

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CENTRO DE ESTUDOS GERAIS - INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOFÍSICA MARINHA**

NATASCHA KREPSKY

**CONSEQUÊNCIAS DA AERAÇÃO NAS CONCENTRAÇÕES
DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
PRESENTES EM MATERIAL PARTICULADO
EM SUSPENSÃO**

Niterói, RJ
Set/2008

NATASCHA KREPSKY

**CONSEQUÊNCIAS DA AERAÇÃO NAS CONCENTRAÇÕES
DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
PRESENTES EM MATERIAL PARTICULADO
EM SUSPENSÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geofísica Marinha como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências. Área de Concentração: Geologia e Geofísica Marinha

Orientador: Professor Dr. Cleverson Guizan Silva

Co-orientadora: Professora Dra. Mirian Araújo Carlos Crapez

Niterói, RJ
Set/2008

K92

Krepsky, Natascha.

Consequências da aeração nas concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes em material particulado em suspensão /

Natascha Krepsky. – Niterói : [s.n.], 2008.

93f.

Tese (Doutorado em Geologia e Geofísica Marinha) – Universidade Federal Fluminense, 2008.

1.Análise de sedimentos. 2.Sedimentos contaminados.
3.Baía de Guanabara (RJ) – sedimento. 4.Poluição de sedimento. I.Título.

CDD 551.354098153

**CONSEQUÊNCIAS DA AERAÇÃO NAS CONCENTRAÇÕES
DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
PRESENTES EM MATERIAL PARTICULADO
EM SUSPENSÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geofísica Marinha como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências. Área de Concentração: Geologia e Geofísica Marinha

Aprovada em 12 de setembro de 2008.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Paulo Machado Torres – LREPF/ UFRJ

Prof. Dr. Jean Remy Davee Guimarães – LTCA/ UFRJ

Prof. Dra. Susanna Eleonora Sichel – LAGEMAR/ UFF

Prof. Dr. Júlio Cesar de Faria Alvim Wasserman – LAGEMAR/UFF

José Antônio Baptista Neto – LAGEMAR/ UFF

Mirian Araújo Carlos Crapez – BIOMAR/ UFF

Cleverson Guizan Silva – LAGEMAR/ UFF

Niterói, RJ, 2008.

"Um homem precisa viajar. Por sua conta, não por meio de histórias, imagens, livros ou TV. Precisa viajar por si, com seus olhos e pés, para entender o que é seu. Para um dia plantar as suas árvores e dar-lhes valor. Conhecer o frio para desfrutar o calor. E o oposto. Sentir a distância e o desabrigo para estar bem sob o próprio teto. Um homem precisa viajar para lugares que não conhece para quebrar essa arrogância que nos faz ver o mundo como o imaginamos, e não simplesmente como é ou pode ser; que nos faz professores e doutores do que não vimos, quando deveríamos ser alunos, e simplesmente ir ver."

Amyr Klink - Mar Sem Fim

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Nestes quatro anos graças a dezenas de pessoas muito queridas, que me ajudaram a superar uma série de dificuldades, me cedendo seu tempo, carinho, força, espaço e paciência, pude concluir esta etapa.

Sou grata ao laboratório de radioisótopos do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, aqui representado pelos professores Olaf Malm e João Paulo Machado Torres, por terem me cedido toda a infraestrutura para que eu pudesse desenvolver esta pesquisa.

Sou grata às professoras Mirian Araújo Carlos Crapez, Maria das Graças Silveira Bispo e aos colegas Leandro Guerra, Frederico Sobrinho, Francisco Fontana e Daniela Pereira da Silva.

Agradeço aos professores e funcionários do Departamento de Geologia Marinha da Universidade Federal Fluminense, em especial ao professor Cleverton Guizan Silva e Júlio Wasserman pelas críticas e sugestões bem vindas, à professora Susanna Sichel e as secretárias Jenny e a Eneida.

Agradeço a motivação e análise crítica do professor Marcos Fernandez da Universidade Estadual do Rio de Janeiro.

Aos companheiros e amigos do laboratório de radioisótopos Rodrigo Meire, Cláudio de Azevedo e Silva, Antônio Azeredo, Marcio Miranda, José Ricardo (“Ricardinho”), Larissa Cunha, Milena, Mariana Badini, Dona Madalena, Carolina (“Carol”), Francisco, Carlos, Renata Spolti e Rejane Alves pela ajuda, paciência e momentos de descontração.

Serei eternamente grata ao apoio dos meus queridos amigos Albano Ribeiro, Constantino Lucena, Michelle Meppen, Maitê Medeiros e Silvia Contar que sempre estiveram do meu lado em momentos de descontração e tensão.

Aos meus familiares, em especial às minhas irmãs Karla e Rosane por todo incentivo, revisão, sugestões e críticas na apresentação do texto e ao Aurélio por todo o suporte, incentivo, amor e cumplicidade.

Ao apoio financeiro da CAPES e CNPq.

