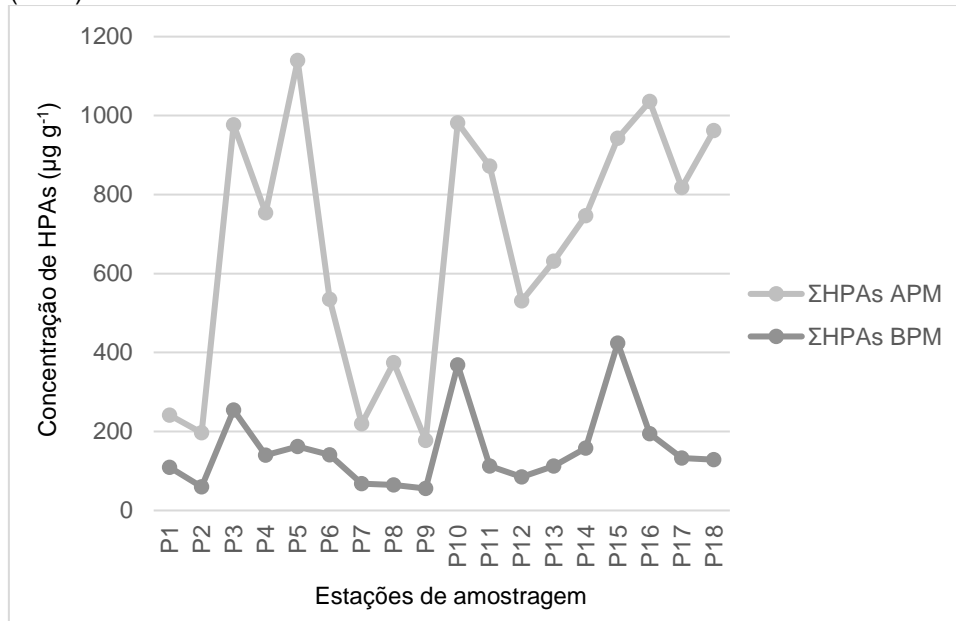
Figura 6- Distribuição de HPAs ($\mu\text{g g}^{-1}$) separados de acordo com seu peso molecular no estuário do RSP; **A:** HPAs com baixo peso molecular; **B:** HPAs com alto peso molecular



Fonte: a autora, 2019.

No geral, os HPAs com alto peso molecular apresentaram-se em maiores concentrações e contribuíram mais para o resultado do Σ HPAs (Figura 7), isso correu possivelmente em função do alto coeficiente de partição ocatnól água (Log Kow) que diminui a solubilidade em água dos compostos analisados a cada anel adicionado (ATSDR 1995; USEPA 2008).

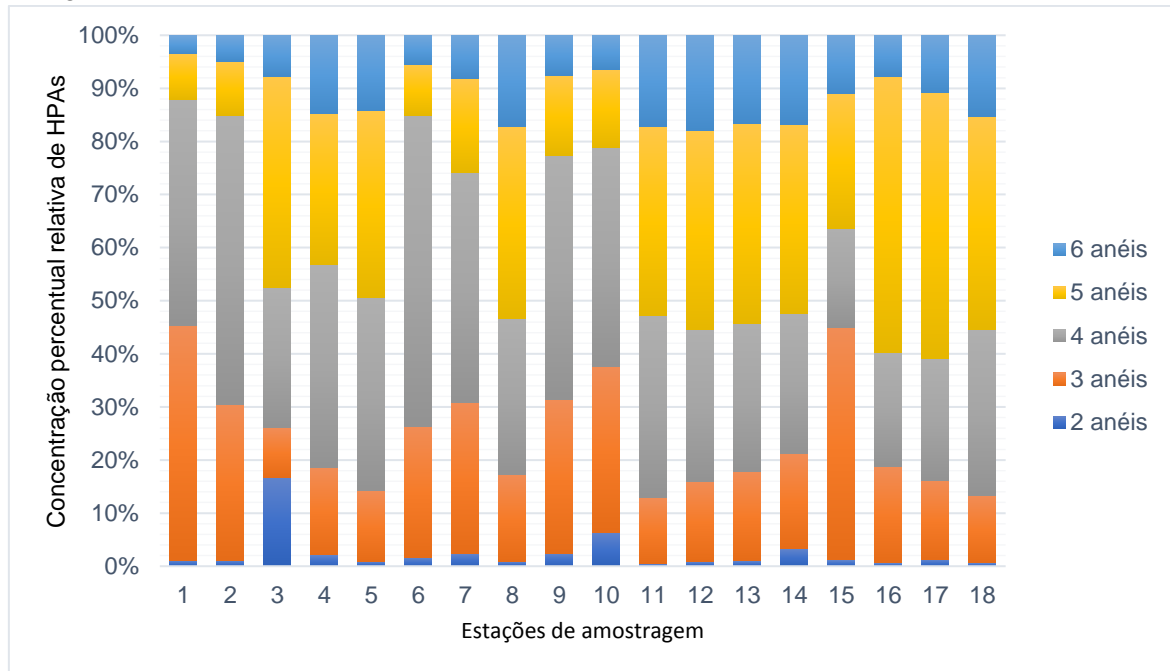
Figura 7- Dispersão entre os HPAs ($\mu\text{g g}^{-1}$) com baixo peso molecular (BPM) e alto peso molecular (APM)



Fonte: a autora, 2019.

Os padrões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de 2 a 6 anéis aromáticos encontrados do material particulado em suspensão do estuário do rio São Paulo podem ser observados na Figura 8, nesta percebe-se que houve maiores contribuições dos HPAs de quatro e cinco anéis aromáticos para o Σ HPAs, corroborando com o supracitado. Tal comportamento indica maior aporte de HPAs de fonte pirogênica para o ambiente, formados através da pirólise de materiais orgânicos a altas temperaturas sob baixas emissões de oxigênio, tais condições fazem com que os HPAs sejam mais estáveis. Esses contaminantes alcançam o ambiente por meio de processos como craqueamento do petróleo em frações mais leves, combustão incompleta de motores de carros e caminhões e ou incêndios florestais com a queima de material celulósico (ZHANG et al., 2008; YANCHESHMEH et al., 2014; ABDEL-SHAFY; MANSOUR 2016; DE ALMEIDA et al., 2018).

Figura 8- Perfil de composição dos HPAs no estuário do RSP, o eixo das abcissas representa as estações de amostragem e o eixo das ordenadas representa a concentração percentual relativa de HPAs



Fonte: a autora, 2019.

Na Tabela 6 pode-se observar a concentração de HPAs associados ao material particulado em suspensão em alguns estuários do mundo cercado por atividades industriais e marcado por acidentes de derramamento de petróleo, como o complexo estuarino Paranaguá (Paraná), evidenciando que o estuário estudado no presente trabalho encontra-se contaminado por HPAs e essa contaminação quando comparada a das demais regiões pode se afirmar que essa é significativa.

Tabela 6- Concentração da variação de HPAs em MPS em estuários ao redor do mundo

Região	Varição de HPAs no MPS (ng g ⁻¹)	Referência
Estuário do rio São Paulo (Brasil)	177,27 - 1139,59	Presente estudo
Complexo estuarino Paranaguá (Brasil)	446-4164	CARDOSO, et al., 2016
Estuário do rio Pearl (China)	422-1850	LUO, et al., 2006
Estuário do rio Daliao (China)	318-238,519	GUO et al., 2007
Estuário do rio Daliao (China)	11,62-1970	ZHENG, et al., 2016

Fonte: a autora, 2019.

Ao aplicar as razões diagnósticas de isômeros, que podem conter HPAs alquilados, parentais ou ambos, Tabela 7, associou-se os HPAs encontrados no

MPS do estuário do RSP a possíveis fontes (BUDZINSKI et al., 1997; BAUMARD et al. 1998; YUNKER et al., 2002; QIAO et al., 2006; ZHANG et al., 2008; JIANG et al., 2009; CHEN; CHEN, 2011; HE et al., 2014; YANCHESHMEH et al., 2014; HU et al., 2017; YU et al., 2018).

Tabela 7 - Razões diagnósticas, com suas faixas limítrofes para identificação das fontes de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) no MPS do estuário do RSP

Razão	Faixa	Classificação da fonte	Referências
$\frac{Phe}{Ant}$	>10	Petrogênica	Budzinski et al. (1997); Jiang et al. (2009); He et al. (2014);
$\frac{Ant}{Ant + Phe}$	<10	Pirogênica	
$\frac{Ant}{Ant + Phe}$	<0,1	Petrogênica	Yunker et al. (2002); Chen; Chen (2011); Hua et al., (2017); Yu et al., (2018)
$\frac{Fluo}{Fluo + Pyr}$	> 0,1	Pirogênica	
$\frac{Fluo}{Pyr}$	>1	Pirogênica	Budzinski et al. (1997); Baumard et al. (1998), Qiao et al. (2006); Yu et al., (2018)
$\frac{Fluo}{Fluo + Pyr}$	<1	Petrogênica	
$\frac{Fluo}{Fluo + Pyr}$	<0,4	Petrogênica	Yunker et al. (2002); Qiao et al. (2006), Chen; Chen (2011); Hu et al., (2017); Yu et al., (2018)
$\frac{Fluo}{Fluo + Pyr}$	0,4-0,5	Pirogênica: queima de combustíveis fósseis	
$\frac{Fluo}{Fluo + Pyr}$	>0,5	Pirogênica: combustão de carvão, grama e madeira	
$\frac{BaA}{BaA + Chr}$	0,2-0,35	Mistura de fontes	Yunker et al. (2002) Yu et al., (2018)
$\frac{BaA}{BaA + Chr}$	<0,2	Petrogênica	
$\frac{BaA}{BaA + Chr}$	>0,35	Combustão (emissões veiculares)	
$\frac{InP}{InP + BghiP}$	<0,2	Petrogênica	Yunker et al. (2002); Hu et al., (2017);
$\frac{InP}{InP + BghiP}$	0,2-0,5	Combustão de petróleo	
$\frac{InP}{InP + BghiP}$	>0,5	Combustão de grama, madeira e de carvão	
$\frac{InP}{InP + BghiP}$	>1	Petrogênica	

Legenda: Phe/Ant: Fenantreno/Antraceno; Ant/(Ant+Phe): Antraceno/(Antraceno+Fenantreno); Fluo/Pyr: Fluoranteno/Pireno; Fluo/(Fluo+Pyr): Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno); BaA/(BaA+Chr): Benzo[a]Antraceno/(Benzo[a]Antraceno+Criseno); InP/(InP+BghiP): Indeno[1,2,3-cd]Pireno/(Indeno[1,2,3-cd]Pireno + Benzo[gh]Perileno).

Fonte: adaptado de De Almeida et al., 2018.

O cruzamento das razões diagnósticas Fen/Ant (<10) e Flu/Pir (<1) indicaram respectivamente fontes pirolítica e petrogênica (Figura 9 A). As razões Ant/ Ant+Fen (> 0,1) e Flu/ Flu+Pir (<0,4) (Figura 9 B), indicam que as fontes para os HPAs são de origem pirolítica e petrogênica, respectivamente, com exceção das estações P11 e P14 (0,4 - 0,5) que indicam mais especificadamente origem de queima de combustível fóssil. As razões BaA/ BaA+Cri (>0,35) e Flu/ Flu+Pir (< 0,4) com exceção das estações P11 e P14 (0,4 - 0,5) (Figura 9 C), indicam respectivamente que, as fontes são de origem pirolítica proveniente da combustão de combustíveis veiculares, petrogênica e pirogênica provenientes da queima de combustíveis fósseis. Finalmente as razões InP/(InP+BghiP) (0,2 – 0,5) e Flu/ Flu+Pir (< 0,4) com

exceção das estações P11 e P14 (0,4 - 0,5) (Figura 9 D), indicam respectivamente que houve aporte de fontes pirolíticas através da combustão de combustível fóssil líquido proveniente da queima veicular ou petróleo bruto, petrogênica e pirogênica provenientes da queima de combustíveis fósseis.

As regiões costeiras recebem *in put* de HPAs principalmente de acidentes inerentes a indústria petrolífera na etapas de exploração, transporte e refino, descarga de efluentes domésticos e industriais e deposição atmosférica por via seca ou úmida (VENTURINI et al., 2008, CHEN; CHEN, 2011; HU et al., 2017; YU et al., 2018) no estuário estudado, as razões diagnósticas sugerem mistura de fontes pirolíticas e petrogênicas para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos associados ao MPS.

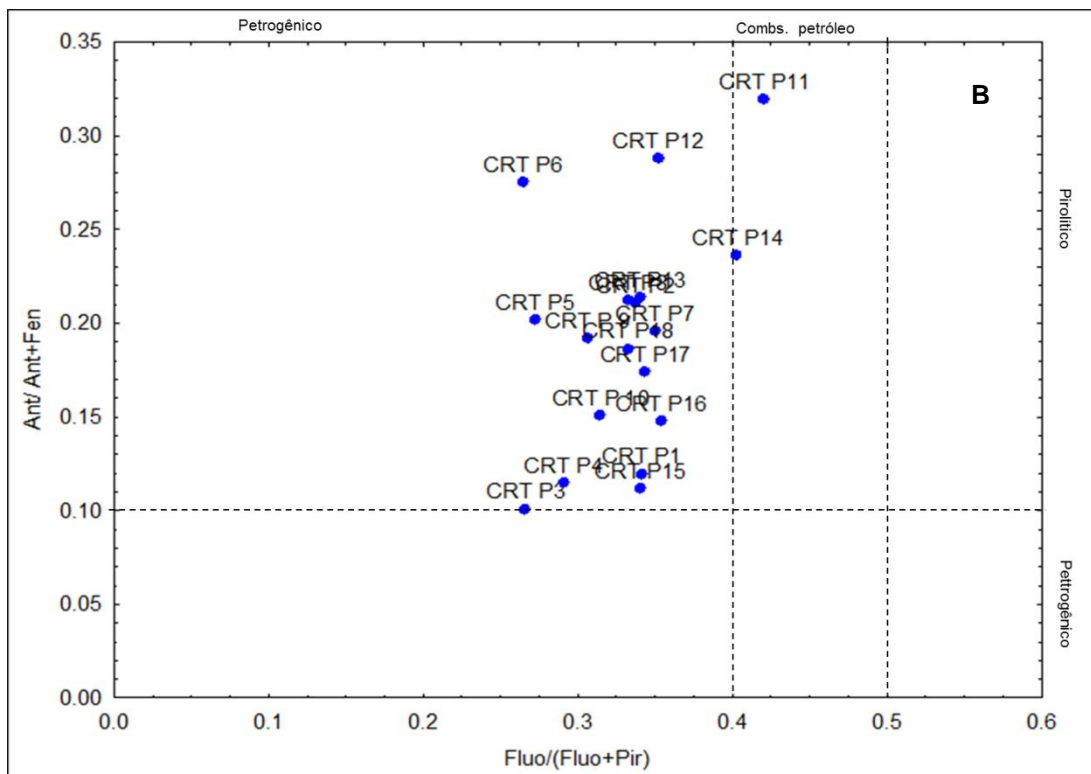
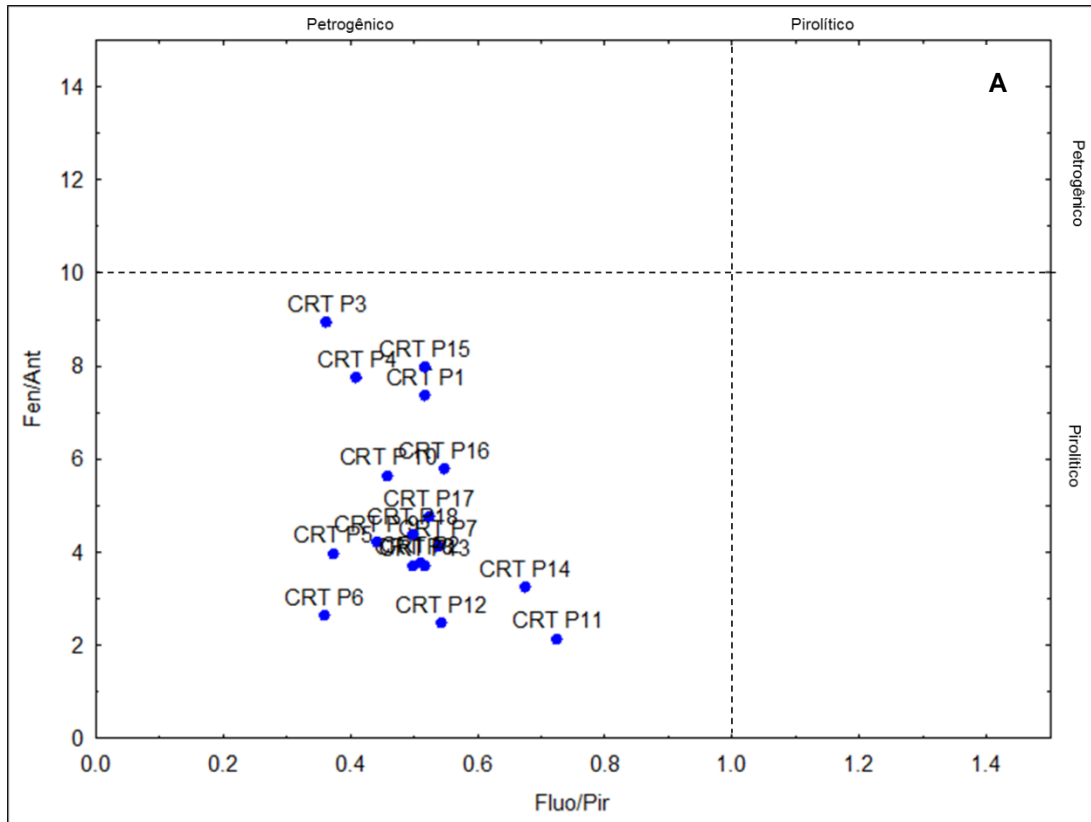
Dentro desse contexto, na busca por justificar as fontes de HPAs, é importante salientar que o estuário do rio São Paulo localiza se na Baía de Todos os Santos que possui um complexo portuário composto pelo porto de Aratu-Candeias/Salvador, terminais de uso privado da Petrobrás (Temadre e o Terminal de Gaseificação), Ford, Dow Brasil, Moinho Dias Branco e Gerdau (Usiba) com movimentação anual de, 219.872 toneladas de cargas utilizando, em média, 1200 navios cargueiros e abriga cerca de 3,6 milhões de moradores nos bairros ao seu entorno (HATJE; ANDRADE 2009; IBGE, 2010; HATJE et al., CODEBA 2019;). Além de estar próxima a regiões de rotas de transporte de navios de carga que trazem petróleo de demais localidades do país para ser refinado na RLAM, possui também pequenas embarcações que levam passageiros para regiões de praia e pescadores para regiões de pesca (FIGUEIREDO, 2000). Acrescido, o refino de petróleo e seus derivados na RLAM produz uma fuligem contendo compostos aromáticos de maior massa molecular lançadas na atmosfera. Ademais, a região estudada dista de 46,1 km de Salvador e limita-se a São Francisco do Conde, Simões Filho, São Sebastião do Passé (BAHIA, 1994), territórios possuem grande volume de veículos movidos a combustíveis fósseis que vão desde carros pequenos a caminhões de carga que transportam combustíveis e demais produtos de e para indústrias locais.

