



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

**JÉSSICA VERÂNE LIMA DA SILVA**

**FITORREMEDIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS  
POR *Rhizophora mangle* EM SEDIMENTO DE MANGUEZAL CONTAMINADO  
POR PETRÓLEO BRUTO**

Salvador  
2019

JÉSSICA VERÂNE LIMA DA SILVA

**FITORREMEDIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS POR  
*Rhizophora mangle* EM SEDIMENTO DE MANGUEZAL CONTAMINADO POR  
PETRÓLEO BRUTO**

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

**Fitorremediação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos por  
*Rhizophora mangle* em sedimento de manguezal contaminado por  
petróleo bruto**

Por

**Jéssica Verâne Lima da Silva**

(Oceanógrafa – Universidade Federal da Bahia – UFBA - 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 (NEA/IGEO/UFBA)*

*Profa. Dra. Danúsia Ferreira Lima (NEA/IGEO/UFBA)*

*Rita Maria Weste Nano*  
\_\_\_\_\_

*Profa. Dra. Rita Maria Weste Nano (IFBA)*

**Data da Defesa Pública: 16/05/2019**

SALVADOR-BAHIA

MAIO/2019

À Indiara, fôlego da minha vida.

Eu te segurava bem pertinho e sentia o cheiro do céu.  
Você fez de mim uma mãe e esse é o meu melhor papel.  
E de todas as pessoas que poderiam ser, você veio pra mim e eu pra você

Do livro “Pra mim e pra você. Um livro, dois olhares”, de Rafaela Carvalho, 2019

Enquanto você dorme o tempo anda  
Enquanto você anda o tempo corre  
Enquanto você corre o tempo voa  
A gente voa alto e o tempo não volta.

Don L – Roteiro pra Aïnouz, Vol. 3 – 2017

## AGRADECIMENTOS

Sou imensamente grata a Deus pelo dom da vida, por tudo que tem me proporcionado nessa caminhada, por ter estado comigo em todos os momentos e acalmado meu coração nos momentos mais difíceis. Agradeço a toda minha família, em especial, aqueles que compartilho meu trilhar diário. Cristiano, meu esposo, que de forma especial me apoiou em todos os momentos desta jornada, agradeço também à nossa filha, Indiara, que embora não tenha conhecimento disto, me iluminou e fortaleceu na parte final do trabalho, vocês são meus motivos de felicidade constante. Me fortalecem e perfumam todos os dias, tornando a caminhada mais leve e prazerosa, eu amo vocês.

Sou muito grata à minha sogra e cunhadas, minha segunda família. Em especial a Dora e Michele, por terem nos acolhido em seus lares, por diversos momentos, abrindo mão de suas rotinas diárias, para que eu pudesse, no turbilhão do puerpério, tentar escrever este trabalho em “tranquilidade”, enquanto elas acolhiam as necessidades básicas da minha filha recém-nascida, que no momento demandava de colo e atenção em tempo integral, que nem sempre queria outro colo sem ser o de mãe.

Lua Sena e Lore, dois seres lindos e iluminados, que sempre me acolhem e me abraçam, com amor e paz, e que moram na intimidade do meu coração. A mãe de Lua, minha tia Dalva, obrigada por todo o carinho, atenção e cuidado, amo vocês!

Um agradecimento especial a Marcão, grande amigo e irmão de todas as horas. Sempre com afeto, carinho, amor, paz e um demorado abraço nos encontrávamos. Compartilhamos enormes alegrias e aflições no decorrer desses 10 anos de amizade. Muito obrigada meu amigo, por todas ligações com conselhos trocados, orientações, tantas palavras de apoio, acolhimento... você sempre solícito e pronto para ajudar e ouvir. Obrigada pela nossa amizade e todo companheirismo, tanto neste trabalho como no cotidiano, te amo.

Nai, Teu e Eve, muito obrigada meus amores pela parceria desde o início do projeto, na confecção do experimento, análises, e pela grande troca de conhecimentos. Em especial, agradeço a Nai, pela ajuda incondicional, sendo meus olhos, braços e ouvidos, juntamente com Vere e Marcão, para finalizar minhas análises no momento da gestação. Eles me aguentaram por longos minutos, às vezes horas no telefone. Sempre que havia mudança no planejamento eu era prontamente informada, me sentia no laboratório com eles às vezes, nem sei como agradecer a vocês por tanto, amooo.

Agradeço à toda equipe do Lepetro, pelo suporte, orientação e auxílio durante as atividades de laboratório e de campo, sempre solícitos. E, tantos outros, que ajudaram em análises, coletas, preparo de reagentes etc. Aos professores da POSPETRO, por todos ensinamentos compartilhados. À professora Olívia, pelo apoio e confiança. A meu orientador, Ícaro, que ao longo dessa jornada acadêmica, tem depositado confiança em meu profissionalismo e potencial. Muito obrigada pela orientação, oportunidade, dedicação, apoio e principalmente pela confiança e paciência. Às professoras Danúsia Lima, Olívia Oliveira e Rita Nano, por se prontificarem e aceitarem o convite para a banca examinadora desta dissertação.

À ONG Vovó do Mangue, pela solicitude e atenção que tiveram conosco em todos os esclarecimentos e dúvidas, além da doação das mudas. À segurança da Petrobras, possibilitando e apoiando todas as nossas coletas.

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

Agradeço a todos que passaram pela minha caminhada e contribuíram para a construção do meu eu de hoje. Luz e saúde para todos nós, só gratidão!

SILVA, Jéssica Verâne Lima da. **Fitorremediação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos por *Rhizophora mangle* em sedimento de manguezal contaminado por petróleo bruto**. 43 f. il. 2019. Dissertação (Mestrado em Geoquímica do Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2019.

## RESUMO

Os ecossistemas costeiros localizados nas proximidades de centros urbanos e industriais vêm sendo impactados por contaminantes orgânicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Os HPAs são formados por dois ou mais anéis aromáticos condensados, com potencial carcinogênico, mutagênico, recalcitrante e tóxico. O manguezal do estuário do rio São Paulo, ao norte da Baía de Todos os Santos (BTS), Bahia, está inserido em uma região de intensas atividades antrópicas, situada a margem da Refinaria Landulpho Alves de Mataripe (RLAM). Em virtude dessa realidade, o objetivo deste estudo foi fornecer subsídios para remediar o sedimento de manguezal, aplicando em escala laboratorial a técnica da fitorremediação com mudas de mangue vermelho (*Rhizophora mangle*) na remediação dos 16 HPAs considerados prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). Foi aperfeiçoado um sistema de fitorremediação, simulando condições aproximadas do ambiente de manguezal, com mudas da espécie cultivadas durante três meses, em sedimento contaminado artificialmente com petróleo bruto proveniente da Bacia do Recôncavo. Como sistema de referência, houve unidades em mesmas condições, porém sem a adição da espécie de planta, atenuação natural. O monitoramento temporal dos bioprocessos foi realizado nos intervalos de 20, 40 e 90 dias. A porcentagem de degradação do total de HPAs alcançou 60,76% (10.540,33 - 4.135,82 ng g<sup>-1</sup>) na fitorremediação após 90 dias, enquanto na atenuação natural esse valor foi de 49,57% (10.540,33 - 5.315,45 ng g<sup>-1</sup>). Em suma, as concentrações individuais dos HPAs no final do experimento, foram menores em 10 (Naftaleno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Criseno, Benzo [b] Fluoranteno, Benzo [k] Fluoranteno, Benzo [a] Pireno) dos 16 HPAs no solo rizosférico do que no não-rizosférico. Na atenuação natural, 4 (Benzo [a] Antraceno, Indeno [123, cd] Pireno, Dibenzo [ah] Antraceno, Benzo [ghi] Perileno) dos 16 HPAs estiveram em concentrações menores que na fitorremediação. Os dois restantes (Acenaftileno e Acenafteno) obtiveram valores acima do inicial, para ambos os experimentos. Os HPAs constituídos por 2, 3 e 5 anéis aromáticos, obtiveram maior degradação na fitorremediação (37,57%, 69,71% e 29,73% respectivamente). Em contrapartida, os HPAs com 4 e 6 anéis aromáticos obtiveram melhor degradação na atenuação natural, representando 52,39% - 22,24% respectivamente. Com relação às mudas de *Rhizophora mangle*, não houve variações significativamente distintas entre as unidades de simulação contaminada e controle, havendo em ambas, aparição de deformações nas folhas, e surgimento de brotos. A fitorremediação com *Rhizophora mangle* mostrou eficiência na remediação de ambientes de manguezal, apesar de não haver diferenças expressivas entre a atenuação natural. Faz-se necessário estudos quanto aos microrganismos associados à rizosfera da espécie e interações que ocorrem entre exsudatos-contaminante.

**Palavras-chave:** HPAs, manguezais, remediação, *Rhizophora mangle*.

SILVA, Jéssica Verâne Lima da. **Fitorremediação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos por *Rhizophora mangle* em sedimento de manguezal contaminado por petróleo bruto**. 43 f. il. 2019. Dissertação (Mestrado em Geoquímica do Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2019.

## ABSTRACT

Coastal ecosystems located near urban and industrial centers have been impacted by organic contaminants, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). PAHs are formed by two or more condensed aromatic rings with carcinogenic, mutagenic, recalcitrant and toxic potential. The mangrove of the São Paulo estuary, north of Bahia de Todos os Santos (BTS), Bahia, is located in a region of intense anthropic activities, located on the edge of the Landaupho Alves de Mataripe Refinery (RLAM). Due to this reality, the objective of this study was to provide subsidies for remediation of mangrove sediment, applying the phytoremediation technique with red mangrove (*Rhizophora mangle*) seedlings in the laboratory to remediate the 16 HPAs considered by the State Environmental Protection Agency United States (USEPA). A phytoremediation system was developed, simulating approximate conditions of the mangrove environment, with seedlings cultivated for three months, in sediment artificially contaminated with crude oil from the Recôncavo Basin. As a reference system, there were units in the same conditions, but without the addition of the plant species, natural attenuation. The temporal monitoring of the bioprocesses was performed at intervals of 20, 40 and 90 days. The percentage of degradation of total PAH reached 60.76% (10,540.33 - 4,158.82 ng g<sup>-1</sup>) in phytoremediation after 90 days, while in natural attenuation this value was 49.57% (10,540.33 - 5,315.45 ng g<sup>-1</sup>). In summary, individual concentrations of PAHs at the end of the experiment were lower in 10 (Naphthalene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Chrysene, Benzo [b] Fluoranthene, Benzo [k] Fluoranthene, Benzo [a] Pyrene) of the 16 HPAs in the rhizospheric soil than in the non-rhizospheric soil. In the natural attenuation, 4 (Benzo [a] Anthracene, Indeno [123, cd] Pyrene, Dibenzo [ah] Anthracene, Benzo [ghi] Perylene) of the 16 HPAs were in lower concentrations than in phytoremediation. The remaining two (Acenaphthylene and Acenafteene) obtained values above the initial, for both experiments. PAHs consisting of 2, 3 and 5 aromatic rings, obtained higher degradation in phytoremediation (37.57%, 69.71% and 29.73%, respectively). In contrast, HPAs with 4 and 6 aromatic rings obtained better degradation in the natural attenuation, representing 52.39% - 22.24% respectively. Regarding the *Rhizophora mangle* seedlings, there were no significant differences between the contaminated and control simulation units, with both occurrence of deformations in the leaves, and appearance of shoots. Phytoremediation with *Rhizophora mangle* showed efficiency in the remediation of mangrove environments, although there were no significant differences between natural attenuation. It is necessary to study the microorganisms associated with the rhizosphere of the species and interactions that occur between pollutant exudates.

**Keywords:** HPAs, mangroves, remediation, *Rhizophora mangle*.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>Fitorremediação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimento de manguezal, usando <i>Rhizophora mangle</i> .....</b>	<b>13</b>
3.1	INTRODUÇÃO.....	14
3.2	ÁREA DE ESTUDO .....	17
3.3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
<b>3.3.1</b>	<b>Procedimentos de amostragem e acondicionamento das amostras .....</b>	<b>19</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Coleta da água estuarina.....</b>	<b>20</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Aquisição das mudas de <i>Rhizophora mangle</i>.....</b>	<b>20</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Montagem do experimento .....</b>	<b>20</b>
<b>3.3.5</b>	<b>Monitoramento temporal da remediação e descarte de resíduos.....</b>	<b>22</b>
<b>3.3.6</b>	<b>Atividades laboratoriais .....</b>	<b>23</b>
3.3.6.1	Caracterização granulométrica .....	23
3.3.6.2	Determinação do Carbono Orgânico Total (COT) – Matéria Orgânica (MO) ..	23
3.3.6.3	Nitrogênio total e Fósforo.....	23
3.3.6.4	Determinação de HPAs no sedimento.....	24
<b>3.3.7</b>	<b>Análise estatística .....</b>	<b>24</b>
3.4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	25
<b>3.4.1</b>	<b>Parâmetros físico-químicos .....</b>	<b>25</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Caracterização do sedimento .....</b>	<b>26</b>
3.4.2.1	Granulometria.....	26
3.4.2.2	Matéria orgânica.....	27
3.4.2.3	Nitrogênio e fósforo .....	27
<b>3.4.3</b>	<b>Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos .....</b>	<b>28</b>
<b>3.4.4</b>	<b>Análise de componentes principais .....</b>	<b>32</b>
3.5	CONCLUSÕES .....	35
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO GERAL.....</b>	<b>36</b>

## REFERÊNCIAS

## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo é utilizado em larga escala industrial, como matéria-prima na produção de diversos produtos, sendo também fonte primária de energia em escala mundial (GOLDEMBERG et al., 2014; HAUGE et al., 2014; ITOPI, 2019). Em função dos avanços industriais, científicos e tecnológicos, como consequência da Primeira Guerra Mundial, a utilização do petróleo foi largamente difundida (CANELAS, 2007; FUNDÃO, 2010).

