

IMPACTO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA EM MANGUEZAIS DA REGIÃO NORTE DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS (BAHIA, BRASIL)

ENVIRONMENTAL DAMAGE FROM PETROLEUM INDUSTRY IN MANGROVE AREAS IN THE NORTHERN REGION OF BAÍA DE TODOS OS SANTOS (BAHIA, BRAZIL)

Antônio Fernando de Souza Queiroz¹
Joil José Celino¹

RESUMO

Os manguezais são considerados um dos ambientes litorâneos mais vulneráveis a derrames de petróleo. Este estudo avalia níveis atuais de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo em sedimentos de manguezais na parte norte da baía de Todos os Santos (NE-Brasil). Os níveis da contaminação foram expressos pelas concentrações dos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), Hidrocarbonetos Resolvidos de Petróleo (HRP), Mistura Complexa Não-Resolvida (MCNR), alcanos normais (*n*-alcanos) e comparados com valores de um local de controle fora da baía. Os índices mais elevados dos HTP foram encontrados nas estações situadas no centro e na região norte da área do estudo, que correspondem às áreas portuárias. O índice de HTP em sedimentos entre-marés e estuarinos não poluídos é normalmente mais baixo do que 10 µg.g-1. Entretanto, as concentrações de HTP foram comparáveis com aquelas de zonas ligeiramente contaminadas. Na maioria das estações, a MCNR representou de 50 a 70% dos HTP, o que é indicativo de um grau elevado de contribuição antropogênica e da presença de resíduos degradados de petróleo. A relação entre o HRP / MCNR mostrou valores baixos, como indicativo da ocorrência do óleo degradado.

Palavras-chave: hidrocarbonetos; contaminação; sedimentos; manguezais; Baía de Todos os Santos.

¹ Núcleo de Estudos Ambientais, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Rua Barão de Geremoabo, s/n, Sala 305 A1, Federação, CEP 40170-290, Salvador - Bahia - Brasil, e_mail: queiroz@ufba.br; joil@ufba.br

ABSTRACT

Mangroves are considered one of the most vulnerable coastal environments to oil impacts. This work assesses and correlates current levels of Total Petroleum Hydrocarbons to the oil industry activities in the northern area of Todos os Santos Bay (E Brazil). Contamination levels were investigated by determining aliphatic and hydrocarbon concentrations and a comparison was made with the sediment from a reference site, located outside of the bay. The highest contents of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) were found in the harbors. The higher concentrations corresponding to the stations situated in the centre and in the north region of the study area. Total aliphatic hydrocarbons content in unpolluted intertidal and estuarine sediments are normally lower than the 10 µg.g⁻¹. However, values higher than this such as those recorded at stations are indicative of petroleum inputs. The occurrence of expressive unresolved complex mixtures is related to the presence of degraded oil and to the degree of anthropogenic contribution. In most of the stations the unresolved complex mixtures represented 50 to 70% of the total aliphatic hydrocarbons, which indicates a high degree of anthropogenic contribution and the presence of petroleum degraded residues. The ratio of the resolved aliphatic/unresolved complex mixture index showed low values demonstrating mainly the occurrence of degraded oil. However, the TPH concentrations were comparable with those of slightly contaminated zones. As a result, high levels of sewage-derived petroleum hydrocarbons were dominant in the area rather than direct input from boating activities or urban run-off.

Keywords: hydrocarbons; contamination; sediments; mangrove; Todos os Santos Bay.

INTRODUÇÃO

Ao longo de sua história, a Baía de Todos os Santos (BTS - fig. 1) 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 (CIA) e da indústria petroquímica. Dentre eles, aqueles considerados mais agressivos ao meio ambiente são os ciclos do petróleo e da indústria petroquímica (Germen 1997).

Os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) correspondem ao somatório das frações dos hidrocarbonetos resolvidos de petróleo (HRP) e a mistura complexa não resolvida (MCNR). Por MCNR entende-se o conjunto de compostos que não pode ser resolvido por cromatografia gasosa, sendo considerada a fração mais biodegradada ou intemperizada dos hidrocarbonetos presentes no meio ambiente, enquanto que HRP refere-se à fração recente, não degradada. A concentração de HTP é um parâmetro usado para avaliação expedita do estado de contaminação ambiental, uma vez que vincula o sedimento com as concentrações das frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos do petróleo ou outros resíduos das atividades petrolíferas vertidos sobre o solo. Valores de referência para a análise da qualidade ambiental baseada nas concentrações de HTP em sedimentos marinhos e de substrato de zonas de manguezal têm sido mencionados na faixa de 1,0

– 1,0 x 10⁵ ng/g de HTP para sedimentos não poluídos (Volkman *et al.* 1980), e > 3,0 x 10⁵ ng/g de HTP para sedimentos poluídos (Zheng *et al.* 2000).

Desde a implantação da Refinaria Landulpho Alves – Mataripe (RLAM) em 1950, derrames e vazamentos de óleo têm comprometido a qualidade de vida da população, principalmente no setor norte da baía, deixando um passivo ambiental que se reflete na contaminação dos elementos naturais, incluindo a biota comestível (Tavares 1996; Machado *et al.* 1996; Peso-Aguiar *et al.* 2000).

Este trabalho avalia o teor de hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos superficiais de manguezais da região norte da BTS, como indicador do comprometimento da qualidade ambiental das áreas, em função da atividade relacionada à indústria petrolífera, identificando possíveis fontes naturais ou antrópicas.

ÁREA DE ESTUDO

Metodologia

A Baía de Todos os Santos pode ser considerada como uma baía de maré, categoria especial de estuário formada por processos tectônicos de larga escala. 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). Trata-se de uma baía fortemente influenciada pelas massas oceânicas, com salinidade variando entre 28 e 36. Alguns fatores morfológicos (valores médios) 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 $41,0 \text{ cm.s}^{-1}$. (Orge *et al.* 2000).

Amostragem

O presente trabalho executou um levantamento geoquímico de caráter orientativo em manguezais próximos de áreas com atividades atuais ou pretéritas

relacionadas com a indústria petrolífera (Fig. 1).

Baseando-se em estudos anteriores (Tavares 1997; Peso-Aguiar *et al.* 2000; Orge *et al.* 2000) foi feito inicialmente um levantamento geoquímico em oito estações (Fig. 1). Após a aquisição destes dados analíticos, o número de estações de coleta foi ampliado. Para fins de comparação, foi definida uma estação controle, localizada na Ilha do Pecado (Baía do Iguape, município de Maragogipe), com características fisiográficas, hidrodinâmicas e ecológicas semelhantes às anteriores, contudo sem atividades petrolíferas nas suas proximidades.