A partir desse conjunto de características sugere-se que a queima de combustíveis fósseis, veicular ou de petróleo bruto, provenientes das vias supracitadas são as fontes dos HPAs associados ao material particulado em suspensão do estuário do rio São Paulo, estes, uma vez gerados, podem ficar retidos no material particulado em suspensão atmosférico, depositar na vegetação,

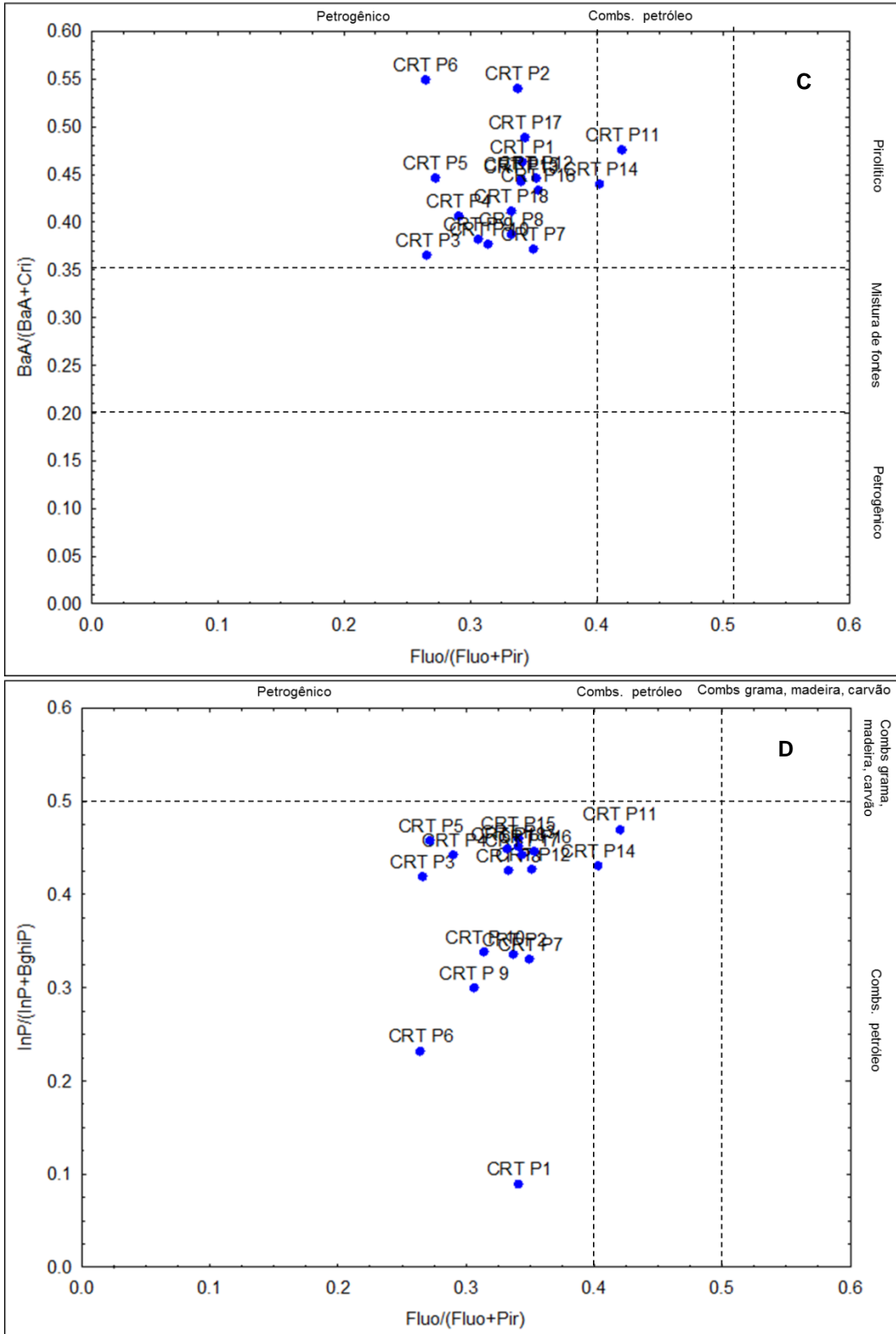
sedimento ou superfícies sólidas e adentrar o estuário através da lavagem dos mesmos proporcionando o *runoff* continental de HPAs de origem pirolítica (MARTÍNEZ-LLADÓ et al., 2007; ZHANG, et al., 2008; LE BIHANIC et al., 2014; VENTURINI et al., 2008; WAGENER et al., 2010; DE ALMEIDA et al., 2018).

A segunda origem dos HPAs desse estudo é petrogênica, e pode ser justificada nessa região em função do histórico de contaminação por hidrocarbonetos, o qual iniciou se em 1950 com a instalação da Refinaria Landulfo Alves de Mataripe e com contaminações expressivas nas décadas passadas. Essas contaminações diminuíram com o passar do tempo, possivelmente em função de pressões ambientais, contudo, ainda foi possível observar manchas oleosas em regiões próximas a área industrial e na foz do estuário durante a amostragem. Sugere se então que, está havendo vazamentos das tubulações industriais presentes no estuário, lançamentos clandestinos de efluentes oleados industriais ou ainda contaminações antigas podem estar sendo dessorvidas em função de mudanças de temperatura e pH, por exemplo, e suspensas do sedimento causando uma contaminação secundária (CRA, 2004; BAI et al., 2011; MOREIRA et al., 2013; SILVA et al., 2014; WANG et al., 2016), outra hipótese é que os HPAs petrogênicos agregados ao MPS podem sido transportados da BTS em decorrência de grandes acidentes como o derramamento de 48.000 L de petróleo bruto 1992 (ORGE et al., 2000), o vazamento de cerca de 2.500 L de óleo em 2009 (HATJE; ANDRADE, 2009). Acrescido a isso pode-se citar também os acidentes corriqueiros noticiados em veículos de informação, com constatação visual, mas sem determinação científica das concentrações (CODEBA, 2013; DUTO, 2018).

Figura 9- Gráficos cruzados das fontes de HPA's no MPS no estuário do RSP; **A:** (Fen/Ant) x (Flu/Pir); **B:** Ant/(Ant+Phe) x Flu/(Flu+Pyr); **C:** BaA/(BaA+Cry) x Flu/(Flu+Pyr) **D:** InP/(InP+BghiP) x flu/(flu+pyr)



(continua)



Fonte: a autora, 2019.

3.3.6 Análise de componentes principais (PCA)

A análise dos componentes principais foi realizada considerando as seguintes variáveis: Salinidade, pH, Ni, Cr, Zn, Cu, Fe, Ba, *Clorofila a*, oxigênio dissolvido, COP, somatório de HPAs totais, somatório de HPAs leves e pesados, nitrato, amônia, turbidez e MPS. O primeiro e o segundo fator foram responsáveis por explicar 55,49% da variabilidade dos dados, desses o Fator 1 foi responsável pela explicação de 22,32% e o Fator 2 de 23,27% (Figura 10).

Os metais tiveram relação direta com a salinidade e pH principalmente nas estações do grupo 1 (G1). Dessa maneira a alteração do pH por exemplo pode aumentar as concentrações de substâncias metálicas através do aumento das superfícies das cargas negativas, e a salinidade aumentada influencia na concentração de metais no MPS através dos efeitos da força iônica (QUEIROZ, 1992; LICHT, 1998; HAMILTON-TAYLOR et al., 1997; TURNER; RAWLING, 2001;). Sugere-se que nessas regiões estejam havendo contaminações pontuais, advindas de efluentes das atividades industriais do entorno e ou comunidades locais.

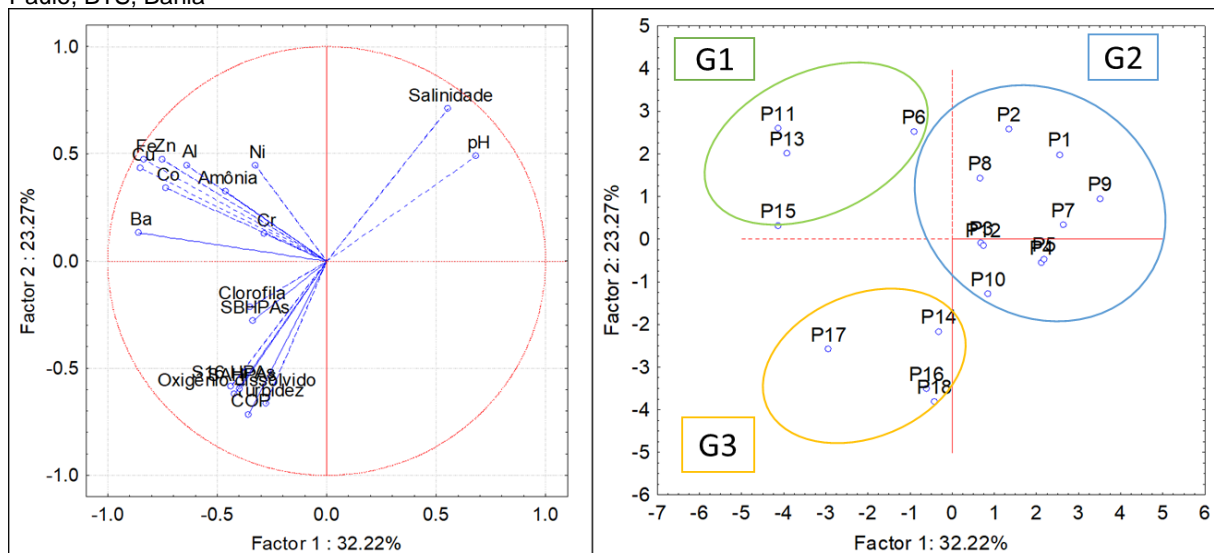
O grupo 2 (G2), contém as estações amostradas próximo a foz, que possuíram valores de pH e salinidade mais altos quando comparados as demais estações de amostragem, através do PCA isso é confirmado. As forças físicas, como as variações de marés exercem grande influência em regiões estuarinas (KURUP et al., 1998; KIM; MONTAGNA, 2009), comprovado no estuário estudado.

Houve uma correlação inversa do pH e salinidade com os componentes orgânicos do estuário, como concentração de HPAs, COP, *clorofila a*. As concentrações de HPAs em ambiente marinho são influenciadas por características como a salinidade e o pH (WHITEHOUSE, 1984; NISHIGUIMA, 2004). A solubilidade em água de um composto hidrofóbico tende a ser reduzida em função das forças iônicas através de um efeito conhecido como *salting-out*, muitos trabalhos afirmam dessa maneira uma correlação positiva entre a salinidade e as concentrações de HPAs em material particulado em suspensão (WHITEHOUSE, 1984; TURNER; RAWLING, 2001; TREMBLAY, 2005). No presente estudo, no entanto, essa correlação não foi positiva, pois, as regiões onde haviam maiores fontes de contaminação e concentrações de HPAs encontraram-se nas regiões onde a salinidade não foi tão alta (G3) quando comparado com a foz (G2). Nessas regiões o fator que mais influenciou a adsorção dos HPAs ao MPS foi a matéria orgânica, por

afinidade química entre os compostos (KARICKHOFF, 1981; MOREIRA, et al., 2015). Acrescido, os HPAs encontrados no MPS do estuário do rio São Paulo são de alto peso molecular, alguns pesquisadores afirmam que há uma correlação negativa entre a adsorção desses compostos ao MPS e a salinidade, sendo portanto outra hipótese do que pode ter influenciado essa correlação inversa no presente estudo (READMAN, et al., 1982; ZHOU, et al., 1998).

O grupo 3 (G3), compostos pelas estações de amostragem mais próximas a nascente e atividades da indústria petrolífera, foi responsável pelas maiores contrações de compostos orgânicos (COP e HPAs), onde houve as maiores medidas de turbidez, MPS, concentrações de *clorofila a*. Esses parâmetros estiveram bem relacionados entre si. No presente estudo, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos associados ao MPS possuíram principalmente origem pirolítica a partir da queima de petróleo e seus derivados, a partir desses conhecimento e observando o PCA pode ser sugerido que a fuligem gerada nos processos da indústria petrolífera são uma das fontes para esses HPAs no estuário, principalmente na região do G3 (MARTÍNEZ-LLADÓ et al., 2007; ZHANG, et al., 2008; LE BIHANIC et al., 2014; VENTURINI et al., 2008; WAGENER et al., 2010; DE ALMEIDA et al., 2018).

Figura 10- Análise dos componentes principais (PCA) das características biogeoquímicas do estuário do rio São Paulo, BTS, Bahia



Fonte: a autora, 2019.

3.4 CONCLUSÃO

A avaliação do MPS e água superficial mostrou que o estuário do rio São Paulo possui o enquadramento de águas salinas a salobra de acordo com a CONAMA 357/05, os valores de pH, OD e turbidez em setores específicos indicam degradação das águas. A partir dos valores de *clorofila a* o estuário vai de baixo a elevado estado trófico.

A concentração de metais na fração dissolvida apresentou-se baixa com exceção do Al e esses valores possivelmente podem ser atribuídos a processos de tratamento de água no entorno. Os metais associados ao MPS estão em maiores concentrações do que os dissolvidos e são proporcionais ao aumento pH e salinidade. Os mesmos em contato com o tecido dos animais aquáticos causam efeitos letais e subletais e podem bioacumular em espécies presentes no estuário causando danos a cadeia alimentar, embora os limites ecotoxicológicos utilizados nesse estudo afirmem que não há risco para as espécies conclui-se que a presença desses metais interfira a dinâmica natural das populações envolvidas. Deve se dar uma atenção especial ao Al que não possuiu valor na tabela de classificação de risco ambiental utilizada nesse estudo, porém apresentou concentrações consideráveis no MPS do estuário do RSP.

As concentrações de nitrato e amônia apresentaram-se acima dos limites propostos pela CONAMA 357/05 para águas salinas e salobras nas estações de amostragem P8, P16 e P17 e P10 a P12, respectivamente, evidenciando o impacto das ações e ocupações antrópicas na região.

A principal fonte de HPAs no MPS do estuário do rio São Paulo é pirolítica, proveniente da queima de combustíveis fósseis, sejam eles petróleo bruto ou oriundo de veículos terrestres e/ou marítimos. Os HPAs de alto peso molecular foram encontrados em maior quantidade no MPS, sobretudo os com 4 e 5 anéis aromáticos.

3.5 AGRADECIMENTOS

Esse estudo foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico no projeto “Desenvolvimento de Multibioprocesso de

Remediação Aplicável em áreas Costeiras Impactadas por Atividades Petrolíferas-DEMBPETRO” - Processo 4026663/2013-6, no âmbito da CHAMADA MCTI/CNPq/CT-BIOTEC Nº 30/2013, com suporte laboratorial do Centro de Excelência em Geoquímica (Lepetro) no Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA), desenvolvido no Programa de Pós Graduação em Petróleo e Meio Ambiente (POSPETRO) sob auxílio da CAPES. A autora Samires Pinheiro recebeu uma bolsa auxílio de mestrado da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (BOL0825/2017).

4 FORMAÇÃO DO AGREGADO ÓLEO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO E DISPERSÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM UM ESTUÁRIO TROPICAL COMO UMA FERRAMENTA NA PREVENÇÃO DE IMPACTOS ECOTOXICOLÓGICOS: INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS BIOGEOQUÍMICAS DO ESTUÁRIO

RESUMO

A formação de agregados óleo material particulado em suspensão (OSAs) é um dos processos intempéricos que ocorrem após o derramamento de petróleo em ambientes marinhos, responsável pela dispersão dos hidrocarbonetos. O presente estudo examinou a formação desses agregados através da simulação laboratorial de um derramamento de petróleo nas águas do estuário do rio São Paulo. O principal objetivo foi investigar a dispersão de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), verificando quais características do estuário mais influenciaram a formação dos OSAs. Além disso, determinar as regiões de provável impacto ecotoxicológico em função da flutuabilidade negativa dos agregados formados. Os resultados mostram que houve maior espalhamento para a coluna d'água, principalmente de HPAs mais leves. A formação dos OSAs foi influenciada sobretudo pela salinidade e *clorofila a*. As regiões mais vulneráveis a impactos ecotoxicológicos são a foz (P2 e P4), a região central (P7, P8 e P10) e a nascente (P 18).

Palavras-chave: Petróleo, ecotoxicologia, rio São Paulo

ABSTRACT

The formation of oil-suspended particulate material aggregates (OSAs) is from the intemperic processes that occur after the oil spill in marine environments, responsible for the dispersion of hydrocarbons. The present study examined the formation of these aggregates through laboratory simulation of an oil spill in the waters of the São Paulo estuary. The main objective was to investigate the dispersion of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), verifying which characteristics of the estuary most influenced the formation of OSAs. In addition, to determine the regions of probable ecotoxicological impact due to the negative buoyancy of the formed aggregates. The results show that there was greater spreading to the water column, especially of lighter PAHs. The formation of OSAs was influenced mainly by salinity and chlorophyll a. The regions most vulnerable to ecotoxicological impacts are the mouth (P2 and P4), the central region (P7, P8 and P10) and the source (P18).

Keywords: Oil, ecotoxicology, São Paulo river

4.1 INTRODUÇÃO

A atividade de exploração, transporte e refino do petróleo e seus derivados são a base do setor energético mundial, porém está atrelada a riscos e acidentes ambientais, trazendo danos aos ecossistemas e populações que vivem dos mesmos (SIQUEIRA et al., 2004; MORAES, 2007; ITOPIF 2019). O petróleo pode ser liberado

no ambiente marinho através de atividades rotineiras ou acidentais, incluindo as etapas de perfuração, refino, armazenamento, transporte e gestão de resíduos. Seus impactos podem ser extensivos a depender de alguns fatores como o volume e o tipo de óleo derramado, as características do ambiente, dentre outros (WANG et al., 2008; GONG et al., 2014; MOREIRA, et al., 2015).

Após um derramamento de petróleo em um ambiente marinho, ocorrem alguns processos intempéricos físicos, químicos e biológicos. A intensidade desses processos varia de acordo com as características do ambiente e do petróleo derramado e influenciarão na taxa de degradação e persistências desses compostos no meio (KHELIFA et al., 2002; AGARWAL; LIU 2015; NOAA, 2017).

Dentre esses processos há a formação do agregado óleo material particulado em suspensão (OSA), de tamanho microscópico e estável durante semanas, meses ou anos que atua auxiliando na redução de danos através de processos de dispersão natural e determinação do destino do petróleo na coluna d'água (BRAGG; OWENS, 1995; BRAGG; YANG, 1993; LEE et al., 2003; OWENS; LEE, 2003; SUN; ZHENG, 2009; REYES et al., 2014; MOREIRA et al., 2015; LOH; YIM., 2016; ZHAO et al., 2016; MIRANDA et al., 2016; CAI et al., 2017; GUSTITUS; JONH; CLEMENT 2017, RIOS et al., 2017; GUSTITUS; CLEMENT 2017; MARTINS et al., 2019). Sua ocorrência vem sendo estudada desde 1941 por Poirier e Thiel, os quais chamavam esse agregado de uma mistura entre óleo, sedimento e água do mar. As primeiras constatações da formação do OSA em campo e maior repercussão da temática se deram a partir do acidente do Exxon Valdez, no qual notou-se a limpeza das regiões costeiras até então contaminadas por manchas de petróleo. Após realização de balanço de massa, parte do óleo havia sido dispersado por certo processo não identificado, feita análises foi certificado a formação do OSA, observado e constatado posteriormente também no derramamento *Sea Empires* (BRAGG; YANG, 1993; LEE et al. 1997).

Em síntese, os agregados de óleo e partículas são formados a partir da interação entre pequenas gotículas de óleo e o material particulado em suspensão (MPS). Em geral, o MPS são partículas finas, <10 μm (SUN; ZHENG, 2009), podendo ser minerais inorgânicos ou particulados orgânicos na coluna d'água (GUSTITUS, CLEMENT 2017).

Após formados, os OSAs não apenas dispersam o petróleo mas também, podem auxiliar na tomada de decisões e gestão de áreas impactadas ou que podem

vim a ser impactadas por atividades ligadas a indústria petrolífera, indicando quais são as regiões de maiores impactos ecotoxicológicos em caso de acidente (MOREIRA et al., 2015; MIRANDA et al., 2016; RIOS et al., 2017; MARTINS et al., 2019), além de intensificar a biodegradação dos compostos por organismos hidrocarbonoclasticos (LEE et al., 2003; SERGY et al., 2003). O destino vertical desses agregados irá depender da flutuabilidade adquirida pelos mesmos, que em função da densidade obtida pode ser positiva (superfície), neutra (coluna d'água) ou negativa (fundo dos corpos hídricos) (LOH, et al., 2014).

A quantidade de óleo dispersada bem como o tamanho e tipo do OSA serão controladas por variáveis ambientais como: salinidade da água (LEE et al., 2002; SUN; ZHENG, 2009; DANCHUK; WILSON 2011; GONG et al., 2014; MIRANDA et al., 2016), o tipo, tamanho e concentração do material suspenso (GUYOMARCH; LE FLOCH, 2002; KHELIFA et al., 2002; AJIJOLAIYA et al., 2006; GONG et al., 2014; MIRANDA, et al., 2016), a turbulência (DELVIGNE; SWEENEY., 1988; PAYNE, CLAYTON, KRISTEIN, 2003; STOFFYN-EGLI; LEE 2002; SUN et al., 2010; SUN et al., 2014), características do óleo (BRAGG; OWENS, 1995; KHELLIFA et al., 2002; BANDARA, YAPA, XIE 2011; GONG, 2014), e concentração de matéria orgânica (MOREIRA et al., 2015).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são parte constituinte do petróleo, e dispersados pelo OSA. São formados por dois ou mais anéis aromáticos, simples ou fundidos com um par de átomos de carbono compartilhados entre os anéis em suas moléculas. Em função do caráter lipofílico, alto coeficiente de partição octanol-água, somado a concentração de matéria orgânica presentes no material particulado em suspensão os HPAs, de tendem a se agregar ao MPS formando o OSA, dispersando-se ao longo da coluna d'água e ou ao fundo (LI, PINSUWAN; YALKOWSKY, 1995; MOREIRA, et al., 2015; ABDEL- SHAFY; MANSOUR 2016; ZHENG, et al., 2016).

Dentro desse contexto, a presente pesquisa se propõe a estudar a dispersão de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em função da formação dos OSAs no estuário do Rio São Paulo, BTS, Bahia. Assim, compreender como as características do estuário contribuem para tal, indicando os possíveis impactos ecotoxicológicos. Dessa maneira, apresentando-se como ferramenta norteadora que auxilia na tomada de decisões em caso de derramamento de petróleo na região estudada, contribuindo com o gerenciamento da área impactada.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos adotados no presente estudo dividem-se em: área de estudo e locais de amostragem, amostragem e processamento das amostras, métodos analíticos e tratamento dos dados.