Em consequência da sua composição, derramamentos de petróleo, em qualquer volume, podem acarretar impactos negativos ao meio ambiente, de forma imediata e/ou a longo prazo, causando danos que envolve a fauna, flora e também a sociedade (SØRENSEN, 2012; LI, 2014). As regiões costeiras têm sido impactadas por contaminantes orgânicos frequentemente, com maior destaque para as áreas próximas a grandes centros urbanos, onde grande parte das atividades petrolíferas estão sendo desenvolvidas, tornando essas áreas mais vulneráveis (WAGENER et al., 2012; NEIRA et al., 2017).

Um dos constituintes do petróleo, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), é uma classe complexa de poluentes químicos orgânicos, formados por carbono e hidrogênio, organizados de dois a mais anéis aromáticos condensados (LIU et al., 2009, WANG et al., 2015). Apresentam baixa solubilidade em água, tendo portanto, uma maior tendência de associação às fases sólidas, como os tecidos biológicos, a adsorção a partículas em suspensão e de sedimentos, aumentando a persistência e o impacto gerado ao ecossistema afetado (MAIOLI et al., 2010; ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2015), além de apresentar elevada toxicidade aos organismos (SOLIMAN; WADE, 2008; LIU et al., 2009).

Por possuírem importância ambiental e toxicológica, devido às suas propriedades carcinogênicas, persistência e acúmulo nos ambientes, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) inclui 16 HPAs na lista de poluentes prioritários em estudos ambientais, inseridos em um conjunto de compostos orgânicos conhecidos como poluentes orgânicos persistentes (POPs): naftaleno (Naf), acenaftileno (Ac), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Phe), antraceno (Ant), fluoranteno (Fluo), pireno (Pyr), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (Chr), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF), benzo(a)pireno (BaP), indeno[123 cd]pireno (InP), dibenzo(ah)antraceno (DBA), benzo(ghi)perileno (BghiP); que vêm sendo amplamente documentados em estudos ambientais (MAIOLI et al. 2010; CHEN; CHEN, 2011; HE et al., 2014; QIU et al., 2018; ZHAO et al., 2018); detalhes constam no Quadro 1.

**Quadro 1-** Estrutura dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos considerados prioritários em estudos ambientais segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA)

Composto	Estrutura	Abreviatura	Nº de anéis	Massa molar [g/mol]
<b>Naftaleno</b>		Naf	2	128,2
<b>Acenaftileno</b>		AcNf	3	152,2
<b>Acenafteno</b>		AcN	3	154,2
<b>Fluoreno</b>		FL	3	166,2
<b>Fenantreno</b>		FEN	3	178,2
<b>Antraceno</b>		NA	3	178,2
<b>Fluoranteno</b>		FLU	4	202,3
<b>Pireno</b>		Pir	4	202,3
<b>Benzo[a]antraceno</b>		BaA	4	228,3
<b>Criseno</b>		Cri	4	228,3
<b>Benzo[b]fluoranteno</b>		BbF	5	252,3
<b>Benzo[k]fluoranteno</b>		BkF	5	252,3
<b>Benzo[a]pireno</b>		BaP	5	252,3
<b>Dibenzo[a,h]antraceno</b>		DahA	5	278,4
<b>Benzo[ghi]perileno</b>		BghiP	6	276,3
<b>Indeno[1,2,3-cd]pireno</b>		IP	6	276,3

Fonte: Adaptado de BOJES; POPE (2007); CAVALCANTE (2007); TOBISZEWSKI; NAMIESNIK (2012).

As florestas de mangue são particularmente difíceis para proteger e limpar, uma vez ocorrido o derramamento de petróleo, porque elas são fisicamente intrincadas, relativamente de difícil acesso, algumas são quase impenetráveis e inóspitas para os seres humanos. Operações de limpeza intrusivas podem danificar significativamente as raízes e plântulas dos mangues, além de possibilitar o transporte do petróleo para camadas mais profundas do sedimento, atingindo uma maior área de contaminação, onde pode ser mais lenta a degradação pelos processos intempéricos, bem como, a baixa disponibilidade de oxigênio dissolvido e muitas vezes um pH mais ácido, podem dificultar ação dos microrganismos

hidrocarbonoclasticos, geralmente heterotróficos e aeróbicos (MOREIRA et al., 2016). Sendo assim, o acesso ao interior de florestas de mangue, bem como a escolha ou não por uma técnica de remediação, deve ser limitado e altamente supervisionado, analisado de forma cautelosa, visto que a aplicação de métodos inadequados pode ocasionar impactos similares ou até mais sérios que o efeito do óleo (MIRANDA; ANJOS; MOREIRA, 2014).

Esforço considerável de pesquisa tem sido direcionado para o desenvolvimento de técnicas eficazes de limpeza e remediação de manguezais. Várias estratégias como a atenuação natural, bioaugmentação e fitorremediação têm sido empregadas para biorremediação. A fitorremediação é uma técnica emergente que utiliza as plantas e os microrganismos associados para remediação de sedimento e água, contaminados por poluentes tóxicos (ZHANG et al., 2010). Diversos grupos de plantas mostram-se promissoras como agentes para fitorremediação, dentre eles: gramíneas, leguminosas, hortaliças, espécies de porte arbóreo e diversas outras. Já foram obtidos resultados promissores com o uso da fitorremediação para elementos traços, agrotóxicos, explosivos, solventes clorados, subprodutos tóxicos da indústria e hidrocarbonetos de petróleo (REZEK, 2008; MOREIRA et al., 2011; WANG et al., 2014; HE; CHI, 2016; RICHTER et al., 2016; CRISTALDI et al., 2017; NAIDOO; NAIDOO, 2018).

Ao longo do tempo, foram reportados vários acidentes envolvendo os processos de exploração, refino e transporte de óleo. Estima-se que, aproximadamente 116.000 toneladas de petróleo, tenham sido lançados no meio ambiente no ano de 2018, maior quantidade anual registrada em 24 anos (ITOPF, 2019).

Em função desse cenário, e reconhecendo a importância socioambiental dos ambientes costeiros, em particular as áreas de manguezais, surge a necessidade de elaboração e aprimoramento de métodos para remediação dessas áreas ambientais sensíveis aos impactos gerados pelo derramamento de petróleo. O estudo da eficiência da espécie vegetal de mangue na aplicação da Fitorremediação, visa a importância da recuperação, monitoramento e conservação do ecossistema de manguezal, devido às principais funções ambientais deste ecossistema. Desta forma, a hipótese da presente pesquisa é que a aplicação da técnica de fitorremediação usando mangue vermelho (*Rhizophora mangle*), irá potencializar a remediação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes no sedimento de manguezal, contaminado artificialmente por petróleo bruto da Bacia do Recôncavo. O estuário alvo desse estudo foi o do rio São Paulo, em virtude de sua localização próximo a Refinaria Landulpho Alves de Mataripe (RLAM), município de Candeias, Bahia.

A formatação geral dessa dissertação segue as normas estabelecidas pela Resolução do Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (Pospetro) de nº 01/2012.

## 2 OBJETIVOS

O presente estudo teve como objetivo verificar a eficiência da fitorremediação na biodegradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em sedimentos de manguezal impactados por atividades petrolíferas, através do uso da *Rhizophora mangle*.

Este objetivo principal está vinculado aos seguintes objetivos específicos:

- i. aprimorar o sistema de fitorremediação utilizado por Moreira (2011) para melhoria do processo de remediação;
- ii. avaliar a influência dos parâmetros físico-químicos na remoção do petróleo durante a aplicação da fitorremediação;
- iii. monitorar a degradação temporal dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) durante a simulação da fitorremediação;
- iv. analisar de forma integrada os processos biogeoquímicos durante a simulação da fitorremediação;
- v. verificar se ocorrem alterações morfológicas das mudas cultivadas em sedimento contaminado e controle.

### **3 FITORREMEDIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM SEDIMENTO DE MANGUEZAL, USANDO *RHIZOPHORA MANGLE***

#### RESUMO

O manguezal do estuário do rio São Paulo está inserido em uma região de intensas atividades antrópicas, situada a margem de uma refinaria. Diante disso, o objetivo da presente pesquisa foi investigar o desempenho da espécie de planta mangue vermelho (*Rhizophora mangle*), na remediação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em sedimento de manguezal contaminado artificialmente por petróleo bruto, proveniente da Bacia do Recôncavo. Experimento de fitorremediação foi realizado em escala laboratorial, simulando condições aproximadas do ambiente de manguezal, cultivando mudas de mangue vermelho em sedimento contaminado. Como referência, houve unidades em mesmas condições, porém sem adição da espécie de planta, atenuação natural. Dentre os 16 HPAs considerados como prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, os constituídos por 2, 3 e 5 anéis aromáticos obtiveram maior degradação na fitorremediação (38%, 70% e 30% respectivamente). E 52% - 22% na atenuação natural, para 4 e 6 anéis respectivamente. Foi observado uma remoção dos HPAs totais, representando 60,76% na fitorremediação e 49,57% na atenuação natural. A interpretação do PCA, reafirma a relação existente entre as concentrações de HPAs com a MO, pH, Eh e OD, sendo possível observar, que as concentrações de MO alteraram a mobilidade e biodisponibilidade dos contaminantes. Os teores de N, P e salinidade atuaram secundariamente na remediação dos HPAs, quando comparados aos demais fatores analisados. É possível verificar a eficiência da planta em estudo, na remediação do sedimento de manguezal contaminado por petróleo bruto. Quanto às mudas utilizadas, não foram observadas variações morfológicas distintas entre as simulações controle e contaminada, havendo deformações similares em ambos experimentos.

#### ABSTRACT

The mangrove of the São Paulo River estuary is located in a region of intense human activities, located on the edge of a refinery. Therefore, the objective of the present research was to investigate the performance of the species of red mangrove plant (*Rhizophora mangle*), in the remediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in mangrove sediment artificially contaminated by crude oil, from the Recôncavo Basin. Phytoremediation experiment was carried out on a laboratory scale, simulating approximate conditions of the mangrove environment, cultivating red mangrove seedlings in contaminated sediment. As a reference, there were units in the same conditions, but without adding the plant species, natural attenuation. Among the 16 PAHs considered as priorities by the United States Environmental Protection Agency, those made up of 2, 3 and 5 aromatic rings had greater degradation in phytoremediation (38%, 70% and 30% respectively). And 52% - 22% in natural attenuation, for 4 and 6 rings respectively. A removal of total PAHs was observed, representing 60.76% in phytoremediation and 49.57% in natural attenuation. The PCA interpretation reaffirms the relationship between the concentrations of PAHs with OM, pH, Eh and OD, and it is possible to observe that the concentrations of MO altered the mobility and bioavailability of the contaminants. The levels of N, P and salinity acted secondarily in the remediation of PAHs,

when compared to the other factors analyzed. It is possible to verify the efficiency of the plant under study, in the remediation of mangrove sediment contaminated by crude oil. As for the seedlings used, no distinct morphological variations were observed between the control and contaminated simulations, with similar deformations in both experiments.

### 3.1 INTRODUÇÃO

Os ecossistemas de manguezal são reconhecidos como importante recurso econômico e biológico, sendo berçário natural para muitas espécies, e como habitat entre os ambientes terrestres e marinhos, apresentando condições propícias para a alimentação, proteção e reprodução, desempenhando um papel fundamental na manutenção do equilíbrio ecológico e na diversidade de espécies ao longo da linha costeira de regiões tropicais e subtropicais, constituindo uma fauna diversificada (RAMDINE et al., 2012; WENG et al., 2013; MUKHERJEE et al., 2014; ZHANG et al., 2014; DUKE E SCHMITT, 2015). É uma região altamente valorizada pelo homem, utilizada para diversas atividades tais como pesca artesanal, extração de mariscos, agropecuária, turismo, entre outros.

A pesca artesanal e a extração de mariscos (moluscos e crustáceos) estão bastante disseminadas em todas as comunidades ribeirinhas e são as principais fontes de proteína e renda para a população local, fornecendo produtos e serviços, alguns dos quais não são facilmente quantificáveis em termos econômicos (BARROS et al., 2009; JESUS, 2011; MIRANDA; ANJOS; MOREIRA, 2014). O manguezal é ainda, uma das regiões mais produtivas biologicamente, com elevada concentração de matéria orgânica, e conseqüentemente, atuando como barreira física e biogeoquímica de contaminantes orgânicos tais como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), agindo como importante sumidouro desse e de outros poluentes (RAMDINE et al., 2012; WANG et al., 2014a; WANG et al., 2014b).