As estações de amostragem foram agrupadas em função das atividades da indústria petrolífera (Fig. 1), a saber: Área de Produção (D. João, Ilha de Cajaíba, Subaé, Ilha das Fontes e Jiribatuba), Área de Refino (Coqueiro Grande 1 e 2), Área Portuária (Madre Deus, Caípe, e Suape) e Área Controle (Maragogipe).

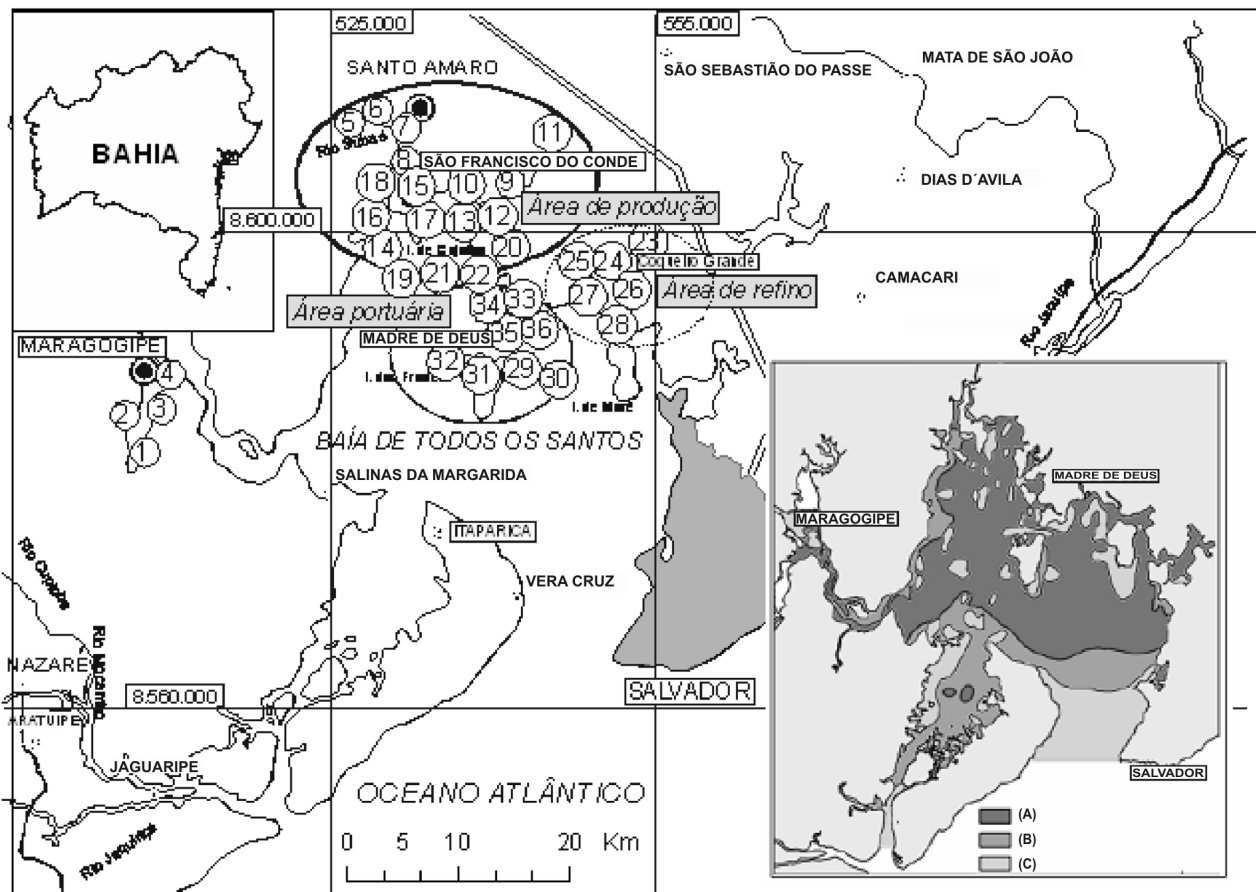


FIGURA 1 – MAPA DE SITUAÇÃO E DE LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM DOS SEDIMENTOS NA BTS, AGRUPADAS POR ATIVIDADE PRINCIPAL (ÁREAS DE PRODUÇÃO, REFINO E PORTUÁRIA), ASSOCIADAS AO MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DE SEDIMENTOS SEGUNDO SUA TEXTURA (LESSA *ET AL.* 2000), ONDE: (A) ARGILA; (B) AREIA FINA – MUITO FINA E (C) AREIA MÉDIA – MUITO GROSSA

Procedeu-se à coleta sistemática de sedimentos superficiais até 20,0 cm do substrato do manguezal, em região de inter-maré, em locais selecionados (Fig. 1), nos períodos de novembro de 2001 e setembro de 2002 (Veiga 2003). Utilizou-se uma colher metálica ambientada na água do manguezal, recolhendo-se amostras dos sedimentos superficiais com massa de aproximadamente 500 gramas, acondicionadas em vasilhames de vidro com tampas metálicas, e imediatamente resfriadas a 0°C.

Todo material usado na coleta de sedimentos foi submetido a uma descontaminação prévia, onde a vidraria e utensílios de metal foram submersos numa solução aquosa de detergente alcalino, enxaguados em água corrente e destilada, e secados na estufa a 120° C. Depois de seco, o material e os recipientes para estocagem das amostras foram descontaminados com metanol e acetona P.A., e levados novamente à estufa para secagem a 60°C. Após essa fase, o material foi armazenado e protegido com papel alumínio até o uso no campo.

Análise das amostras

Na aquisição de dados geoquímicos procederam-se às seguintes determinações: área específica dos sedimentos, conteúdo de matéria orgânica, extração do óleo, análise da composição do extrato orgânico por cromatografia líquida, análise por cromatografia gasosa de hidrocarbonetos saturados, análise de biomarcadores saturados e compostos policíclicos aromáticos (HPA) por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

As amostras de sedimento foram inicialmente liofilizadas. As análises da área superficial (AS) foram realizadas nas alíquotas liofilizadas e calcinadas a 550°C por 2 horas. Este tratamento tem por finalidade remover a matéria orgânica dos sedimentos, que interfere na determinação da área superficial total do sedimento.

No equipamento medidor de área superficial Nova 1200, aproximadamente 1,5g de cada amostra de sedimento liofilizado foi levado à estação de degaseificação, a 200° C por no mínimo 1 hora, com o objetivo de remover a água estrutural. Depois de terminado o ciclo na estação de degaseificação, a amostra foi transferida à estação de análise. O método utilizado é o de múltiplos pontos sendo a curva baseada na adsorção e desorção de nitrogênio.