RESUMO

A Baía de Guanabara está localizada no estado do Rio de Janeiro – Brasil – e sofre com as chegadas diárias de poluentes através de material particulado em suspensão. Dentre as inúmeras técnicas existentes para a limpeza de sedimentos contaminados, uma técnica bastante utilizada em lagos e lagoas é a aeração ou ventilação, que busca estimular os organismos locais através da introdução do ar atmosférico. Entretanto, mudanças no potencial de oxidação-redução (Eh), mas principalmente, variações no pH, podem mobilizar estes compostos permitindo a sua entrada em sistemas biológicos. Uma vez em organismos, os poluentes serão acumulados e transferidos ao longo da cadeia alimentar, podendo concentrar ao longo da cadeia trófica, acarretando em danos à vários organismos, inclusive ao ser humano. Para estudar as consequências da aeração em ambientes eutrofizados, 1.200 L de água e material particulado em suspensão foram coletados à noroeste da Baía de Guanabara e distribuídos em aquários. Os aquários foram aerados durante 61 dias e os valores de pH, Eh, oxigênio dissolvido, matéria orgânica, ferro total e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) foram determinados ao longo deste período. Com a aeração, a concentração de oxigênio dissolvido e o potencial de oxidação-redução aumentaram em relação aos valores iniciais, enquanto os valores de pH diminuíram. Os resultados físico-químicos ao longo do experimento permitiram acompanhar a evolução do sistema de anaerobiose para microaerofilia e finalmente aerobiose. Apesar do material particulado em suspensão ter diminuído ao longo do tempo, a degradação da matéria orgânica não foi observada. HPAs com cinco anéis corresponderam à maior porcentagem do total de hidrocarbonetos no início da aeração, chegando a 1% em 61 dias, enquanto no final do experimento predominaram compostos com três e quatro anéis. A fotooxidação pode ser a melhor explicação para a diminuição nas concentrações de HPAs em formas menos complexas. Pesquisas futuras buscando os fatores limitantes para a biodegradação de HPAs em aquíferos contaminados são importantes para melhor elucidação deste processo. Apesar da freqüente aplicação da aeração como forma de estimular a biodegradação, sem o devido controle das fontes de poluição esta técnica não é eficiente, podendo agravar as consequências da poluição, uma vez que esses compostos podem ser disponibilizados de volta para o ambiente ou se tornar mais tóxicos.

ABSTRACT

The Guanabara Bay is located in the state of Rio de Janeiro - Brazil - and suffer with the daily arrival of pollutants through particulate matter in suspension. Among the many existing techniques for cleaning up contaminated sediments, a technique widely used in lakes and ponds is the aeration or ventilation, which biostimulate local bodies through the introduction of air. However, changes on the oxide-reduction potential (Eh), but mainly, changes in pH can mobilize these compounds allowing its entry into biological systems. Once in live organisms, the pollutants will be accumulated and transferred through the food chain were it can be concentrated along the food chain, resulting in damage to several organisms, including the human being. To study the effects of aeration in eutrophic environments, 1200 L of water and particulate matter in suspension were collected at the northwest of Guanabara Bay and distributed in aquariums. Aquariums were aerated for 61 days and the values of pH, Eh, dissolved oxygen, organic matter, total iron and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were determined during this period. During aeration, the concentration of dissolved oxygen and the potential for oxide-reduction increased in relation to initial values, while the values of pH decreased. The physical-chemical results throughout the experiment enabled to monitor the system evolution, from anaerobic to microaerophilic and finally aerobic. Despite the decrease of particulate matter in suspension over time, the degradation of organic matter was not observed. PAHs with five rings represented the largest percentage of total hydrocarbons at the start of aeration, reaching 1% in 61 days. At the end of the experiment three and four rings compound were predominant. The photo-oxidation may be the best explanation for the decrease in concentrations of PAHs in less complex compounds. Future research studying the limiting factors of PAH biodegradation in contaminated aquifers are important for better understanding of this process. Despite the utilization of aeration as a way to stimulate biodegradation, without proper control of pollution sources this technique does not resolve the problem, which may be aggravated by the consequences of pollution, since these compounds can be released back to the environment or become more toxic.