Os HPAs são um grupo de poluentes orgânicos persistentes (POPs), que consistem em dois ou mais anéis aromáticos condensados. Suas principais fontes para o meio ambiente são, de forma geral, fontes petrogênicas (derramamentos acidentais de petróleo e seus derivados) e pirogênicas (queima de biomassa e combustíveis fósseis - incineração de resíduos, incêndios florestais e de plantações) (SHEN et al., 2013; HE et al., 2014; ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2015; ZHANG et al., 2015). Entretanto, os HPAs possuem também origem natural ou biogênica, como em depósitos de carvão e petróleo, vulcões e podem ser sintetizados por organismos, como bactérias, fungos, plantas e alguns insetos (SOJINU et al., 2011). Sabe-se ainda que alguns HPAs possuem recalcitrância e propriedades mutagênicas / carcinogênicas, existindo uma grande preocupação com sua persistência ambiental ao longo da cadeia trófica (SHAHSAVARI et al., 2016). Assim, a remediação do sedimento

contaminado com HPAs é de grande importância (GAO et al., 2013; SAN ROMAN et al., 2016; KUPPUSAMY et al., 2017).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) considera prioritários 16 HPAs em estudos ambientais: naftaleno (Naf), acenaftileno (Ac), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Phe), antraceno (Ant), fluoranteno (Fluo), pireno (Pyr), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (Chr), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF), benzo(a)pireno (BaP), indeno[123 cd]pireno (InP), dibenzo(ah)antraceno (DBA), benzo(ghi)perileno (BghiP). As moléculas de HPA se diferem pelo tamanho e número de anéis aromáticos, sendo os com três ou menos anéis considerados de baixo peso molecular (BPM), enquanto aqueles com mais de três anéis são considerados de alto peso molecular (APM).

As características físico-químicas dos HPAs lhes conferem propriedades hidrofóbicas, e quando presentes no meio, tendem a associar-se com as fases sólidas, como material particulado em suspensão e tecidos biológicos, acumulando-se no sedimento e aumentando sua persistência e impacto gerado ao ecossistema (MAIOLI et al., 2010; ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2015). Esse acúmulo dos HPAs na matriz sedimentar, também é influenciado pelas características dos grãos sedimentares (tamanho, teor de matéria orgânica, etc.), sendo que os mais finos, argilos-minerais, possuem alta área superficial, facilitando essa adsorção (ZHANG et al., 2011).

A Baía de Todos os Santos (BTS) está localizada no estado da Bahia, e é envolta pelo aglomerado urbano de Salvador e municípios que compõem o recôncavo baiano, sendo alvo de intensa atividade industrial, portuária e de exploração petrolífera desde a década de 1940 (HATJE et al., 2009; WAGENER et al., 2010; MILAZZO, 2011). Estas atividades vêm contribuindo para a degradação do meio ambiente na baía, inclusive dos estuários que ali aportam. Impacto esse, que foi impulsionado com a construção da primeira refinaria do Brasil, a Refinaria Landulpho Alves de Mataripe (RLAM), instalada em uma área de manguezal no município de Madre de Deus, concentrando nessa área as atividades de refino e transporte do petróleo por meio de portos, como o Terminal de Madre de Deus (PETROBRAS, 2018).

Segundo Orge e colaboradores (2000), em 1992 houve um acidente com um navio tanque, o qual alastrou 48.000 L de petróleo bruto em ecossistema de manguezal a nordeste da BTS. Em 2009, em torno de 2.500 L de óleo vazaram (HATJE; DE ANDRADE, 2009) e em 2013, houve o incêndio do navio Golden Miller, situado no Porto de Aratu, onde resultou no vazamento de óleo combustível para BTS, segundo informações da CODEBA (2013).

As respostas do ecossistema a um derramamento de petróleo, bem como a dificuldade para recuperação da área atingida, irão depender de fatores químicos, físicos, oceanográficos e microbiológicos, tais como: sazonalidade, volume e características do óleo derramado, hidrodinâmica local, disponibilidade de nutrientes, irradiação solar, localização geográfica,

granulometria do sedimento, composição da comunidade microbiana, dentre outros fatores (GARCIA; LA ROVERE, 2011; QI et al., 2014).

Pesquisas vêm sendo realizadas à cerca de técnicas eficazes na remediação de sedimentos contaminados por HPAs. Dentre elas, a fitorremediação consiste em uma técnica inovadora que coloca a própria natureza a favor da recuperação do meio ambiente, fazendo uso das plantas e dos microrganismos associados para remediar os poluentes. (ZHANG et al., 2010; MOREIRA et al., 2011; LIAO et al., 2015). Ao incluir plantas em esquemas de biorremediação, elas ajustam o ambiente geoquímico na região da rizosfera, fornecendo condições ideais para o crescimento e desenvolvimento de fungos e bactérias que podem usar os contaminantes orgânicos como fonte de carbono, geralmente levando à degradação/mineralização desses compostos. Fato este que ocorre principalmente devido a exsudações radiculares e enzimas oxidativas (SUN et al. 2010; ANDREOLLI et al., 2013; GAO et al., 2013; HAICHAR et al., 2014), que propiciam uma melhor atividade microbiana e podem atuar como surfactantes, aumentando a biodisponibilidade dos contaminantes (REICHENAUER e GERMIDA 2008; GAN et al., 2009). Além disso, o sistema radicular penetra no solo, podendo aumentar a aeração e, portanto, a degradação aeróbica em camadas mais profundas, permite o contato com o sedimento, água e ar simultaneamente.

Plantas com estresse induzido, devido à presença de poluentes, sofrem uma mudança tanto na quantidade quanto na qualidade dos exsudatos radiculares (MINGJI et al., 2009). Entende-se por exsudatos radiculares aminoácidos, ácidos orgânicos, carboidratos e outros metabólitos secundários, que alteram as propriedades dos sedimentos entre a rizosfera e a não rizosfera (LU et al., 2011; HAICHAR et al., 2014), sendo mais observado, melhor eficiência na remediação de HPAs em solos plantados do que não plantados (KAWASAKI et al., 2016; KONG et al., 2018). Também conhecida como rizodegradação, é um processo de fitorremediação assistida por microrganismos, onde o contaminante é transformado principalmente por bactérias e fungos que existem na vizinhança das raízes das plantas (REICHENAUER e GERMIDA, 2008; GARTLER et al., 2014). Os processos na rizosfera normalmente são de natureza sinérgica, originando de uma interação intensiva entre plantas e microrganismos presentes no sedimento (GAN et al., 2009; TRIPATHI et al., 2013).

O presente estudo teve como principal objetivo verificar o potencial da espécie de mangue *Rhizophora mangle*, em fitorremediar HPAs em sedimento de manguezal contaminado com petróleo bruto, em associação com a microbiota endógena do sedimento. Acompanhando a degradação do óleo em sedimento plantado e não plantado.

A seleção da espécie *Rhizophora mangle*, utilizada neste trabalho, baseou-se no indício do potencial fitorremediador para contaminantes orgânicos, encontrado por Moreira (2011), em especial, hidrocarbonetos de petróleo residual. Além de ser sugerida como uma espécie predominante em florestas de mangue (WHELAN, et al 2005; MCKEE; DONALD e

FELLER, 2007), apresentar, segundo Marchand e colaboradores (2011), um sistema radicular bem desenvolvido, permitindo uma maior exposição ao óleo e conseqüentemente, uma maior atuação na degradação do óleo.

### 3.2 ÁREA DE ESTUDO

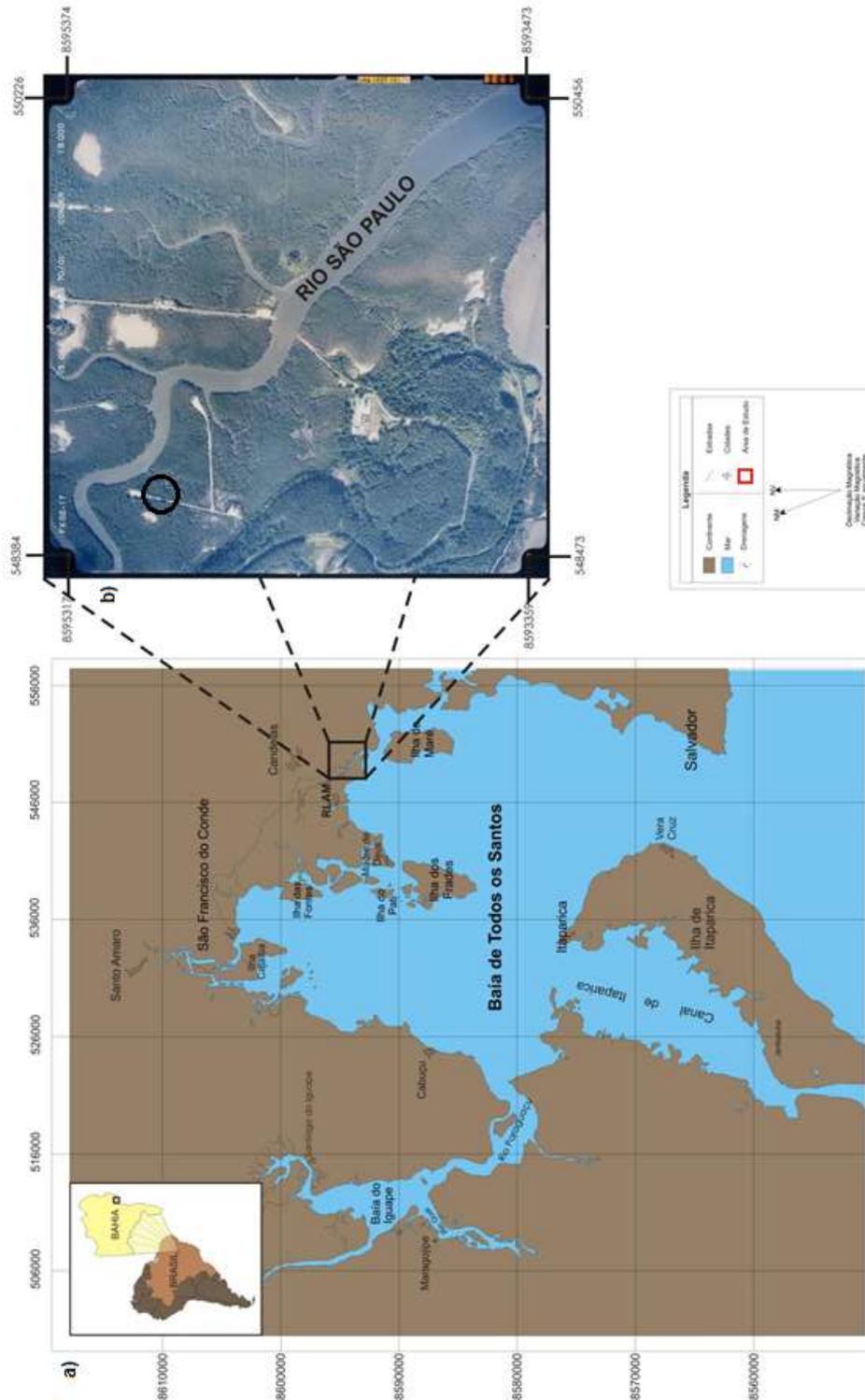
O estuário do rio São Paulo, está situado na Baía de Todos os Santos (BTS), no estado da Bahia (Figura 1). A BTS é considerada a segunda maior baía do Brasil, com área de 1.112 km<sup>2</sup> (CIRANO; LESSA, 2007; HATJE; BARROS, 2012) e possui como arcabouço geológico (embasamento) rochas sedimentares da bacia sedimentar do Recôncavo, que consiste, em uma sub-bacia do conjunto de bacias conhecido como Recôncavo-Tucano-Jatobá (DOMINGUEZ; BITTENCOURT, 2009). Destaca-se historicamente por ter sido palco das primeiras atividades petrolíferas no território brasileiro, que teve início em 1939, quando este recurso mineral foi descoberto no subúrbio ferroviário do Lobato, em Salvador (BAHIA, 2004).

A região da BTS é circundada por uma das maiores regiões metropolitanas do país, possuindo 15 municípios, os quais estão distribuídos em aproximadamente 184 km de extensão. Salvador, capital do estado, é o município mais habitado, com aproximadamente 2,6 milhões de habitantes (IBGE, 2019). Os municípios que rodeiam a BTS possuem inúmeras atividades e pólos industriais, como o Centro Industrial de Aratu (CIA), a Refinaria Landulpho Alves (RLAM), o Estaleiro do Paraguaçu, entre outros. Essas atividades acarretam em valores econômicos para a sociedade, em contrapartida, envolvem riscos significativos ao meio ambiente como um todo (QUEIROZ; CELINO, 2008; HATJE et al., 2009; MILAZZO, 2011).

Na porção norte da BTS, entre os municípios de São Francisco do Conde e Candeias, ao lado da Refinaria Landulpho Alves de Mataripe (RLAM), deságua o rio São Paulo (BAHIA, 2004). O estuário do rio São Paulo é uma região protegida da ação das ondas e com predomínio de sedimentos argilosos, o que possibilita um constante acúmulo de poluentes orgânicos.

A área do rio São Paulo apresenta uma drenagem com 37 km<sup>2</sup>, vazão média de 0,3 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> e uma extensão total de 17 km, sendo que mais da metade do seu curso médio está margeado por manguezal (BAHIA, 2004). Tem sua nascente no município de Candeias, e deságua ao lado do distrito de Passé, no sentido norte-sul da BTS. Não é tributário e não possui afluente de grande porte, apresenta clima úmido, a temperatura média anual fica em torno de 25°C, possui precipitação anual média variando entre 1750 a 1800 mm. Está inserida na bacia sedimentar intracratônica do Recôncavo baiano, de idade cretácea (BAHIA, 1994; LESSA; DIAS, 2009).

**Figura 1-** Mapa de situação e localização da área de estudo: a) Mapa de situação da BTS; b) Fotografia aérea do rio São Paulo, com marcação do local de coleta do sedimento



Fonte: Modificado da folha da Baía de Todos os Santos: SD-24-X-A-IV (BAHIA, 2004).