Com o objetivo de testar a exatidão do método, foram analisadas amostras certificadas de padrão sílica – alumínio (SiO₂ – Al₂O₃), fornecidas pela Quantachrome

Instruments. O valores obtidos e certificados são, respectivamente, [31,44 m².g⁻¹] e [31,82 m².g⁻¹].

O cálculo do conteúdo de matéria orgânica foi efetuado a partir da calcinação do sedimento a uma temperatura de 450° C / 24 h. O teor de matéria orgânica é obtido por diferença entre a massa inicial e a final após calcinação pela expressão: % Morg = (PF/PI x 100), onde PI = peso inicial da amostra sem tratamento e PF = peso final da amostra, Morg = Matéria orgânica total. Os valores foram expressos em percentual (%), e a exatidão obtida com três repetições foi de 97%.

O carbono orgânico total (COT) foi inicialmente determinado na amostra sem tratamento. Uma sub-alíquota da amostra tratada para determinação de carbonatos foi utilizada para a determinação do carbono orgânico (COT). A quantificação das diferentes formas de carbono foi obtida por meio da equação:

C total = C orgânico + C inorgânico. A massa de material usada para as determinações analíticas variou entre 5 e 9 mg.

A determinação dos teores de Carbono (C) e nitrogênio (N) total nos sedimentos foi realizada em um Analisador Elementar CHNS/O Perkin Elmer (2.400 Séries II). A amostra foi oxidada a 925° C, em uma coluna de combustão temporariamente enriquecida de O₂ (ultra-puro). Durante esse processo, os produtos da combustão, uma mistura de CO₂, NOx e H₂O, são carregados por um gás inerte (He ultra-puro), para uma coluna de redução mantida a 640°C. Em um outro compartimento, os constituintes da mistura de gases são separados através de uma coluna cromatográfica e detectados em função da termo-condutividade.

O equipamento foi calibrado, utilizando-se padrões de Acetanilida e as análises foram feitas em duplicata, apresentando uma exatidão em torno de 95%, tanto para o C quanto para o N. Os valores dos limites de detecção [LD] foram [0,02%] para o C, e [0,03%], para o N.

A fração de hidrocarbonetos saturados foi separada do extrato através do tratamento com uma coluna de sílica gel ativada e eluição com hexano ultrapuro. 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.

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) dos hidrocarbonetos saturados, 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.

A análise de biomarcadores saturados foi realizada utilizando-se a técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM), utilizando-se a fração de hidrocarbonetos saturados. Os biomarcadores do tipo terpanos pentacíclicos e esteranos foram analisados através da técnica de monitoramento seletivo de íons, utilizando-se os íons m/z 191 e m/z 217 como íons diagnósticos dos biomarcadores.

A determinação qualitativa e quantitativa dos HPA's obedeceu à metodologia proposta por USEPA 8279, sendo as amostras analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM). O concentrado foi diretamente injetado, sem divisão de fluxo, onde 1 µL do extrato foi inserido em uma coluna de fase estacionária DB-5 acoplada a um espectrômetro de massas HP-MSD 5973. O espectrômetro operou em monitoramento seletivo de íons, a menos de 3 ciclos por segundo. A programação de CG é descrita a seguir: injeção sem divisão de fluxo, com o injetor a 290 °C; temperatura inicial da coluna 50 °C, isoterma por 2 minutos, taxa de aquecimento de 10 C°/min até a temperatura final de 310 °C, isoterma de 15 minutos.

Tratamento dos dados

O procedimento inicial foi o de transformação logarítmica dos dados, normalização pela subtração da média, e divisão pelo desvio-padrão. Observou-se a distribuição das variáveis através de histogramas e curvas de log-probabilidade. Em seguida, foi calculada a matriz de correlação, sobre a qual foi processada a análise das componentes principais.

A análise de correlação também foi usada exploratoriamente, com o objetivo de identificar associações e interações entre variáveis, tanto dentro de cada área como entre as áreas. Essa análise tem um componente inferencial, no sentido de que a identificação de associações estatisticamente significantes pode servir de subsídios para formulação de hipóteses sobre

possíveis fontes de variação e relações causa-efeito.

A maioria das variáveis individuais é descrita através de uma medida de tendência central (a média aritmética) e medidas da variabilidade (valores mínimos, máximos e desvio padrão) – Tabela 1. O erro padrão da média e um intervalo de 95% de confiança para a média, também foram calculados com propósito descritivo.

A análise de agrupamento hierárquico (*cluster analysis*) mostrou-se muito eficiente ao permitir a visão dos níveis de relacionamento entre conjuntos de variáveis.

A análise da componente principal confirmou as relações descobertas nos passos anteriores, e permitiu um salto de percepção ao propiciar a passagem das relações matemáticas, ou estatísticas, entre compostos ou conjuntos de compostos, para a ligação destes com características do ecossistema. No presente estudo, a análise das componentes principais foi realizada sobre o conjunto das 36 amostras de sedimento de manguezal.

A extração dos fatores baseou-se na regra de Kaiser (1960), ou seja, retém apenas os fatores com eigenvalores maiores do que 1. Com base nesse critério retiveram-se 4 fatores. O screenplot foi a base do critério de Kattel (1966) para resolver a questão do número de novos fatores a serem extraídos. A regra foi a de observar o ponto no gráfico onde o decréscimo suave dos eigenvalores pareceu ser quebrado por uma súbita inflexão da curva. Por esse critério apenas os fatores 1 e 2, e talvez o 3, seriam retidos, já que o mais conspicuo ponto de inflexão na curva é o relativo ao fator 2. Já pelo critério de Kaiser extraiu-se apenas o primeiro fator, com eigenvalores >1.

Todas as análises estatísticas foram feitas através do software STATISTICA 7.0 da Statsoft Inc.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 exhibe os parâmetros estatísticos básicos (média aritmética, média geométrica, mediana, etc.), para as 36 amostras de toda a área.

