

COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS HIDROCARBONETOS NO ECOSSISTEMA COSTEIRO: EXEMPLO DOS SEDIMENTOS DE MANGUEZAIS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA.

Antônio Fernando de Souza Queiroz¹ (IG -UFBa), Joil José Celino¹ (IG -UFBa), Jorge Alberto Triguís²
(LENEP-UENF), Judiron Santos Santiago¹ (IG -UFBa)

¹ Rua Barão de Geremoabo, s/n, Sala 305 A1, Federação, CEP 40170-290, Salvador - Bahia – Brasil, e_mail:
queiroz@ufba.br , joil@ufba.br

² Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo/Universidade do Norte Fluminense, Rod. Amaral
Peixoto, Km 163, Av. Brenand, s/n Macaé, CEP 27925-310, RJ, Brasil, e-mail: triguís@ufba.br

Ao longo de sua história, a Baía de Todos os Santos (**BTS**) passou por diversos ciclos econômicos. Dentre eles destaca-se o desenvolvimento da indústria petrolífera, petroquímica e de transporte marítimo. Tais atividades envolvem riscos significativos de impactos ao meio ambiente. Baseando-se na análise de dados bibliográficos e do monitoramento de derrames desde 2000, objetiva-se determinar o comportamento geoquímico dos hidrocarbonetos em sedimentos do ecossistema manguezal da **BTS**, usando como critério de avaliação a abundância relativa dos componentes saturados em sedimentos superficiais. Os resultados obtidos a partir da identificação e quantificação dos compostos orgânicos do óleo residual por CG – EM demonstraram que: a contaminação do sedimento foi dramaticamente reduzida três meses após o acidente, graças à lavagem efetuada pelas marés; e os processos de intemperização removeram os componentes voláteis do óleo (em especial os n-alcanos) seis meses após o derrame, ressaltando a independência dos processos de biodegradação referente às condições de temperatura, onde as coletas de verão exibiram concentração de HPA muito superior à de inverno. Nestes casos, os hidrocarbonetos eram representados por até 99% de uma mistura complexa não resolvida (**MCNR**). Apenas os sedimentos fortemente recobertos por óleo apresentavam, à época, n-alcanos e isoprenóides. Após um ano, os n-alcanos foram sensivelmente depletados; quatro anos após, uma **MCNR** pronunciada era ainda observada nos cromatogramas, onde predominavam os isoprenóides pristano e fitano. Depois de oito anos de monitoramento, os n-alcanos do óleo residual foram totalmente depletados; pristano e fitano foram severamente degradados e o perfil cromatográfico era dominado por hidrocarbonetos saturados cíclicos e policíclicos aromáticos. Algumas regiões, principalmente as estuarinas (Rio São Paulo, Rio Dom João) com sedimentos argilosos e ricos em matéria orgânica, protegidos da ação das ondas, são zonas de preferencial acumulação de poluentes orgânicos, quando comparadas com aqueles locais de substrato grosseiro e sob a ação direta das ondas (Jiribatuba, Coqueiro Grande), onde os compostos podem permanecer por muitos anos, seja movido pela ação das ondas, por difusão favorecida pela presença de tocas de caranguejos e canais deixados pelas raízes mortas da vegetação de manguezal, fica trapeado na zona anóxica do substrato desse ecossistema, onde permanece inalterado, sem sinais de degradação, inclusive com n-alcanos preservados por período superior a 10 anos. Nota-se claramente que as maiores concentrações de HPA estão nos sedimentos superficiais do substrato de manguezal e ocorre um decréscimo dos mesmos em direção ao mar. Comparativamente a concentração de HPAs em sedimentos de mar aberto é normalmente 1 a 2 ordens de grandeza inferior àquelas de sedimentos costeiros (manguezais). Quanto à origem dos hidrocarbonetos tem-se uma forte contribuição da vegetação continental de manguezal no conteúdo da matéria orgânica sedimentar, evidenciado pelo $IPC > 1$ e altos valores do índice $nC29 / nC17$.

Palavras-chave: hidrocarbonetos, sedimentos, manguezais, geoquímica, Baía de Todos os Santos.

1. INTRODUÇÃO

A Baía de Todos os Santos (**BTS**) é uma reentrância costeira, inserida na microrregião do Recôncavo Baiano, entre as coordenadas 12° 39' 40 "S – 13° S de latitude e 38° 30' W – 38° 43' 30" W de longitude (Fig. 1), sendo considerada a maior e mais importante baía navegável da costa tropical do Brasil (Leão & Dominguez, 2000).

A **BTS** pode ser considerada como o berço histórico das atividades petrolíferas em território brasileiro, que começaram no ano de 1939, quando do descobrimento do petróleo, no subúrbio ferroviário de Lobato (Bahia) com o poço DNPM – 163. Apesar da existência de registro da exploração de petróleo para fins comerciais antes da criação da PETROBRAS, a chegada da estatal ao Recôncavo Baiano, através da instalação da primeira refinaria brasileira, pode ser considerada como um marco, sendo o ponto de partida do processo de industrialização do Estado (Oliveira, 1997).

A primeira refinaria moderna de petróleo do Brasil foi inaugurada em 17 de setembro de 1950, antes da criação da PETROBRAS, sob o nome de Refinaria Nacional de Petróleo S.A., sendo depois batizada de Refinaria Landulpho Alves – Mataripe / **RLAM**. Localizada a 56 Km de Salvador, no município de São

Francisco do Conde, às margens da Baía de Todos os Santos e dentro de uma região de manguezal, a RLAM ocupa uma área de $6,4 \times 10^6 \text{ m}^2$.

Ao longo de sua história, a Baía de Todos os Santos passou por diversos ciclos econômicos, desde o ciclo do pau-brasil, cana-de-açúcar, pesca da baleia, do fumo, da farinha-de-mandioca, da indústria têxtil, até chegar ao ciclo do petróleo, da indústria de transformação e da indústria petroquímica. Dentre eles, aqueles considerados mais agressivos ao meio ambiente são os ciclos do petróleo e da indústria petroquímica (Gérmen/UFBA - NIMA, 1997).

Baseando-se na análise de dados bibliográficos e do monitoramento de derrames desde 2000, objetiva-se determinar o comportamento geoquímico dos hidrocarbonetos em sedimentos do ecossistema manguezal da **BTS**, usando como critério de avaliação a abundância relativa dos componentes saturados em sedimentos superficiais.