### 3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

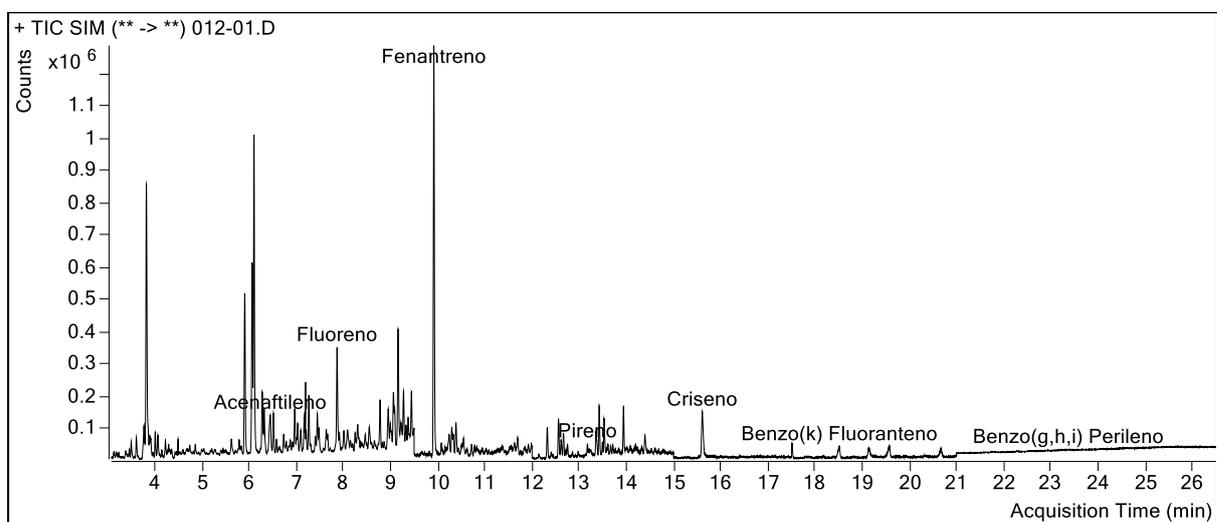
Nesse item serão abordadas as metodologias empregadas nas etapas de campo, laboratório e estatísticas.

#### 3.3.1 Procedimentos de amostragem e acondicionamento das amostras

O sedimento foi coletado superficialmente (0 - 30 cm), em maré vazante, no manguezal das margens do estuário do rio São Paulo, Bahia, Brasil, em uma área considerada como não contaminada por atividades petrolíferas (MOREIRA et al., 2011). Após coleta, as amostras foram acondicionadas em embalagens de alumínio, e levadas ao laboratório de estudos do petróleo (LEPETRO), onde foram realizados os procedimentos de granulometria, determinação do teor de matéria orgânica e outros parâmetros.

A contaminação artificial com o petróleo (1% em relação à massa de sedimento necessário) foi feita em parte do sedimento coletado, visto que uma porção foi mantida conforme a composição natural do sedimento (controle). O óleo utilizado foi derivado da Bacia do Recôncavo, Bahia, Brasil, o qual pode ser observado seu perfil de distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, na Figura 2. No processo de contaminação artificial do sedimento, o óleo bruto da bacia do Recôncavo foi adicionado tentando manter a homogeneidade de sua concentração em todo o sedimento.

**Figura 2** - Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos do óleo da bacia do Recôncavo – Bahia – Brasil, analisado por GC-MS



Fonte: Autora.

### 3.3.2 Coleta da água estuarina

A coleta ocorreu no píer do rio São Paulo, no topo da maré alta de quadratura, com amplitude de 2,3 m para a região de Madre de Deus (Marinha do Brasil, 2015). A água foi monitorada *in situ* quanto aos parâmetros físico-químicos, tais como salinidade (23), oxigênio dissolvido ( $3,36 \text{ mg L}^{-1}$ ), pH (7,78) e temperatura ( $30,82 \text{ }^\circ\text{C}$ ). A coleta foi realizada com galões de 20 L previamente descontaminados (com Extran® a 10%, lavados com água de torneira e destilada, e secos à temperatura ambiente), totalizando 16 galões, equivalente a aproximadamente 320 L, e em algumas garrafas para caracterização da água local, as quais também passaram pelos procedimentos necessários de descontaminação. Essas amostras foram acondicionadas em caixas de isopor com gelo, onde permaneceram resfriados até o dia seguinte, na montagem do experimento.

### 3.3.3 Aquisição das mudas de *Rhizophora mangle*

Para escolha das mudas que iriam compor o processo de fitorremediação, foram selecionadas aquelas com aproximadamente 3 meses de crescimento, cedidas pela ONG Vovó do Mangue – localizada no município de Maragogipe, no recôncavo baiano.

As mudas foram cultivadas com sedimentos de praia e de manguezal, com predominância do sedimento praial, e eram regadas com água da torneira a cada dois dias, conforme informações passadas pelo responsável do cultivo de mudas. Estas plantas foram disponibilizadas antes da coleta de água e sedimento, para que pudessem aclimatar por aproximadamente quatro semanas ao local.

### 3.3.4 Montagem do experimento

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), localizado no Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Um total de 12 unidades de simulação foram preparadas, buscando representar as condições reais de contaminação de áreas prioritárias selecionadas. Sendo 6 para fitorremediação e 6 para atenuação natural (triplicatas contaminadas com óleo e triplicatas controle – sem contaminação), como pode ser observado no delineamento experimental presente na Figura 3. Este procedimento foi feito para se obter a eficiência da espécie de estudo no processo de remediação, quando comparado à atenuação natural, que ocorre apenas com microrganismos intrínsecos ao sedimento, na ausência da espécie de planta. Em cada unidade de simulação, estavam inseridos seis aparatos de vidro (Figura 3). Cada aparato de vidro, continha aproximadamente 2,700 kg de sedimento de manguezal, e para as simulações de fitorremediação, tinha uma muda de *Rhizophora mangle*.

**Figura 3** - Delineamento ilustrativo do processo experimental da fitorremediação para a *Rhizophora mangle*, e da atenuação natural



Fonte: Autora.

As unidades de simulação continham um flange que controlava o nível mínimo em que a água coletada no estuário do rio São Paulo, estaria em contato com os aparatos de vidro, simulando o nível de maré baixa, ocasionada pela força da gravidade, conforme visualização do experimento montado na Figura 4. Além disso, o sistema estava acoplado a uma tubulação ligada a uma bomba, dentro de um galão, onde a água foi bombeada, aumentando sua energia e proporcionando o deslocamento para que preenchesse a unidade de simulação, onde continha uma bóia que controlava o nível de maré alta, gerando um ciclo de maré. As bombas foram ligadas a um relógio digital (*Timer*), que controlava seu funcionamento a cada ciclo de maré, de acordo com o horário da maré local.

Antes de montar todo o sistema de simulação com sedimento, mudas e água, foram realizados testes para verificar possíveis fontes de contaminação com o material utilizado para montagem do experimento. Todo o sistema funcionou com apenas água destilada, e foi realizada análises nessa água. Onde as concentrações para Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP) deram abaixo do limite de detecção do método (<LDM).

No final do período de inundação, a água foi percolada através do sistema sedimento-planta e lixiviada pela força gravitacional. As unidades de simulação foram então expostas, semelhante às condições de maré baixa nos manguezais naturais. A água do estuário

lixiviada foi usada repetidamente para inundar as unidades de simulação nas marés altas. O volume de água injetado em cada experimento foi mantido em aproximadamente 22 L.

**Figura 4-** Delineamento do processo experimental do sistema: (a) cubas de vidro; (b) sistema montado, e sistema completo (sedimento, mudas e água), respectivamente



Fonte: Autora.

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

### 3.3.5 Monitoramento temporal da remediação e descarte de resíduos

A retirada das amostras de sedimento das unidades de simulação foi realizada nos intervalos de 20, 40 e 90 dias - T1, T2 e T3 respectivamente. Em cada data de coleta, foi retirada um dos 6 aparatos de vidro presentes na unidade de simulação e coletado o sedimento superficial, para análises posteriores.

Finalizado o experimento, todo o material utilizado foi devidamente descontaminado, e o descarte dos resíduos gerados foi separado para as unidades controle e contaminado, onde o descarte do controle foi para o lixo comum, e o descarte do contaminado foi separado e encaminhado para incineração na CETREL (Central de Tratamento de Efluentes Líquidos), bem como todo o sedimento utilizado no experimento. Quanto à água das unidades de simulação, a mesma foi filtrada com auxílio de lã de vidro e carvão ativado, para reter os possíveis compostos orgânicos presentes na matriz, e posterior descarte na rede de esgoto. Houve todo cuidado no momento de descarte dos materiais utilizados no procedimento experimental, bem como o tratamento dos resíduos laboratoriais, decorrentes de análises químicas.

### 3.3.6 Atividades laboratoriais

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

As amostras foram acondicionadas em recipientes previamente descontaminados em Extran® a 10% durante 24 horas, em seguida lavados respectivamente com água de torneira, água destilada e água ultrapura, e secas a 100°C em estufa.

Todas as amostras foram armazenadas em freezer a -5°C. As amostras de sedimento foram secas em Liofilizador, modelo LiotopL108, por aproximadamente cinco dias e, peneiradas para separação de frações superiores a dois milímetros de diâmetro, com o objetivo de retirar qualquer fragmento maior, como raízes, folhas, dentre outros. Para as análises químicas, as amostras passaram por processo de maceração, com auxílio de um almofariz e pistilo de porcelana, a fim de melhor disponibilizar a superfície dos grãos. Os métodos analíticos utilizados para determinar as características geoquímicas dos sedimentos seguiram os protocolos de operação (POP) do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA), conforme descrito a seguir.

#### 3.3.6.1 Caracterização granulométrica

A caracterização da constituição granulométrica dos sedimentos foi realizada em um analisador de partículas com difração a Laser Modelo CILAS 1064, segundo metodologia descrita por Garcia e colaboradores, 2014. As amostras foram calcinadas a aproximadamente 450°C por 8 horas para degradar a matéria orgânica presente. A matéria orgânica (MO) residual foi oxidada com utilização de peróxido de hidrogênio. Depois, adicionou-se o dispersante hexametáfosfato de sódio e manteve-se sob agitação durante 4 horas em mesa agitadora, para evitar floculação. As frações granulométricas obtidas foram tratados através do software de análises granulométricas GRADISTAT V 5.0®.

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

Determinar a concentração de carbono orgânico total (COT) é necessário para se conhecer a quantidade de matéria orgânica que está presente no sedimento. O método utilizado para a determinação do COT é conhecido como método do “dicromato de potássio” descrito no manual da EMBRAPA (2009), com o uso de uma solução de dicromato de potássio que atua como oxidante do teor de matéria orgânica existente na amostra de sedimento.

#### 3.3.6.3 Nitrogênio total e Fósforo

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

sedimento foram desagregadas e peneiradas a 2mm, maceradas e peneiradas a 80 *mesh*. O Limite de Detecção do Método (LDM) para análise de nitrogênio no LECO é de 0,10%.

Quanto à análise de fósforo, foi realizada através do método descrito pela Embrapa (2009), com LDM de 0,50 mg kg<sup>-1</sup>.

#### 3.3.6.4 Determinação de HPAs no sedimento

Para obtenção dos extratos de HPAs das amostras de sedimento, utilizou-se a metodologia adaptada da USEPA 3550 C (2007), onde foram utilizados 5g das amostras de sedimento, adicionadas a tubos de ensaio com 50 µl do padrão surrogate (*P-terphenyl*-D14, 1000 µg L<sup>-1</sup>) e 25 mL da mistura diclorometano / *n*-hexano (1:1, v / v), repetidas a cada intervalo de três extrações, de 15 minutos cada, em banho de ultrassom, modelo ELMA ULTRASSONIC TI H 1, a 50°C e frequência de 35 KHz.S. O sobrenadante foi retirado com auxílio de uma pipeta de *Pasteur* e transferido para o filtro contendo algodão e sulfato de sódio ativado. Os extratos das três extrações foram combinados e adicionou-se cobre ativado para remover o enxofre elementar. O analito foi concentrado em evaporador rotativo à vácuo modelo Buchi Rotavapor R-210, a um volume inferior a 500 µL, em seguida, utilizando diclorometano, transferiram-se os extratos para *vials* avolumados a 500 µL.

Após o procedimento descrito acima, as amostras foram submetidas a determinação através de Cromatografia em fase Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS, na sigla em inglês) Agilent Technologies 7890B, sob o modo *Singular Ion Monitoring* (SIM). A taxa de recuperação percentual do surrogate *P-terphenyl*-D14, nas amostras provenientes do experimento, variaram entre 71% a 134%, com o valor médio de recuperação de aproximadamente 103%.

Para verificação de possíveis interferências de contaminação durante o procedimento analítico, foi feito um branco a cada rodada de 10 amostras, o qual foi submetido ao mesmo procedimento analítico das demais amostras.

#### 3.3.7 Análise estatística

O conjunto de dados referente aos diferentes parâmetros determinados analiticamente e gerados pelos levantamentos geoquímicos, foram analisados de forma comparativa com dados já existentes na literatura e também avaliados através de tratamentos estatísticos, para melhor responder as propostas da pesquisa, tendo como base a estatística multivariada aplicada a estudos e pesquisas ambientais, em conjunto às análises estatísticas descritivas.

Fazendo uso do *Software* Excel 2013 e o *Statistic for Windows*, versão 7.0 da *Statsoft Inc.* foi realizada a Análise de Componentes Principais (*PCA*, sigla em inglês), para compreensão da variância dos dados, além de verificar as relações entre as variáveis.