TABELA 1 – ALGUNS PARÂMETROS ESTATÍSTICOS BÁSICOS (MÉDIAS ARITMÉTICAS = MA, MEDIANAS = MDN, VALOR MÍNIMO = VMN, VALOR MÁXIMO = VMX, MÉDIAS GEOMÉTRICAS = MG, MÉDIAS HARMÔNICA = MH, DESVIO PADRÃO = DP E VARIÂNCIA) PARA O CONJUNTO DAS 36 AMOSTRAS DE SEDIMENTO DO MANGUEZAL DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS - BA

	MA	MDN	VMN	VMX	MG	MH	DP	Variância
AS(m ² /g)	14,3	9,29	0,720	43	8,71	4,62	12,9	1,671776E+02
M.O. (%)	9,2	7,30	1,260	21	7,13	5,33	5,9	3,505283E+01
COT (%)	2,7	2,29	0,590	7	2,21	1,76	1,7	2,964104E+00
HTP	171743,2	53980,88	3236,67	1899407	60501,56	28224,71	365308,2	1,334501E+11
HRP	83368,9	9591,91	443,26	1074572	16179,93	4710,33	204478,7	4,181155E+10
MCNR	88374,3	23697,00	678,00	824835	30503,26	10327,12	168476,2	2,838424E+10
n-alk	3454,8	2033,51	114,78	35184	1530,86	783,88	6675,6	4,456313E+07

Todos os elementos analisados apresentam assimetria positiva. As medianas são mais próximas da média geométrica do que da média aritmética. Estes dois aspectos evidenciam a tendência à lognormalidade da distribuição.

A área de Produção apresenta as maiores concentrações médias de HTP (285.668 ng/g) e HRP (144.187 ng/g) seguida da área Portuária (91.047 ng/g e 29.247 ng/g), de Refino (36.302 e 18.762 ng/g) e de Controle (21.132 e 14.837 ng/g) (Tab. 2). As localidades de D. João e Cajaíba, ambas da área de Produção, apresentam os maiores picos de HTP (1.899.406 ng/g e 1.095.307 ng/g, respectivamente), enquanto que a menor concentração foi registrada na Área controle em Maragojipe, (3.236 ng/g). É conveniente salientar que as estações que apresentaram valores máximo e mínimo de concentração de HTP são respectivamente aquelas nas proximidades do campo D. João Mar, onde houve produção de petróleo durante aproximadamente

cinquenta anos (D. João e Cajaíba); e nos arredores da estação controle, sem atividade petrolífera (Maragojipe) - (Fig. 2).

Apenas a área de Produção apresenta concentrações de HTP da ordem de 10⁵ ng/g, sugerindo uma concentração anômala relacionada ao aporte de hidrocarbonetos fósseis. Para permitir uma melhor compreensão dos resultados, os teores de HTP foram normalizados com relação ao teor de COT dos sedimentos (Fig. 3). Dentre as áreas estudadas, nenhuma apresentou valores de HTP / COT superiores a 70, significando que, ao menos com relação a este parâmetro, não se pode concluir que os sedimentos estejam influenciados pelas atividades industriais relacionadas. No entanto, as localidades de Ilha de Cajaíba e D.João, ambas da Área de Produção, apresentaram valores elevados de HTP / COT (67 e 34, respectivamente). O menor índice foi registrado na Área controle.

	Localidade	Estação	AS (m ² /g)	M.O. (%)	COT (%)	HTP	HRP	MCNR	n-alcános	n-alc/HTP(%)	n-alc/HRP(%)	MCNR/HTP	HRP/HTP
Controle	Maragojipe	1	4,45	4,27	1,52	53650,55	49590,05	4060,50	426,14	0,79	0,86	0,08	0,92
	Maragojipe	2*	7,84	9,24	3,75	8704,24	1644,24	7060,00	235,85	2,71	14,34	0,81	0,19
	Maragojipe	3*	3,06	3,71	1,37	28937,57	5556,57	23381,00	2807,47	9,70	50,53	0,81	0,19
	Maragojipe	4	17,25	8,69	2,40	3236,67	2558,67	678,00	1146,23	35,41	44,80	0,21	0,79
Área de Produção	Subaé	5*	38,67	16,11	3,96	28341,16	4608,16	23733,00	2807,29	9,91	60,92	0,84	0,16
	Subaé	6	28,02	16,12	3,45	111541,03	77897,03	33644,00	2361,46	2,12	3,03	0,30	0,70
	Subaé	7	34,70	16,05	3,20	64487,44	41380,44	23107,00	2432,30	3,77	5,88	0,36	0,64
	Subaé	8	26,44	16,22	3,75	120646,28	98495,28	22151,00	2759,55	2,29	2,80	0,18	0,82
	Dom João	9	31,79	12,44	3,99	1899406,52	1074571,50	824835,02	6738,83	0,35	0,63	0,43	0,57
	Dom João	10	35,19	14,19	5,56	53069,61	34979,61	18090,00	432,75	0,82	1,24	0,34	0,66
	Dom João	11*	42,70	15,96	6,78	47710,12	2536,12	45174,00	1297,36	2,72	51,16	0,95	0,05
	Dom João	12*	39,71	12,05	2,78	318132,27	29286,27	288846,00	8807,96	2,77	30,08	0,91	0,09
	Ilha de Cajaíba	13*	9,35	6,43	1,77	20281,37	2732,37	17549,00	1886,59	9,30	69,05	0,87	0,13
	Ilha de Cajaíba	14*	5,20	3,43	1,15	20297,15	1177,15	19120,00	847,68	4,18	72,01	0,94	0,06
	Ilha de Cajaíba	15	32,02	15,15	2,18	768370,76	464799,75	303571,01	35183,99	4,58	7,57	0,40	0,60
	Ilha de Cajaíba	16	3,96	3,55	1,91	1095307,81	531992,81	563315,00	22701,68	2,07	4,27	0,51	0,49
	Ilha de Cajaíba	17	6,07	4,59	1,35	103154,57	71166,57	31988,00	3384,57	3,28	4,76	0,31	0,69
	Ilha de Cajaíba	18	13,35	8,18	1,26	132701,38	72214,38	60487,00	2748,27	2,07	3,81	0,46	0,54
	Ilha das Fontes	19	1,61	1,96	0,60	48352,19	14564,19	33788,00	1212,20	2,51	8,32	0,70	0,30
	Ilha das Fontes	20	1,43	4,10	1,37	93905,71	63920,71	29985,00	2035,99	2,17	3,19	0,32	0,68
	Ilha das Fontes	21*	0,72	2,11	0,59	162017,25	6247,25	155770,00	3006,08	1,86	48,12	0,96	0,04
	Ilha das Fontes	22*	5,77	3,52	0,71	54311,21	2806,21	51505,00	2472,68	4,55	88,11	0,95	0,05
Área de Refino	Coqu. Grande	23*	15,51	12,96	3,45	20097,48	4054,48	16043,00	2031,03	10,11	50,09	0,80	0,20
	Coqu. Grande	24*	12,33	16,00	4,21	21114,33	4784,12	16330,21	2334,33	11,06	48,79	0,77	0,23
	Coqu. Grande	25*	10,38	12,53	3,84	40282,85	5214,85	35068,00	2258,25	5,61	43,30	0,87	0,13
	Coqu. Grande	26	12,61	20,84	5,72	14084,31	7161,81	6922,50	379,20	2,69	5,29	0,49	0,51
	Coqu. Grande	27	20,36	16,10	4,28	16685,46	9473,46	7212,00	578,55	3,47	6,11	0,43	0,57
	Coqu. Grande	28	16,54	20,09	3,57	105548,61	81887,61	23661,00	771,80	0,73	0,94	0,22	0,78
Área Portuária	Madre Deus	29*	3,44	6,06	1,10	167048,61	5727,61	161321,00	2237,08	1,34	39,06	0,97	0,03
	Madre Deus	30*	2,41	3,42	6,68	23408,26	443,26	22965,00	294,94	1,26	66,54	0,98	0,02
	Madre Deus	31	2,65	2,91	3,85	11531,58	4748,08	6783,50	213,66	1,85	4,50	0,59	0,41
	Madre Deus	32	1,01	1,26	1,50	12899,35	9710,35	3189,00	114,78	0,89	1,18	0,25	0,75
	Caípe	33*	9,23	4,76	1,12	131135,94	5664,94	125471,00	1947,28	1,48	34,37	0,96	0,04
	Caípe	34	6,11	4,38	1,55	83559,90	51305,90	32254,00	643,56	0,77	1,25	0,39	0,61
	Caípe	35	4,68	3,74	1,12	73211,71	53889,71	19322,00	508,43	0,69	0,94	0,26	0,74
	Caípe	36	8,45	6,42	1,03	225585,15	102489,15	123096,00	2326,99	1,03	2,27	0,55	0,45