4.2.1 Área de estudo e locais de amostragem

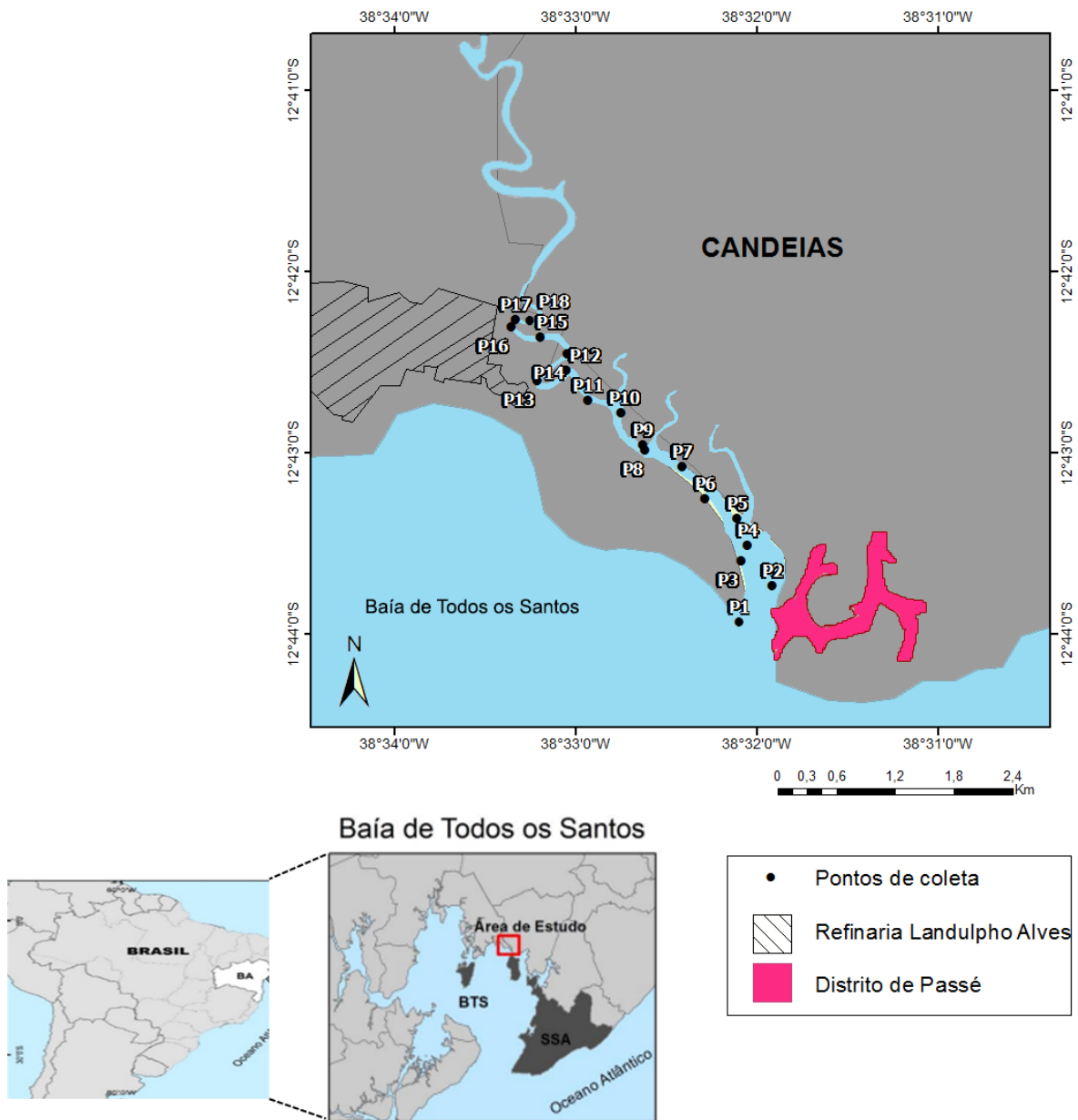
O estuário do rio São Paulo localiza-se na Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil ($12^{\circ}50''$ S - $38^{\circ}38''$ W), tal baía possui variações semidiurnas de marés (LESSA et al., 2001), é a segunda maior baía do Brasil, cercada por terminais portuários, atividades industriais (HATJE; ANDRADE, 2009) e 14 distritos que contabilizam em média 3,6 milhões de pessoas (IBGE, 2010).

O estuário estudado encontra-se na Bacia hidrográfica do rio São Paulo, apresenta uma área de drenagem de 37 km^2 , vazão média de $0,3 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, uma extensão total de 17 km, e possui em parte de suas margens manguezais (BAHIA, 2000).

Geologicamente falando, está contido na Bacia do Recôncavo, e há predominância de litotipos sedimentares e argilosos. Na região litorânea há acumulação de sedimentos argilo-siltosos (BAHIA, 1994). O clima da região é úmido e possui precipitações anuais média de 1800 mm, nos quais os meses de maior incidência de chuvas são de abril a junho (BAHIA 1994; CARVALHO 2007; INMET 2019).

O mapa da região de estudo contém as estações de amostragem bem como ilustra características importantes na região (Figura 1). Nas proximidades da nascente encontra-se as Refinaria Landulpho Alves de Mataripe e na região da foz o distrito de Passé além de possuir alguns afluentes ao longo do seu curso tais características tornam esse estuário vulnerável a impactos ambientais decorrentes das atividades em seu entorno (PETROBRAS/FUNDESPA, 2003; MOREIRA, 2014).

Figura 1- Área de estudo e estações de amostragem, com localização do estuário do Rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil com proximidades do distrito de Passé e Refinaria Ladulpho Alves de Mataripe



Fonte: modificado pela autora de CPRM, 2018.

4.2.2 Amostragem e processamento das amostras

O planejamento amostral prévio foi realizado para determinar as estações de coleta com auxílio de imagens de satélite, do software Arcgis10.4.1 e de revisão bibliográfica da área estudada. Acrescido a isso realizou-se pré campo para reconhecimento da área e coleta de amostras para testes laboratoriais. Em função dos resultados encontrados nos testes de formação do OSA definiu-se ao todo 18

estações de amostragem ao longo do estuário do rio São Paulo com 10% de triplicatas de campo.

A amostragem foi realizada dia 15 de maio de 2018, na baixa mar de sizígia no do estuário do rio São Paulo, BTS, Bahia alternando entre as margens direita e esquerda e ao centro de cada setor do estuário (Figura 1). Foram coletadas, nas estações de amostragem, amostras água superficial que, foram acondicionadas em recipientes previamente descontaminados com Extran® 10% e Diclorometando (Merck, Darmstadt, Alemanha).

Todo material coletado foi mantido sob refrigeração em campo até a chegada no Laboratório de Excelência em Geoquímica (LEPETRO), na Universidade Federal da Bahia, onde foram refrigerados. Nos dias posteriores foram realizados os experimentos de formação do OSA. Acrescido, os parâmetros físico-químicos: temperatura (°C), potencial hidrogeniônico (pH), salinidade (%), oxigênio dissolvido (mg L⁻¹) e turbidez (NTU) foram medidos em campo, em cada estação de amostragem utilizando a sonda multiparamétrica da marca Horiba, modelo U50.

4.2.3 Métodos analíticos

Para compor os resultados e alcançar o objetivo de correlacionar as características do estuário do RSP (salinidade, COP, *clorofila a* e MPS) com a formação do OSA e dispersão de HPAs ao longo do estuário do RSP (rio São Paulo) realizou-se a caracterização geoquímica do mesmo, para tanto utilizou-se a metodologia descrita na Tabela 1.

A concentração da salinidade foi medida *in situ* e a concentração do material particulado em suspensão foi obtida através da filtração a vácuo da água coleta utilizando membrana de fibra de vidro GF 2 (0,45 µm) previamente calcinada.

Tabela 1- Métodos analíticos utilizados para determinação das características geoquímicas do estuário do rio São Paulo

PARÂMETROS	MÉTODOS UTILIZADOS
<i>Clorofila a</i> HPAs	Adaptado de APHA, 1999; Adaptado de Cavalcante et al. 2008; Cotta et al., 2009 e Sousa 2016
Carbono orgânico no particulado	Strickland e Parsons (1972)

Fonte: a autora, 2019.

4.2.4 Experimento de formação do agregado óleo material particulado em suspensão (OSA)

Os experimentos de simulação de formação dos OSAs foram realizados no LEPETRO na Universidade Federal da Bahia, ocorreu em cinco tempos e cada um deles comportou 8 erlenmeyers em uma mesa agitadora recíprocante, modelo MARCONI MA 570, submetidos a agitação de 126 ciclos por minuto. Nas simulações continham um branco realizado com água ultrapura extraída com Diclorometano (Merck, Darmstadt, Alemanha), 10% de triplicatas de campo e 10% de triplicata de bancada. As unidades de simulação foram revestidas com um material escuro, para evitar a perda de compostos por foto oxidação durante o experimento, e vedados na saída com o mesmo intuito de evitar perdas.

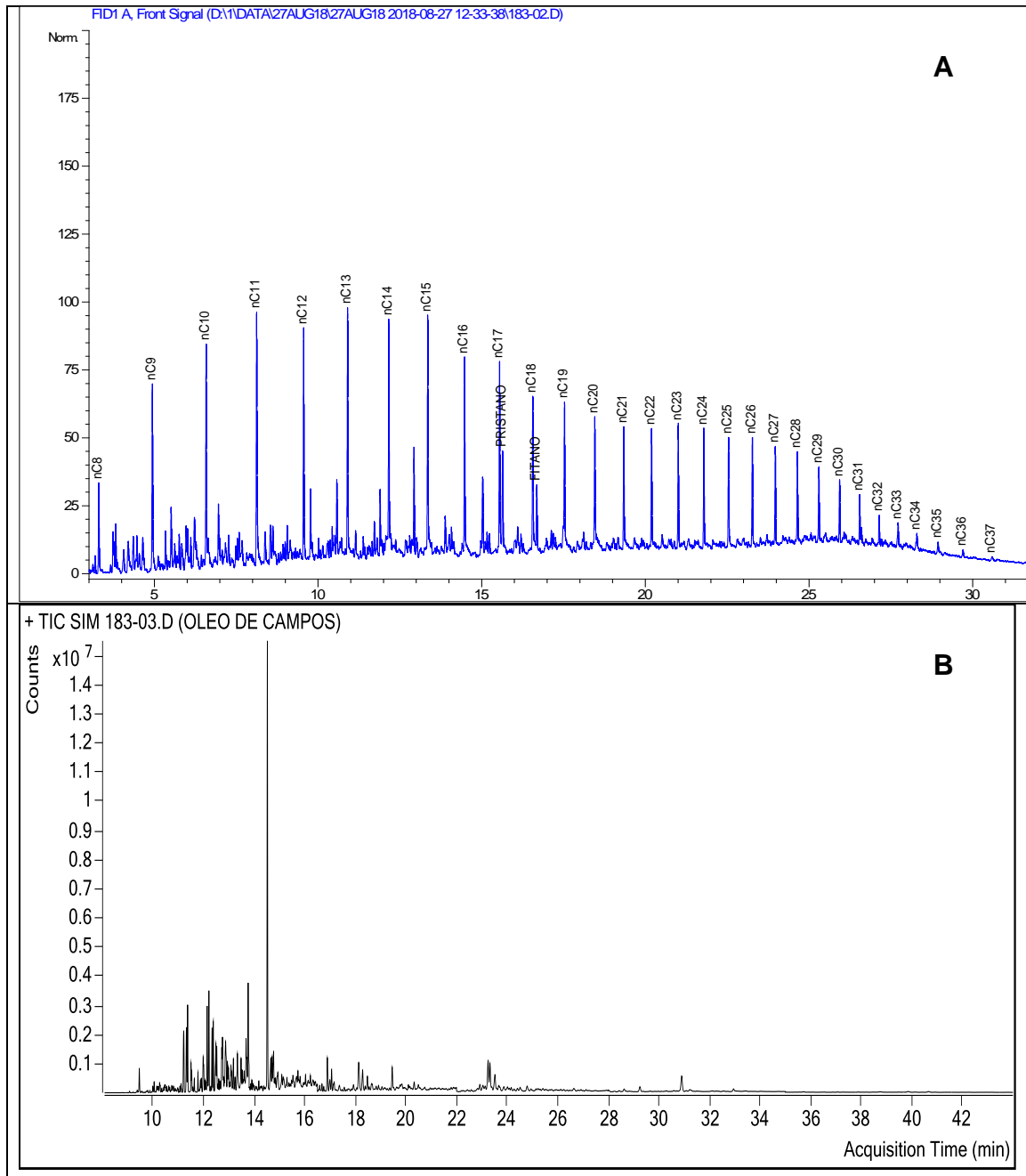
Cada unidade de simulação representou uma estação de amostragem e nas mesmas continham 250 mL de água proveniente do estuário do rio São Paulo, com as principais características mantidas. Nestas foram adicionadas 50 mg de óleo proveniente da bacia de Campos, formação Macabu e Coquinos, poço 6- CHT- 04-ESS, simulando um derramamento. O perfil do óleo e de distribuição de HPAs, bem como informações referentes a caracterização do petróleo utilizados nesse experimento encontram-se na Figura 2 e Tabela 2.

Após realização de cada experimento foram removidas 50 mL da coluna e 50 mL do fundo dos erlenmeyers e posteriormente reservadas e congeladas em garrafas âmbar de 100 mL para extração. Posterior a remoção das alíquotas, sabendo que ao adicionar o petróleo da Bacia de Campos nas unidades de simulação e ligar a mesa agitadora recíprocante, certa quantidade do óleo aglutinou-se as paredes de alguns erlenmeyer, contabilizou-se o petróleo que não reagiu com o sistema e abateu do valor inicial adicionado, obtendo uma resposta de dispersão real para cada unidade de simulação

A metodologia utilizada para realização desse trabalho foi proposta por Khelifa (2002) adaptada por Moreira colaboradores (2015), e desde então foi adaptada para diferentes aplicações dos estudos do OSA no Brasil (SILVA et al., 2015; MIRANDA et al., 2016, RIOS et al., 2017) e mais recentemente adaptada por Martins e colaboradores (2019), na qual busca-se respostas mais voltadas a campo, sem adição de MPS e uso de água salina artificial, mantendo o máximo possível as

características do ambiente coletado objetivando respostas mais próximas a realidade do ambiente estudado.

Figura 2 – Perfis cromatográficos do óleo da bacia de Campos, em que o eixo das abscissas se tem o tempo (min) e o eixo das ordenadas a intensidade do sinal (pA). **A**: Perfil de distribuição de hidrocarbonetos totais; **B**: Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos



Fonte: a autora, 2019.

Tabela 2 – Propriedades do óleo da bacia de Campos

Parâmetros	Valores medidos
Densidade (g mL ⁻¹)	0,881423 ^a
Viscosidade (m Pa s)	36,44 ^a
Pristano (kg mg ⁻¹)	3249,84 ^b
Fitano (kg mg ⁻¹)	2271,42 ^b
UCM (kg mg ⁻¹)	116014,80 ^b
HTP (kg mg ⁻¹)	351826,50 ^b
Pristano/Fitano	1,43 ^b
Prista/n-C ₁₇	0,47 ^b
Fitano/n-C ₁₈	0,35 ^b
∑HPAs (ng g ⁻¹)	603895,8242 ^b
∑HPAs leves (ng g ⁻¹)	500357,7 ^b
∑HPAs pesdos (ng g ⁻¹)	103538,1 ^b

Fonte: ^a Assunção, 2014; ^b a autora, 2019.

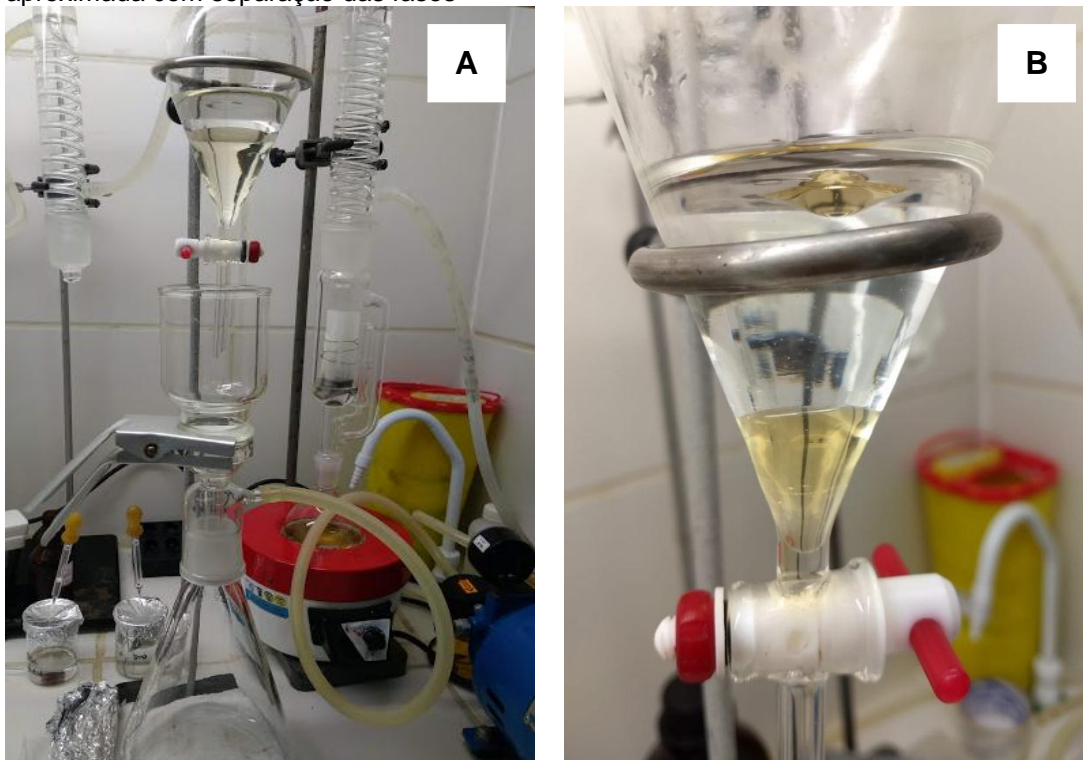
4.2.5 Extração e determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

As amostras obtidas após o experimento foram extraídas utilizando a metodologia adaptada de Khelifa (2002) que vem sendo sucessivamente utilizadas em trabalhos dentro dessa vertente (MOREIRA et al., 2015; SILVA et al., 2015; MIRANDA et al., 2016, RIOS et al., 2017). Resumidamente a amostra é colocada em um funil de extração (250 mL) juntamente com 50 µL do padrão surrogate (*P-terphenyl* D14, 2000 e 500 µg L⁻¹) e 50 mL do solvente diclorometano (Merck, Darmstadt, Alemanha) e é submetida a agitação com duração de 30 segundos, seguidamente a mesma é encaminhada para processo de filtração a vácuo, Figura 3 A e B. As duas etapas supracitadas se repetem duas vezes, totalizando três agitações e filtrações. A cada filtração o filtrado se acumula no kitassato e ao término é transferido para um balão de fundo redondo, posteriormente o extrato é submetido a concentração junto a um evaporador rotativo modelo R210 Butch Switzerland, os extratos concentrados passam por uma coluna cromatográfica de sílica, utilizando-se 40 mL da mistura de diclorometano e hexano (2:1) (Merck, Darmstadt, Alemanha), para separação da fração aromática, posteriormente são novamente concentrados, transferidos para microvials e avolumadas para 200 µL.

A determinação dos 16 HPAs prioritários foi realizada em um cromatógrafo a gás modelo GC system Agilent 7890B acoplado a um espectrômetro de massas modelo Agilent 5977A (GC/MS) sob o modo *Singular Ion Monitoring* (SIM). As características da coluna capilar de sílica utilizada foram coluna: HP-5MS, 60m x 250

$\mu\text{m} \times 0,25 \mu\text{m}$ de espessura do filme. A temperatura inicial do forno foi de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ variou em intervalos até 300°C . A temperatura da fonte de íons foi de 230°C e do quadrupolo 150°C . O gás de arraste utilizado durante as análises foi o Hélio de alto grau de pureza, com uma taxa de fluxo de 1 mL min^{-1} . A calibração interna do equipamento, foi obtida através de cinco pontos com uma mistura dos 16 HPAs prioritários com concentrações variando entre 10 e $200 \mu\text{g L}^{-1}$. O coeficiente de correlação aceito para essas curvas foi de 0,99. A taxa de recuperação do surrogate nas amostras variou entre 60 e 134%, com exceção da unidade de simulação P6F que obteve recuperação de 46%.