## 3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.4.1 Parâmetros físico-químicos

A média dos dados dos parâmetros físico-químicos obtidos no início e final do experimento, são apresentados na Tabela 1. Os dados obtidos de pH, entre fitorremediação e atenuação natural, variaram de ácido e levemente alcalino (4,9 a 8,4, tempo 0 – 90 respectivamente), estando o pH de 4,9 um pouco abaixo dos valores comumente encontrados em manguezais inseridos em ambientes com influência fluvio-marinha (6,5 - 8,5). A média dos dados obtivos no tempo 90 (8,4) encaixa-se nos valores tipicamente encontrados para o ecossistema, e, está dentro da faixa de referência para a Resolução 357/05 do CONAMA para águas salobras.

Para as médias dos valores de potencial de oxi-redução, Eh, inicialmente existia uma característica oxidante, ou seja, um ambiente rico em oxigênio, com potencial médio de 108,0 mV, e ao final do experimento passou a apresentar uma característica redutora, com valores de Eh próximos de -110 mV, o qual pode ser caracterizado por cedência de elétrons ou de átomos de hidrogênio, havendo uma grande possibilidade de transformações, atingindo, entre outros, diretamente, o ferro, o carbono e o enxofre, e indiretamente, o fósforo, além de resultar em uma maior preservação da matéria orgânica presente nos sedimentos, onde ocorre a respiração anaeróbica facultativa (BOURG; LOCH, 1995; BERNARD et al., 1996).

**Tabela 1** – Média dos parâmetros físico-químicos aferidos nas triplicatas das unidades de simulação da fitorremediação e da atenuação natural, início e fim do experimento

	pH	Eh	T °C	OD [mg/l]	Sal
<b>Tempo 0</b>	4,9	108,0	25,3	5,7	31
<b>Fitorremediação 90 dias</b>	8,4	-111,0	23,2	4,5	22
<b>Atenuação natural 90 dias</b>	8,4	-113,3	22,6	3,6	28

Fonte: Autora

A média da temperatura pouco variou com o passar do tempo. A temperatura pode influenciar na biodegradação do óleo, que apesar de ocorrer numa ampla faixa, pode alterar a população microbiana. Baixas temperaturas podem limitar a degradação dos poluentes, uma vez que o metabolismo microbiano poderá diminuir, enquanto que a viscosidade dos hidrocarbonetos aumenta nessas condições. Em contrapartida, em altas temperaturas, a toxicidade destes compostos aumenta (TONINI, 2011). Comumente o metabolismo dos hidrocarbonetos pelos microrganismos é máximo à temperatura na faixa de 30 a 40°C, diminuindo a viscosidade dos compostos. Porém, estudos de Ricklefs (2001) indicam que, em temperaturas como as obtidas neste trabalho, há o desenvolvimento dos organismos,

podendo ocorrer a assimilação do contaminante como fonte de energia, não apresentando efeitos significativamente negativos na produtividade biológica.

Os dados permitiram observar uma redução nas concentrações de OD ( $\text{mg L}^{-1}$ ), como consequência às características do sedimento, conferindo uma grande retenção de água, devido sua porosidade, e rico em matéria orgânica, no entanto, em constante consumo, o que faz com que, segundo Jacques e colaboradores (2007), ele apresente relação inversa com a disponibilidade de oxigênio e, por conseguinte, com a atividade dos microrganismos aeróbios, constituindo um possível fator limitante à atenuação natural

### 3.4.2 Caracterização do sedimento

A caracterização do sedimento superficial da zona intermareal do rio São Paulo e do sedimento presente nas mudas, foi realizada de acordo com os percentuais médios da granulometria, matéria orgânica (MO), Fósforo (P) e Nitrogênio (N), conforme segue descrição.

#### 3.4.2.1 Granulometria

Com influências do ambiente marinho e terrestre, os sedimentos dos manguezais em geral apresentam granulometria caracteristicamente fina, com predominância das frações de tamanho inferior a 0,05 mm, correspondentes às classes de silte-argila (RANJAN et al., 2010).

Com relação à média da distribuição das frações sedimentares, apresentadas na Tabela 2, verifica-se uma predominância (79,5%) de sedimentos da fração areia grossa a areia muito fina nas amostras do sedimento provindos nas mudas, em contrapartida, as amostras do sedimento do rio São Paulo tiveram grande representatividade (77,4%) da fração silte e argila, bem próximo ao encontrado por MOREIRA (2011) para a mesma região de estudo, com somatório de 76,3%.

**Tabela 2** – Granulometria do sedimento (valor médio, em porcentagem) presente nas mudas providas da ONG Vovó do Mangue, e das amostras de sedimento coletadas nas margens do rio São Paul, Bahia, Brasil

FRAÇÃO GRANULOMÉTRICA (%)	MUDAS	RIO SÃO PAULO
AREIA GROSSA	24,6%	13,6%
AREIA MEDIA	27,7%	0,0%
AREIA FINA	18,9%	0,3%
AREIA MUITO FINA	8,4%	8,7%
SILTE	18,7%	74,9%
ARGILA	1,8%	2,5%

Fonte: Autora

A riqueza de silte e argila no sedimento oferecem maior área de superfície contato, quando comparado à fração areia, e conferem alta capacidade de fixação de contaminantes e macronutrientes, como nitrogênio e fósforo, além dos metais (FERNANDEZ-BAYO et al., 2008). Sedimentos argilosos são relativamente difíceis de aerar, o que ocasiona uma baixa concentração de oxigênio quando inundados, dificultando a distribuição e homogeneização dos nutrientes (MESQUITA, 2004), além de possível inibição do crescimento de bactérias aeróbias que oxidam espécies químicas reduzidas, e a conseqüente degradação dos HPAs.

#### 3.4.2.2 *Matéria orgânica*

A concentração de matéria orgânica pode ser modificada de acordo com fatores como granulometria, taxa de degradação por microrganismos, produtividade, além de características oceanográficas locais. Geralmente, bacias oceânicas, principalmente em mares abertos, caracterizam-se pelas baixas concentrações de matéria orgânica. Já em regiões mais próximas à costa, as concentrações normalmente são mais elevadas (BARCELLOS, 2005; MENDES FILHO, 2009).

Foi possível verificar um maior teor dos valores médios de matéria orgânica no sedimento proveniente do rio São Paulo (5%), o qual possui uma textura siltosa, quando comparado à matéria orgânica presente no sedimento das mudas (0,10%), com granulometria variando entre areia grossa e areia muito fina predominantemente. Sedimentos com alto conteúdo de matéria orgânica, muitas vezes, são também caracterizados com o nível elevado de HPAs (QIU et al., 2009), visto que a matéria orgânica afeta a mobilidade e a biodisponibilidade desses contaminantes (BAYEN, 2012). A granulometria do sedimento é outro fator importante nas concentrações de HPAs, sendo que as frações mais finas geralmente têm concentrações mais altas desse contaminante, devido à elevada área superficial específica e a capacidade de troca catiônica, facilitando essa adsorção (ZHANG et al., 2011).

#### 3.4.2.3 *Nitrogênio e fósforo*

Dentre os macronutrientes, o nitrogênio e o fósforo estão entre os mais requeridos pelos vegetais. Os valores médios de nitrogênio total encontrados nas amostras do experimento, variaram entre 0,1 a 0,16% para o sedimento contaminado, apresentando de maneira geral, valores relativamente baixos (VANNUCCI, 2002; MOREIRA, 2011). Esta concentração relativamente baixa para o ambiente em questão, pode ser justificada pela possível presença de microrganismos que utilizam deste nutriente como principal fonte de energia.

Quanto aos teores médios de fósforo assimiláveis, estes variaram entre 75,0 e 102,8 mg kg<sup>-1</sup>, apresentando de forma geral, valores relativamente baixos para o ambiente estudado

(BAHIA, 2009). Os resultados encontrados corroboram a ideia de alguns autores (MICHEL; SHIGENAKA; HOFF, 1992), de que os nutrientes sejam disponibilizados pela degradação do contaminante em questão, apresentando comportamento semelhante, em partes, ao observado por Viana (2008) em seus estudos com a *Spartina alterniflora*. Pode ser ainda um composto exsudado pela raiz da espécie em estudo, na tentativa de propiciar um melhor ambiente para degradação do contaminante.

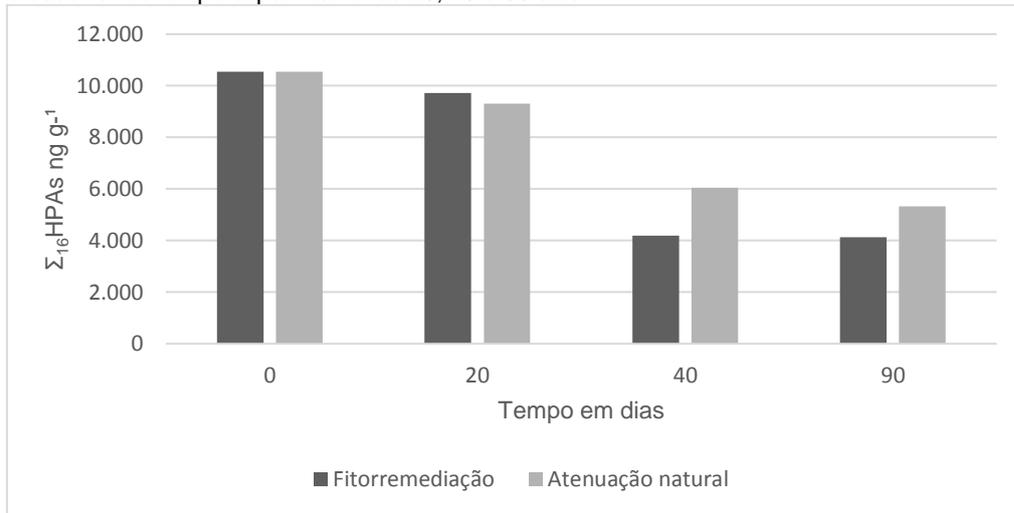
A legislação brasileira não possui valores de referência para esses nutrientes em regiões de manguezal, conhecidas naturalmente como áreas enriquecidas. A Resolução Conama nº 454/2012, que indica valores de alerta para concentração de nutrientes em sedimentos, não inclui essas regiões.

### 3.4.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Inicialmente, todo o sistema foi submetido à uma passagem de água destilada, o qual foi coletado e feito análise da concentração de hidrocarbonetos, de modo a identificar possíveis contribuições do sistema na quantificação de hidrocarbonetos e possíveis contaminações. Os resultados obtidos estiveram todos abaixo do limite de detecção do método. O mesmo foi observado para as amostras de água coletadas nas unidades de simulação, sendo que a maioria (aproximadamente 67%) das triplicatas estavam abaixo do limite de detecção do método, e, as amostras quantificáveis, eram valores baixos o suficiente para não terem grande representatividade, como 0,01 ppm – 0,23 ppm.

Avaliando a eficiência dos sistemas de remediação aplicados nesta pesquisa (Fitorremediação e Atenuação natural) para remoção de HPAs em sedimentos de manguezal contaminado por petróleo bruto, foi realizado um experimento em escala piloto laboratorial para comparar os diferentes modelos. As concentrações médias de HPAs totais ( $\Sigma_{16}$ HPAs) após 90 dias reduziram de 10.540,33 ng g<sup>-1</sup> para 4.135,82 ng g<sup>-1</sup> na fitorremediação, e para 5.315,45 ng g<sup>-1</sup> na atenuação natural (Figura 5), representando uma remediação de 60,76% e 49,57% respectivamente. Apesar de uma maior taxa de degradação nos primeiros 20 dias de experimento para a atenuação natural, essas taxas não foram mantidas ao longo do tempo experimental, dessa forma, a fitorremediação com *Rhizophora mangle* se mostrou como o modelo mais eficaz que a atenuação natural na degradação dos HPAs.

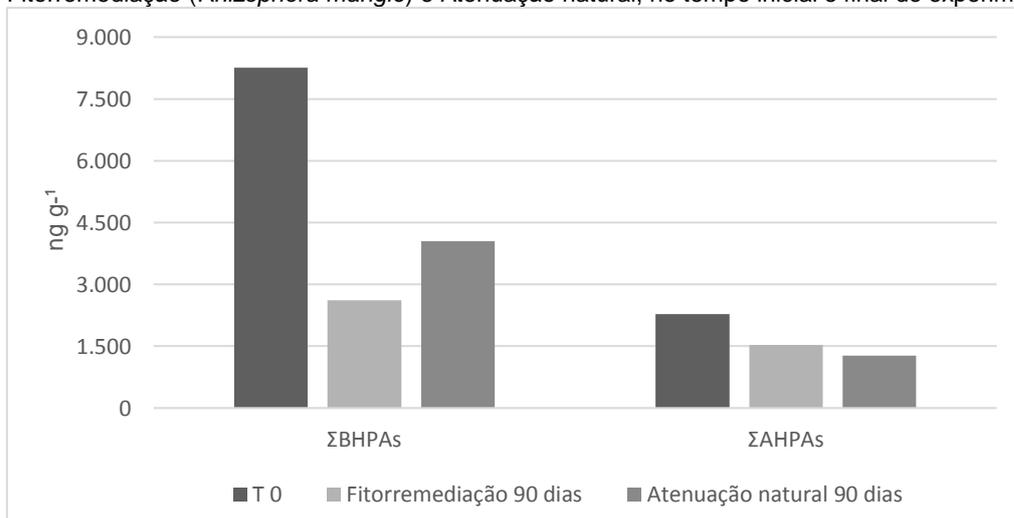
**Figura 5** - Concentração média da remoção do somatório dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos ( $\text{ng g}^{-1}$ ) considerados como prioritários pela USEPA, para Fitorremediação (*Rhizophora mangle*) e Atenuação natural, com o decorrer do tempo experimental de 20, 40 e 90 dias



Fonte: Autora

Se tratando do somatório dos HPAs de baixo e alto peso molecular ( $\Sigma\text{BHPAs}$  -  $\Sigma\text{AHPAs}$ ), os resultados indicam que a fitorremediação com *Rhizophora mangle* foi moderadamente maior (68%) que a Atenuação natural (51%), quando se refere à remediação dos HPAs de baixo peso molecular, havendo uma redução na concentração, de  $8.262,46 \text{ ng g}^{-1}$  para  $2.608,83 \text{ ng g}^{-1}$  na fitorremediação, e para  $4.046,76 \text{ ng g}^{-1}$  na atenuação natural. Quanto aos HPAs de alto peso molecular, a porcentagem de degradação foi de 44% para a atenuação natural, contra 33% na fitorremediação (Figura 6), com redução nas concentrações de  $2.277,88 \text{ ng g}^{-1}$  para  $1.268,69 \text{ ng g}^{-1}$  e  $1.526,99 \text{ ng g}^{-1}$  (atenuação natural e fitorremediação respectivamente). Com os HPAs de baixo peso molecular representando 78% do somatório total dos HPAs, e os de alto peso molecular representando 22%.