TABELA 2 – RELAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL (AS) EM m².g⁻¹, MATÉRIA ORGÂNICA (MO) E CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) EM PORCENTAGEM; E AS CONCENTRAÇÕES DE HTP, HRP, MCNR E n-ALCANOS EM ng/g; NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO SUBSTRATO DE MANGUEZAL DA REGIÃO NORTE DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS

Considerando-se a dependência entre HTP, HRP e MCNR, verificou-se que para a Área de Produção esses compostos apresentam forte correlação entre si (Tab. 3), indicando uma origem comum, certamente relacionada, em pequena parte às exudações naturais, e/ou derrames acidentais de óleo durante as operações de produção. Nas Áreas de Refino e Controle, os coeficientes de correlação entre as variáveis HTP e HRP sugerem uma fonte comum às mesmas, embora isso não ocorra para a fração da MCNR. A fração da MCNR pode estar relacionada ao aporte de diferentes óleos, derramados no ambiente em períodos distintos. No que se refere à Área Portuária, não se observou qualquer relação entre HTP, HRP e MCNR, sendo também provável que derrames sucessivos de petróleos com características

distintas tenham contribuído para compor a carga orgânica dos sedimentos. Calculados os coeficientes de correlação entre HRP e MCNR, verificou-se que apenas na área de produção existe uma forte relação de dependência direta entre os parâmetros, indicando uma origem comum para os mesmos (Tab. 3). Para as demais, pode-se inferir a existência de fontes diversas (CR produção = 0,93; CR refino = 0,25; CR portuária = 0,16 e CR controle = -0,25).

Quanto às grandezas HTP e COT, os coeficientes de correlação (Tab. 3) entre as mesmas, para todas as áreas consideradas, indicam pequena influência da composição orgânica dos sedimentos na adsorção e transporte dos HTP (CR produção = 0,10; CR refino = -0,47; CR portuária = -0,58 e CR controle = -0,69).

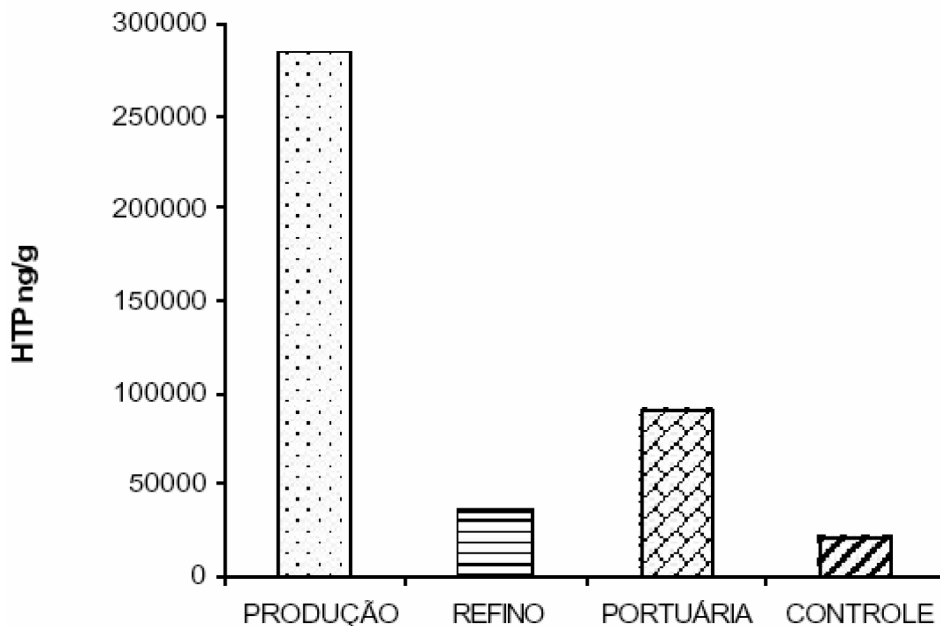


FIGURA 2 – VARIACÃO NAS CONCENTRAÇÕES EM ng/g DE HTP (HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO) NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO SUBSTRATO DE ZONAS DE MANGUEZAL DA REGIÃO NORTE DA BAIÁ DE TODOS OS SANTOS - BA