A **BTS** (Fig. 1) ocupa uma área total de aproximadamente 1.200 Km^2 e se estende por 462 Km de costa. Segundo Orge et al., (2000), alguns fatores morfológicos contribuem para o baixo tempo de residência da água no seu interior: profundidade de 6,9 metros, volume de $6,39 \times 10^9 \text{ m}^3$ e correntes com velocidade de $41,0 \text{ cm.s}^{-1}$ (valores médios).

Trata-se de uma baía fortemente influenciada pelas massas oceânicas, com salinidade variando entre 28 e 36‰. Suas características são claramente marinhas, pois o volume de água doce oriunda dos diversos cursos fluviais que nela deságuam são duas ordens de grandeza inferior ao aporte de água salgada que entra pela abertura da baía (Leão & Dominguez, 2000).

A textura dos sedimentos superficiais de fundo da **BTS** varia desde argila a areia muito grossa (Lessa et al., 2002), com distribuição espacial diferenciada.

Os sedimentos argilosos predominam na porção norte da baía enquanto que ao sul verifica-se que as areias médias e grossas são mais expressivas. Sedimentos carbonáticos e bioclastos ocorrem em diversas áreas, tendo sido alvo da exploração comercial por muitos anos, como matéria prima usada na fabricação de cimento. Franjas estreitas, mais ou menos contínuas, de recifes de corais bordejam as ilhas da Baía de Todos os Santos (Leão & Dominguez, 2000).

Geomorfologicamente, a **BTS** pode ser considerada como uma baía de maré (uma categoria especial de estuário formada por processos tectônicos de larga escala, apresentando salinidade que varia de oceânica a salobra). A morfologia é tectonicamente controlada pelas falhas geológicas associadas à Bacia Sedimentar do Recôncavo. O sistema em *graben* da bacia promoveu a existência de diversos altos topográficos, além das numerosas ilhas dentro da baía (Lessa et al., 2002). Na região norte estão localizadas as ilhas dos Frades, Maria Guarda, Bom Jesus, Paty, das Fontes, das Vacas, Bimbarra, Cajaíba e Madre de Deus (Fig. 1). A Ilha de Itaparica, a maior e mais populosa está localizada na entrada da baía e delimita dois canais: o canal de Itaparica, relativamente raso e estreito, e o de Salvador, largo e profundo.

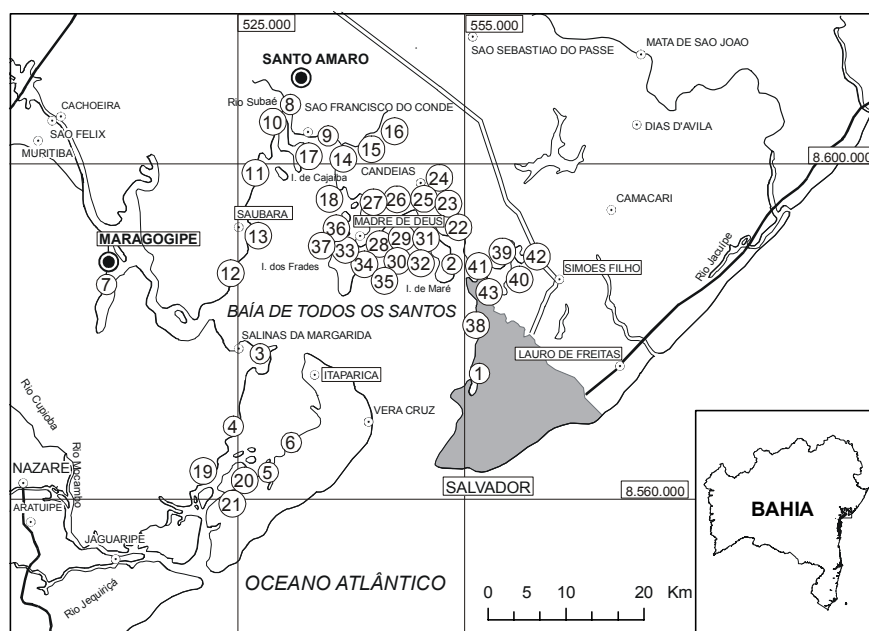


Figura 1 – Mapa de Situação, localização e locação dos sítios de amostragem dos sedimentos na BTS (Celino & Queiroz, 2006)

2. REVISÃO DA LITERATURA

Machado (1996) estudou o grau de contaminação quanto à presença de hidrocarbonetos em sedimentos de meso e infralitoral dos ecossistemas ao norte da Baía de Todos os Santos, durante o período de 1994/1995, como um subprojeto de Tavares (1996). O autor propôs um sistema de pontuação ponderal, considerando os limites críticos definidos na literatura especializada, para avaliar os níveis de contaminação dos sedimentos. Dentre as localidades estudadas, aquelas destinadas ao lazer foram consideradas limpas enquanto que as áreas classificadas como urbanas, industriais e com intenso fluxo de embarcações apresentaram diferentes níveis de comprometimento ambiental.

Tavares (1997) desenvolveu um programa de monitoramento dos ecossistemas ao norte da Baía de Todos os Santos durante o período de 1994/1995, a pedido da Petrobras, com o objetivo de avaliar a qualidade ambiental do entorno da **RLAM**, quanto à presença de hidrocarbonetos e metais pesados em sedimentos e na biota comestível, em meso e infralitoral. Os sedimentos foram coletados a profundidades de até 2,0 cm. Os alcanos normais e a mistura complexa não resolvida (MCNR) foram quantificados por meio de CG/DIC e suas concentrações variaram entre 0,77 – 15,8 µg/g e 1,07 – 22,90 µg/g, respectivamente. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) foram determinados por fluorimetria em fluxo contínuo e os resultados obtidos variaram entre 0,04 – 4,25 µg/g.

Martins (2001) avaliou a ocorrência de impacto ambiental crônico na região norte da **BTS** em decorrência da presença do complexo petrolífero. O trabalho objetivou relacionar níveis de hidrocarbonetos em sedimentos e as respostas induzidas pela toxicidade em moluscos. Os sedimentos foram coletados em estações secas e chuvosas e os critérios adotados para determinar o grau de contaminação dos sedimentos foram: concentração dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos, quantificados por CG e CG/EM e toxicidade das amostras. Os teores de HPA variaram entre 203,40 µg/g COT e 24,66 mg/g COT e os hidrocarbonetos saturados entre 12,36 e 90,83 mg/g COT. No entorno das áreas de refino e produção de petróleo, foram identificados níveis de concentração que causam efeitos nocivos à biota enquanto que a área considerada sem atividade petrolífera não apresentou comprometimento da qualidade ambiental.