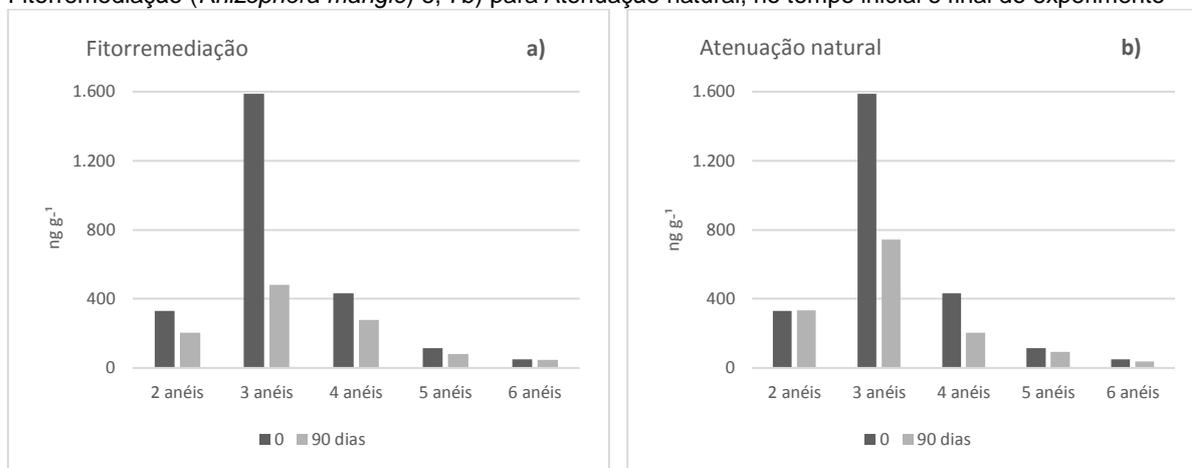
**Figura 6** - Concentração média da remoção da fração dos HPAs ( $\text{ng g}^{-1}$ ) de baixo e alto peso molecular, para Fitorremediação (*Rhizophora mangle*) e Atenuação natural, no tempo inicial e final do experimento



Fonte: Autora

Quando se refere aos números de anéis, a fitorremediação se destaca com os compostos de 2, 3 e 5 anéis aromáticos, os quais correspondem a degradação de 38%, 70% e 30% respectivamente (Figura 7a). Já a atenuação natural teve maior representatividade nos compostos com 4 e 6 anéis (52% - 22%), conforme Figura 7b.

**Figura 7** - Concentração média da remoção dos HPAs ( $\text{ng g}^{-1}$ ) de 2, 3, 4, 5 e 6 anéis aromáticos, 7a) para Fitorremediação (*Rhizophora mangle*) e, 7b) para Atenuação natural, no tempo inicial e final do experimento



Fonte: Autora

Tratando individualmente os 16 HPAs considerados prioritários, a degradação após os 90 dias de simulação foi significativamente aumentada para a fitorremediação, alcançando percentuais de degradação superiores aos encontrados na atenuação natural, para 10 compostos (Tabela 3). O mesmo foi observado na atenuação natural, para 4 compostos, e os dois compostos restantes, houve um aumento na concentração final para ambos os modelos (Tabela 3). Em geral, os resultados demonstram que os HPAs, especialmente para aqueles com 5 e 6 anéis aromáticos, foram os mais difíceis de degradar, sendo que quanto maior o número de anéis, maior massa molar, dificultando assim a degradação.

**Tabela 3** - Concentração média dos HPAs individuais ( $\text{ng g}^{-1}$ ) em sedimento de manguezal contaminado artificialmente com petróleo bruto, proveniente da bacia do Recôncavo, sob experimento de fitorremediação após 90 dias

COMPOSTO ( $\text{NG G}^{-1}$ )	TEMPO DE REMEDIAÇÃO		
	0 dias	90 dias - Fitorremediação	90 dias – Atenuação natural
NAF	329,17	205,49 - 38%	333,56 - -1%
AC	101,64	107,29 - -6%	114,71 - -13%
ACE	36,89	106,40 - -189%	40,79 - -11%
FLU	636,74	191,86 - 70%	351,86 - 45%
PHE	6935,85	1898,28 - 73%	3062,72 - 56%
ANT	222,17	99,50 - 55	143,11 - 36%
FLUO	276,09	96,44 - 65%	134,27 - 51%

<b>PYR</b>	969,05	381,82 - 61%	452,51 - 53%
<b>BAA</b>	76,98	499,22 - <b>-549%</b>	37,39 - 51%
<b>CHR</b>	400,91	133,54 - 67%	196,18 - 51%
<b>BBF</b>	231,15	161,71 - 30%	189,73 - 18%
<b>BKF</b>	36,85	24,69 - 33%	33,72 - 9%
<b>BAP</b>	117,39	66,64 - 43%	88,21 - 25%
<b>INP</b>	71,72	68,17 - 5%	60,67 - 15%
<b>DBA</b>	17,94	21,11 - <b>-18%</b>	16,04 - 11%
<b>BGHIP</b>	79,80	73,65 - 8%	59,96 - 25%
<b><math>\Sigma_{16}</math>HPAS</b>	10540,33	4135,82 - 61%	5315,45 - 50%

Fonte: Autora

Para tais resultados, pode-se inferir que a *Rhizophora mangle* é eficiente em melhorar os processos de biodegradação dos HPAs, como resultado da ação de enzimas liberadas nos exsudatos radiculares, estimulando a biomassa microbiana e/ou a atividade da rizosfera. Bem como, estimular a dessorção de HPAs do sedimento, favorecendo a biodisponibilidade e consequente degradação através de microrganismos indígenas (SUN et al., 2012; TEJEDA-AGREDANO et al., 2013). Porém, é importante levar em consideração a necessidade dos microrganismos pelos exsudatos liberados pela raiz da planta, para que de fato pudesse ocorrer a remediação do ambiente, depende dos critérios de cada microrganismo para degradar determinados contaminantes. Sendo que a contribuição das plantas na dissipação dos contaminantes por imobilização, remoção e degradação é fortemente dependente dos processos da rizosfera e, portanto, altera entre espécies vegetais e microrganismos diferentes, podendo alguns compostos exsudatos ser tóxico e/ou não toleráveis para grupos específicos de microrganismos (ZHANG; RENGEL; MENEY, 2010).

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

concentração de alguns hidrocarbonetos, podendo estar sendo utilizado tanto pela espécie de planta estudada como pelos microrganismos associados, dentro do tempo necessário para cada compartimento em realizar a degradação do composto.

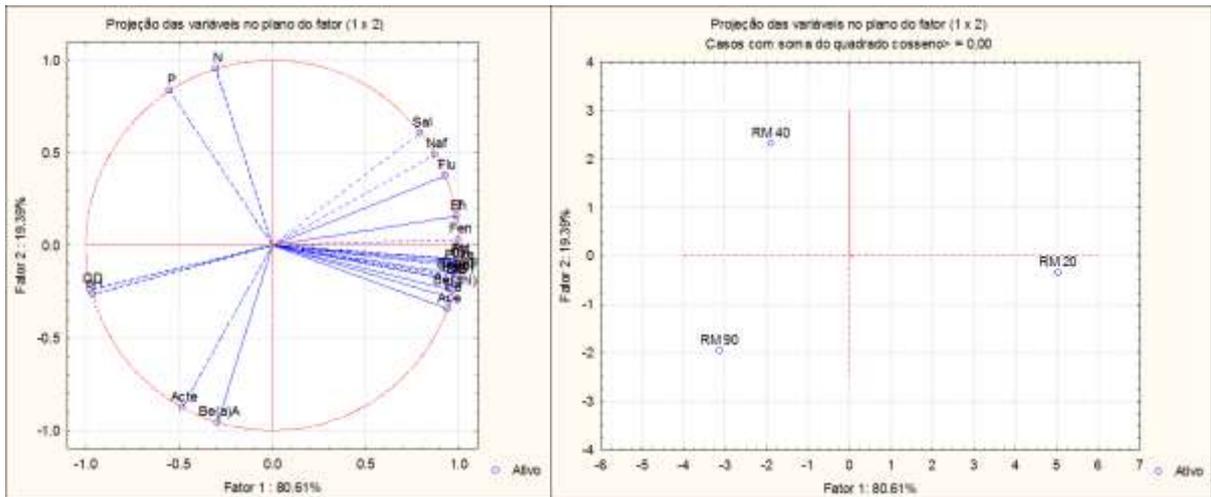
#### 3.4.4 Análise de componentes principais

Foi realizada a análise de componentes principais (*Principal Component Analysis, PCA* da sigla em inglês), para a fitorremediação (Figura 8) e a atenuação natural (Figura 9), incluindo dados dos 16 HPAs individuais, o conteúdo de matéria orgânica (MO), nitrogênio (N), fósforo (P), pH, Eh, Temperatura (T), Oxigênio dissolvido (OD) e Salinidade (SAL). Se tratando da fitorremediação, a primeira componente (Fator 1) do PCA representou 80,61% e a segunda (Fator 2) 19,39%. Para o PCA da atenuação natural, foi observado 78,08% de representatividade para o Fator 1, e 21,92% para o Fator 2.

As concentrações dos HPAs individuais no presente estudo exibiram correlações regulares e significativas com o conteúdo de matéria orgânica. Esse comportamento ocorre em consequência dos HPAs possuírem uma maior tendência a se adsorverem às frações mais finas do sedimento (OROS; ROSS, 2004; LIU et al., 2009), sendo este um fator significativo na distribuição dos HPAs no sedimento de manguezal.

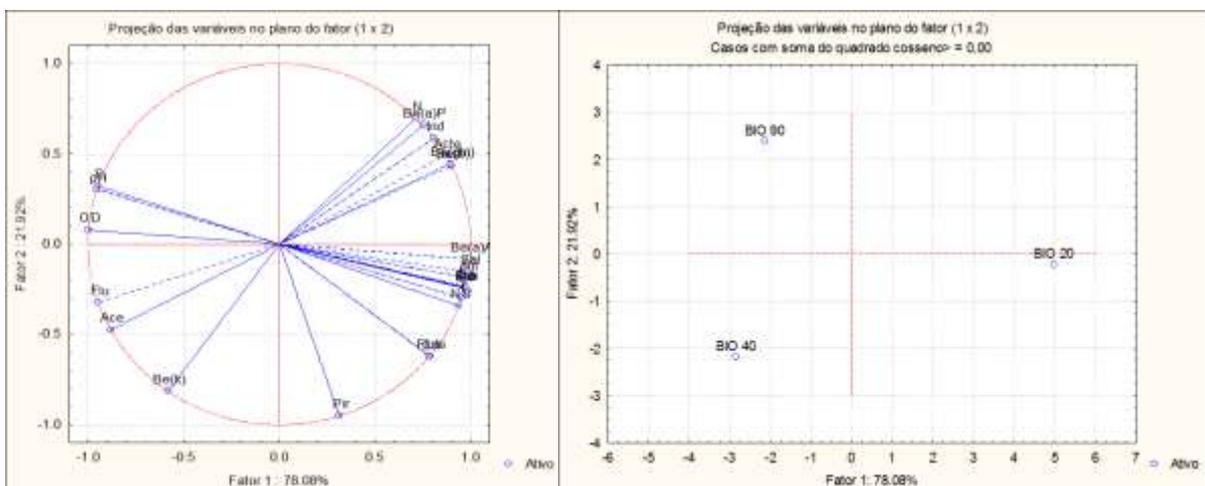
A interpretação do PCA, reafirma a relação existente entre as concentrações de HPAs com a MO, pH, Eh e OD. As concentrações de MO e dos contaminantes orgânicos, propiciam um ambiente redutor, que assume valores de Eh negativo (-110 mV), inversamente proporcional com as concentrações de pH e OD, visto que o meio redutor possui baixas concentrações de OD. Estando mais bem relacionados positivamente as concentrações de MO com Eh, e sendo inversamente proporcionais às concentrações de OD, possuindo assim, forte correlação negativa, corroborando ao que foi discutido anteriormente, onde as concentrações de MO alteram a mobilidade e biodisponibilidade desses contaminantes. Também é possível observar que quase a totalidade dos HPAs estão relacionados ao período de tempo igual a 20 dias, que dentre os períodos de amostragem utilizados, era o que apresentava maiores valores de concentração. Os outros tempos de coleta estão mais distantes, pois obtiveram uma menor quantidade de dados, mostrando que houve degradação dos HPAs. Os teores de N, P e salinidade atuaram secundariamente na remediação desses compostos, quando comparados aos demais fatores.