Figura 3 - Procedimento metodológico de extração dos compostos orgânicos dispersados através da formação do OSA com separação das fases; **A**: visão geral do processo de extração; **B**: vista aproximada com separação das fases



Fonte: a autora, 2018.

4.2.6 Limites ecotoxicológicos

A aplicação do OSA como ferramenta norteadora de impactos ecotoxicológicos requer a utilização de índices que limitem valores de concentrações que possam trazer danos a biota, nesse sentido no presente estudo aplicou-se aos valores propostos pela *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) em seu programa *Through its National Status and Trends* (NS&T). Os índices utilizados

foram obtidos através do compilamento de dados biológicos e químicos provenientes de estudos de modelagem computacional, bioensaios laboratoriais e campo, relacionando concentrações de contaminantes com efeitos adversos a biota. Os índices utilizados nessa pesquisa foram ERL (*effects range-low*) e ERM (*effective range medium*), os quais podem ser aplicados como ferramentas interpretativas em estudos ambientais a partir das faixas de efeitos adversos estabelecidos. Concentrações de HPAs menores ou iguais a 4.022 ng g^{-1} (ERL) raramente se observará efeitos adversos a biota, se as concentrações encontradas forem maiores do que 4.022 ng g^{-1} (ERL) no entanto menores do que 44.792 ng g^{-1} (ERM) ocasionalmente ocorrerá danos ecotoxicológicos a biota e finalmente se as concentrações estiverem acima de 44.792 ng g^{-1} (ERM) frequentemente serão observados efeitos ecotoxicológicos a biota presente na região.

4.2.7 Tratamento dos dados

A correlação de Pearson foi realizada utilizando o software Statistic for Windows, versão 7.0 da Statsoft Inc, as análises de dispersão foram realizadas utilizando o software livre R, versão 3.5.1, com auxílio dos pacotes Coorplot e Graphics. Os mapas foram plotados utilizando o ARCGIS, versão 10.3.1, aplicando a técnica de interpolação Inverse Distance Weighting (IDW).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

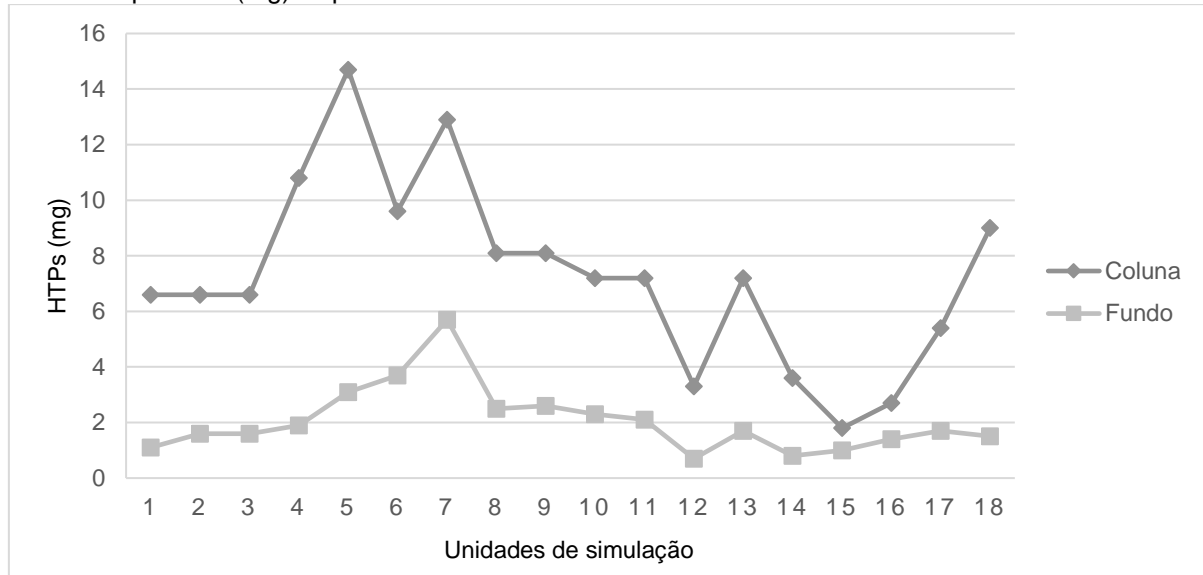
Este tópico destina-se a discussão dos resultados encontrados nesse estudo, engloba a dispersão de hidrocarbonetos totais e policíclicos aromáticos ao longo da coluna d'água e fundo, bem como a correlação entre os fatores que influenciam a formação do OSA no estuário do rio São Paulo e por fim uma abordagem da utilização do mesmo como ferramenta da prevenção de impactos.

4.3.1 Hidrocarbonetos totais dispersados

A massa total do extrato de petróleo dispersados pela formação dos OSAs, obtidas posterior ao processo de extração pela diferença de peso do vial com e sem o extrato, variou entre 1,5 – 14,7 mg (P15 e P5, respectivamente) para a coluna

d'água e 0,6 – 5,7 mg (P 15 e P7 respectivamente) para o fundo, esses e demais valores de dispersão podem ser observados na Figura 4.

Figura 4- Massa de hidrocarbonetos totais dispersados pelo OSA para a coluna e fundo, o eixo das abcissas representa as unidades experimentais de simulação e o eixo das ordenadas representa a massa de petróleo (mg) dispersada



Fonte: a autora, 2019.

Em termos gerais, contabilizando a dispersão ao longo coluna e fundo, a unidade de simulação em que houve maior dispersão foi a P7 (18,6 mg) e o que houve menor dispersão total foi a P15 (2,1 mg).

É importante salientar que a formação do OSA é um dos diversos processos intempéricos que ocorre quando há um derramamento de petróleo em ambiente aquático. Dessa forma, paralelo a este ocorrem outros processos responsáveis pela dispersão, taxa de degradação e persistência dos hidrocarbonetos de petróleo no meio (KHELIFA et al., 2002; REYES et al., 2014; AGARWAL; LIU 2015; NOAA, 2017). Nesse âmbito, a Tabela 3 apresenta a porcentagem dispersão da massa de hidrocarbonetos, obtidas através do extrato, em função da formação do OSA em cada unidade de simulação, evidenciando que o mesmo é eficiente na dispersão de hidrocarbonetos. As porcentagens de dispersão variaram entre 4,2 e 37,28%.

Tabela 3- Porcentagem de dispersão de petróleo a partir da formação do OSA no estuário do rio São Paulo nas 18 unidades experimentais de simulação

U. E	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
% P. D	15,42	14,62	16,45	25,44	35,65	26,64	37,28	20,64	21,43
U. E	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18
% P. D	16,09	18,64	8,01	17,83	8,81	4,20	8,21	14,22	21,02

Legenda: U.E: unidade experimental; %P. D: porcentagem de petróleo dispersado
 Fonte: a autora, 2019.

No presente estudo a variação de MPS presente nas águas do estuário do RSP, no momento da amostragem, foi entre 35,75 mgL⁻¹ (P18) e 104,25 mgL⁻¹ (P11), apresentando baixas variações quando comparado aos experimentos de simulação realizados por outros pesquisadores. MOREIRA e colaboradores (2015) em seus experimentos variou a contração de sedimentos de 50 a 300 mgL⁻¹. Miranda e colaboradores (2016) na mesma região de estudo variaram as concentrações de MPS entre 100 e 1000 mgL⁻¹. Em seus resultados, nos experimentos que tiveram até 200 mgL⁻¹, Moreira e colaboradores (2015) encontraram variações da dispersão de petróleo entre 3,78 e 25,20% enquanto Miranda e colaboradores (2016), nos experimentos com 200 mgL⁻¹ de MPS, obteve dispersão de aproximadamente 43, 75% do petróleo inicial.

Um dos objetivos desse estudo foi entender como aconteceria a formação do OSA na região de estudo em um derramamento de petróleo, para tanto foi mantida as características principais do estuário durante as simulações laboratoriais, nesse sentido a dispersão de petróleo no estuário do rio São Paulo foi eficiente em função da formação do OSA. Embora tenha havido baixas concentrações de MPS na região quando comparado a demais trabalhos, os quais indicam que o aumento da partículas suspensas aumenta a formação do agregado, o estuário apresenta características naturais que favorecem a biodispersão de petróleo sem adição de materiais externos (AJIJOLAIYA et al., 2006; SUN; ZHENG 2009; MOREIRA, 2015; MIRANDA, 2016).

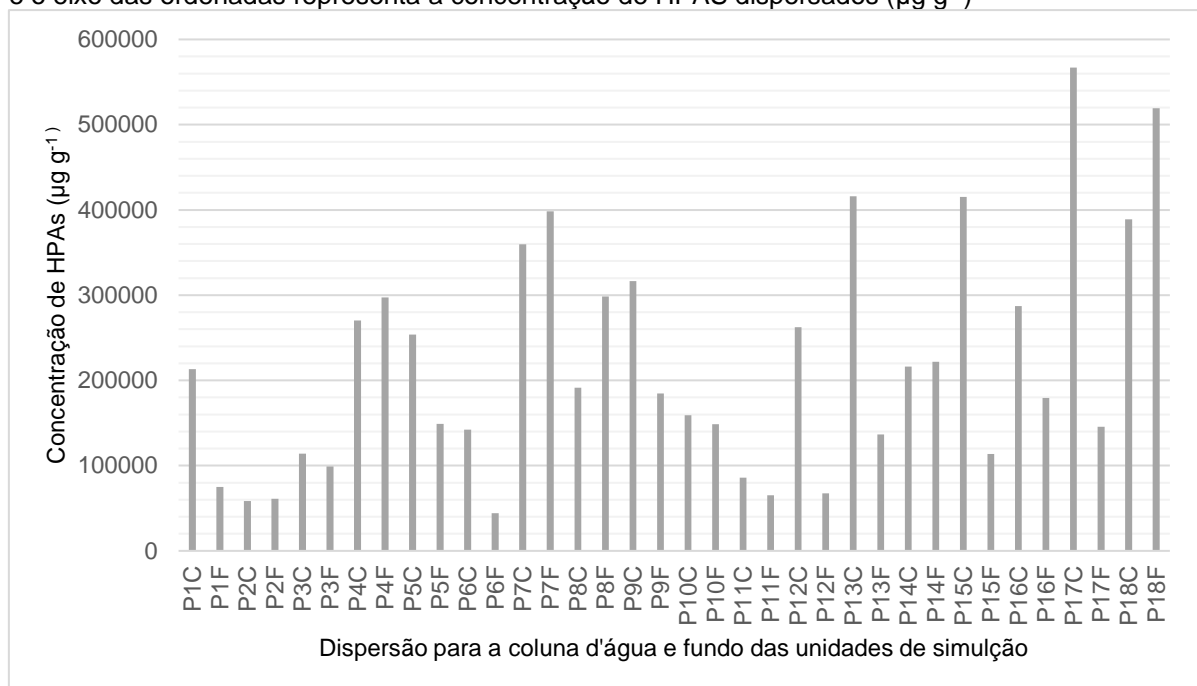
4.3.2 Dispersão de HPAs em função da formação dos OSA ao longo da coluna d'água e fundo das unidades de simulação

A dispersão do Σ HPAs ao longo das unidades simulação podem ser observadas na Figura 5, cada unidade de simulação foi plotada em um gráfico onde o código P1C significa: unidade de simulação da estação de amostragem P1 coluna,

P1F significa: unidade de simulação da estação de amostragem P1 fundo e assim sucessivamente.

Observando a Figura 5 percebe-se que o P17 foi o que mais formou OSA com flutuabilidade neutra, dispersando 566.989,84 ng g^{-1} de HPAs para a coluna d'água. Em termos gerais houve maiores dispersões para a coluna d'água com exceção das unidades de simulação: P2, P4, P7, P8, P14 e P18, que formaram OSA com flutuabilidade negativa.

Figura 5- Gráfico do somatório dos HPAs toais distribuídos entre a coluna e o fundo das unidades de simulação em função da formação do OSA, o eixo das abcissas representa as unidades de simulação e o eixo das ordenadas representa a concentração de HPAS dispersados ($\mu\text{g g}^{-1}$)



Fonte: a autora, 2019.

A porcentagem da concentração do Σ HPAs dispersados por unidade de experimental variou de 9,9% na unidade P2 e 75,27% na unidade P18, o valor médio do Σ HPAs dispersados nas 18 unidades experimentais foi de 36,49%. A dispersão de HPAs em função da formação do OSA nesse trabalho foi satisfatória, e pode ser visualizada na Tabela 4, na qual contém a porcentagem de dispersão de HPAs em função das concentrações obtidas no GC-MS. Esses resultados são notórios e relevantes, evidenciando que os agregados óleo material particulado em suspensão realizam um importante papel na dispersão de hidrocarbonetos totais (KHELIFA, et al., 2002; LEE et al., 2003; OWENS; LEE, 2003; SUN; ZHENG, 2009; LOH; YIM., 2016; MOREIRA et al., 2015; ZHAO et al., 2016; MIRANDA et al., 2016; CAI et al., 2017; GUSTITUS; JONH; CLEMENT 2017, RIOS et al., 2017; GUSTITUS;

CLEMENT 2017; MARTINS et al., 2019) e também especificadamente de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Tabela 4- Porcentagem de dispersão do Σ HPAs a partir da formação do OSA no estuário do rio São Paulo nas 18 unidades experimentais de simulação

U. E	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
% P. D	23,88	9,90	17,67	47,06	33,38	15,46	62,89	40,61	41,52
U. E	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18
% P. D	25,51	12,53	27,37	45,83	36,32	43,86	38,66	59,06	75,27

Legenda: U.E: unidade experimental; %P. D: porcentagem do Σ HPAs dispersado

Fonte: a autora, 2019.

O estuário do rio São Paulo, em um cenário de derramamento, levando em consideração a simulação laboratorial, tende a formar OSA com flutuabilidade neutra em maiores quantidades, contudo, há formação de agregados com flutuabilidade negativa. Os resultados encontrados quando comparados com trabalhos pretéritos em diferentes períodos do ano confirmam a tendência do estuário do RSP a dispersar a maior parte dos hidrocarbonetos para a coluna d'água e também indicam regiões onde esse contaminante pode vim a se encaminhar para o fundo dificultando a biodegradação desses compostos (MIRANDA, et al., 2016; MARTINS et al., 2019).

4.3.3 Análise da dispersão de HPAs em função da massa molecular

A fim de compreender a dispersão dos HPA em função da quantidade de anéis que possuem, foi separado a dispersão entre os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos que possuíam baixo peso molecular e alto peso molecular. Ao analisar a figura 6 A, percebe-se que os HPAs com baixo peso molecular apresentaram maiores concentrações na coluna d'água do que no fundo, a variação na coluna foi quantificada entre 48.868,12877 ng g^{-1} (P2) e 467.271,5 ng g^{-1} (P17) enquanto que a fundo foi de 36.703,76 ng g^{-1} (P6) e 395.060,8 ng g^{-1} (P18). Já no que diz respeito a Figura B, é notado que as variações encontradas na dispersão dos HPAs de alto peso molecular na coluna foram de 9.535,039 ng g^{-1} (P2) e 99.718,35 ng g^{-1} (P17) e ao fundo 7.321,783 ng g^{-1} (P6) e 124.137,8 ng g^{-1} (P 18). Em ambas as situações (Figura 6 A e B) existe uma tendência de aumento de dispersão da foz para o centro do estuário, seguido de um decréscimo e aumento nas regiões mais próximas a nascente.

Era esperado que houvesse maior dispersão dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos pesados em detrimento dos leves em ambas situações (coluna e fundo), em função do alto coeficiente de partição octanol água, de maneira que a cada anel aromático adicionado diminui-se a solubilidades dos mesmo em água e dessa forma os mais leves são mais solúveis em água e os mais pesados tenderiam a agrega-se ao MPS (SIMS; OVERCASH, 1983; YALKOWSKY et al., 1994; ATSDR 1995) no entanto foi quantificado maiores valores de HPAs leves dispersados em função da formação do OSA, sugerindo que ao remover as alíquotas os HPAs com maior peso molecular estavam agregados ao MPS que logo saturou, enquanto os que possuem menor peso molecular estavam diluídos na água e também agregado ao MPS (GEARING et al., 1980), resultando em um maior volume dispersado. Além disso no óleo da bacia de Campos utilizado no experimento continha quantidades elevadas de hidrocarbonetos leves ($500.357,7 \text{ ng g}^{-1}$) quando comparados aos pesados ($103.538 \text{ ng g}^{-1}$), aproximadamente 5 vezes mais em 25 mg, enquanto que nos experimentos foram utilizados 50 mg de óleo, tal fato pode ter corroborado para os resultados encontrados.

4.3.4 Correlação entre as características do estuário do rio São Paulo e a formação de agregados de óleo e material particulado em suspensão

A correlação de Pearson (Tabela 5) evidencia quais características do estuário do rio São Paulo analisadas possuíram maior influência positiva e negativa na formação do OSA e dispersão de HPAs.

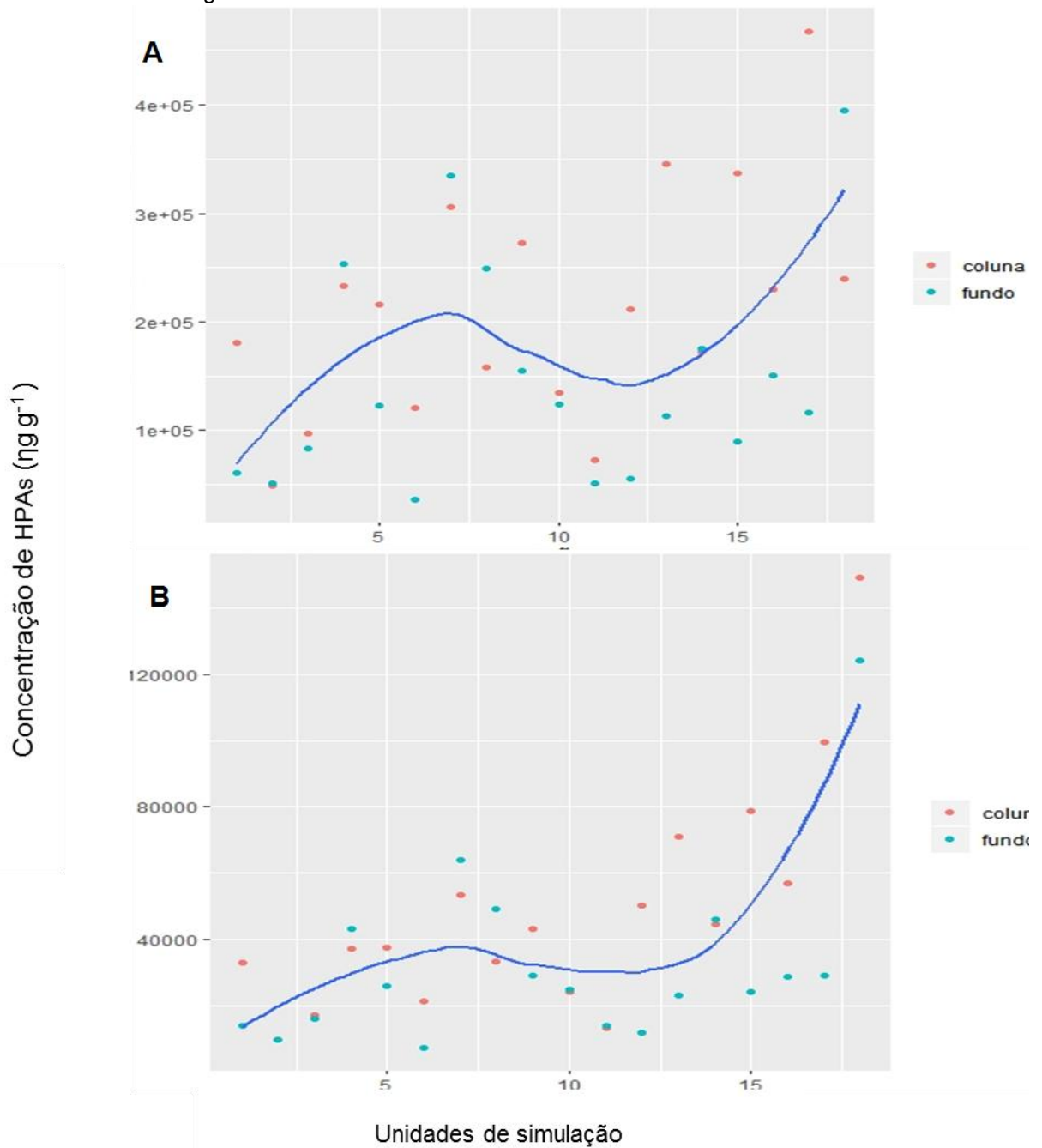
Tabela 5- Correlação de Pearson entre as variáveis do estuário e a formação de OSA com dispersão de HPAs para coluna e fundo

	COP	CLOROFILA a	SALINIDADE	MPS	HPAS C	HPAS F
COP	1					
CLOROFILA a	0,16	1				
SALINIDADE	-0,13	-0,61	1			
MPS	-0,14	-0,25	0,40	1		
HPAS C	-0,15	0,65	-0,63	-0,47	1	
HPAS F	-0,01	0,53	-0,46	-0,38	0,38	1

Legenda: os números em negrito indicam correlação significativa com $p < 0,05$, os demais indicam correlações não significativas com $p > 0,05$; HPAs C: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos dispersados para a coluna d'água; HPAs F: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos dispersados para o fundo.