Silva (2002) avaliou o grau de contaminação por HPA em sedimentos de mesolitoral da Baía de Todos os Santos e suas possíveis fontes. Os compostos HPA foram identificados e quantificados por meio de CG/EM para HPA total e CG/EM/EM para os 16 HPA prioritários. A concentração dos HPA totais variou entre 1,3 e 4021 ng/g, com indicadores de origem sugerindo fontes múltiplas para os compostos em questão.

A alta produtividade primária, os abundantes detritos de matéria orgânica, o alto teor de carbono orgânico, aliados aos sedimentos finos e anóxicos de zonas de manguezal, fazem com que as mesmas sejam locais preferenciais para depósito e preservação de HPA antropogênico, onde os compostos podem permanecer por muitos anos (Bernard et al, 1995; Bernard et al, 1996; Woodhead et al., 1999; Readman et al., 1996; Readman et al., 2002).

Bernard et al. (1995) realizaram uma avaliação da poluição por hidrocarbonetos de petróleo em uma zona de manguezal localizada na Ilha de Guadeloupe (colônia francesa localizada na América Central) e verificaram que os altos valores de concentração de hidrocarbonetos nos manguezais sugerem que eles funcionam como uma barreira natural para os poluentes carregados pelas correntes fluviais em direção ao ambiente marinho e vice-versa. Nota-se ainda que, no manguezal, a maior fração dos hidrocarbonetos encontra-se associada aos materiais particulados, apontando para a importância dos sedimentos do substrato na retenção dos poluentes orgânicos.

3. METODOLOGIA

3.1 Amostragem

Baseando-se em estudos anteriores (Tavares, 1997; Peso_Aguiar et al., 2000; Orge et al., 2000) foi estabelecido inicialmente um levantamento geoquímico orientativo em oito (8) estações. Após a aquisição dos dados analíticos referentes a esta campanha, o número de estações das amostras foi ampliado.

Consistiu na coleta sistemática de sedimentos superficiais (5,0 a 20,0 cm) do substrato do manguezal, em região de inter-maré, em locais selecionados como mostrado na figura 1, entre os períodos outubro de 2000 a fevereiro de 2001 (Silva, 2002) e novembro de 2001 e setembro de 2002 (Veiga, 2003) e entre os períodos novembro de 2005 a outubro de 2006. Utilizou-se uma colher metálica lavada na água do manguezal recolhendo amostras dos sedimentos superficiais até 40 cm de profundidade e massa de aproximadamente 500 gramas, acondicionadas em recipientes de alumínio e imediatamente resfriadas à temperaturas em torno de 0°C.

3.2 Métodos Analíticos

As amostras foram encaminhadas para laboratório para determinação das frações dos hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos através dos métodos USEPA8270D e USEPA8015B. As análises foram efetuadas utilizando padrões internos e o programa analítico conduzido sob condições controladas de laboratório como descritas a seguir.

3.2.1 Cromatografia Líquida

Uma massa de 10g da amostra de sedimento, sem tratamento prévio, foi extraída com diclorometano ultra-puro em soxhlet. O extrato orgânico foi então concentrado em um concentrador de célula fechada do tipo Kuderna Danish a um volume de 1 mL. A massa de óleo foi determinada neste concentrado por gravimetria.

A fração de hidrocarbonetos saturados foi separada deste extrato através do tratamento do mesmo com uma coluna de sílica gel ativada e eluição com hexano ultra puro. A fração de hidrocarbonetos aromáticos foi separada através da eluição com uma mistura de hexano/diclorometano da mesma coluna, e a fração de NSO foi separada através da eluição do mesmo extrato na coluna com metanol. Todas as frações foram determinadas por gravimetria.

3.2.2 Cromatografia gasosa de hidrocarbonetos saturados

Uma massa de 10g da amostra de sedimento, sem tratamento prévio, foi fortalecida com uma solução de hidrocarbonetos poliaromáticos a concentrações definidas e extraída com hexano ultra-puro em soxhlet. O extrato orgânico foi então concentrado em um concentrador de célula fechada do tipo Kuderna Danish a um volume de 1 mL. A massa de óleo foi determinada neste concentrado por gravimetria e a fração de hidrocarbonetos saturados foi separada deste extrato através do tratamento com uma coluna de sílica-gel ativada. O concentrado final foi diretamente injetado, sem divisão de fluxo, em uma coluna de fase estacionária 30m DB-5 instalada em um cromatógrafo a gás HP 6890.

A programação de cromatografia gasosa (CG) é descrita a seguir: injeção sem divisão de fluxo, com o injetor a 280° C; temperatura inicial da coluna 50° C, isoterma por 1 minuto, taxa de aquecimento de 6° C/min até a temperatura final de 310° C, isoterma de 10 minutos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A natureza dos sedimentos (granulometria, conteúdo de matéria orgânica e mineralogia), bem como a dinâmica das ondas influenciam a acumulação de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos. Regiões com sedimentos argilosos e ricos em matéria orgânica, protegidos da ação das ondas, tais como aqueles predominantes em regiões de manguezal, são zonas de preferencial acumulação de poluentes orgânicos, quando comparadas com aqueles locais de substrato grosseiro e sob a ação direta das ondas (Le Dréau et al., 1997).

As concentrações totais de HPA em sedimentos de manguezal são geralmente superiores àquelas de áreas marinhas consideradas poluídas. A concentração de HPA em sedimentos de mar aberto é normalmente 1 a 2 ordens de grandeza inferior àquelas de sedimentos costeiros, demonstrando assim que a natureza do sedimento e a dinâmica do ambiente influenciam a distribuição espacial dos HPA. (Tab. 1). Pode-se tentar chegar a uma generalização dizendo-se que sedimentos com alto conteúdo de carbono orgânico (a exemplo dos sedimentos de manguezal) apresentam altas concentrações de HPA (Witt, 1995; Yang, 2000).

As investigações quanto à origem dos hidrocarbonetos acumulados nos sedimentos mostraram que havia uma forte contribuição da vegetação continental de manguezal no conteúdo da matéria orgânica sedimentar, evidenciado pela predominância de compostos saturados (Tab. 2) com número ímpar de átomos de carbono sobre os homólogos com número par de átomos de carbono ($IPC > 1$) e altos valores do índice nC_{29} / nC_{17} . O enriquecimento da coluna de água em hidrocarbonetos fortalece a idéia de que os manguezais são importantes fornecedores de matéria orgânica para os ambientes marinhos.