**Figura 8** - Análise de componentes principais (PCA) baseada nos HPAs individuais, matéria orgânica (MO), nitrogênio (N), fósforo (P), pH, Eh, temperatura (T), oxigênio dissolvido (OD) e salinidade (SAL), das amostras provenientes do experimento de fitorremediação com *Rhizophora mangle*



No geral, para a atenuação natural, foram observadas as mesmas interações relatadas na fitorremediação com *Rhizophora mangle*, porém, com a maioria das relações reduzidas, devido às concentrações dos HPAs individuais estarem maiores, em grande parte dos compostos. Se tratando de um ambiente rico em MO, no entanto, em constante consumo, faz com que apresente relação inversa com a disponibilidade de oxigênio e, por conseguinte, com a atividade dos microrganismos aeróbios, constituindo um possível fator limitante à atenuação natural.

**Figura 9** - Análise de componentes principais (PCA) baseada nos HPAs individuais, matéria orgânica (MO), nitrogênio (N), fósforo (P), pH, Eh, temperatura (T), oxigênio dissolvido (OD) e salinidade (SAL), das amostras provenientes do experimento de atenuação natural



### 3.4.5 Desenvolvimento da *Rhizophora mangle*

O experimento controle serviu para monitoramento das mudas quanto à exposição da contaminação, porém, foi observado durante todo o experimento, o surgimento de manchas amareladas nas folhas, atrofiamento, e significativa redução do número de folhas (Figura 10) nas mudas de *Rhizophora mangle* para ambos sistemas de remediação (fitorremediação e atenuação natural). Na Figura 10a, em uma mesma unidade de simulação pode ser observado uma muda firme (frente), e uma atrofiada ao fundo, sendo esta ainda, da simulação no sedimento controle, bem como, a da folha amarelada na Figura 10b.

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

**Figura 10** - Surgimento de manchas amarelas e atrofiamento nas mudas de *Rhizophora mangle* no experimento de fitorremediação



Fonte: Autora

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

### 3.5 CONCLUSÕES

O presente estudo foi desenvolvido para avaliar a eficiência da *Rhizophora mangle*, na fitorremediação de HPAs em sedimento de manguezal contaminado por petróleo bruto. Os resultados demonstraram que a degradação desses compostos orgânicos foi maior na presença da planta do que em sedimento não-plantado, confirmando o efeito positivo promovido pelos exsudatos radiculares e a microbiota associada. Quanto às mudas utilizadas, não houve variações que fossem distintas entre as simulações controle e contaminadas, havendo aparição de deformações nas folhas, bem como, surgimento de novos brotos, em ambos experimentos. A remoção de HPAs do sedimento por fitorremediação tem sido aceita atualmente como um tratamento ecologicamente correto, baseado nos processos fisiológicos específicos em plantas, que são geralmente ativadas como uma resposta única das plantas ao ambiente hostil.

#### 4 CONCLUSÃO GERAL

Os resultados demonstraram uma melhor eficiência na degradação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na simulação da fitorremediação, com a espécie de planta *Rhizophora mangle*, quando comparado à atenuação natural. Os dados científicos obtidos/produzidos relacionados à eficiência da espécie são de grande importância para ciência e sociedade, uma vez que poderão dar subsídios para decisões no que se referem às estratégias de gerenciamentos costeiros, e planos de remediação em possíveis acidentes petrolíferos na região de estudo. No entanto, os resultados bem-sucedidos obtidos em experimentos de laboratório, não garantem a reprodutibilidade em nível de campo, o que implica uma infinidade de possibilidades com condições físicas, químicas e biológicas incontroláveis, altamente variáveis. Assim, a extrapolação direta de tais experimentos para aplicações em escala real carece de estudos complementares, e testes piloto que utilizem mais variáveis. Neste estudo, a aplicação da fitorremediação representou um ponto de partida a uma abordagem promissora que requer maiores esforços.

A fim de proteger os ecossistemas de mangue, medidas rigorosas devem ser tomadas para reduzir a descarga de poluentes de várias fontes antropogênicas. Além disso, é necessário a existência de políticas ambientais coerentes com a conservação dos ambientes costeiros, e o aumento da conscientização pública sobre a proteção de manguezais, para apoiar a gestão sustentável de recursos e atividades de restauração.

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

- realização dos testes em um maior tempo de simulação, visto que é uma técnica que normalmente apresenta resultados a longo prazo, sendo necessário um maior tempo de avaliação do comportamento da espécie frente à contaminação;

- recomenda-se o estudo da fisiologia vegetal cultivada em solo contaminado, com o intuito de entender os processos que os contaminantes podem exercer sobre os tecidos vegetais;

- apesar de numerosos estudos que demonstram o aumento da degradação de contaminantes no interior da rizosfera, a medida de alcance da degradação é altamente variável entre espécies de plantas, tendo em mente que a exsudação de compostos orgânicos pelas raízes é especulada para ser o fator motriz por trás da Rizoremediação.

Diante disso, sugere-se, realização de estudos diretamente ligados à composição e quantidade de exsudato liberado pela raiz para a biodegradação de hidrocarbonetos, tanto para a espécie em questão como para tantas outras.

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

## 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, 2015.
- ANDREOLLI, M.; LAMPIS, S.; POLI, M.; GULLNER, G.; BIRO, B.; VALLINI, G. Endophytic Burkholderia fungorum DBT1 can improve phytoremediation efficiency of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Chemosphere**, v. 92, p. 688 - 694, 2013.
- BAHIA. Centro de Estatística e Informação. **Informações básicas dos municípios baianos: Recôncavo Sul Salvador**. Salvador: CEI, 1994.
- BAHIA. Centro de Recursos Ambientais. **Diagnóstico do grau de contaminação da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo a partir da análise das suas concentrações nos sedimentos de fundo e na biota associada: relatório do diagnóstico da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos e biota na BTS, I, II, III, IV, Salvador**. Nov 2004.
- BAHIA. **Estudo de Impacto Ambiental e Relatório de Impacto Ambiental (EIA/RIMA) do estaleiro do Paraguaçu**. Salvador, Bahia: SUDIC, 2009. 303 p. (Estudo de Impacto Ambiental, Meio Físico).
- BARCELLOS, R. L. **Distribuição da matéria orgânica sedimentar atual do sistema estuarino – lagunar de Cananéia-Iguape**. São Paulo: USP, 2005, 185 p.
- BARROS, F. C. R.; CRUZ, I. C. S.; KIKUCHI, R. K. P.; LEÃO, Z. M. A. N. Ambiente Bentônico. em: HATJE, V.; DE ANDRADE, J.B. (Eds.). **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Edufba, Salvador, 2009. 304 p.
- BAYEN, S. Occurrence, bioavailability and toxic effects of trace metals and organic contaminants in mangrove ecosystems: a review. **Environment International**, v. 48, p. 84 – 101, 2012.
- BERNARD, D.; PASCALINE, H.; JEREMIE, J. J. Distribution and origin of hydrocarbons in sediments from lagoons with fringing mangrove communities. **Marine Pollution Bulletin**, v.32, p.734 – 739, 1996.
- BOJES H. K.; POPE P. G. Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 47, p. 288 – 295, 2007.
- BOURG, A. C. M.; LOCH, J. P. G. Mobilization of Heavy Metals as Affected by pH and Redox Conditions. Em: SALOMONS, W.; STIGLIANI, W. M. (Ed.(s)). **Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses**. Berlin: Springer, p. 87 – 102, 1995.
- CANELAS, A. L. S. **Evolução da importância econômica da indústria de petróleo e gás natural no Brasil: contribuição a variáveis macroeconômicas**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2007. 120 p.
- CATTANI, I.; FRAGOULIS, G.; BOCCELLI, R.; CAPRI, E. Copper bioavailability in the rhizosphere of maize (*Zea mays* L.) grown in two Italian soils. **Chemosphere**, v. 64, p. 1972 – 1979, 2006.

CAVALCANTE, R.M. **Otimização de metodologias de extração e análise de HPAs para determinação da distribuição ambiental e estimativa de fontes na cidade de Fortaleza.** Tese de doutorado apresentada no Curso de Pós-graduação em Química Orgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE. 2007.

CHEN, C. W.; CHEN, C. F. Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor. Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 63, p. 417 - 423, 2011.

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

CIRANO M.; LESSA G. C. Oceanographic characteristics of Baía De Todos os Santos, Brazil. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 25, n. 4, p. 363 – 387, 2007.

CODEBA - Companhia das Docas do Estado da Bahia. **Acidente com o navio Golden Miller, 2013.** Disponível em: <[http://codeba.com.br/eficiente/sites/portalcodoba/pt-br/site.php?secao=noticias\\_gerais&pub=2957](http://codeba.com.br/eficiente/sites/portalcodoba/pt-br/site.php?secao=noticias_gerais&pub=2957)>. Acesso em: 26 dez. 2018.

CRISTALDI, A.; CONTI, G.O.; JHO, E.H.; ZUCCARELLO, P.; GRASSO, A.; COPAT, C.; FERRANTE, M. Phytoremediation of contaminated soils by heavy metals and PAHs. A brief review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 8, p. 309-326, 2017.

DOMINGUEZ, J. M. L.; BITTENCOURT, A. C. S. P. Geologia. In: **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos.** Salvador: EDUFBA, p. 25 - 66, 2009.

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

DUKE, N. C.; SCHMITT, K. Mangroves: Unusual Forests at the Seas Edge. In: PANCEL, L., KÖHL, M. (Eds.). **Tropical Forest Handbook.** Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2015.

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

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

FUNDÃO, A.; ASSMAR, D.; DONDONI, F.; SANTANA, F.; FALQUETE, R. **Impactos ambientais do derramamento e petróleo.** São Mateus: IFES, 2010. 19 p.

GAN, S.; LAU, E. V.; NG, H. K. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 532 – 549, 2009.

GAO, Y. Z.; WANG, Y. Z.; ZENG, Y. C.; ZHU, X. Z. Phytoavailability and rhizospheric gradient distribution of bound-polycyclic aromatic hydrocarbon residues in soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 77, p. 1572 – 1583, 2013.

GARCIA, K. C; LA ROVERE, E. L. **Petróleo: acidentes ambientais e riscos à biodiversidade.** Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 232 p.

GARCIA, K. S.; ANUNCIAÇÃO, D. S.; JESUS, G. M. de; GOMES, J. M. P.; SOARES, S. A. R.; GARCIA, R. J. L. Técnicas de campo e laboratório aplicadas às matrizes dos ambientes costeiros nos municípios de Una, Canavieiras e Belmonte. In: CELINO, J. J.; HADLICH, G. M.; QUEIROZ, A. F. S.; OLIVEIRA, O. M. C. (Org. (s)). **Avaliação de ambientes costeiros da região Sul da Bahia: geoquímica, petróleo e sociedade.** Salvador: Edufba, 2014. 248 p.

GARTLER, J.; WIMMER, B.; SOJA, G.; REICHENAUER, T. G. Effects of rapeseed oil on the rhizodegradation of polyaromatic hydrocarbons in contaminated soil. **International Journal of Phytoremediation**, v. 16, p. 671–683, 2014.

GOLDEMBERG, J.; SCHAEFFER, R.; SKZLO, A.; LUCCHESI, R. Oil and natural gas prospects in South America: Can the petroleum industry pavê the way for renewables in Brazil?. **Energy Policy**, v. 64, p. 58 - 70, 2014.

HAICHAR, F. E.; SANTAELLA, C.; HEULIN, T.; ACHOUAK, W. Root exudates mediated interactions belowground. **Soil Biology and Biochemistry**. v. 77, p. 69 – 80, 2014.

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.; BÍCEGO, M. C.; DE CARVALHO, G. C.; DE ANDRADE, J. B.; ANDRADE, JB. Contaminação química. In: **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Salvador: EDUFBA, p. 244-297, 2009.

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

HAUGE, K. H.; BLANCHARD, A.; ANDERSEN, R.; GRØSVIK, B. E.; HOWELL, D.; MEIER, S.; OLSEN, E.; VIKEBØ, F. Inadequate risk assessments – A study on worst-case scenarios related to petroleum exploitation in the Lofoten área. **Marine Policy**, v. 44, p. 82 - 89, 2014.

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.

HE, Y.; CHI, J. Phytoremediation of sediments polluted with phenanthrene and pyrene by four submerged aquatic plants. **Journal Soils Sediments**, v. 16, p. 309-317, 2016.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas. **População estimada 2016**. Disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br>>. Acesso em: 23 jan. 2019.

ITOPF (International Tanker Owners Pollution Federation). **Oil tanker spill statistics 2018**. Londres, 2015. Disponível em: [http://www.itopf.com/fileadmin/data/Documents/Company\\_Lit/Oil\\_Spill\\_Stats\\_2014finallo wres.pdf](http://www.itopf.com/fileadmin/data/Documents/Company_Lit/Oil_Spill_Stats_2014finallo wres.pdf). Acesso em: 16 jan. 2019.