Fonte: a autora, 2019.

Figura 6- Gráfico de dispersão dos HPAs pela formação do OSA, onde o eixo das abcissas representa as estações de amostragem e o eixo das ordenadas representa as concentrações de HPAs ($\eta\text{g g}^{-1}$); **A:** HPAs com baixo peso molecular ao longo da coluna e fundo; **B:** HPAs com alto peso molecular ao longo da coluna e fundo



Fonte: a autora, 2019.

Nesse estudo, a flutuabilidade neutra foi motivada mais fortemente pela salinidade e pela *clorofila a*, a primeira negativamente e a segunda positivamente, quanto maior a salinidade media menor a dispersão e as estações onde apresentaram maiores concentrações de *clorofila a* apresentaram também maior

formação de OSA na coluna d'água. Houve uma correlação negativa fraca o COP, diferindo dos resultados encontrados por Moreira e colaboradores (2015) no mesmo estuário, essa diferença possivelmente deve-se ao fato de que em seus experimentos foi utilizado sedimentos e não o MPS do rio, além disso as concentrações de sedimentos utilizadas por eles foram significativamente maiores do que as encontradas no presente estudo.

Em relação aos OSAs com fluatibilidade negativa as correlações mais expressivas também foram com a *clorofila a* e salinidade, influenciando respectivamente positiva e negativamente.

O material particulado em suspensão apresentou correlação negativa fraca com a dispersão de HPAs tanto para a coluna quanto para o fundo, das unidades de simulação, sendo que na coluna essa correlação foi mais forte do que ao fundo. Trabalhos anteriores afirmam que o aumento de concentração de partículas suspensas aumentam a dispersão de HPAs (AJIJOLAIYA et al., 2006; SUN; ZHENG 2009; MOREIRA et al., 2015; MIRANDA et al., 2016) contudo isso não foi elucidado nesse estudo ao analisar as correlações, tal fato pode ser explicado pois nos demais estudos não foi estudado a influência de outros fatores ambientais que podem influenciar na formação do OSA, ou ainda em função das maiores concentrações de MPS utilizadas nesses trabalhos artificialmente aumentadas. Apesar de apresentar correlação negativa com MPS as condições ambientais de realização desse experimento evidenciam que o estuário possui condições naturais de formação de OSA e dispersão de HPAs.

A *clorofila a* influenciou positivamente a formação do OSA tanto com fluatibilidade neutra (0,655) quanto negativa (0,533), sendo a maior correlação positiva encontrada nesse estudo, sendo o principal fator contribuinte para a formação dos OSAs e dispersão de HPAS. Essas partículas interagiram com o óleo para formar OSAs. Essas interações foram retratadas em demais estudos (BOEHM; QUINN 1979; GEARING et al., 1980; WADE; QUINN 1980; PASSOW et al., 2012), e ocorrem pois os fitoplanctons produzem polissacarídeos extracelulares (EPS) que auxiliam na união das superfícies em função da capacidade que possuem de formarem nano géis de tamanho coloidal com propriedades de nano fibras, com capacidade adsortiva para hidrocarbonetos (PASSOW et al., 1994; LOH; YIN, 2016).

Trabalhos anteriores afirmam a salinidade contribui para a formação dos agregados, através das ações eletrostáticas. Porém, até uma salinidade crítica na

qual a formação de OSA se estabilizará, esse valor depende do tipo de óleo e características do MPS (LE FLOCH et al., 2002; KHELIFA et al., 2003; KHELIFA et al., 2005).

A salinidade medida no presente estudo variou entre 22 – 39,4 PSU, as regiões onde foram medidos os menores valores de salinidade foi onde ocorreram as maiores concentrações de OSAs. Sugere-se que as salinidades mais altas associadas as demais características do estuário influenciaram negativamente a formação do OSA e dispersão dos HPAs, principalmente porque o parâmetro biogeoquímico clorofila a foi determinante na formação dos OSAs no presente estudo e nesse contexto a densidades e diversidades de comunidades fitoplanctônicas diminuem à medida que aumenta a salinidade em função dos estresses causados as mesmas.

Mesmo quando simulado em maré baixa, com menores influências das águas oceânicas os valores medidos de salinidade foram altos até a estação de amostragem P14, chegando a aproximadamente 40 PSU no entanto, as salinidades medidas do a estação P15 até o P18 variaram de 20 a 30 PSU, essas estações também foram onde houve maiores formações de OSA. Em suma, valores de salinidade acima de 30 PSU, nas condições desse experimento, diminuíram a formação dos agregados já os valores de salinidade encontrados nas regiões onde houve maior dispersão de HPAs estão dentro da faixa de salinidade ótima que contribuem na formação dos OSAs (LEE et al., 2002; SUN; ZHENG, 2009; DANCHUK; WILSON 2011; GONG et al., 2014; MIRANDA et al., 2016).

Le Floch e colaboradores (2002) testou a dispersão de petróleo a partir do OSA com salinidades de 0-35 PSU e seus resultados mostraram que a salinidade influenciam positivamente o OSA, contudo não estabeleceu um limiar de salinidade ideal pois o mesmo pode variar de acordo com as características do óleo e do MPS, no presente estudo salinidades próximas a 24,75 PSU são mais eficientes para formação do OSA, valores mais altos associados as características da região estudada e petróleo utilizado no experimento podem diminuir a agregação óleo-MPS, contudo não a torna nula.

A energia de mistura, ou turbulência, quebra a mancha de óleo em gotículas menores e mantém as partículas suspensas, ela é um fator chave na formação do OSA (SUN et al., 2014) juntamente com demais características ambientais supracitadas. No presente estudo a energia de mistura manteve-se constante na

frequência ideal e que simula a frequência da região estudada que equivale a 126 ciclos por minuto na mesa reciprocante. A temperatura também é um fator chave na formação de agregados microscópios (DELVIGNE,1987; KHELIFA et al.,2002; LIU et al., 2006; DANCHUK; WILLSON, 2011) e manteve-se constante durante todo o experimento, 25° C uma temperatura comum em ambiente tropical. Por conta da constância essas duas variáveis não entraram na análise de correlação.

Finalmente, os parâmetros ambientais que regulam a formação do OSA estabelecidos em trabalhos posteriores estiveram influenciando a dispersão no estuário do rio São Paulo, contudo as influências mais fortes foram da salinidade (negativa) e *clorofila a* (positiva).

4.3.5 O OSA como ferramenta ecotoxicológica na previsão e prevenção de impactos ambientais

Alguns autores afirmam que o OSA é um método de limpeza avançado e que pode ser auxiliado por outras técnicas, como a relocação de sedimentos oleados para zonas de maior turbulência (*Surf Washing*) e dessa maneira acelerando as interações entre o óleo e a partículas finas suspensas ou através da aplicação de uma lama de sedimentos diretamente na mancha do óleo (OWENS 1998; SERGY et al., 1999; LEE et al., 2003; GUSTITUS e CLEMENT, 2017). Resultados de um derramamento experimental realizado por Sergy e colaboradores (1991) demonstram e quantificam que a realocação mecânica de sedimentos acelerou significativamente a taxa de remoção de óleo através da formação do OSA. Contudo, *in situ*, caso haja adição de sedimentos aconselha-se seja feita após o tempo necessário para a volatilização dos compostos mais leves, aproximadamente 5 horas, caso contrário esses podem ser transferidos para a coluna d'água sem que volatilizem naturalmente (YIN et al., 2015).

No Brasil, no entanto as principais pesquisas realizadas buscam utilizar os conhecimentos da dispersão do OSA para nortear e prevenir impactos ambientais a partir de experimentos laboratoriais que simulam os ambientes que se encontram em situação de vulnerabilidade a acidentes da indústria petrolífera aplicando os resultados do OSA a gestão dessas áreas, tal conhecimento auxilia da tomada de decisões em um cenário de possível e provável derramamento de petróleo

(MOREIRA et al., 2015; MIRANDA et al 2016; RIOS et al., 2017; MARTINS et al., 2019).

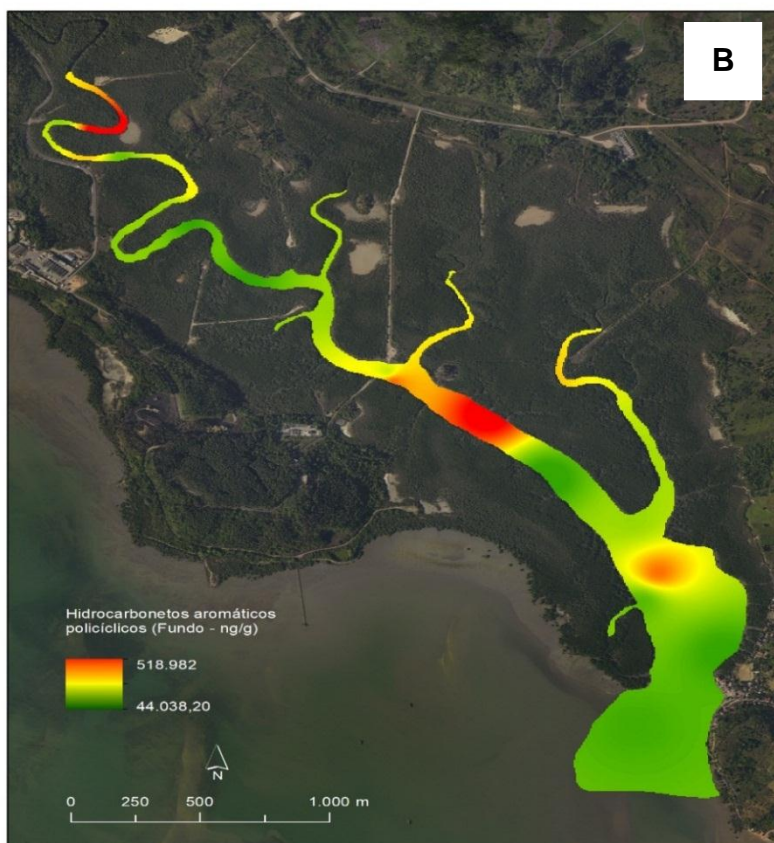
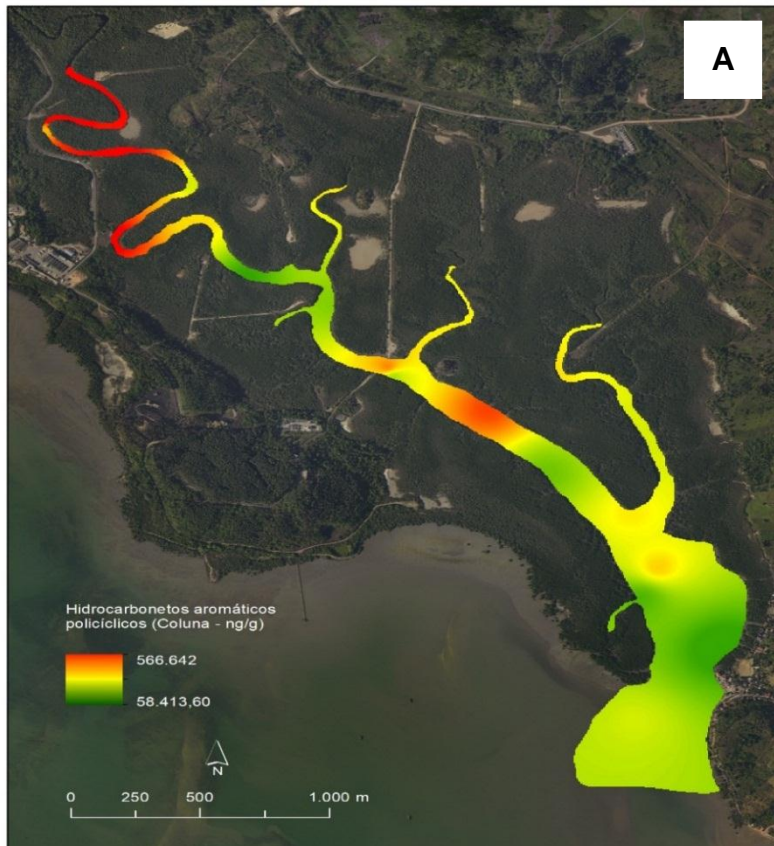
É sabido que a dispersão de OSAs na coluna d'água aumenta a biodegradação (BRAGG; YANG 1995; GUYOMARCH et al., 1999; OMOTOSO et al., 2002; OWENS; LEE, 2003; SUN; ZHENG, 2009) no entanto podem aumentar a ecotoxicidade no ecossistema aquático (MUSCHENHEIM; LEE, 2002).

Estudos afirmam que nas unidades de simulações onde houve a formação do OSA houve também o aumento do número de número de bactérias na coluna d'água ao longo do tempo em função da formação dos agregados. Tal fato foi corroborado pela depleção do oxigênio, indicando que as bactérias estavam se acumulando na região onde tinha maior concentração do contaminante que serviu de fonte de alimento para esses microrganismos (JEZEQUEL; MERLIN; LEE., 1999). Além disso a formação de agregados a partir de material particulado em suspensão e um óleo cru estimularam o crescimento bacteriano, a taxa e a extensão da degradação de hidrocarbonetos. Foi constatado que apenas 25% da concentração total da fração de n-alcanos (n-C15 a n-C35) permaneceram nos experimentos onde houve a formação do agregado, enquanto que no experimento controle houve uma concentração de 48%, no que diz respeito aos aromáticos a concentração final foi de 8% enquanto no experimento controle foi de 25% (WEISE et al., 2010).

Em um experimento realizado em 1996, em laboratório, foi confirmado que as interações óleo e MPS estimulam a atividade microbiana na coluna d'água aumentando tanto a taxa quanto a extensão da degradação do óleo (LEE; WEISE; ST-PIERRE, 1996).

Nesse contexto, as regiões do estuário do rio São Paulo, em um cenário de derramamentos dentro das condições de simulação do presente estudo apresentariam maiores concentrações de HPAs dispersados ao longo da coluna principalmente na região da nascente (Figura 7 A), e esses compostos podem vim a ser biodegradados por microrganismos (FITZPATRICK et al., 2015).

Figura 7- Mapas elaborados a partir da formação do OSA e dispersão de HPAs; **A:** dispersão ao longo da coluna; **B:** Dispersão ao longo do fundo



Fonte: elaboração a autora 2019.

Os hidrocarbonetos dispersados para o fundo pelo OSA são dificilmente biodegradados (LOH et al., 2014). Ainda que exista maior densidade de microrganismos nas partículas suspensas do que na água e mesmo elas sendo mais ativas metabolicamente do que as suspensas, na região de fundo essa densidade diminui significativamente (HARVEY; YOUNG, 1980; VAN LOOSDRECHT et al., 1990), dessa maneira os OSAs com flutuabilidade negativa causam impactos imediatos aos organismos bentônicos e ao longo do tempo pode causar impactos mais agravantes em função da mudança das condições ambientais que conseqüentemente alteram a biodisponibilidade do contaminante. Sendo assim, aplicando a formação do OSA na prevenção de impactos ecotóxicológicos o presente estudo indica as principais regiões nas quais devem ocorrer ações prioritárias no caso de derramamento de petróleo no estuário do rio São Paulo: a foz, nas imediações das estações do P2 e P4, a região central nas estações P7, P8 e P10, e na nascente especificadamente na estação do P18 (Figura 7 B) pois através dos resultados de simulação essas regiões apresentaram maiores concentrações de OSA com flutuabilidade negativa, que virão a atingir os organismos sensíveis da zona bentônica (MOREIRA, et al., 2015; MIRANDA, et al., 2016; RIOS et al., 2017).

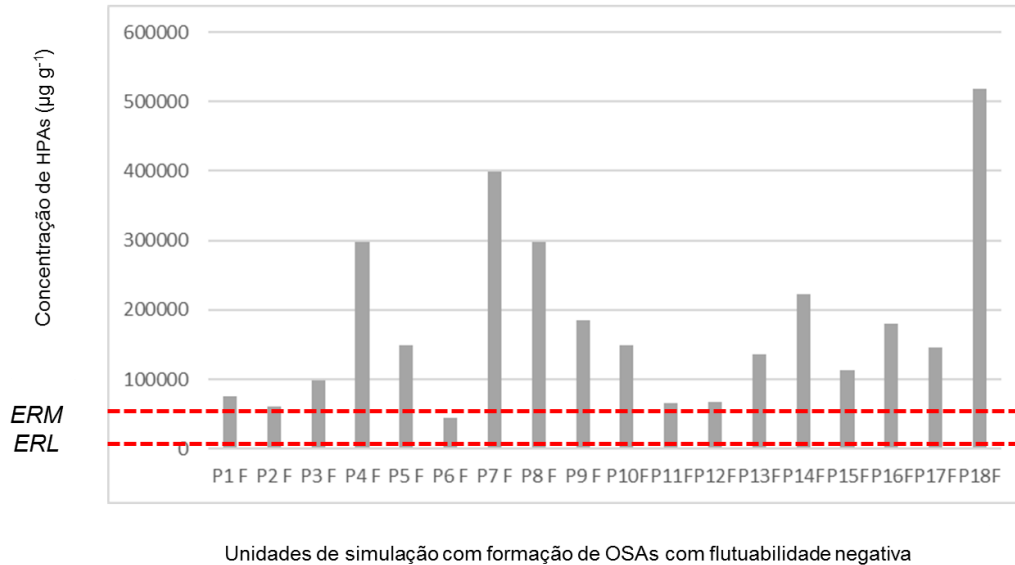
Acrescido ao supracitado comparou-se de as concentrações de HPAs dispersados pelo OSA para o fundo das unidades de simulação (flutuabilidade negativa), os índices ERL (*effects range-low*) e ERM (*effective range medium*), com intuito de saber quais seriam as regiões que apresentariam impactos extensivos aos organismos bentônicos, Figura 8.

Os valores do *ERL* para o somatório de HPAs é 4.022 ng g^{-1} e o *ERM* 44.792 ng g^{-1} . As concentrações abaixo do ERL, indicam que o efeito biológico tende a ser raro. Se as concentrações se apresentem iguais ou maiores que *ERL*, mas abaixo do *ERM*, isso indica que um efeito biológico ocorrerá ocasionalmente. Concentrações com o valor do *ERM* ou acima dele indicam que um efeito biológico negativo ocorrerá frequentemente (BUCHMAN, 2008). Analisando a Figura 10 percebe-se que ocorrerão efeitos ecotoxicológicos em quase todas as unidades de simulação, com exceção das estações P2 e P6.

As simulações mostraram que os HPAs no fundo das unidades de simulação causariam efeitos negativos as espécies bentônicas, que ao longo do tempo poderiam interromper o desenvolvimento dessas comunidades (SANTOS, 2014). A

implicações ecotoxicológicas seriam principalmente: aparecimentos de anomalias, diminuição da fertilidade, desaparecimento da fauna e flora (NISBET; LAGOY 1992; BAUMARD, et al, 1998; PETERS et al., 1999; SAVINOV et al., 2003; CHEN, CHEN, 2011).

Figura 8- Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos dispersados para o fundo das unidades de simulação e respectivos limites de efeitos ecotoxicológicos, o eixo das abcissas representa as unidades experimentais de simulação e o eixo das ordenadas representa a massa (mg) dispersada



Fonte: a autora, 2019.

Embora a formação do OSA diminua as concentrações de óleo na superfície transferindo para a coluna d'água onde haverá maior biodegradação, os impactos aos organismos pelágicos, ainda que em menor escala, não devem ser ignorados. Alguns autores afirmam que os hidrocarbonetos dispersados por partículas suspensas tenham efeito neutro em zooplânctos (CONOVER, 1971; MACKIE et al., 1978) no entanto, o contaminante pode ser biomagnificado por peixes maiores (WELLS; PERCY, 1985). Nesse sentido, no pior cenário, não havendo nenhuma biodegradação na coluna d'água dos HPAs dispersados, o que é pouco provável uma vez que resultados contrários já foram evidenciados exaustivas vezes, todas as unidades de simulação que representam os pontos do estuário do rio São Paulo apresentariam riscos ecotoxicológicos as espécies pelágicas, no entanto esse efeitos seriam diminuídos em função da biodegradação natural desses compostos (LEE; WEISE; ST-PIERRE, 1996; FITZPATRICK et al., 2015).

Quando há um acidente da indústria petrolífera os impactos são inevitáveis, nesse sentido o entendimento da formação do OSA e sua aplicação tem o intuito de atenuar esses impactos e nortear ações de mitigação, deixando claro que há

limitações desse método, contudo visto o impacto maior do acidente, através dos OSAs esses danos são ou podem ser reduzidos através da biodegradação na coluna d'água e indicação de áreas onde a biodegradação dificilmente ocorrerá.