A distribuição espacial dos compostos policíclicos aromáticos em sedimentos costeiros ao longo de uma seção transversal à costa revelaram claramente que as maiores concentrações de HPA estão nos sedimentos superficiais do substrato de manguezal e ocorre um decréscimo dos mesmos em direção ao mar. A gradual diminuição na concentração dos HPA em direção ao mar é atribuída à dinâmica das condições hidrológicas ambientais, que favorecem a deposição nos locais mais protegidos da ação das marés – regiões de manguezal. A presença da vegetação de manguezal produz uma redução na velocidade das correntes de maré o que contribui para aumentar a taxa de sedimentação dos HPA nos substratos desse ecossistema. As maiores concentrações de HPA nos sedimentos superficiais do substrato do manguezal são devidas, portanto, à predominância da taxa de deposição de material particulado em suspensão sobre a taxa de mobilização e transporte dos mesmos, quando comparadas com ambientes hidrológicamente mais dinâmicos.

Tabela 1 – Descrição dos sítios de amostragem e das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) de baixa massa molecular nos sedimentos coletados na BTS, expressos em ng/g (Celino & Queiroz, 2006).

	Localidade	Amostra	Naftaleno	Acenaftileno	Acenafteno	Fluoreno	Antraceno(An)	Fenantreno(Fe)	HPA total(2-3 anéis)	Fe/An	An/(An+Fe)
Área de Referência	Cabrito	1	1,70	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,70	n.c.	n.c.
	Ilha de Maré	2	1,60	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,60	n.c.	n.c.
	Sal. da Marg.	3	0,40	n.d.	0,10	0,10	0,40	n.d.	1,00	n.c.	n.c.
	Mutá	4	1,30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,30	n.c.	n.c.
	Jiribatuba	5	1,70	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,70	n.c.	n.c.
	Baiacu	6	1,00	0,30	n.d.	n.d.	0,40	0,10	1,80	0,25	0,80
	Maragojipe	7*	6,37	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,83	10,20	n.c.	n.c.
Área de Produção	Subaé	8*	9,49	n.d.	n.d.	n.d.	2,22	3,65	15,36	1,64	0,38
	São F. Conde	9	17,60	41,30	45,80	10,40	n.d.	56,20	171,30	n.c.	n.c.
	São Brás	10	10,10	14,00	16,00	23,50	43,40	350,50	457,50	8,08	0,11
	Acupe	11	15,90	64,10	96,50	16,40	7,50	99,00	299,40	13,20	0,07
	Cabuçu	12	21,20	33,80	48,30	9,50	n.d.	16,40	129,20	n.c.	n.c.
	Saubara	13	26,60	44,90	54,40	11,50	4,00	78,30	219,70	19,58	0,05
	Dom João	14	11,00	0,50	n.d.	2,00	12,00	69,90	95,40	5,83	0,15
	Dom João	15*	27,35	18,97	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	46,32	n.c.	n.c.
	Dom João	16*	11,24	n.d.	n.d.	n.d.	1,02	6,28	18,54	6,16	0,14
	Ilha de Cajaliba	17*	7,94	n.d.	22,20	28,87	97,37	258,71	415,09	2,66	0,27
	Ilha das Fontes	18*	12,36	n.d.	6,40	8,38	26,08	81,42	134,64	3,12	0,24
	Cações	19	3,00	0,10	0,10	1,70	30,00	9,90	44,80	0,33	0,75
	Jiribatuba	20**	n.d.	0,86	n.d.	n.d.	4,27	8,57	13,70	2,01	0,33
	Jiribatuba	21**	13,46	6,70	1,92	2,85	23,59	30,54	79,06	1,29	0,44
Área de Refino	Coqu. Grande	22*	9,88	n.d.	n.d.	n.d.	1,22	4,67	15,77	3,83	0,21
	Coqu. Grande	23*	3,60	n.d.	1,62	1,08	3,10	9,79	19,19	3,16	0,24
	Coqu. Grande	24**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,93	3,69	6,62	1,26	0,44
	Coqu. Grande	25*	9,59	20,45	4,69	n.d.	n.d.	n.d.	34,73	n.c.	n.c.
	Coqu. Grande	26	9,00	15,50	n.d.	1,00	18,90	66,30	110,70	3,51	0,22
	Rio Mataripe	27	4,50	0,50	13,00	15,00	89,40	11,00	133,40	0,12	0,89
Área Portuária	Madre Deus	28*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,52	3,52	n.c.	n.c.
	Caípe	29	24,40	37,40	57,40	8,50	n.d.	27,90	155,60	n.c.	n.c.
	Caípe	30*	8654,35	312,54	37289,57	43779,98	91499,25	227093,41	408629,10	2,48	0,29
	Caípe	31*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.c.	n.c.	n.c.
	Caípe	32*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.c.	n.c.	n.c.
	Suaípe	33	2,80	1,00	n.d.	16,50	35,40	158,80	214,50	4,49	0,18
	Suaípe	34**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,52	3,79	6,31	1,50	0,40
	Suaípe	35**	n.d.	n.d.	24,17	24,96	81,67	161,65	292,45	1,98	0,34
	Madre Deus	36**	n.d.	0,85	0,66	0,82	3,18	4,99	10,50	1,57	0,39
	Madre Deus	37**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.c.	n.c.	n.c.
	São T. Paripe	38	0,40	1,00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,40	n.c.	n.c.
	Baía Aratu	39	9,80	4,00	4,50	7,50	9,00	88,60	123,40	9,84	0,09
	Baía Aratu	40	2,40	2,00	0,10	13,60	40,30	124,40	182,80	3,09	0,24
	Baía Aratu	41	0,50	0,50	n.d.	n.d.	n.d.	3,50	4,50	n.c.	n.c.
	Baía Aratu	42	0,40	0,50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,90	n.c.	n.c.
	Baía Aratu	43	18,70	56,60	57,10	29,80	n.d.	16,40	178,60	n.c.	n.c.
VRT	NOAA	ERL	160,00	44,00	16,00	19,00	853,00	240,00	1332,00	0,28	0,78
	(Tam et al. 2001)	ERM	2100,00	640,00	500,00	540,00	1100,00	1500,00	6380,00	1,36	0,42
	Environment Canadá (1998)	PQT	34,60	5,87	6,71	21,20	46,90	86,70	201,98	1,85	0,35
		NEP	391,00	128,00	88,90	144,00	245,00	544,00	1540,90	2,22	0,31

VRT = Valores de Referência para Toxicidade

NOAA - ERL = variação efetiva inferior; ERM = variação efetiva média;

Environment Canadá (1998) - PQT = Padrões de qualidade temporários; NEP = níveis de efeitos prováveis

n.d. = não detectado; n.c. = não calculado; limite de detecção = 0,05 ng/g

Período de amostragem = de out 2000 a fev 2001 (Silva, 2002); nov 2001* e set 2002** (Veiga, 2003)