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

JESUS, R. S. **Metais traço em sedimentos e no molusco bivalve *Anomalocardia brasiliiana* (Gmelin, 1791), municípios de Madre de Deus e de Saubara, Bahia**. 2011. 100 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, Salvador, 2011.

KAWASAKI, A.; WARREN, C. R.; KERTESZ, M. A. Specific influence of white clover on the rhizosphere microbial community in response to polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination. **Plant Soil**, v. 401, p. 365 - 379, 2016.

KONG, F. X.; SUN, G. D.; LIU, Z. P. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil mesocosms by microbial/plant bioaugmentation: performance and mechanism. **Chemosphere**, v. 198, p. 83 - 91, 2018.

KUPPUSAMY, S.; THAYAMANI, P.; VENKATESWARLU, K.; LEE, Y. B.; NAIDU, R.; MEGHARAJ, M. Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

contaminated soils: technological constraints, emerging trends and future directions. **Chemosphere**, v. 168, p. 944 - 968, 2017.

LESSA, G., DIAS, K. Distribuição espacial das litofácies de fundo da Baía de Todos os Santos. **Quaternary and Environmental Geosciences**, v. 01(2), p. 84 - 97, 2009.

LI, M. Environmental quality assessment and trend analysis of petroleum in offshore area influencing by reclamation. **Procedia**, v. 8, p. 142-148, 2014.

LIAO, C.; LIANG, X.; LU, G.; THAI, T.; XU, W.; DANG, Z. Effects of surfactante amendment to PAHs-contaminated soil for phytoremediation by maize (*Zea mays L.*). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 112, p. 1 – 6, 2015.

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

LIU, A. X.; LANG, Y. H.; XUE, L. D.; LIAO, S. L.; ZHOU, H. Probabilistic Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments from Yellow Sea. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 83, p. 681 – 687, 2009.

LIU, H.; WEISMAN, D.; YE, Y. B.; CUI, B.; HUANG, Y. H.; COLON-CARMONA, A.; WANG, Z. H. An oxidative stress response to polycyclic aromatic hydrocarbon exposure is rapid and complex in *Arabidopsis thaliana*. **Plant Science**, v. 176, p. 375 – 382, 2009.

LIU, Y.; CHEN, L.; HUANG, Q. H.; LI, W. Y., TANG, Y. J.; ZHAO, J. F. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 2931 – 2938, 2009.

LU, H. L.; ZHANG, Y.; LIU, B. B.; LIU, J. C.; YE, J.; YAN, C. L. Rhizodegradation gradients of phenanthrene and pyrene in sediment of mangrove (*Kandelia candel (L.) Druce*). **Journal of Hazardous Materials**, v. 196, p. 263 – 269, 2011.

MAIOLI, O. L. G.; RODRIGUES, K. C.; KNOPPERS, B. A.; AZEVEDO, D. A. Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments from Two Brazilian Estuarine Systems. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 8, p. 1543 - 1551, 2010.

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

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

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

MENDES FILHO, N. E. **Caracterização química da matéria orgânica nos sedimentos do solo do manguezal e dinâmica de nutrientes nas águas superficiais e intersticiais no médio estuário do rio Paciência em Iguaiá – Paço do Lumiar (MA)**. 2009. 162 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

MESQUITA, A. C. **Uso das técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns compostos orgânicos recalcitrantes**. 2004. Tese (Doutorado) – Curso de Doutorado em Ciências e Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

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

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

MINGII, X.; CHONGLING, Y.; JING, Y.; LILY, W. Impact of phenanthrene on organic acids secretion and accumulation by perennial ryegrass, *Lolium perenne L.*, root. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 83, p. 75 - 80. 2009.

MIRANDA, L. S.; ANJOS, J. A. S. A.; MOREIRA, I. T. A. Avaliação de tecnologias de remediação em zonas costeiras impactadas pela indústria de petróleo. **Revista eletrônica de energia**, v. 4, n. 1, p. 19-37, 2014.

MOREIRA, I. T. A.; OLIVEIRA, O. M. C.; AZWELL, T.; QUEIROZ, A. F. S.; NANO, R. M. W.; SOUZA, E. S.; DOS ANJOS, J. A. S. A.; ASSUNÇÃO, R. V.; GUIMARÃES, L. M. Strategies of bioremediation for the degradation of petroleum hydrocarbons in the presence of metals in mangrove simulated. **Clean**, v. 44, 2016.

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

MUKHERJEE, N.; SUTHERLAND, W. J.; DICKS, L.; HUGÉ, J.; KOEDAM, N.; DAHDOUH-GUEBAS, F. Ecosystem service valuations of mangrove ecosystems to inform decision making and future valuation exercises. **PLoS One**, v. 9, p. 1 – 9, 2014.

NAIDOO, G.; NAIDOO, K. Uptake and accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the mangroves *Avicennia marina* and *Rhizophora mucronata*. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 28875 - 28883, 2018.

NEIRA, C.; COSSABOON, J.; MENDOZA, G.; HOH, E.; LEVIN, L. A. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of San Diego Bay marinas. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, p. 466 – 479, 2017.

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

ORGE, M. D. R.; PORSCHE, 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.

PETROBRAS. **Petróleo Brasileiro S.A.** Refinaria Landulpho Alves (RLAM). Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/refinaria-landulpho-alves-rlam.htm>>. Acesso em: 17 dez. 2018.

PIRES, F. R.; DE SOUZA, C. M.; CECON, P. R.; DOS SANTOS, J. B.; TÓTOLA, M. R.; PROCÓPIO, S. O.; DA SILVA A. A.; SILVA, C.S.W. Inferências sobre atividade rizosférica de espécies com potencial para a fitorremediação do herbicida tebuthiuron. **Revista Brasileira de Ciência e Solo**, v. 29, p. 627 – 634, 2005.

QIU, Y. W.; QIU, H. L.; LI, J.; ZHANG, G. Bioaccumulation and Cycling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Typical Mangrove Wetlands of Hainan Island, South China. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 75, p. 464 - 475, 2018.

QIU, Y. W.; ZHANG, G.; LIU, G. Q.; GUO, L. L.; LI, X. D.; WAI ONYX, W. H. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water column and sediment core of Deep Bay, South China. **Estuarine Coastal Shelf Science**, v. 83, p. 60 – 66, 2009.

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

RAMDINE, G.; FISHET, D.; LOUIS, M.; LEMOINE, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediment and oysters (*Crassostrea rhizophorae*) from mangrove of Guadeloupe: levels, bioavailability, and effects. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 79, p. 80 – 89, 2012.

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

REICHENAUER, T.G.; GERMIDA, J. J. Phytoremediation of organic contaminants in soil and groundwater. **ChemSusChem**, v. 1, p. 708 – 717, 2008.

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

RICHTER, O.; NGUYEN, H. A.; NGUYEN, K. L.; NGUYEN, V. P.; BIESTER, H.; SCHMIDT, P. Phytoremediation by mangrove trees: Experimental studies and model development. **Chemical Engineering Journal**, v. 294, p. 389-399, 2016.

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

SAN ROMAN, I.; GALDAMES, A.; ALONSO, M. L.; BARTOLOME, L.; VILAS, J. L.; ALONSO, R. M. Effect of coating on the environmental applications of zero valent iron nanoparticles: the lindane case. **Science of the Total Environment**, v. 565, p. 795 - 803, 2016.

SCHNOOR, J. L.; LICHT, L. A.; MCCUTCHEON, S. C.; WOLFE, N. L.; CARREIRA, L. H. Phytoremediation of . **Environmental Science & Technology**, v. 29, p. 318A – 323A, 1995.

SHAHSAVARI, E.; ABURTO-MEDINA, A.; TAHA, M.; BALL, A. S. Phytoremediation of PCBs and PAHs by grasses: a critical perspective. **Phytoremediation**, p. 3 - 19, 2016.

SHEN, H. Z.; HUANG, Y.; WANG, R.; ZHU, D.; LI, W.; SHEN, G. F.; WANG, B.; ZHANG, Y. Y.; CHEN, Y. C.; LU, Y.; CHEN, H.; LI, T. C.; SUN, K.; LI, B. G.; LIU, W. X.; LIU, J. F.; TAO, S. Global atmospheric emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from 1960 to 2008 and future predictions. **Environmental Science Technology**, v. 47, p. 6415 – 6424, 2013.

SOJINU, O. S.; SONIBARE, O. O.; ZENG, E. Y. Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of a mangrove forest affected by forest fire. **Toxicological & Environmental Chemistry**, 93:450–61, 2011.

SOLIMAN, Y. S.; WADE, T. L. Estimates of PAHs burdens in a population of amphipods at the head of the Mississippi Canyon (N. Gulf of Mexico). **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 55, p. 2577 – 2584, 2008.

SØRENSEN, L. **Parameters governing the adsorption of crude and bunker fuel oils to seawater suspended particulate matter**. Trondheim: NTNU, 2012. 105 p.

SUN, J.; ZOU, X.; NING, Z.; SUN, M.; PENG, J.; XIAO, T. Culturable microbial groups and thallium-tolerant fungi in soils with high thallium contamination. **Science of the Total Environment**, v. 441, p. 258 – 264, 2012.

SUN, T. R.; CANG, L.; WANG, Q. Y.; ZHOU, D. M.; CHENG, J. M.; XU, H. Roles of abiotic losses, microbes, plant roots, and root exudates on phytoremediation of PAHs in a barren soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 919 – 925, 2010.

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

TEJEDA-AGREDANO, M. C.; GALLEGO, S.; VILA, J.; GRIFOLL, M.; ORTEGA-CALVO, J. J.; CANTOS, M. Influence of the sunflower rhizosphere on the biodegradation of PAHs in soil. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 57, p. 830 – 840, 2013.

TOBISZEWSKI M.; NAMIEŚNIK J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. **Environmental Pollution**. 162:110–119, 2012.

TONINI, R. M. C. W. **Prospecção e análise da diversidade de bactérias com potencial para degradação de compostos de petróleo no sedimento de dois manguezais do estado do Rio de Janeiro**. 2011. Tese (Doutorado) – Curso de Doutorado em Ecologia e Recursos Naturais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2011.

TRIPATHI, P.; SINGH, P. C.; MISHRA, A.; CHAUHAN, P. S.; DWIVEDI, S.; BAIS, R. T.; TRIPATHI, R. D. *Trichoderma*: a potential bioremediator for environmental clean up. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 15, p. 541 – 550, 2013.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Method 3550C: ultrasonic extraction**. USEPA: Washington, DC, 2007. Disponível em: <<http://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3550c.pdf>>. Acesso em: 23 nov. 2017.

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

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

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.

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, p. 67 – 79, 2010.

WANG, W. Y.; ZHANG, X. F.; HUANG, J.; YAN, C. L.; ZHANG, Q.; LU, H. L.; LIU, J. C. Interactive effects of cadmium and pyrene on contaminant removal from co-contaminated sediment planted with mangrove *Kandelia obovata* (S., L.) Yong seedlings. **Marine Pollution Bulletin**, v. 84, p. 306 – 313, 2014a.

WANG, Y. B.; LIU, C. W.; KAO, Y. H.; JANG, C. S. Characterization and risk assessment of PAH-contaminated river sediment by using advanced multivariate methods. **Science of The Total Environment**, v. 524–525, p. 63–73, 2015.

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

WENG, B.; XIE, X.; YANG, J.; LIU, J.; LU, H.; YAN, C. Research on the nitrogen cycle in rhizosphere of *Kandelia obovata* under ammonium and nitrate addition. **Marine Pollution Bulletin**, v. 76, p. 227 – 240, 2013.

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

ZHANG, Q.; YAN, C.; LIU, J.; LU, H.; DUAN, H.; DU, J.; WANG, W. Silicon alleviation of cadmium toxicity in mangrove (*Avicennia marina*) in relation to cadmium compartmentation. **Journal of Plant Growth Regulation**, v. 33, p. 233 – 242, 2014.

ZHANG, W.; ZHUANG, L.; YUAN, Y.; TONG, L.; TSANG, D. C. W. Enhancement of phenanthrene adsorption on a clayey soil and clay minerals by coexisting lead or cadmium. **Chemosphere**, v. 83, p. 302 - 310, 2011.

ZHANG, Y.; CUI, B. S.; ZHANG, Q. J.; LIU, X. H. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the food web of coastal wetlands: distribution, sources and potential toxicity. **CLEAN – Soil Air Water**, v. 43, p. 881 – 891, 2015.

ZHANG, Z., ZHOU, Q., PENG, S., CAI, Z., 2010. Remediation of petroleum contaminated soils by joint action of *Pharbitis nil* L. and its microbial community. **ScienceTotal Environmental** v. 408, p. 5600 - 5605, 2010.

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

ZHAO, X.; FAN, F.; ZHOU, H.; ZHANG, P.; ZHAO, G. Microbial diversity and activity of an aged soil contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 41, p. 871-883, 2018.

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Verâne Lima da Silva, Jéssica

Fitorremediação de hidrocarbonetos policíclicos  
aromáticos por *Rhizophora mangle* em sedimento de  
manguezal contaminado por petróleo bruto / Jéssica  
Verâne Lima da Silva. -- Salvador, 2019.

46 f. : il

Orientador: Ícaro Thiago Andrade Moreira.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em  
Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) -- Universidade  
Federal da Bahia, Instituto de Geociências - UFBA,  
2019.

1. Fitorremediação. 2. Hidrocarbonetos Policíclicos  
Aromáticos. 3. Manguezais. 4. Remediação. I. Thiago  
Andrade Moreira, Ícaro. II. Título.