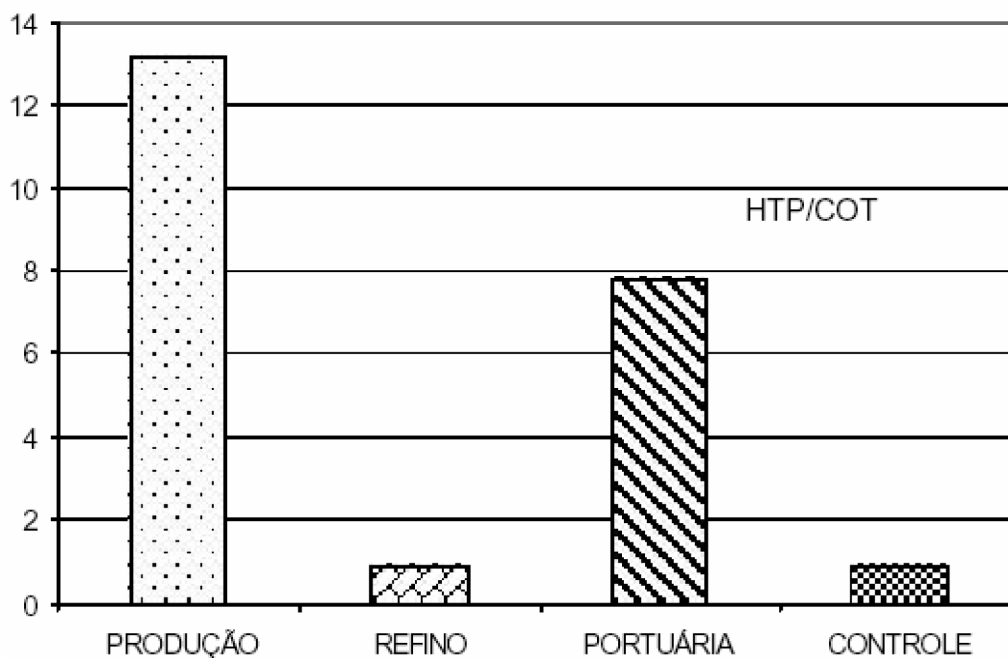


FIGURA 3 - RELAÇÃO ENTRE HTP/COT, NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO SUBSTRATO DE ZONAS DE MANGUEZAL DA REGIÃO NORTE DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS - BA

TABELA 3 - COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (CR) ENTRE AS VARIÁVEIS ESTUDADAS POR ÁREA, NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO SUBSTRATO DE ZONAS DE MANGUEZAL DA REGIÃO NORTE DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS -BA, ONDE: A.S. (ÁREA SUPERFICIAL), M.O. (MATÉRIA ORGÂNICA), COT (CARBONO ORGÂNICO TOTAL), HTP (HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO); HRP (HIDROCARBONETOS RESOLVIDOS DE PETRÓLEO), MCNR (MISTURA COMPLEXA NÃO RESOLVIDA); *n-alk* (n-ALCANOS)

Área Controle

	AS	M.O.	COT	HTP	HRP	MCNR	<i>n-alk</i>
AS(m ² /g)	1,00						
M.O. (%)	0,74	1,00					
COT (%)	0,39	0,91	1,00				
HTP	-0,73	-0,84	-0,69	1,00			
HRP	-0,42	-0,57	-0,51	0,90	1,00		
MCNR	-0,67	-0,60	-0,40	0,18	-0,25	1,00	
<i>n-alk</i>	-0,25	-0,55	-0,60	0,01	-0,35	0,83	1,00

Área de Produção

	AS	M.O.	COT	HTP	HRP	MCNR	<i>n-alk</i>
AS(m ² /g)	1,00						
M.O. (%)	0,94	1,00					
COT (%)	0,85	0,81	1,00				
HTP	0,13	0,07	0,10	1,00			
HRP	0,14	0,12	0,12	0,99	1,00		
MCNR	0,11	0,01	0,06	0,98	0,93	1,00	
<i>n-alk</i>	0,10	0,10	-0,10	0,54	0,53	0,54	1,00

Área de Refino

	AS	M.O.	COT	HTP	HRP	MCNR	n-alk
AS(m ² /g)	1,00						
M.O. (%)	0,17	1,00					
COT (%)	-0,20	0,58	1,00				
HTP	0,11	0,34	-0,47	1,00			
HRP	0,30	0,54	-0,33	0,96	1,00		
MCNR	-0,52	-0,45	-0,59	0,52	0,25	1,00	
n-alk	-0,56	-0,79	-0,53	-0,16	-0,39	0,59	1,00

Área Portuária

	AS	M.O.	COT	HTP	HRP	MCNR	n-alk
AS(m ² /g)	1,00						
M.O. (%)	0,69	1,00					
COT (%)	-0,47	-0,35	1,00				
HTP	0,73	0,93	-0,58	1,00			
HRP	0,55	0,49	-0,45	0,60	1,00		
MCNR	0,58	0,86	-0,45	0,89	0,16	1,00	
n-alk	0,69	0,90	-0,52	0,95	0,34	0,98	1,00

A contribuição da fração MCNR dos hidrocarbonetos saturados na composição dos HTP (%MCNR), variou entre 59-61% nas áreas onde está localizado o complexo petrolífero e 48% na área controle. As maiores concentrações de MCNR foram registradas no entorno dos locais de produção, D. João (824.835 ng/g), e Ilha de Cajaíba (563.315 ng/g). Esses resultados resultam da predominância dos compostos considerados mais recalcitrantes, sendo indicativa de poluição ambiental crônica.

Visando detectar as associações de variáveis executou-se a análise de agrupamento hierárquico com 07 delas, utilizando o método aglomerativo e a regra

de agrupamento de Ward. Para a medida da distância de amalgamação foi usado 1-Pearson-r. O método aglomerativo começa considerando cada observação como um agrupamento separado e prossegue combinando-as até que todas as observações pertençam a um agrupamento.

O resultado da análise de agrupamento hierárquico está representado na Fig. 4. Para a distância de amalgamação de 0.6 observam-se 3 grupos de variáveis:

1. HTP
2. HRP -MCNR
3. M.O. – COT – n-alk

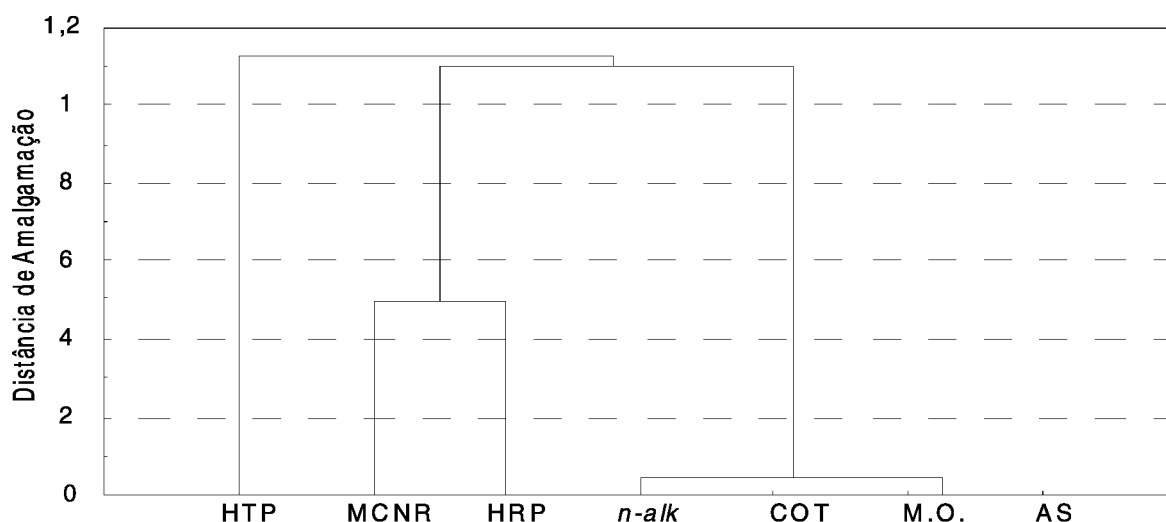


FIGURA 4 – DIAGRAMA DE AGRUPAMENTO HIERÁRQUICO CALCULADO PARA OS RESULTADOS ANALÍTICOS DE 07 VARIÁVEIS, EM 36 AMOSTRAS

A análise da componente principal revelou que apenas o primeiro fator é responsável por 83,76% da variância total (Fig. 5). Juntos, os dois primeiros fatores explicam 97,95% da variância total.