A determinação das concentrações de HPA total e de HPA de baixo peso molecular em sedimento de manguezal durante os períodos de verão e inverno e observaram que as mesmas não mostraram grande sensibilidade às mudanças climáticas locais (Tab. 1), apesar de numerosos estudos relatarem modificações nas concentrações de HPA em sedimentos de ambientes aquáticos marinhos, devido principalmente à dependência dos processos de biodegradação dos compostos às condições de temperatura. Considerando-se as estações 14 e 15, 23 e 24 da tabela 1 (zonas de manguezal), a coleta de verão exibiu concentração de HPA muito superior à de inverno, contrariando a hipótese de trabalho, não sendo possível estabelecer, para o local em questão, uma condição de dependência entre as variáveis consideradas. O fato foi atribuído pelos autores à persistência dos HPA estudados em sedimentos com características anóxicas, siltico-argiloso e ricos em matéria orgânica presentes no manguezal, que interferem na velocidade dos processos de biodegradação dos hidrocarbonetos, mascarando um possível padrão de distribuição das concentrações dos HPA em função das condições ambiental climáticas.

Tabela 2 – Concentração dos *n*-alcanos (ng/g) nos sedimentos superficiais da região norte da BTS.

Estação	Local	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31	C32	
Controle	1	Maragogipe	< 0,05	< 0,05	< 0,05	31	52	74	63	76	90	172	154	354	94	278	103	931	91	177	67
	2	Maragogipe	< 0,05	< 0,05	< 0,05	20	38	52	28	27	31	95	58	197	19	113	27	391	0	50	<0,05
	3	Maragogipe	< 0,05	< 0,05	< 0,05	6	12	17	11	9	17	34	19	60	5	39	10	153	8	26	<0,05
	4	Maragogipe	< 0,05	< 0,05	< 0,05	<0,05	12	18	12	8	16	22	15	31	7	18	6	57	<0,05	14	<0,05
Área de Produção	5	Subaé	< 0,05	< 0,05	< 0,05	41	105	134	87	101	150	229	187	287	67	208	61	725	69	319	38
	6	Subaé	< 0,05	< 0,05	< 0,05	27	42	83	65	80	106	208	166	393	82	308	81	503	66	112	40
	7	Subaé	< 0,05	< 0,05	< 0,05	15	24	50	30	59	83	289	143	572	53	339	49	475	63	141	49
	8	Subaé	< 0,05	< 0,05	< 0,05	<0,05	11	32	16	25	20	152	59	368	32	397	83	1140	83	319	22
	9	D.João	< 0,05	< 0,05	< 0,05	18	40	65	42	41	62	115	79	220	42	120	108	161	57	83	44
	10	D.João	< 0,05	25	66	145	258	488	377	405	328	397	297	585	339	633	401	1169	1198	1266	432
	11	D. João	< 0,05	151	154	373	301	401	39	95	32	605	350	998	420	736	166	530	581	782	25
	12	D. João	< 0,05	<0,05	4	6	10	20	12	13	16	31	25	56	19	38	22	67	51	32	10
	13	Cajaliba	< 0,05	<0,05	<0,05	<0,05	29	43	26	26	36	56	45	101	24	76	28	221	42	96	<0,05
	14	Cajaliba	< 0,05	<0,05	23	55	79	78	71	51	56	118	57	312	44	325	76	1029	96	243	36
	15	Cajaliba	< 0,05	<0,05	208	530	1070	882	723	774	1020	2938	1194	7332	769	5303	925	7760	684	3072	<0,05
	16	Cajaliba	< 0,05	<0,05	<0,05	279	417	835	543	706	1170	2424	2158	3745	979	2123	686	4314	680	1415	227
	17	Cajaliba	< 0,05	<0,05	<0,05	33	46	91	64	98	115	319	178	624	84	385	89	768	100	348	41
	18	Cajaliba	< 0,05	<0,05	<0,05	<0,05	26	29	27	43	48	133	61	308	34	233	54	662	70	128	30
	19	I.Fontes	< 0,05	<0,05	23	54	146	242	146	186	267	340	273	281	118	179	71	324	141	213	<0,05
	20	I.Fontes	< 0,05	<0,05	36	87	163	185	129	135	156	199	136	282	98	196	86	309	105	170	<0,05
	21	I. Fontes	< 0,05	<0,05	<0,05	32	57	43	45	55	51	288	94	723	33	304	20	223	17	51	<0,05
	22	I. Fontes	< 0,05	<0,05	15	39	60	55	61	41	72	128	71	230	34	121	24	168	26	67	<0,05
Área de Refino	23	RLAM	< 0,05	<0,05	<0,05	28	49	38	31	80	44	330	78	521	36	252	38	359	50	98	<0,05
	24	RLAM	< 0,05	<0,05	<0,05	25	45	40	31	71	45	229	92	516	41	319	60	630	73	118	<0,05
	25	RLAM	< 0,05	<0,05	<0,05	42	63	101	36	35	42	78	60	243	30	275	72	892	50	238	<0,05
	26	RLAM	< 0,05	<0,05	<0,05	<0,05	8	4	8	7	18	49	22	82	8	46	8	95	6	18	<0,05
	27	RLAM	< 0,05	<0,05	<0,05	7	15	22	13	14	17	79	26	182	12	83	9	77	6	16	<0,05
	28	RLAM	< 0,05	<0,05	5	12	22	27	22	16	23	33	25	74	15	93	27	281	18	72	6
Área Portuária	29	Temadre	< 0,05	<0,05	3	11	19	19	19	12	20	23	17	27	7	4	12	4	10	<0,05	
	30	Temadre	< 0,05	<0,05	<0,05	5	11	9	10	5	9	8	7	21	3	4	<0,05	7	<0,05	14	<0,05
	31	Temadre	69	69	98	153	195	310	151	160	117	125	103	97	63	90	92	313	31	<0,05	<0,05
	32	Temadre	<0,05	<0,05	<0,05	21	37	30	<0,05	<0,05	32	43	44	88	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	33	Caípe	<0,05	<0,05	<0,05	59	78	188	58	77	55	104	77	262	38	179	84	546	54	85	<0,05
	34	Caípe	<0,05	6	9	23	32	30	28	22	28	37	19	79	15	58	22	134	37	43	7
	35	Caípe	<0,05	<0,05	5	13	23	22	27	18	27	39	23	72	9	48	16	123	19	23	<0,05
	36	Caípe	<0,05	<0,05	17	81	95	96	126	79	73	158	67	342	68	263	80	547	60	175	<0,05

A riqueza do substrato em material argiloso e carbono orgânico favorecem a fixação e adsorção dos poluentes químicos oriundos da indústria do petróleo (Tavares, 1997). No entanto, a afinidade dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos por sedimentos ricos em matéria orgânica foi contestada por Tam et al. (2001). Os autores sugerem que a distribuição das concentrações de HPA em sedimentos seria determinada principalmente pelo aporte direto de hidrocarbonetos no ambiente e, secundariamente, pela natureza do substrato. Isso implica em dizer que, nos ambientes onde o petróleo fosse considerado um tensor crônico, como é o caso da região norte da **BTS**, as concentrações esperadas de hidrocarbonetos devem ser naturalmente elevadas. Além das características físicas do ambiente, outros fatores condicionam a resposta dos manguezais à introdução do petróleo. Dentre elas pode-se citar o tipo e volume de óleo, padrão de deposição do poluente e sua persistência no sedimento, água e biota (Rodrigues, 1997; Novelli, 1995; Vannucci, 1999).