4.4 CONCLUSÃO

A formação do agregado óleo material no estuário do rio São Paulo foi eficiente na dispersão do petróleo adicionado as unidades de simulação. Os valores de HPAs dispersados nesse estudo superaram as expectativas em algumas unidades de simulação, tais resultados são proveitosos para os estudos de dispersão de petróleo em ambiente estuarino e contribui com o arcabouço de dados gerados por trabalhos anteriores, além de trazer dados inéditos quanto a dispersão de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em função da formação do agregado óleo material particulado em suspensão.

Os OSAs formados durante os experimentos adquiriram flutuabilidade neutra na maior parte das unidades de simulação, dispersando os HPAs para a coluna d'água. Houve maior dispersão dos HPAs de baixo peso molecular, com dois e três anéis aromáticos, tanto para a coluna d'água quanto para o fundo, no entanto os volumes dispersados para a coluna foram maiores quando comparados ao fundo.

Foi traçada a correlação entre as características do estuário estudado e a dispersão de HPAs, as correlações mais significativas formam com a salinidade (negativa) e *clorofila a* (positiva), indicando que salinidades muito altas influenciaram negativamente a dispersão e que as concentrações mais altas de *clorofila a* influenciaram positivamente a dispersão de HPAs.

Embora tenha ocorrido maior dispersão de HPAs para a coluna d'água, região que proporciona maior biodegradação dos compostos, é interessante observar a formação de OSA com flutuabilidade negativa, que favorece uma degradação mais lenta dos HPAs. Nesse sentido, aplicando o OSA como ferramenta norteadora na prevenção de impactos ambientais a região da foz, nas imediações das estações P2, P4 e P5, a região central entre as estações P7, P8 e P14, e a nascente especificadamente na estação P17 devem ser prioridade em função dos impactos associados a sedimentação do petróleo nessas regiões.

Em um cenário de derramamento de petróleo, dentro das condições estudada, os impactos ecotoxicológicos foram estimados de acordo com os limites e

ERL e *ERM* e dentro desse contexto, atingiriam potencialmente toda a extensão do estuário que formou OSA com fluutuabilidade negativa, com exceção das estações 2 e 6, sendo que os impactos mais atenuados se dariam nas estações 17, 7, 8 e 4 as quais possuiriam maiores concentrações de HPAs ao fundo das unidades de simulação.

Os organismos presentes na coluna d'água poderiam sofrer danos ecotoxicológicos em toda a extensão do estuário, pois as concentrações de HPAs estiveram acima dos limites do *ERL* e *ERM* em todo estuário, porém os mesmos seriam diminuídos em função da biodegradação ativa nessas regiões, o que aconteceria de forma mais lenta com os HPAs dispersados para o fundo, aumentando o impacto nessas regiões em médio e longo prazo.

Os resultados encontrados nesse estudo são frutos de um experimento de simulação de derramamento de petróleo. As unidades de simulação representaram o estuário do rio São Paulo. Foram mantidas as principais características das águas superficiais, contudo o experimento foi realizado em laboratório, no ambiente estuarino real podem haver algumas variações em função da dinamicidade dos mesmos.

4.5 AGRADECIMENTOS

Esse estudo foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico no projeto “Desenvolvimento de Multibioprocesso de Remediação Aplicável em áreas Costeiras Impactadas por Atividades Petrolíferas-DEMBPETRO” - Processo 4026663/2013-6, no âmbito da CHAMADA MCTI/CNPq/CT-BIOTEC Nº 30/2013, com suporte laboratorial do Centro de Excelência em Geoquímica (Lepetro) no Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA), desenvolvido no Programa de Pós Graduação em Petróleo e Meio Ambiente (POSPETRO) sob auxílio da CAPES. A autora Samires Pinheiro recebeu uma bolsa auxílio de mestrado da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (BOL0825/2017).

5 CONCLUSÃO GERAL

O estuário do rio São Paulo possui diferentes graus de contaminação decorrente de atividades antrópicas, apresentando-se em um estado de médio a elevado de trofia, além da presença de metais tóxicos, nitrato e amônia em concentrações de média a elevada. O MPS do estuário do rio São Paulo encontra-se contaminado por HPAs e os mesmos são principalmente de origem pirolítica e petrogênica, ambas antropogênicas.

Embora haja esforços para a mitigação dos impactos ambientais proveniente das indústrias ainda ocorrem acidentes de derramamentos de petróleo nas etapas de perfuração transporte e refino, além de vazamento nas tubulações dentre outros, nesse sentido o estudo do OSA realizado nesse trabalho contribui com arcabouço de dados que podem ser utilizados na tomada de decisões no caso de uma tragédia iminente envolvendo a região estuda.

O estuário do rio São Paulo apresentou características naturais que proporcionaram a formação de OSAs, a dispersão de HPAs em sua maior parte foi direcionada para a coluna d'água, mas houve estações de amostragem que apresentaram sedimentação do petróleo dispersado, essa percepção norteia as regiões que teriam maiores impactos ambientais.

Em um cenário de derramamento de petróleo na região estudada os impactos ecotoxicológicos se estenderiam aos organismos pelágicos e bentônicos, no entanto as regiões de bentos e epibentos seriam mais impactadas devido as baixíssimas taxas de degradação desses contaminantes nessas regiões.

Bem verdade que a dispersão da pluma de contaminação é complexa e que experimentos laboratoriais apresentam limitações, contudo os resultados gerados por essa pesquisa apresentam relevância científica e devem ser levados em consideração em possíveis acidentes que contamine a região desde que as características do petróleo derramado sejam as mesmas ou similar ao utilizado nesse estudo.

Em pesquisas futuras sugere-se o uso de dados de correntes, além da construção de um modelo computacional que simule a dispersão de petróleo em diferentes regiões do mundo em função dos dados gerados por trabalhos já realizados, de maneira que o usuário (pesquisador, tomador de decisões, cientista)

acesse uma biblioteca, selecione as características desejadas e obtenha respostas de simulações, e os trabalhos posteriores de experimentos alimentariam essa biblioteca. Em termo analíticos, no protocolo de extração das amostras do experimento de formação do OSA, sugere-se que sejam separadas as frações água a MPS e sejam extraídas separadamente.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-SHAFY, H.I.; MANSOUR, M.S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, p. 107–123, 2016.
- AGARWAL, Y.; LIU, A. Remediation technologies for oil-contaminated sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 101, p. 483-490, 2015.
- AJIJOLAIYA, L.O.; HILL, P.S.; KHELIFA, A.; ISLAM, R.M.; LEE, K. Laboratory investigation of the effects of mineral size and concentration on the formation of oil–mineral aggregates. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, p.920-927, 2006.
- ALONGI, D.M. Carbon sequestration in mangrove forests. **Carbon Management**, v. 3, p. 313–322, 2012.
- APHA. American Public Health Association, **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 10300 Periphyton**. Washington: 20th Edition- 1999.
- APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 4500-P A/B/E**. Wassington: 20th Edition- 1998.
- ATSDR- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1995. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=122&tid=25>>. Acesso em: 23/01/2019.
- AVEYARD, R.; BINKS, B. P.; CLINT, J. H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. **Advences in Colloid Interface Science**, v. 100-102, p. 503-546, 2003.
- BAHIA. Centro de Recursos Ambientais. **Avaliação da qualidade das águas da Bacia Hidrográfica do Recôncavo Norte**: relatório técnico, avaliação ambiental. Salvador, 2002.
- BAHIA. Centro de Recursos Ambientais. **Avaliação da qualidade das águas da Bacia Hidrográfica do Recôncavo Norte**: relatório técnico, avaliação ambiental. Salvador: CRA, 2^o semestre 2000.
- BAHIA. Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia. Companhia de Desenvolvimento da Região Metropolitana de Salvador. Banco Mundial. **Plano Diretor de Limpeza Urbana – PLDU**: Candeias, Madre de Deus e São Francisco do Conde. Salvador, vol. 1, tomo III, 1994.
- BAI, J.; CUI, B.; CHEN, B.; ZHANG, K.; DENG, W.; GAO, H.; XIO, R. Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments from a typical plateau lake wetland, China. **Ecological Modelling**, v. 222, p. 301-306, 2011.

BAINY, A. C. D.; MEDEIROS, I. D.; MEZZARI, M. P.; VENTURA, E; MULLER, I. C.; MARQUES, M R. F. Análise de biomarcadores bioquímicos de contaminação aquática em peixes coletados no litoral do Rio de Janeiro. In: I Simpósio de monitoramento do ambiente marinho, 1998, Arraial do Cabo. **Resumos...** Arraial do Cabo, RJ, 1998, p. 56.

BANDARA, U.C.; YAPA, P. D.; XIE, H. Fate and transport of oil in sediment laden marine waters. **Journal Hydro-environment Resarch**, v. 5, p. 145-156, 2011.

BATALHA, B. L.; PARLATORE, A.C. **Controle da qualidade da água para consumo humano; bases conceituais e operacionais**. São Paulo: CETESB, 1997. 198p.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the Western Mediterranean Sea. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 7, p. 765–776, 1998.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea, **Environmental Chemistry**, v.17, p. 765-776.

BECK, M.; BÖNING, P.; SCHUCKEL, T.; SCHNETGER, B.; RULLKOTTER, J.; BRUMSACK, H-J. Consistent assessment of trace metal contamination in surface sediments and suspended particulate matter: A case study from the Jade Bay in NW Germany. **Marine Pollution Bulletin**, v. 70, p. 100-111, 2013.

BEZERRA, R.G.; FREIRE SÁ, G.S. Determinação dos Parâmetros Hidrodinâmicos do Estuário de São Francisco do Conde, Bahia de Todos os Santos/BH. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2, 2003, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: UFRJ, 2003.

BIANCHI, T. S. **Biogeochemistry of Estuaries**. Oxford: University Press. 2006, 720 p.

BOEHM, P. D.; QUINN J. G. The solubility behaviour of No. 2 fuel oil in sea water. **Marine Pollution Bulletin**, v. 5, p. 101–105,1974.

BOYNTON, W. R.; KEMP, W. M.; KEEFE, C. W.; A comparative analysis of nutrients and other factors influencing estuarine phytoplankton production, **Estuarine Comparisons**, v. 18, p. 69-90, 1982.

BRAGG, J. R.; OWENS, E. H. Shoreline cleansing by interactions between oil and fine minerals. **International Oil Spill Conference Proceedings**, v. 1995, p. 219-227, 1995.

BRAGG, J. R.; YANG, S.H. Clay-oil flocculation and its role in natural cleansing in Prince William Sound following the *Exxon Valdez* oil spill. **ASTM Special Technical Publication**, v.1219, p.178-214, 1993.

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

BUCHMAN, M.F. **NOAA Screening Quick Reference Tables**. NOAA: Seattle WA, 34p., 2008.

BUCK, K. R.; CHAVEZ, F. P.; CAMPBELL, L. Basin-wide distributions of living carbon components and the inverted trophic pyramid of the central gyre of the North Atlantic Ocean, summer 1993. **Aquatic Microbial Ecology**, v. 10, p. 283 – 298, 1996.

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

BURCHIEL, S. W.; LUSTER, M. I. Signaling by Environmental Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Human Lymphocytes. **Clinical Immunology**, v. 98, p. 2-10, 2001.

CAI, Z.; FU, J.; LIU, W.; FU, K.; O'REILLY, S. E.; ZHAO, D. Effects of oil dispersants on settling of marine sediment particles and particle-facilitated distribution and transport of oil components. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, p. 408-418, 2017.

CAMERON W. M.; PRITCHARD D. W. Estuaries. In: HILL MN (Ed.). **The sea: ideas and observations on progress in the study of the seas**. New York: Interscience, 1995, p. 306–324.

CARDOSO, F. D.; DAUNER, A. L. L.; MARTINS, C.C. A critical and comparative appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended particulate material from a large South American subtropical estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 214, p. 2 19-229, 2016.

CARVALHO, L. V. M. **Estudo da qualidade da água superficial em zona estuarina do rio São Paulo- Região de Candeias – BA**. 2007. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

CAVALCANTE, R. M.; LMA, A. M.; CORREIA, L. M.; NASCIMENTOS, R F.; Técnicas de extrações e procedimentos de clean-up para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará. **Química Nova**, v.31, p.1371-1377, 2008.

CELINO J.J.; QUEIROZ A. F. de S. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. **Revista Escola Minas**, v. 59, p. 265 - 270, 2006.

CERNIGLIA, E. C. Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). **Biodegradation**, v. 4, p. 331-338, 1992.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Mortandade de peixes**. 2019. São Paulo. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/mortandade-peixes/alteracoes-fisicas-e-quimicas/oxigenio-dissolvido/>>. Acesso em: 22/01/2019.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo**: 2018. Disponível em:

<<http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>> Acesso em: 25 fev. 2018.

CHEN, Y.; LIU, R.; SUN, C.; ZHANG, P.; FENG, C.; SHEN, Z. Spatial and temporal variations in nitrogen and phosphorous nutrients in the Yangtze River Estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p. 2083-2089, 2012.

CHESTER, R. **Marine geochemistry**. London: Unwin Hyman.1990.

CODEBA. Companhia das Docas do Estado da Bahia. **Acidente com o navio Golden Miller**. Disponível em: http://www.codeba.com.br/eficiente/sites/portalcodesba/pt-br/site.php?secao=noticias_gerais&pub=2957. Acesso em: 12 fev. 2019.

CODEBA. Companhia das Docas do Estado da Bahia. **Movimentações de Cargas**. Disponível em: <<http://www.codeba.com.br/>>. Acesso em: 23 jan. 2019.

COLT, J. E.; ARMSTRONG, D. A. Nitrogen toxicity to crustaceans, fish and molluscs. In: ALLEN, L. J.; KINNEY, E. C. (Eds.) **Proceedings of the Bioengineering Symposium for fish Culture**. Bethesda (MA): 1981, p. 34-47

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional**. Resolução de N° 357, 2005. Disponível em: < <http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em 21 jan. 2019.

CONNEL, D. W.; YANG, S. Y. M.; HAWKER, D. W.; WARNE, D. W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in air, soil and vegetation in the vicinity of an urban roadway. **Science of the Total Environment**, v. 102, p. 229-240, 1991.

COSTA, E. S.; GRILO, C. F.; WOLF, G. A.; THOMPSON, A.; FIGUEIRA, R. C. L.; NETO, R. R. Evaluation of metals and hydrocarbons in sediments from a tropical tidal flat estuary of Southern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 92, p. 259-268, 2015.

COTTA, J. A. P. O.; REZENDE, M. O. O.; LANDGRAF, M. Avaliação de solventes de extração por ultrassom usando-se cromatografia líquida de alta eficiência para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos contaminados. **Química Nova**, v. 32, p. 2026-2033, 2009.

CPRM- Serviço geológico do Brasil. **Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil – PLGB**. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/Geologia/GeologiaBasica/ProgramaLevantamentos-Geologicos-Basicos-do-Brasil---PLGB-173.html>>. Acesso em: 12 jan. 2019.

CRA - 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, IV, Salvador. Salvador: Consórcio Baía de Todos os Santos Hydros CH2M Hill, Salvador, 2004. (Relatório Técnico).

- CRUZ, A. A. A. D. **Eutrofização Antropogênica da Baía de Guanabara**. 2016. 54f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Mar) - Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 2016.
- DANCHUK, S.; WILLSON, C. S. Influence of seasonal variability of lower Mississippi River discharge, temperature, suspended sediments, and salinity on oil-mineral aggregate formation. **Water Environment Research**, v. 83, p. 579–587, 2011.
- DAVUTLUOGLU, O. I.; SECKIN, G.; ERSU, C. B.; YILMAZ, T.; SARI, B. Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan River, Turkey. **Journal Environmental Management**, 2011, v. 92, p. 2250 – 2259.
- DE ALMEIDA, M.; NASCIMENTO, D. V.; MAFALDA JR, P. O.; PATIRE, V.; ALBERGARIA BARBOSA, A. C. R. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of a Tropical Bay influenced by anthropogenic activities (Todos os Santos Bay, BA, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 137, p. 399-407, 2018.
- DELVIGNE, G. A. L. Droplet size distribution of naturally dispersed oil. In J. Kuiper; W. J. Van Den Brink (Eds.), **Fate and Effects of Oil in Marine Ecosystems**. Netherlands: Springer. 11p., 1987.
- DELVIGNE, G. A. L.; SWEENEY, C. E. Natural dispersion of oil. **Oil and Chemical Pollution**, v. 4, p. 281- 310, 1988.
- DIAZ, R.J. Overview of hypoxia around the world. **Journal of Environmental Quality**, v.30, p.275-281, 2001.
- DUKE, NC.; SCHMITT, K. Mangroves: Unusual Forests at the Seas Edge. **Forestry Handbook Chapter**, v. 1, p. 1-24, 2015.
- DUTO da Petrobras apresenta vazamento e óleo atinge rio em Candeias, na Bahia; moradores protestam. **G1**, Bahia, 18 jun. 2018. Disponível em: <https://g1.globo.com/ba/bahia/noticia/duto-da-petrobras-apresenta-vazamento-e-oleo-atinge-rio-em-candeias-na-bahia.ghtml>. Acesso em: 12/02/2019.
- DYER, K. R. Sediment Transport Processes in Estuaries. **Developments in Sedimentology**, v. 1995, p. 423-449, 1995.
- EISMA, D. Flocculation and de-flocculation of suspended matter in estuaries. **Netherlands Journal of Sea Research**, v. 20, p.183-199, 1986.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos. 2011. 230 p.
- FARREL, A. P.; JOSEPH, C. J.; RICHARDS, J. G.; STEVENS, E. D. Encyclopedia of fish physiology from genome to environment. **Elsevier**, v. 3, p. 2061-2083, 2011.
- FENG, C.; GUO, X.; CHENHAO, T.; LI, Y.; SHEN, Z. Heavy metal partitioning of suspended particulate matter–water and sediment–water in the Yangtze Estuary. **Chemosphere**, v. 185, p. 717-725, 2017.

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

FITZPATRICK, F. A.; BOUFADEL, M. C.; JOHNSON, R.; LEE, K. W.; GRAAN, T. P.; BEJARANO, C.; ZHU, Z.; WATERMAN, D.; CAPONE, D. M.; HAYTER, E.; HAMILTON, S. K.; DEKKER, T.; GARCIA, M. A.; HASSAN, J. S. **Oil-particle interactions and submergence from crude oil spills in marine and freshwater environments: Review of the science and future research needs**: U.S. Geological Survey Open-File Report 2015-1076, 2015. 33 p.

GAMBOA, R. T.; GAMBOA, A. R.; BRAVO, A. H., OSTROSKY, W. P. Genotoxicity in child populations exposed to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the air from Tabasco, Mexico. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v.5, p. 349-355, 2008.

GAO, Y.; LESVEN, L.; GILLAN, K.; BILLON, G.; DE GALAN, S.; ELSKENS, M.; BAEYENS, W.; LEERMAKERS, M. Geochemical behavior of trace elements in sub-tidal marine sediments of the Belgian coast. **Marine Chemistry**, v. 117, p. 88-96, 2009.

GARRISON, T. **Fundamentos de oceanografia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 426 p.

GEARING, P. J.; GEARING, J. N.; PRUELL, R. J.; WADE, T. L.; QUINN, J. G. Partitioning of N° 2 fuel oil in controlled estuarine ecosystems. sediments and suspended particulate matter. **American Chemical Society**, v. 14, p. 1129-1136, 1980.

GOMES, A. S.; NEVES, R. L.; AUCÉLIO, R.; VEN DER VAN, P.; PITOMBO, B. F.; MENDES, L. T. C.; ZIOLLI, R. L. Changes and variations of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in fish, barnacles and crabs following an oil spill in a mangrove of Guanabara Bay, Southeast Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, p. 1359-1363, 2010

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

GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K. **Methods of sea water analysis**. Dearfield Beach, Flórida, Basel: Verlag Chemie, 1983. 419p.

GREGG, T.; PRAHL, F. G.; SIMONEIT, B. R. Suspended particulate matter transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in the lower Columbia River and its estuary. **Limnology and Oceanography**, v. 60, p. 1935-1949, 2015.

GUO, W.; HE, M.; YANG, Z.; LIN, C.; QUAN, X.; WANG, H. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China. **Chemosphere**, v. 68, p. 93- 104, 2007.

GUSTITUS, S. A.; CLEMENT, T. P.; Formation, fate, and impacts of microscopic and macroscopic oil-sediment residues in nearshore marine environments: A critical review. **Reviews of Geophysics**, v. 55, p. 1130–1157, 2017.

GUSTITUS, S. A.; JONH, G. F.; CLEMENT, T. P. Effects of weathering on the dispersion of crude oil through oil-mineral aggregation. **Science of the Total Environment**, v. 587-588, p. 36-46, 2017.