Acrescentando-se os fatores 2 e 3 ficam explicados 100% da variância, mas isoladamente nenhum dos dois fatores adicionais chega a explicar sequer 17% da variância.

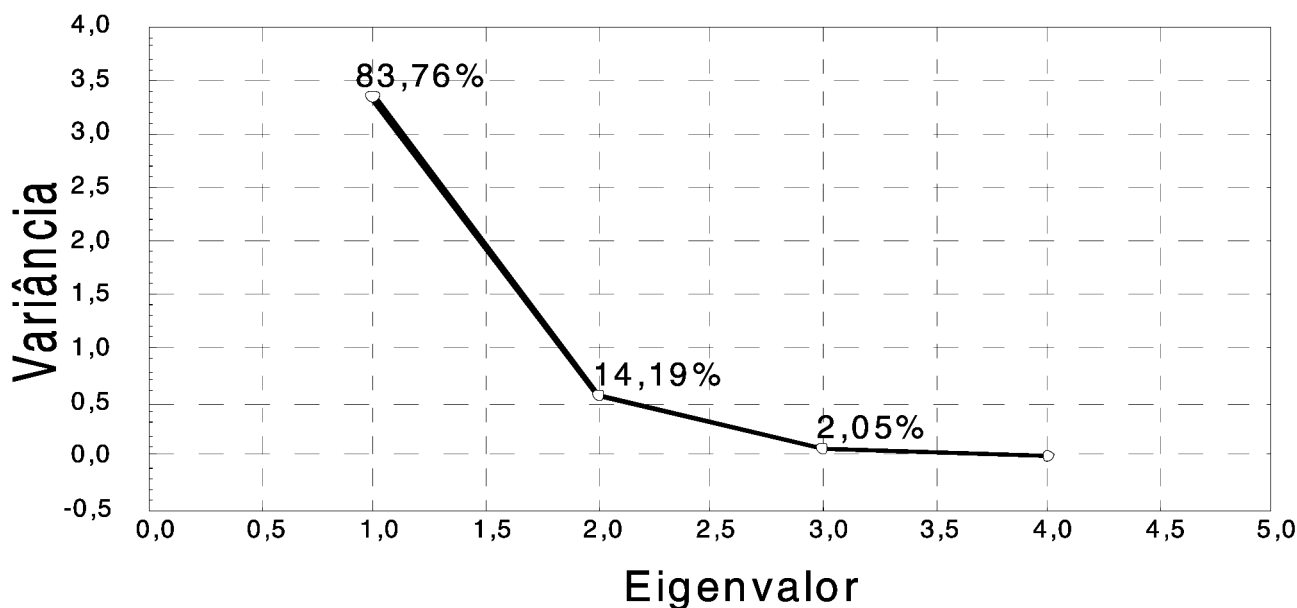


FIGURA 5 – GRÁFICO DAS COMPONENTES (FATORES) X EIGENVALORES

Os resultados mencionados são compatíveis com os cenários descritos na literatura (Woodhead *et al.* 1999; Raoux *et al.* 1999; Readman *et al.* 2002). Áreas localizadas no entorno de refinarias e unidades portuárias recebem óleos provenientes de diferentes partes do mundo e estão sujeitas a derrames frequentes, enquanto que o conteúdo orgânico dos sedimentos marinhos de zonas de produção normalmente guarda relação estreita com a fonte produtiva.

As razões entre as concentrações de MCNR/HRP e HTP/(COT X 10⁻⁴), analisadas conjuntamente, têm sido usadas como diagnósticos de contaminação petrogênica, assim como da presença de resíduos oleosos biodegradados ou fortemente intemperizados em sedimentos marinhos (Colombo *et al.* 1989; Killops *et al.* 1990; Aboul-Kassim & Simoneit 1995; Readman *et al.* 2002). Os maiores valores para estas razões foram determinados na Área Portuária (13,26), seguida da Área de Produção (5,95). A Área Controle apresentou a menor razão entre os compostos (2,21).

O índice MCNR / HRP deve ser usado com cautela, sempre analisado em conjunto com outros parâmetros geoquímicos, pois em virtude da alta atividade microbiana dos ambientes marinhos, mesmo sedimentos não poluídos por hidrocarbonetos de petróleo podem apresentar uma razão MCNR / HRP elevada, como resultado de intensa degradação dos compostos resolvidos (Bernard *et al.* 1996). Assim sendo, os autores consideram que, sedimentos marinhos com relação HTP / (COT X 10⁻⁴) < 70, ainda que apresentem uma razão MCNR / HRP elevada, não devem ser classificados como poluídos.

Apesar da razão MCNR / HRP ter apresentado valores maiores que 4 em algumas localidades, o que seria indicativo de contaminação petrogênica, nenhuma estação apresentou HTP/(COT X 10⁻⁴) > 70, portanto, prefere-se relacionar os resultados obtidos à presença de compostos biodegradados ou intemperizados.

Considerando-se que em todas as localidades a concentração da MCNR foi significativamente superior a dos alcanos normais, pode-se inferir que os manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos apresentam um possível cenário de contaminação crônica por hidrocarbonetos de petróleo.