Segundo Rodrigues (1997), quanto mais abrigado for o ambiente maior será o tempo de permanência do óleo no manguezal e, conseqüentemente, maiores os danos ao ecossistema. A autora ressalta a importância da ação das marés na limpeza ambiental.

Quando acontecem acidentes envolvendo derrames de óleo mineral em ambiente marinho, regiões de manguezal funcionam como barreiras naturais à penetração de óleo em direção ao continente. Quando o óleo é lançado ao mar, a sua baixa densidade (0,83 g/cm³), combinada à ação dos ventos e das marés, faz com que ocorra a difusão do óleo para longe da fonte poluidora. Este fato pôde ser verificado por Ke et al.(2002) em Pearl River, Hong Kong, quando aproximadamente 230 m³ de óleo foram derramados e atingiram a área costeira, em especial o manguezal de Yi O.

A ação das marés tem sido apontada como eficiente na remoção de volumes significativos de óleo do manguezal e o óleo que recobre a superfície das folhas é facilmente removido, lavado ou diluído pelas marés. Em Yi O a contaminação dos sedimentos e folhas foi dramaticamente reduzida três meses após o acidente, graças à lavagem efetuada pelas marés (Ke et al., 2002). A importância das marés na limpeza do ecossistema manguezal afetado por óleo foi também reportada por Burns et al. (1994a); Burns et al.(1994b); Burns & Yelle-Simmons (1994); Burns et al.(2000). O destino do óleo derramado em ambientes marinhos ou terrestres depende ainda de uma série de fatores físico-químicos e biológicos que incluem evaporação, foto-oxidação, biodegradação e natureza do sedimento. A combinação desses processos é denominada de intemperismo e é capaz de reduzir a concentração dos hidrocarbonetos em sedimentos.

A evaporação é um importante processo abiótico no intemperismo do óleo derramado. Os componentes do óleo cru, com ponto de ebulição abaixo de 200° C, são depletados por evaporação, promovendo uma redução de até 30% do volume inicial do óleo. Compostos como o naftaleno, de baixo peso molecular, são facilmente depletados por evaporação, dissolução e degradação microbiana, em pequenos intervalos de tempo (Ke et al., 2002). Ke et al., 2002 apontam a foto-oxidação como outro processo relevante na modificação da concentração e

composição do óleo original. Os HPA de alto peso molecular são foto-sensíveis. Segundo os autores, em zonas de manguezal, a curto prazo, a biodegradação do óleo ocorre mais lentamente que os processos de intemperismo físicos devido às condições anaeróbicas do meio, com baixo oxigênio dissolvido e alto conteúdo em carbono orgânico e argila. Em longo prazo, no entanto, a biodegradação desempenha papel importante na limpeza do ambiente impactado por óleo.

Munoz (1997) também monitorou um derrame simulado de óleo tipo árabe leve em ambiente de manguezal (Ilha de Guadalupe, colônia francesa localizada na América Central) por oito anos, usando como critério de avaliação do grau de degradação do óleo a abundância relativa dos componentes saturados em sedimentos superficiais até a profundidade de 20 centímetros. Os resultados geoquímicos obtidos a partir da identificação e quantificação dos compostos orgânicos do óleo residual por CG – EM demonstraram que, após um ano, os n-alcanos foram sensivelmente depletados; quatro anos após o derrame, uma MCNR (mistura complexa não resolvida) pronunciada era observada nos cromatogramas, onde predominavam os isoprenóides pristano e fitano. Depois de oito anos de monitoramento, os n-alcanos do óleo residual foram totalmente depletados, pristano e fitano foram severamente degradados e o perfil cromatográfico era dominado por hidrocarbonetos saturados cíclicos e policíclicos aromáticos).

Burns et al., (1994) estudaram o tempo de permanência do óleo em um manguezal de clima tropical, em decorrência do derrame de aproximadamente 16.000 m³ de óleo, ocorrido em 1986 na Baía las Minas (Panamá). Os processos de intemperização removeram os componentes voláteis do óleo (em especial os n-alcanos) seis meses após o derrame. Na maioria dos casos, os hidrocarbonetos presentes eram representados por 99% de uma MCNR. Apenas os sedimentos fortemente recobertos por óleo apresentavam, à época, n-alcanos e isoprenóides. Este estágio de degradação em climas temperados exigiria um período de tempo da ordem de dois anos. Depois de um período de cinco anos, o óleo residual do derrame acima descrito alcançou profundidades superiores a 20 cm no substrato do manguezal, movido pela ação das ondas, por difusão favorecida pela presença de tocas de caranguejos e canais deixados pelas raízes mortas da vegetação de manguezal, e ficou trapeado na zona anóxica do substrato desse ecossistema, onde permaneceu inalterado, sem sinais de degradação, inclusive com n-alcanos preservados. Este fato levou os pesquisadores a sugerirem que os impactos sofridos por um manguezal, em virtude de um derrame de óleo, são observados por um período de até 20 anos. Assim sendo, em regiões de clima tropical / sub-tropical, embora o tempo de permanência do óleo em praias e no mar seja relativamente pequeno, esse tempo é da ordem de dezenas de anos, quando se considera o ecossistema manguezal (Burns et al., 1994).