GUYOMARCH, J.; BERNANOSE, P.; MERLIN F. X. Oil interaction with mineral fines and chemical dispersion: behavior of the dispersed oil in coastal or estuarine conditions. In: Proceedings of 22nd Arctic and Marine Oil spill Program (AMOP) Technical Seminar, Calgary, 1999, Canada. **Anais...** Canada: AMOP, 1999. p. 137–149.

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

HAMILTON-TAYLOR, J.; GIUSTI, L.; DAVISON, W.; TYCH, W.; HEWITT, C. N. Sorption of trace metals (Cu, Pb, Zn) by suspended lake particles in artificial (0.005 M NaNO₃) and natural (Esthwaite Water) freshwaters. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 120, p. 205–219, 1997.

HARVEY, R.; YOUNG, L. Enumeration of particle-bound and unattached respiring bacteria in the salt marsh environment. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 40, p. 156–160, 1980.

HATJE, V.; BARROS, F. Overview of the 20th century impact of trace metal contamination in the estuaries of Todos os Santos Bay: Past, present and future scenarios. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, 2603 - 2614, 2012.

HATJE, V.; DE ANDRADE, J.B. (Eds.). **Baía de Todos os Santos**: aspectos oceanográficos. Salvador: EDUFBA, 2009. 306 p.

HATJE, V.; PAYNE, T.M.; HILL, D.M.; MCORIST, G.; BIRCH, G. F.; SZYMCZA, R. Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading. **Environment International**, v. 29, p. 619-629, 2003.

HE, X.; PANG, Y.; SONG, X.; CHEN, B.; FENG, Z.; MA, Y. Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Guan River Estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 80, p. 52–58, 2014.

HEAT, A. G. **Water pollution and fish physiology**. United States: CRC Press, 1995, 339 p.

HU, J.; LIU, C.; GUO, Q.; YANG, J.; OKOLI, P. C.; LANG, Y.; ZHAO, Z.; LI, S.; LIU, B.; SONG, G. Characteristics, source, and potential ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Songhua River Basin, Northeast China. **Environmental Science Pollution Research**, v. 24, p. 17090–17102, 2017.

IARC. International Agency for Research on Cancer. **Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures.** v. 92, 2010. Disponível em: <<https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/mono92.pdf>>. Acesso em 29 jan. 2019.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo demográfico 2010.** Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 23 jan. 2019

INMET. Instituto Nacional de Meteorologia. **Rede de Estações e Previsão Climática dos anos de 2008 a 2015.** Disponível em: < <http://www.inmet.gov.br/> > Acesso em: 08 jan. 2019.

ITOPF- The International Tanker Owners Pollution Federation Limited. **Environmental Effects of Oil Spills. Knowledge e resources, documents e guides.** ITOF. 2019. Disponível em:< <http://www.itopf.com/knowledge-resources/documents-guides/environmental-effects/>>. Acesso em 22 jan. 2019.

IVERSON, G.; O'DRISCOLL, A. G.; HUMPHREYJUNIOR, C. P.; MANDA, A.K.; ANDERSON-EVANS, E. Wastewater Nitrogen Contributions to Coastal Plain Watersheds, NC, USA. **Water, Air, and Soil Pollution**, p. 226-325, 2015.

JÉZÉQUEL, R.; MERLIN, F.-X.; LEE, K. The influence of microorganisms on oil-mineral fine interactions in low-energy coastal environment. **International Oil Spill Conference Proceedings**, v. 1999, p. 771-775, 1999.

JIANG, J.-J; LEE, C-L; FANG, MD; LIU, J.T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments of southwest Taiwan: An appraisal of diagnostic ratios in source recognition. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, p. 752 - 760, 2009.

KALNEJAIS, L. H.; MARTIN, W.R.; BOTHNER, M. H. Porewater dynamics of silver, lead and copper in coastal sediments and implications for benthic metal fluxes. **Science of Total Environmental**, v. 517, p. 178-194, 2015.

KARICKHOFF, S.W. **Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils.** Chemosphere, v. 10, p. 833-846, 1981.

KHELIFA, A.; HILL, P. S.; LEE, K. A comprehensive numerical approach to predict oil-mineral aggregate (OMA) formation following oil spills in aquatic environments. **International Oil Spill Conference Proceedings**, v. 2005; p. 873-877, 2005.

KHELIFA, A.; STOFFYN-EGLI, P.; HILL, P. S.; Lee, K. Characteristics of oil droplets stabilized by mineral particles: The effect of salinity. **International Oil Spill Conference Proceedings**, v. 2003; p. 963-970, 2003.

KHELIFA, K.; STOFFYN-EGLI, P.; HILL, P.S; LEE, K. Characteristics of oil droplets stabilized by mineral particles: effects of oil type and temperature. **Spill Science and Technology Bulletin**, v. 8, p. 19-30, 2002.

KIBRIA, G.; HOSAIN, M. M.; MALLICK, D.; LAU, T. C.; WU, R. Trace/heavy metal pollution monitoring in estuary and coastal area of Bay of Bengal, Bangladesh and implicated impacts. **Marine Pollution Bulletin**, v. 105, p. 393-402, 2016.

KIM, H. C., MONTAGNA, P. A. Implications of Colorado river (Texas, USA) freshwater inflow to benthic ecosystem dynamics: a modeling study. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 83, p. 491- 504, 2009.

KURUP, G. R.; HAMILTON, D.P.; PATTERSON, J.C. Modelling the effect of seasonal flow variations on the position of salt wedge in a microtidal estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 47, p. 191-208, 1998.

LAMPARELLI, M. C. **Grau de trofia em corpos d'água do estado de São Paulo: avaliação dos métodos de monitoramento**. 2004. 235 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Ecossistemas Aquáticos e Terrestres) -Universidade de São Paulo) 2004.

LE BIHANIC, F.; MORIN, B.; COUSIN, X.; LE MENACH, K.; BUDZINSKI, H.; CACHOT, J. Developmental toxicity of PAH mixtures in fish early life stages. Part I: adverse effects in rainbow trout. **Environmental Science Pollution**, 2014

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

LEAD, J. R.; HAMILTON-TAYLOR, J.; DAVISON, M.; HARPER, M. Trace metal sorption by natural particles and coarse colloids. **Geochimica and Cosmochimica Acta**, v. 63, p. 1661-1670, 1999.

LEE, K. Oil–Particle Interactions in Aquatic Environments: Influence on the Transport, Fate, Effect and Remediation of Oil Spills. **Spill Science and Technology Bulletin**, v. 8, p. 3-8, 2002.

LEE, K. Oil–Particle Interactions in Aquatic Environments: Influence on the Transport, Fate, Effect and Remediation of Oil Spills. **Spill Science and Technology Bulletin**, v. 8, p. 3-8, 2002.

LEE, K.; LUNEL, T.; SWANNELL, R.; STOFFYN-EGLI, P. Shoreline cleanup by acceleration of clay-oil flocculation processes. **International Oil Spill Conference Proceedings**, 1997, p. 235-240, 1997.

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

LEE, K.; STOFFYN-EGLI, P.; OWENS, E.H. Natural dispersion of oil in a freshwater ecosystem: Desaguadero pipeline spill, Bolivia. **Proceedings International Oil Spill Conference**. American Petroleum Institute, Washington DC, p. 1445–1448, 2003.

LEE, K.; WEISE A. M.; ST-PIERRE, S.; Enhanced oil biodegradation with mineral fine interaction. **Spill Science and Technology Bulletin**, v. 3, p. 263-267, 1996.

LEE, K.; WOHLGESCHAFFIEN, G.; TREMBLAY, G. H.; JOHNSON, B.; SERGY G. A.; PRINCE, R. C.; GUENETTE C. C.; OWENS E. H. Toxicity evaluation with the Microtox test to assess the impact of in-situ oiled shoreline treatment options: natural attenuation and sediment relocation. **Spill Science and Technology Bulletin**, v. 8,

p. 273-284, 2003a.

LEGENDRE, L.; MICHAUD, J. Chlorophyll a to estimate the particulate organic carbon available as food to large zooplankton in the euphotic zone of oceans. *Journal of Plankton Research*, v. 21, p. 2067-2083, 1999.

LESSA, G.C.; DOMINGUEZ, J.M.L.; BITTENCOURT, A.C.S.P.; BRICHTA, A. The Tides and Tidal Circulation of Todos os Santos Bay, Northeast Brazil: a general characterization. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 73, p. 245 - 261, 2001.

LEWTAS, J. Air pollution combustion emissions: characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, v. 636, p. 95-133, 2007.

LI, A.; PINSUWAN, S.; YALKOWSKY, S. H. Estimation of Solubility of Organic Compounds in 1-Octanol. *American Chemical Society*, v. 34, p. 915-920, 1995.

LI, H.; LU, L.; HUANG, W.; YANG, J.; RAN, Y. In-situ partitioning and bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons among water, suspended particulate matter, and fish in the Dongjiang and Pearl Rivers and the Pearl River Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, v. 83, p. 306-316, 2014.

LICHT, O. A. B. **Prospecção geoquímica**: princípios, técnicas e métodos. Rio de Janeiro: PCRM, 1998. 216 p.

LIU, J.; ZHANG, L.; XU, Z.; MASLIYAH, J. Colloidal interactions between asphaltene surfaces in aqueous solutions. *Langmuir*, v. 22, p. 1485–1492, 2006.

LIU, Y.; CHEN, Z.; JIANFU, H.; QUINGHUI, Z.; ZHILIANG, Z.; HONGWEN, G.; Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of rivers and an estuary in Shanghai, China. *Environmental Pollution*, v. 154, p. 298-305, 2008.

LOH, A.; SHIM, W. J.; HA, S. Y.; YIM, U. H. Oil-suspended particulate matter aggregates: Formation mechanism and fate in the marine environment. *Ocean Science Journal*, v. 49, p. 329–341, 2014.

LOH, A.; YIM, U. H. A Review of the effects of particle types on oil-suspended particulate matter aggregate formation. *Ocean Science Journal*, v. 51, p. 535–548, 2016.

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

LOSKA, K. et al. Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 93, p. 347-365, 1997.

LUO, X. J.; CHEN, S. J.; MAIX, B. X.; YANG, Q.S.; SGENG, G. Y.; FU, J. M.

Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China. **Environmental Pollution Bulletin**, v. 139, p. 9-20, 2006.

MACKIE, P. P.; HARDY, R.; BUTLER, E.I.; HOLLIGAN, P.M.; SPOONER, M.F. Early samples of oil in water and some analyses of zooplankton. **Marine Pollution Bulletin**, v. 9, p. 296-297, 1978.

MAIER, G.; GLEGG, G. A.; TAPPIN, A. D.; WORFOLD, P. J. A high resolution temporal study of phytoplankton bloom dynamics in the eutrophic Taw Estuary (SW England). **Science of The Total Environment**, v. 434, p. 228-239, 2012.

MANTOVANELLI A, MARONE E, SILVA ET, LAUTERT LF, KLINGENFUSS MS, PRATA JR VP, NOERNBERG MA, KNOPPERS BA AND ANGULO RJ. 2004. Combined tidal velocity and duration asymmetries as a determinant of water transport and residual flow in Paranaguá Bay estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 59, p. 523-537, 2004.

MANTOVANELLI, A.; MARONE, E.; DA SILVA, E. T.; LAUTERT, L. F.; KLINGENFUSS, M. S.; PRATA V. P.; NOERNBERG, M. A.; KNOPPERS B. A.; ANGULO R. J. Combined tidal velocity and duration asymmetries as a determinant of water transport and residual flow in Paranaguá Bay estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 59, p 523–537, 2004

MARINI, M.; FRAPICCINI, E. Persistence of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments in the deeper area of the Northern Adriatic Sea (Mediterranean Sea). **Chemosphere**, v. 90, p. 1839-1846, 2013.

MARTÍNEZ-LLADÓ, X.; GIBERT, O.; MARTÍ, V.; DÍEZ, S.; ROMO, J.; BAYONA, J.M.; PABLO, J. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and tributyltin (TBT) in Barcelona harbour sediments and their impact on benthic communities. **Environmental Pollution**, v. 149, 104 - 113, 2007.

MARTINS, A. B. Ó.; PINHEIRO, S. M. P.; LEONCIO, L. M.; FILHO, M. S. C.; MESQUITA, G. S.; BRAGA, P. I. S.; QUEIROZ, A. F.; OLIVEIRA, O. M. C.; OLIVEIRA, A. G.; MOREIRA, I. T. A. Research of OSA seasonal training in the São Paulo River, BTS: a tool to prevent potential ecotoxicological impacts. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 191 p. 154-174, 2019.

MENDES, A. P. A.; TEIXEIRA, C.A.N.; ROCIO, M. A. R.; D'OLIVEIRA, L. A. S. Panoramas setoriais 2030: petróleo e gás. In: **Panoramas setoriais 2030: desafios e oportunidades para o Brasil**. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, p. 94-105. 2017.

MILAZZO, A. D. D.; RIOS, M. C.; OTERO, O. M. F.; CRUZ, M. J. M. Concentração de metais em águas superficiais do estuário do rio São Paulo, Baía de Todos os Santos. **Caderno de Geociências**, v. 8. P. 42-46, 2011.

MILAZZO, A.D.D. **Biodisponibilidade e bioconcentração sazonal (seco e chuvoso) de metais no estuário do rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia. Brasil**. 2011. 87 f. Dissertação - (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

MIRANDA, L. S. **O OSA como ferramenta norteadora na prevenção de possíveis impactos ecotoxicológicos no rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia.** 2016. 72f. Dissertação (Mestrado em geoquímica: petróleo e meio ambiente) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2016.

MIRANDA, L. S.; MOREIRA, I. T. A.; OLIVEIRA, O. M. C.; SANTOS, C. P.; PINHEIRO, S. M. M.; OLIVEIRA, L. M. S.; MARTINS, A. B. O; FILHO, M. C. S. Oil-suspended particulate material aggregates as a tool in preventing potential ecotoxicological impacts in the São Paulo river, Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil: Influence of salinity and suspended particulate material. **Marine Pollution Bulletin**. v. 112, p. 91-97, 2016.

MME. Ministério de Minas Energia. **Boletim anual de exploração e produção de petróleo e gás natural – 2016.** Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/10584/2533848/Boletim+Anual+de+Explora%C3%A7%C3%A3o+e+Produ%C3%A7%C3%A3o+de+Petr%C3%B3leo+e+G%C3%A1s+Natural+2016/2b9f3123-cd344ce7aeca1a4084fd0431;jsessionid=A3456828841B2821484F4F1C1A365221.srv15>. Acesso: em 18 fev. 2019.

MONTEIRO, F. F.; CORDEIRO, R. C.; SANTELI, R. E.; MACHADO, W.; EVANGELISTA, H.; VILLAR, L. S.; VIANA, L. C. A.; BIDONE, E. D.; Sedimentary geochemical record of historical anthropogenic activities affecting Guanabara Bay (Brazil) environmental quality. **Environmental Earth Sciences**, v. 65, p. 1661–1669, 2012.

MONTEIRO, L. R.; COSTA, V.; FURNESS, R. W.; SANTOS, R. S. Mercury concentrations in prey fish indicate enhanced bioaccumulation in mesopelagic Environments. **Marine Ecology progress series**, v. 141, p. 21-25, 1996.

MORAES, C. A. R. **Contribuição para a gestão da zona costeira do Brasil:** elementos para uma geografia do litoral brasileiro. São Paulo: Annablume. 2007. 232 p.

MOREIRA, I. T. A. **Investigação de possíveis impactos ecológicos do petróleo sobre comunidades biológicas estuarinas na Baía de Todos os Santos e no Sul da Bahia: OSA como uma ferramenta norteadora.** 2014. 208 f. Tese (Doutorado em Geologia) Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014

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

MOREIRA, I. T.A.; OLIVEIRA, O. M.; TRIGUIS, J. A.; QUEIROZ, A. F. S.; BARBOSA, R. M.; ANJOS, J. A. S. A.; REYES, C. Y.; SILVA, C. S.; TRINDADE, M. C. L. F.; RIOS, M. C. Evaluation of the effects of metals on biodegradation of total petroleum hydrocarbon. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 215-220, 2013.

MOREL, A.; GENTILI, B.; CHAMI, M.; RAS, J. Bio-optical properties of high chlorophyll Case 1 waters and of yellow-substance-dominated Case 2 waters. **Deep-Sea Research I**, v. 53, p. 1439-1459, 2006.

- MOREL, A.; Optical modeling of the upper ocean in relation to its biogenous matter content (case I waters). **Journal of Geophysical Research**, v. 93, p. 10749-10768, 1988.
- MUSCHENHEIM, D. K.; LEE, K. Removal of Oil from the Sea Surface through Particulate Interactions: Review and Prospectus. **Spill Science and Technology Bulletin**, v. 8, p. 9-18, 2002.
- MUTO, E. Y.; SOARES, L. S. H.; SARKIS, J. E. S.; HORTELLANI, M. A.; PETTI, M. A. V.; CORBISIER, T. N. Biomagnificação de mercúrio na teia trófica marinha da baixada Santista (SP). **Oceanografia e Políticas públicas**, v. 43, p. 12-17, 2011.
- NASCIMENTO, R. A.; DE ALMEIDA, M.; ESCOBAR, N. C.F; FERREIRA, S. L. C.; MORTATTI, J.; QUEIROZ, A. F. S. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organic matter in surface sediments of an estuary under petroleum activity influence, Todos os Santos Bay, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 110, p. 223-230, 2017.
- NEIRA, C.; COSSABOON, J.; MENDONZA, G.; HOH, E.; LEVIN, A. L.; Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of San Diego Bay marinas. **Marine Pollution**, v. 114, 466-479, 2017.
- NISBET, P.; LAGOY, K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v.16, p. 290-300, 1992.
- NIXON S.W.; PILSON, M. E. Q.; Nitrogen in the marine environment, in: E.J. Carpenter and D.G. Capine (eds). **Nitrogen in the marine environment**. New York: Academic Press, In press. 900p., 1983.
- NOAA. National Oceanic and Atmospheric Administration. **Environmental Sensitivity index guidelines: version 2.0**. Seattle: Hazardous Materials Response and Assessment Division, NOAA, 1999.
- NOAA. National Oceanic and Atmospheric Administration. **Oceans e coasts**. 2017. Disponível em:<<http://www.noaa.gov/oceans-coasts>>. Acesso em: 18 jul. 2017.
- OLIVEIRA, R.C.B.; MARINS, R.V. Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático. **Revista Virtual de Química**, v. 3, p. 88-102, 2011.
- OMOTOSO, O. E.; MUNOZ, V. A.; MIKULA, R. J. Mechanisms of Crude Oil-Mineral Interactions. **Spill Science e Technology Bulletin**, v. 8, p. 45-54, 2002.
- OOST, R. V. D.; BEYER, J.; VERMEULEN, N. P. E. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 13, p. 57-149, 2003.
- ORGE, M.D.R.; PORSCHÊ, I.J.; COSTA, M.C.; LIMA, J.S.; SOARES, S.E.D.; JUSTINO, R. Assessment of oil refinery waste on *Rhizophora mangle* L. seedling growth in mangroves of Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. **Aquatic Ecosystem Health and Management**, v. 3, p. 471 - 477, 2000.

OROS, D.R.; ROSS, J.R.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Estuary sediments. **Marine Chemistry**, v. 86, p. 169 - 184, 2004.

OSPAR. Commission for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic. **Quality Status Report 2000, Region II Greater North Sea**. London: OSPAR Commission, 2000. 149 p.

OTERO, O. M. F.; BARBOSA, R. M.; QUEIROZ, A. F. de S.; CASTRO, A. M.; MÂCEDO, B. L. F. **Valores de referência para metais traço nos sedimentos de manguezal da Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. Salvador: EDUFBA, 300p, 2008.

OWEN, E. H.; HUMPRHEY, B.; SERGY, G. A. Natural Cleaning of oiled coarse sediment shorelines in Arctic and Atlantic Canada. **Spill Science and Technology Bulletin**, v. 1, p. 37-52, 1994.

OWENS, E. H. Sediment relocation and tilling - Underused and misunderstood techniques for the treatment of oiled beaches. In: Proceedings of the 21st Arctic and Marine Oil spill Program (AMOP) Technical Seminar, Ottawa, 1998. **Anais...** Canada: AMOP, 1998. p. 857-871.

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

PASSOW, U.; ALLDREDGE, A. L.; LOGAN, B. E. The role of particulate carbohydrate exudates in the flocculation of diatom blooms. **Deep Sea Research Part I**, v. 41, p. 335-357, 1994.

PASSOW, U.; ZIERVOGEL, K.; ASPER, V.; DIERCKS, A. Marine snow formation in the aftermath of the Deepwater Horizon oil spill in the Gulf of Mexico. **Environmental Research Letters**, v. 7, p. 1-11, 2012.

PAULA, M. Inimigo invisível: metais pesados e a saúde humana. **Tchê-Química**, v. 3, n. 6, p. 37-44, 2006.