A região norte da Baía de Todos os Santos foi investigada na década de 1990, a fim de determinar o seu grau de comprometimento ambiental em função do complexo petrolífero instalado, após o acidente de 1992. O estudo comparativo entre os dados de Tavares (1996) e os do presente trabalho pode indicar a evolução do

histórico ambiental da contaminação. A localidade de Jiribatuba foi usada por Tavares (1996), como estação referência. No entanto, com a proximidade de antigos campos de produção de petróleo, hoje desativados, e o atual conhecimento de que ocorre localmente exudação natural de petróleo, é desaconselhável o seu uso com tal propósito. No levantamento realizado por Tavares (1996), usando-se como referência as concentrações totais de alcanos normais, e MCNR como parâmetros para avaliar o grau de contaminação da Baía de Todos os Santos, os autores identificaram grau de contaminação leve no entorno da refinaria (rio Mataripe e Coqueiro Grande), na Área Portuária (Madre Deus); no município de São Francisco do Conde (zona urbana) e na Área de Produção (Jiribatuba e Ilha das Fontes); esta última fortemente atingida pelo derrame de 1992. Para a mistura complexa não resolvida (MCNR), o rio Mataripe (área de refino) tem alto grau de contaminação, enquanto que Madre Deus (área portuária), Jiribatuba (área de produção) e Coqueiro Grande (área de refino) são levemente contaminados.

Comparando-se os resultados obtidos por Tavares (1996) com os do presente trabalho observa-se que, no que diz respeito aos alcanos normais, os sedimentos de todas as áreas estudadas permaneceram com grau leve de contaminação. No entanto, levando-se em consideração a fácil intemperização dos alcanos normais em ambientes tropicais, em especial os de menor peso molecular, o uso deste parâmetro para avaliar a qualidade ambiental dos ecossistemas marinhos deve ser visto com cautela.

Quanto à mistura complexa não resolvida (MCNR), as Áreas de Produção, Refino e Portuária tiveram um agravamento da sua qualidade ambiental. Neste aspecto, deve-se ressaltar a existência de um problema da poluição crônica na região norte da Baía de Todos os Santos, que ocorre quando pequenas quantidades de óleo são incorporadas lenta e continuamente ao ambiente, por um grande período de tempo. As fontes de exposição crônicas mais comuns são normalmente pontuais e incluem exudação natural, vazamentos de dutos de óleo e/ou derivados, descarte de água produzida, ou acidentes em unidades portuárias. Nesses casos, pode existir um forte gradiente entre altas e baixas concentrações de óleo como uma função da distância da fonte. A exposição crônica também pode ser resultado da incorporação do óleo em sedimentos quando a taxa de intemperismo é baixa, situação verificada nos manguezais.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho recebeu apoio da FINEP-CTPETRO_CNPq, através da Rede RECUPETRO, e também por intermédio do convênio FINEP no. 640002700, além da Agência Nacional de Petróleo (ANP). As análises de laboratório foram financiadas pela Fundação Universidade Norte Fluminense (FENORTE).

REFERÊNCIAS

- Aboul-Kassim, T. A. T. & Simoneit, B. R. T. 1995. Petroleum hydrocarbon fingerprinting and sediment transport assessed by molecular biomarker and multivariate statistical analyses in the eastern Harbour of Alexandria, Egypt. *Marine Pollution Bulletin*, 30(1): 63-73.
- Bernard, D. & Pascaline, H. & Jeremie, J. 1996. Distribution and origin of hydrocarbon in sediments from lagoons with fringing mangrove communities. *Marine Pollution Bulletin*, 32(10): 734-739.
- Colombo, J. C. & Pelletier, E. & Brochu, C. & Khalil, M. & Catoggio, J. A. 1989. Determination of hydrocarbon source using n-alcans and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes: Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science and technology*, 23: 888-894.
- GERMEN. 1997. *Baía de Todos os Santos: diagnóstico sócio-ambiental e subsídios para a gestão*. Salvador, 244p.
- Kaiser, H. F. 1960. The application of electronic computers to factor analysis. *Educational and Psychological Measurement*, 20: 141-151.
- Kattell, R. 1966. The Screen test for the number of factors. *Multivariate Behavioral Research*: 245.
- Killops, S. D. & Al-Juboori, M. A. H. A. 1990. Characterization of the unresolved complex mixture (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleums. *Organic Geochemistry*, 15(2): 147-160.
- Leão, Z. M. A. N. & Dominguez, J. M. L. 2000. Tropical coast of Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 41: 112-122.
- Lessa, G. C. & Lima, G. M. & Carvalho, J. B. & Oliveira, V. *Oceanografia física e geologia da BTS*. Disponível em: <<http://www.cpgg.ufba.br/~glessa/bts>>. Acesso em: jan. 2000.
- Machado, J. C. V. 1996. *Estudo do grau de contaminação por hidrocarbonetos nos sedimentos da Baía de Todos os Santos*. Salvador, UFBA, Dissertação de Mestrado, 136p.
- Orge, M. D. R. & Porsché, I. J. & Costa, M. C. & Lima, J. S. & Soares, S. E. D. & Justino, R. 2000. 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.
- Peso-Aguiar, M. C. & Smith, D. H. & Assis, R. C. F. & Santa-Isabel, L. M. & Peixinho, S. & Gouveia, E. P. & Almeida, T. C. A. & Andrade, W. S. & Carqueija, C. R. G. & Kelmo, F. & Carrozzo, G. & Rodrigues, C. V. & Carvalho, G. C. & Jesus, A. C. S. 2000. Effects of petroleum and its derivatives in benthic communities at Baía de Todos os Santos, Bahia, Brazil. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 3: 459-470.
- Raoux, C. & Bayona, J. M. & Miquel, J. C. & Teyssie, J. L. & Fowler, S. W. & Albaigés, J. 1999. Particulate fluxes of aliphatic and aromatic hydrocarbons in near-shore waters to the Northwestern Mediterranean Sea, and the effect of continental runoff. *Estuarine, coastal and Shelf Science*, 48: 605-616.
- Readman, J.W. & Bartocci, J. & Tolosa, I. & Fowler, S. W. & Oregioni, B. & Abdulraheem, M. Y. 1996. Recovery of the coastal marine environment in the Gulf following the 1991 war-related oil spills. *Marine Pollution Bulletin*, 32: 493-498.
- Tavares, T. M. 1996. *Programa de monitoramento dos ecossistemas ao norte da Baía de Todos os Santos: rel. técnico final - projeto 8*. Salvador: UFBA, 85p.
- Veiga, I. G. 2003. *Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos, Bahia*. Macaé, LENEP/UENF, Dissertação de Mestrado em Engenharia e Exploração de Petróleo, 205p.
- Volkman, J. K. & Johns, R. B. & Gillan, F. T. & Perry, G. J. 1980. Microbial lipids of an intertidal sediments. I - Fatty acids and hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 1133-1143.
- Woodhead, R. J. & Law, R. J. & Matthiessen, P. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments around England and Wales, and their possible biological significance. *Marine Pollution Bulletin*, 38(9): 773-790.
- Zheng, G. J. & Man, B. K. W. & Lam, J. C. W. & Lam, M. H. W. & Lam, P. K. S. 2002. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of a sub-tropical coastal wetland. *Water Research*, 36:1457-1468.