5. CONCLUSÃO

Quanto à origem da matéria orgânica sedimentar estocada nos sedimentos dos manguezais, as principais conclusões são:

i. A distribuição dos alcanos normais e o índice preferencial de carbono (IPC), calculado para os n-alcanos entre nC16 – nC34, sugerem que fontes naturais (biogênicas / terrestres) caracterizadas por $IPC > 1$ e antropogênicas (petróleo) definidas por $IPC = 1$ são responsáveis, em proporções não determinadas nesta pesquisa, pelo conteúdo da matéria orgânica sedimentar local.

ii. Sabendo-se que hidrocarbonetos derivados de vegetação de manguezal apresentam uma predominância de n-alcanos ímpares de alto peso molecular, formado principalmente por nC25, nC27, nC29, nC31 e nC33, o IPC para os sedimentos do substrato de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos indica uma acentuada contribuição orgânica relacionada à vegetação de manguezal.

iii. A presença dos isoprenóides pristano e fitano, bem como as razões entre as suas concentrações, são indicativos de poluição por petróleo.

iv. Os biomarcadores saturados cíclicos identificados nos sedimentos comprovam a presença de petróleo e derivados nos ecossistemas de manguezal, caracterizando um cenário de poluição por compostos orgânicos relacionados ao complexo petrolífero. Quanto às características dos óleos, esses biomarcadores apontam para uma mistura de óleos de origens distintas e indicam a presença de óleo correlacionável àquele produzido na Bacia do Recôncavo.

v. As razões diagnósticas baseadas em concentrações dos compostos policíclicos aromáticos indicaram a existência de misturas de fontes de hidrocarbonetos relacionadas a produtos da pirólise de compostos orgânicos e petróleo propriamente dito em todas as áreas estudadas. Ainda com relação às fontes antropogênicas de hidrocarbonetos, as mesmas também podem estar relacionadas com recreação marinha (incluindo barcos, lanchas e jet skis), em especial em áreas com forte atrativo turístico (nos entornos das ilhas e praias urbanas da região).

Quanto à avaliação do comprometimento ambiental das áreas estudadas, pode-se concluir que:

i. No que se refere às concentrações de hidrocarbonetos totais de petróleo, apenas a área de Produção apresenta valores anômalos do parâmetro em questão, sugerindo poluição ambiental.

ii. Considerando-se as concentrações de alcanos normais, os sedimentos dos manguezais apresentam grau leve de contaminação.

iii. Considerando-se a mistura complexa não resolvida (MCNR), as Áreas de Produção, Refino e Portuária apresentam alto grau de contaminação, cenário este compatível com poluição crônica por hidrocarbonetos derivados da indústria do petróleo.

iv. Quanto aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), apenas a Área Portuária apresentou valores médios de concentração maiores que os admitidos como **ERM** (limite médio) pela NOAA para os seguintes compostos individuais: acenafeno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(a)pireno e dibenzo(a,h)antraceno.

v. A Área de Produção apresentou concentrações superiores aos estabelecidos como **PQT** (padrão de qualidade temporária) pela **Environmental Canadá, 1998** para os seguintes compostos: acenafeno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(a)pireno e dibenzo(a,h)antraceno.

vi. As Áreas de Refino e Controle apresentaram padrões de qualidade compatíveis à ausência de riscos para a saúde humana, no que se refere aos HPA.

Na avaliação do comprometimento ambiental das áreas estudadas, a inexistência de padrões de qualidade adaptadas às condições climáticas tropicais configura-se como uma barreira, em especial no que se refere aos ecossistemas de manguezal. Como consequência, padrões adotados por agências regulamentadoras internacionais (Environmental Canadá, 1998; NOAA) foram usados nesta pesquisa, como único recurso disponível na literatura especializada. Sugere-se que, em trabalhos posteriores, sejam implementados levantamentos geoquímicos nas regiões costeiras brasileiras com vistas à determinação de um banco de dados que permita definir entre valores de concentrações normais e anômalos para os compostos orgânicos em sedimentos costeiros e, se possível, de uma forma mais particular, em regiões de ecossistemas vitais, a exemplo do manguezal e dos corais.

6. AGRADECIMENTOS

Este trabalho é um reflexo do apoio financeiro concedido pela FINEP/RECUPETRO através do convênio de no. 640002700.

7. REFERÊNCIAS

- BANDEIRA, A.C.C. Determinação de n-alcanos e HPAs em fauna da Baía de Todos os Santos – **Dissertação de mestrado** em Química Analítica, IQ / UFBA, Salvador – 111p. 1999.
- BERNANRD, D.; JEREMIE, J-J; PASCALINE, H. First assessment of hydrocarbon pollution in a mangrove estuary. **Marine Pollution Bulletin**. 30 (2) 146 – 150. 1995.
- BERNANRD, D.; PASCALINE, H.; JEREMIE, J. Distribution and origin of hydrocarbon in sediments from lagoons with fringing mangrove communities. **Marine Pollution Bulletin**. 32 (10) 734 – 739. 1996.
- BURNS, K.A; GARRITY, S.D.; JORISSEN, D.; MACPHERSON, J.; STOELTING, M.; TIERNEY, J.; YELLE – SIMMONS, L. The Galeta oil spill. II. Unexpected persistence of oil trapped in mangrove sediments. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. 38, 349 – 364. 1994.
- BURNS, K.A; CODI, S.; PRATT, C.; DUKE, N.C. Weathering of hydrocarbons in mangrove sediments: testing the effects of using dispersants to treat oil spills. **Organic Geochemistry** – 30, 1273 – 1286. 1994.
- BURNS, K.A; YELLE-SIMMONS, L. The Galeta oil spill. IV. Relationship between sediments and organism hydrocarbon loads. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. 38, 397 – 412. 1994.
- BURNS, K.A; CODI, S.; DUKE, N.C. Gladstone, Australia field studies: Weathering and degradation of hydrocarbons in oiled mangrove and salt marsh sediments with and without the application of an experimental bioremediation protocol. **Marine Pollution Bulletin**. 41, 392 – 402. 2000.
- CELINO, J.J. e QUEIROZ, A. F. de S. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. **R. Esc. Minas**, Ouro Preto, 59(3): 265-270, jul.-set. 2006.
- GEÏRMEN/UFBA – NIMA. Baía de Todos os Santos: diagnóstico sócio - ambiental e subsídios para a gestão – Salvador, 244p. 1997.
- KE, L.; WONG, T.W.Y.; WONG, Y.S.; TAM, N.F.Y. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) contamination in a mangrove swamp in Hong Kong following an oil spill. **Marine Pollution Bulletin**. 2002.
- LE DRÉAU, Y.; JACQUOT, F.; DOUMENQ, P.; GUILIANO, M.; BERTRAND, J.C.; MILLE, G. Hydrocarbon balance of a site which had been highly and chronically contaminated by petroleum wastes of a refinery (from 1956 to 1992). **Marine Pollution Bulletin**. 34 (6) 456 – 468. 1997.
- LEÃO, Z.M.A.N.; DOMINGUEZ, J.M.L. Tropical coast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. 41, 112 – 122. 2000
- LESSA, G.C.; LIMA, G.M.; CARVALHO, J.B.; OLIVEIRA, V. Oceanografia física e geologia da BTS em <http://www.cpgg.ufba.br/~glessa/bts> acessado em janeiro de 2002.