PAYNE J.R.; CLAYTON JR, J. R.; KIRSTEIN, B. Oil particulate material in suspension and settling interactions. **Spill Science and Technology Bulletin**, v. 8, p. 201- 221, 2003.

PEREIRA, M. D.; SIEGLE, E.; MIRANDA, L. B.; SCHETTINI, C. A. F. Hidrodinâmica e transporte de material particulado em suspensão sazonal em um estuário dominado por maré: estuário de Caravelas (BA). **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 28, p. 427-444, 2010.

PESO-AGUIAR, M. C.; SMITH, D. H.; ASSIS, R. C. F. Effects of petroleum and its derivatives in benthic communities at Baía de Todos os Santos Todos, Bahia, Brazil. **Aquatic Ecosystem Health and Management**, v. 3, p. 459-470, 2000.

PETERS, C. A.; KNIGHTES, C. D.; BROWN, D. G. Long-term composition dynamics of PAH-containing NAPLs and implications for risk assessment. **Environmental Science and Technology**, v. 33, p. 4499- 4507, 1999.

PETERS, C. A.; KNIGHTES, C. D.; BROWN, D. G. Long-term composition dynamics of PAH-containing NAPLs and implications for risk assessment. **Environmental Science and Technology**, v. 33, p. 4499- 4507, 1999.

PETROBRAS/FUNDESPA. Fundação de Estudos e Pesquisas Aquáticas. **Diagnóstico ambiental marinho da área de influência da refinaria Landulpho Alves Mataripe (DAMARLAM)**. São Paulo: FUNDESPA, 2003. (Relatório Final).

POIRIER, O. A., THIEL G. A. Deposition of free oil by sediments settling in seawater. **Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists**, v. 25, p. 2170–2180, 1941.

POLIDORO, B.A.; CARPENTER, K. E.; COLLINS, L.; DUKE, N. C.; ELLISON, A. M.; ELLISON, C. J.; FARNSWORTH, E. J.; FERNANDO, E. S.; KATHIRESAN, K.; KOEDAM, N. C.; LIVINGSTONE, S.R.; MIYAGI, T.; MOORE, G. E.; NAM, V. N.; ONG, J. E.; PRIMAVERA, J.H.; III SALMO, S. I SANCANGCO, J. C.; SUKARDJO, S.; WANG, Y.; YONG, J. W. H. The Loss of Species: Mangrove Extinction Risk and Geographic Areas of Global Concern. **Plos One**, v. 5, p. 95-100, 2010.

PRITCHARD, D. W. Estuarine hydrography. **Advences in Geophysics**, v. 1, p. 243–280, 1952.

PROFFITT, C. E. (Eds.). **Managing oil spills in mangrove ecosystems: Effects, Remediation, Restoration, and Modeling**. New Orleans: U.S. Department of the Interior Minerals Management Service. 1997. 81p.

QIAO, M.; WANG, C.; HUANG, S.; WANG, D.; WANG, Z. Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. **Environment International**, v. 32, p. 28 – 33, 2006.

QU, R.; QIN, W.; FENG, M.; WANG, X. Metal accumulation and oxidative stress biomarkers in liver of freshwater fish *Carassius auratus* following in vivo exposure to waterborne zinc under different pH values. **Aquatic toxicology**, v. 150, p. 9-16, 2014.

QUEIROZ, A. F. S. **Mangroves de la baia de Todos os Santos - Salvador - Bahia-Brésil: ses caractéristiques et l'influence anthropique sur as géochimie**. 1992. 148f. Tese (Doutorado em Geologia/ Geoquímica do Meio Ambiente/Geoquímica de Manguezais) - Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1992.

RAMOS JÚNIOR, A. B. S. **Hidroquímica da microbacia rio São Paulo, Bahia**. 2018. 84f. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental, Hidrogeologia, Recursos hídricos) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2018.

RAMOS JUNIOR, A. B. S.; CRUZ, M. J. M. Variabilidade espaço temporal de parâmetros físico-químicos e metais pesados no rio São Paulo, município de Candeias, Bahia. **Geociências**, v. 31, n. 4, p. 622-637, 2012.

READMAN, J. W.; MANTOURA, R. F.C.; RHEAD, M. M.; BROWN, L. Aquatic distribution and heterotrophic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the Tamar estuary. **Estuary and Coastal Shelf Science**, v. 14, p. 369-389, 1982.

- REYES, C. Y.; MOREIRA, I. T. A.; D. A. F.; MEDEIROS, N. C.; ALMEIDA, M.; WANDEGA, F. S.; S. A. R.; OLIVEIRA, O. M. C. D. Weathering of Petroleum Biomarkers: Review in Tropical Marine Environment Impacts. **Open Access Library Journal**, 1, p. 1-13, 2014.
- RIOS, M. C.; MOREIRA, I. T. A.; OLIVEIRA, O. M. C.; PEREIRA, T. S.; ALMEIDA, M.; TRINDADE, M. C. F. L.; MENEZES, L.; CALDAS, A. S.; Capability of Paraguaçu estuary (Todos os Santos Bay, Brazil) to form oil-SPM aggregates (OSA) and their ecotoxicological effects on pelagic and benthic organisms. **Marine Pollution**, v. 114, p. 364-371, 2017
- SALATI, S.; MOORE, F. Assessment of heavy metal concentration in the Khoshk River water and sediment, Shiraz, Southwest Iran. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 164, p. 677-689, 2010.
- SANTOS, C. C. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos e organismos bentônicos do Terminal de Miramar (Baía do Guajará- Belém- Pará- Amazonas)**. 2014. 104f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia), Universidade Federal do Pará, Pará, 2014.
- SANTOS, L. F. M. V. **Distribuição de nutrientes (nitrogênio e fósforo) no Rio dos Mangues, Porto Seguro, Bahia**. 2011. 77f. Dissertação (Mestrado em Sistemas Aquáticos Tropicais) - Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, 2011.
- SATHYENDRANATH, S.; STUART, V.; NAIR, K.; OKA, T.; BOUMAN, H.; FORGET, M. H.; PLATT, M. T.; Carbon-to-chlorophyll ratio and growth rate of phytoplankton in the sea. **Marine Ecology Progress Series**, v. 383, p. 73-84, 2009.
- SAVINOV, V. M.; SAVINOVA, T. N.; MATISHOV, G. G.; DAHLE, S.; NAEC, K. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorines (OCs) in bottom sediments of the Guba Pechenga, Barents Sea, Russia. **Science Total Environmental**, v. 306, p. 39-56, 2003.
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar**. São Paulo: Caribbean Ecological Research, p. 64, 1995.
- SCHETTINI, C. A. F.; MIRANDA, J. B.; VALLE LEVINSIN, A.; TRUCCOLO, E.C.; DOMINGUES, E. C. The circulation of the lower Capibaribe Estuary (Brazil) and its implications for the transport of scalars. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 64, p. 263-275, 2016.
- SELVARAJ, K.; RAM MOHAN, V.; SZEFER, P. Evaluation of metal contamination in coastal sediments of the Bay of Bengal, India: geochemical and statistical approaches. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, p. 174-185, 2004.
- SERGY, G. A.; GUÉNETTE, C. C.; OWENS, E. H.; PRINCE, R. C.; LEE, K. In-situ treatment of oiled sediment shorelines. **Spill Science and Technology Bulletin**, v. 8, p. 237-244, 2003.
- SERGY, G.; GUENNETTE, C.; OWENS, E.; PRINCE, R.; LEE, K. Treatment of oiled sediment shorelines by sediment relocation. **International Oil Spill Conference**

Proceedings, v. 1999, p. 549-554, 1999.

SEYLER, P. T.; BOAVENTURA, G. R. Distribution and partition of trace metals in the Amazon basin. **Hydrological Processes**, v. 17, p. 1345–1361, 2003.

SILVA, C. S.; DE OLIVEIRA, O. M. C.; MOREIRA, I. T. A.; QUEIROZ, A. F. S.; DE ALMEIDA, M.; SILVA, J. V. L.; SILVA, A., IGOR O. Potential application of oil-suspended particulate matter aggregates (OSA) on the remediation of reflective beaches impacted by petroleum: a mesocosm simulation. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 1, p. 1-13, 2015.

SILVA, C. S.; MOREIRA, I.T.A.; OLIVEIRA, O. M.; 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, 2014.

SIMS, R.C.; OVERCASH, M.R. Fate of Polynuclear Aromatic Compounds (PNAs) in Soil-Plant Systems. **Residue Reviews**, v. 88, p. 1-68, 1983.

SIQUEIRA, G. W.; LIMA, W. N. de; MENDES, A. S.; APRILE, F. M.; BRAGA, E. de S.; MAHIQUES, M. M. de. Evolução do impacto ambiental causado por matéria orgânica, mercúrio e arsênio no sedimento de fundo do sistema estuarino de Santos. **Geochemistry Brasil**, v.18, n.1, p. 54-63, 2004.

SOUSA, C. L. R. **Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água a material particulado em suspensão na Baía de Todos os Santos Aratu**. 2016. 89f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica do Petróleo e Meio Ambiente) – Universidade Federal da Bahia, Salvador: 2016.

SOUZA, M. F. L.; EÇA, G. F.; SILVA, M. A. M.; F. A. C. AMORIM; LÔBO, I. P. Distribuição de nutrientes dissolvidos e *clorofila-a* no estuário do rio Cachoeira, Nordeste do Brasil. **Atlântica**, v. 1, p. 107-121, 2009.

STANDART METHODS. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. Nitric Acid Digestion of Metal Samples (3030 E), 1997. Disponível em: < https://www.nemi.gov/methods/method_summary/4691/ >. Acesso em: 29/01/2019.

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

STRICKLAND, J. D. H.; PARSONS, R. T. **A practical handbook of seawater analysis**. Canada: Fisheries Research Board. 1972. 167 p.

SUJA, S.; PRATIMA, M. K.; FERNANDES, L. L.; KURIN, S.; TOMER, A.; Spatial and temporal distribution of metals in suspended particulate matter of the Kali estuary, India. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 196, p. 10-21, 2017.

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

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

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

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

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

TREMBLAY, L.; KHOL, S. D.; RICE, J. A.; GAGNÉ, J.P. Effects of temperature, salinity, and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles. **Marine Chemistry**, v. 96, p. 21-34, 2005.

TURNER, A.; MILLWARD, G. E.; MORRIS, A. W. Particulate metals in five major North Sea Estuaries. *Estuarine*, **Coastal and Shelf Science**, v. 32, p. 325–346, 1991.

TURNER, A.; RAWLING, M. C. The influence of salting out on the sorption of neutral organic compounds in estuaries. **Water Research**, v. 35, p. 4379-4389, 2001.

USEPA- Environmental Protection Agency. **Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) EPA fact sheet**. Washington (DC): National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development; 2008.

USERO, J.; GONZALEZ-REGALADO, E.; GRACIA, I. Trace metals in the bivalve molluscs *Ruditapes decussatus* and *Ruditapes philippinarum* from the Atlantic coast of Southern Spain. **Environment International**, v. 23, p. 291-298, 1997.

VAN LOOSDRECHT, M.; LYKLEMA, J.; NORDE, W.; ZEHNDER, A. Influence of interfaces on microbial activity. **Microbiological reviews**, v. 54, p. 75–87, 1990.

VENTURINI, N.; MUNIZ, P.; BÍCEGO, M. C.; MARTINS, C. C.; TOMMASI, L. R. Petroleum contamination impact on macrobenthic communities under the influence of an oil refinery: integrating chemical and biological multivariate data. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 78, p. 457-467, 2008.

VOLK, T.; HOFFERT, M. I. Ocean carbon pumps: analysis of relative strengths and efficiencies in ocean-driven atmospheric CO₂ changes. In E. T. Sundquist; W. S. Broecker (Eds.), **The carbon cycle and atmospheric CO₂: natural variations Archean to present**. United States: American Geophysical Union; Geophysical Monograph 32. 1985. 12 p.

WADE, T. L.; QUINN, J.G.; Incorporation, distribution and fate of saturated petroleum hydrocarbon in sediment from a controlled marine ecosystem. **Marine**

Environmental Research, v. 3, p. 15-33, 1980.

WAGENER, A.; HAMACHER, C.; FARIAS, C.; GODOY, J.M.; SCOFIELD, A.
Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. **Marine Chemistry**, v. 121, 67 – 79, 2010.

WAGENER, A.; HAMACHER, C.; FRIAS, C.; GODOY, J. M.; SCOFIELD, A.
Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. **Marine Chemistry**, v. 121, p. 67-79, 2010.

WAGENER, A.L.R.; MENICONI, M.F.G.; HAMACHER, C.; FARIAS, C.O.; SILVA, G.C.; GABARDO, I.T.; SCOFIELD, A.L. Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: The challenge of source assignment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p. 284–294, 2012.

WANG, G.; ZHOU, W.; CAO, W.; YIN, J.; YANG, Y., SUN, Z.; ZHANG, Y.; ZHAO, J.;
Variation of particulate organic carbon and its relationship with bio-optical properties during a phytoplankton bloom in the Pearl River estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 1939-1947, 2011.

WANG, H.; LIU, R.; WANG, Q.; XU, F.; MEN, C.; SHEN, Z.; Bioavailability and risk assessment of arsenic in surface sediments of the Yangtze River estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 113, p. 125-131, 2016.

WANG, W.; WANG, W. X. Trace metal behavior in sediments of Jiulong River Estuary and implication for benthic exchange fluxes. **Environmental Pollution**, v. 225, p. 598-609, 2017.

WANG, X.; THAI, P. K.; LI, Y.; LI, Q.; WAINWRIGHT, D.; HAWKER, D. W.;
MUELLER, J. F. Changes in atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls between the 1990s and 2010s in an Australian city and the role of bushfires as a source. **Environmental Pollution**, v. 213, p. 223–231, 2016.

WANG, Z. Y.; GAO, D. M.; LI, F. M.; ZHAO, J.; XIN, Y. Z.; SIMKINS, S.; XING, B. S.
Petroleum hydrocarbon degradation potential of soil bacteria native to the Yellow River Delta. **Pedosphere**, v. 18, p. 707-716, 2008.

WANKEL, S. D.; MOSIER, A. C.; HANSEL, C. M.; PAYTAN, A.; FRANCIS, C. A.
Spatial variability in nitrification rates and ammonia-oxidizing microbial communities in the agriculturally impacted Elkhorn Slough Estuary, California. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 77, p. 269-280, 2011

WEISE, A. M.; NALEWAJKO, C.; LEE, K. Oil-mineral fine interactions and facilitate oil biodegradation in seawater. **Environmental Technology**, v. 20, p. 811- 824, 2010.

WELLS, P.G.; PERCY, J.A. Effects of oil on Arctic invertebrates In: F.R. Englehardt (Ed.). **Petroleum Effects in the Arctic Environment**. London: Elsevier Applied Science Publishers. 55p.1985.

WHITEHOUSE, B. G. The effects of temperature and salinity on the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. **Marine Chemistry**, v. 14, p. 319-323, 1984.

YALKOWSKY, S.H.; DANNENFELSER, M.; MYDRAL, P.; SIMAMORA, P. Unified physical property estimation relationships (upper). **Chemosphere**, v. 28, p. 1657-1673, 1994.

YANCHESHMEH, R.A.; BAKHTIARI, A.R.; MORTAZAVI, S.; SAVABIEASFHANI, M. Sediment PAH: Contrasting levels in the Caspian Sea and Anzali Wetland. **Marine Pollution Bulletin**, v. 84, p. 391 – 400, 2014.

YAO, Q.; WANG, X.; JIAN, H.; CHEN, H. Behavior of suspended particles in the Changjiang Estuary: Size distribution and trace metal contamination. **Marine Pollution Bulletin**, v. 103, p. 159- 167, 2016.

YIM, U.H.; HONG, S.H.; HA, S.Y.; HAN, G.M.; AN, J.G.; KIM, N.S.; LIM, D.-I.; CHOI, H.-W.; SHIM, W.J. Source- and region-specific distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Jinhae Bay, Korea. **Science of the Total Environment**, v. 470 – 471, p. 1485–1493, 2014.

YIN, F.; JOHN, G. F.; HAYWORTH, J. S.; CLEMENT, T. P. Long-term monitoring data to describe the fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in Deepwater Horizon oil submerged off Alabama's beaches. **Science of the Total Environment**, v. 508, p. 46–56, 2015.

YU, Y.; YU, Z.; WANG, Z.; LIN, B.; LI, L.; CHEN, X.; XHU, X.; XIANG, M.; MA, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in multi-phases from the drinking water source area of the Pearl River Delta (PRD) in South China: Distribution, source apportionment, and risk assessment. **Environmental Science Pollution Research**, v. 25, p. 12557–12569, 2018.

YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R.H., GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 489 - 515, 2002.

ZHANG, H.; SHAN, B. Historical records of heavy metal accumulation in sediments and the relationship with agricultural intensification in the Yangtze-Huaihe region, China. **Science of the Total Environment**, v. 399, p. 113-120, 2009.

ZHANG, W.; ZHANG, S.; WAN, C.; YUE, D.; YE, Y.; WANG, X. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. **Environmental Pollution**, v. 153, p. 594 – 601, 2008.

ZHAO, L.; BOUFADEL, M. C.; GENG, X.; LEE, K.; KING, T.; ROBINSON, B.; FITZPATRICK, F. A-DROP: A predictive model for the formation of oil particle aggregates (OPAs). **Marine Pollution Bulletin**, v. 106, p. 245-259, 2016.

ZHENG, B.; WANG, L.; LEI, K.; NAN, B. Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River estuary and the adjacent area, China. **Chemosphere**, v.

146, p. 91-100, 2016.

ZHOU, J. L.; FILEMAN, T; W.; EVANS, S.; DONKIN, P.; LLEWLLYN, C.; READMAN, J. W.; MANTOURA, R. C. F.; ROWLAND, S. J. Fluoranthene and pyrene in the suspended particulate matter and surface sediments of the Humber Estuary, UK. **Marine Pollution Bulletin**, v. 36, p. 587-597, 1998.

APÊNDICE A**Tabela A** - Recuperação do Terfenil D14 na determinação do LDM utilizado nas amostras de caracterização para a determinação de HPAs no MPS

Concentração medida (μL^{-1})	Concentração esperada (μL^{-1})	% de recuperação
63,62	50	127,241178
58,91	50	117,821838
64,77	50	129,535515
55,51	50	111,02463
66,29	50	132,583719
61,83	50	123,652866
64,07	50	128,143762
39,96	50	79,9116333

Fonte: a autora 2019.

APÊNDICE B

Tabela B- Recuperação do Terfenil D14 nas extrações de HPAs no MPS das amostras de caracterização do estuário do rio São Paulo

Amostra	%Recuperação
CRT P1	110,9402369
CRT P2.1	96,05794241
CRT P2.2	130,013621
CRT P3	52,22008374
CRT P4	51,69132191
CRT P5	55,15133135
CRT P6	72,99300549
CRT P7	79,68879847
CRT P8.1	114,9015254
CRT P8.2	66,71111111
CRT P8.3	65,76666667
CRT P 9	65,51089632
CRT P 10.1	93,0941818
CRT P10.2	98,53315656
CRT P10.3	53,11240067
CRT P11	93,03888889
CRT P12	75,45
CRT P13	93,97777778
CRT P14	98,47222222
CRT P15.1	87,47222222
CRT P 15.2	91,86666667
CRT P 15.3	119,8277778
CRT P16	117,5333333
CRT P17	112,3388889
CRT P18	115,7833333

Fonte: a autora 2019.

APÊNDICE C

Tabela C- Recuperação do padrão TERFENIL D14 nas extrações das amostras do experimento sde simulação de formação do OSA

Amostra	%Recuperação coluna	Amostra	%Recuperação fundo
P1C	114,5021693	P1F	75,54794271
P2.1C	120,0534016	P2.1F	106,1596492
P2.2C	88,25459481	P2.2F	108,4115379
P2.3C	85,30891467	P2.3F	65,59222512
P3C	96,26913247	P3F	78,85972265
P4C	133,0542272	P4F	134,133813
P5C	114,4133615	P5F	78,01347224
P6C	66,22221893	P6F	46,52897922
P7C	90,74184088	P7F	82,07514616
P8.1C	90,76886183	P8.1F	73,04944662
P8.2C	86,97140528	P8.2F	96,1961397
P8.3C	78,90893526	P8.3F	74,00938752
P9C	100,4357915	P9F	110,0869008
P10.1C	83,67814939	P10.1F	106,8641098
P10.2C	67,61046482	P10.2F	83,13701903
P10.3C	68,46081001	P10.3F	84,95697882
P11C	78,89171626	P11F	128,8511927
P12C	118,0238762	P12F	71,84
P13C	115,0382237	P13F	79,2
P14C	115,7195946	P14F	87,94
P15.1C	84,56558153	P15.1F	106,8231615
P15.2C	81,80848102	P15.2F	67,41078085
P16C	86,32488793	P16F	87,17
P17C	122,1460127	P17F	77,07
P18C	134,9632754	P18F	110,4266708

Fonte: a autora 2019