- MACHADO, J.C.V. Estudo do grau de contaminação por hidrocarbonetos nos sedimentos da Baía de Todos os Santos. **Dissertação de Mestrado** - Química Analítica - IQ/UFBA, Salvador-BA, 136p. 1996.
- MARTINS, L.K.P. Evidência de toxicidade em sedimentos associados à indústria petrolífera: uso de biomarcadores. **Dissertação de Mestrado** - Química Analítica-IQ/UFBA, Salvador-BA, 151p. 2001.
- MUNOZ, D.; DOUMENQ, P.; GUILIANO, M.; JACQUOT, F.; SCHERRER, P.; MILLE, G. Long term evolution of petroleum biomarkers in mangrove soil (Guadeloupe). **Marine Pollution Bulletin** 34(11), 868 – 874. 1997.
- NOVELLI, Y.S. Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar – **Caribbean Ecological Research**, SP, 64p. 1995.
- NISHIGIMA, F.N.; WEBER, R.R.; BÍCEGO, M.C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. 42 (11) 1064 – 1072. 2001.
- OLIVEIRA, W.F. Evolução sócio – econômica do Recôncavo Baiano in Baía de Todos os Santos: diagnóstico sócio - ambiental e subsídios para a gestão – Germen / Universidade Federal da Bahia – NIMA – Salvador, 43 – 56. 1997.
- 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 mangrove of Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil **Aquatic Ecosystem Health and Management**. 3, 471 – 477. 2000.
- READMAN, J.W.; BARTOCCI, J; TOLOSA, I.; FOWLER, S.W.; OREGIONI, B.; ABDULRAHEEM, M.Y. Recovery of the coastal marine environment in the Gulf following the 1991 war – related oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, 32, 493 – 498. 1996.
- READMAN, J.W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J.P.; CATINNI, C.; LEE, L.D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, 44 (1) 48 – 62. 2002.
- RODRIGUES, F.O. Derramamentos de óleo no ecossistema manguezal: limpeza do ambiente, efeitos e metodologia de estudo - **Dissertação de mestrado** - USP, SP, 190p. 1997.
- SILVA, S.M.T. da. Avaliação da contaminação por HPAs individuais e totais em sedimentos de mesolitoral na Baía de Todos os Santos – **Dissertação de Mestrado** - Química Analítica - IQ/UFBA, Salvador – 109p. 2002.
- TAM, N.F.Y.; KE, L.; XANG, X.H.; WONG, Y.S. Contamination of PAH in surface sediments of mangroves swamps. **Environmental Pollution** 114, 255 – 263. 2001.
- TAVARES, T.M. Contaminação química no ambiente marinho in Baía de Todos os Santos: diagnóstico sócio - ambiental e subsídios para a gestão – Germen / Universidade Federal da Bahia – NIMA – Salvador, 151 – 164. 1997.
- WITT, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin** 31, 237 – 248. 1995.
- WOODHEAD, R.J.; LAW, R.J.; MATTHIESSEN, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments around England and Wales, and their possible biological significance. **Marine Pollution Bulletin** 38 (9) 773 – 790. 1999.
- VANNUCCI, M. O manguezal e nós: uma síntese de percepções - Edusp - SP, 235p. 1999.
- VEIGA, I.G. Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos, Bahia. **Dissertação de Mestrado** - Engenharia e Exploração de Petróleo, LENEP/UENF, Macaé. 205p. 2003.
- YANG, G-P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. **Environmental Pollution** 108, 163 – 171. 2000.

GEOCHEMISTRY BEHAVIOR OF THE PETROLEUM HYDROCARBON IN THE COASTAL ECOSYSTEM: EXAMPLE OF THE SEDIMENTS FROM MANGROVES IN THE TODOS OS SANTOS BAY, BAHIA.

Throughout its history, the Todos os Santos Bay went through diverse economic cycles in which the oil and petrochemical industry are considered the most aggressive to the environment. Based on the analyses of bibliographical data and oil spill monitoring since 2000, the determination of the geochemistry behavior of hydro-carbons in sediments of the mangrove ecosystem of the Todos os Santos Bay is wanted, using as evaluation criterion the relative abundance of the saturated components in superficial sediments. The achieved results from the identification and qualification of organic composites of the residual oil for GC – MS demonstrated that: the contamination of the sediment was dramatically reduced three months after the accident, due to the washing done by the tides; and the intemperism process had after removed the volatile components of the oil (in special the n-alkanes) six months after the spill, standing out the independence of the processes of biodegradation referring to temperature conditions, where the collects of summer had shown very superior concentration of PAH to the ones of winter. On those cases, the hydro-carbons were represented by up to 99% of

unresolved complex mixtures (UCM). Only the sediments strongly covered by oil presented, at the time, n-alkanes and isoprenoids. After one year, the n-alkanes were sensibly depleted; four years later, a pronounced UCM were still observed on the chromatograms, with the predomination of isoprenoids, pristane and phytane. After eight years of monitoring, the n-alkanes of the residual oil were totally depleted; pristane and phytane were severally degraded and the chromatographic profile were dominated by cyclical and polycyclic saturated aromatic hydro-carbons. Some regions, mainly the estuarine ones (São Paulo River, Dom João River) with argillaceous and organic matter rich sediments, protected from the direct action of the waves, are zones of preferential accumulation of organic pollutants, when compared with those sites with gross sediment and under the direct influence of the waves (Jiribatuba, Coqueiro Grande), where the compounds can stay for many years, moved by the waves, by diffusion caused by the presence of crab burrows and canals left by the roots of the mangrove vegetation, is trapped in the anoxic zone of the substratum of these ecosystem, where stays unaltered, without degradation signs, with n-alkanes preserved for a period superior then 10 years. It is clearly noticed that the highest concentrations of PAH are the ones of the superficial sediments of the mangrove substratum and it is observed a decrease of it towards the sea. Comparatively, the concentration of PAHs on open sea sediments it is normally 1 to 2 inferior points to those of the coastal sediments (mangroves). Regarding the origin of the hydrocarbons it is noticed a strong contribution of the mangrove continental vegetation on the organic matter sedimentary content, showed by the $IPC > 1$ and high values of the index nC_{29} / nC_{17} .

Keywords: hydrocarbons, sediments, mangroves, geochemistry, Todos os Santos Bay

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.