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| Resumo..... | vii |
| Abstract..... | viii |
| Sumário..... | ix |
| Lista de ilustrações..... | x |
| Lista de quadros e tabelas..... | xi |
| <i>Capítulo 1 – Introdução</i> | |
| 1.1 Apresentação da tese..... | 12 |
| 1.2 Hipótese da pesquisa..... | 13 |
| 1.3 Objetivos..... | 13 |
| 1.4 Poluição marinha..... | 14 |
| 1.5 Substâncias tóxicas persistentes (STPs)..... | 16 |
| 1.5.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)..... | 17 |
| 1.6 Sedimentos marinhos..... | 22 |
| 1.7 Biodisponibilidade | 26 |
| 1.8 Técnicas para remediação ambiental de petróleo | 32 |
| 1.9 Características da área de estudo | |
| 1.9.1 Baía de Guanabara..... | 37 |
| 1.10 Aeração tangencial e recuperação da Baía de Guanabara..... | 42 |
| <i>Capítulo 2 – Materiais e Métodos</i> | |
| 2.1 Coleta do material..... | 44 |
| 2.2 Ensaio de aeração..... | 46 |
| 2.3 Processamento do material para as análises geoquímicas..... | 48 |
| 2.4 Matéria orgânica..... | 48 |
| 2.5 Quantificação do ferro (Fe) total..... | 48 |
| 2.6 Quantificação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos..... | 49 |
| <i>Capítulo 3 – Resultados</i> | |
| 3.1. Caracterização do material coletado..... | 52 |
| 3.1.1 Propriedades físico-químicas..... | 52 |
| 3.1.2 Quantificação da matéria orgânica total..... | 52 |
| 3.1.3 Quantificação do ferro total..... | 53 |
| 3.1.4 Quantificação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos..... | 53 |
| 3.2 Tratamento dos resultados..... | 64 |
| <i>Capítulo 4 – Discussão</i> | |
| Conclusões..... | 79 |
| Referências bibliográficas..... | 81 |
| Apêndice..... | 92 |

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) prioritários em estudos ambientais segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos..... | 17 |
| Figura 1.2 – Processos de biodisponibilidade em sedimentos..... | 29 |
| Figura 1.3 – Modelo conceitual da associação e dissociação de compostos orgânicos hidrofóbicos em sedimentos..... | 30 |
| Figura 2.1 – Mapa da Baía de Guanabara, mostrando os rios e os principais municípios em seu entorno..... | 39 |
| Figura 2.2 – Mapa da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil. Em vermelho o ponto da coleta do material para o ensaio de aeração..... | 50 |
| Figura 2.3 – Ilustração esquemática dos ensaios de aeração com duração de 61 dias, representando os aquários com 160 cm de altura e 50 cm de largura, as setas laranja representam o sentido da aeração. No detalhe está representado o esquema de aeração com tubos de PVC com furos distando 10 cm entre si, acoplados à uma bomba de ar..... | 47 |
| Figura 3.1 – Concentração de oxigênio dissolvido (em mg.L ⁻¹) durante os 61 dias de aeração..... | 55 |
| Figura 3.2 – Salinidade (‰) encontrada ao longo dos 61 dias de aeração..... | 56 |
| Figura 3.3 – Temperatura (°C) medida durante os 61 dias de aeração..... | 57 |
| Figura 3.4 – Valores de pH encontrados ao longo da aeração..... | 58 |
| Figura 3.5 – Potencial de óxido-redução (Eh) medido em mV durante os 61 dias de aeração..... | 59 |
| Figura 3.6 – Teor de matéria orgânica total (%) ao longo dos 61 dias de aeração..... | 60 |
| Figura 3.7 – Concentração de ferro total (Fe _t em µg.g ⁻¹) encontrada no MPS durante os 61 dias da aeração..... | 61 |
| Figura 3.8 – Concentração de HPA total (∑14 HPAs em µg.g ⁻¹) ao longo do tempo..... | 62 |
| Figura 3.9 – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) encontrados ao longo da aeração..... | 64 |
| Figura 3.10 – Oxigênio dissolvido medido ao longo da aeração agrupados em função do potencial de óxido redução (Eh) (r _s = 0,81; p=0,01) e pH (r _s = -0,76; p=0,03)..... | 66 |
| Figura 4.1 – Características dos aquários ao longo da aeração..... | 73 |
| Figura 4.2 – Proporção (em %) dos HPAs totais medidos ao longo da aeração, agrupados de acordo com o número de anéis..... | 76 |
| Figura 4.3 – Origem dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos encontrados no campo..... | 78 |

LISTA DE QUADROS E TABELAS

| | |
|--|----|
| Quadro 1.1 – Propriedades físico-químicas e carcinogenicidade dos dezesseis hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de relevância para análises ambientais segundo a Agência de Proteção Ambiental americana (EPA)..... | 20 |
| Quadro 1.2 – Razões de alguns compostos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) para caracterização da origem..... | 23 |
| Quadro 1.3 – Técnicas convencionais para limpeza de ambientes impactados com óleos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)..... | 34 |
| Quadro 2.1 – Programação do detector de fluorescência para determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) desejados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)..... | 51 |
| Tabela 3.1 – Valores encontrados para os parâmetros analisados durante 61 dias de aeração..... | 54 |
| Tabela 3.2 – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) encontrados no MPS (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) ao longo da aeração..... | 63 |
| Quadro 4.1 – Potencial de óxido-redução..... | 69 |
| Quadro 4.2 – Reações de Oxidação que produzem ácidos em sistemas aquáticos..... | 70 |

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação da tese

A Baía de Guanabara, localizada no estado do Rio de Janeiro – Brasil, é um ambiente estuarino muito impactado pelas atividades humanas, contendo altas concentrações de poluentes em seus sedimentos finos e ricos em matéria orgânica. A matéria orgânica tem um papel importante na disponibilidade de poluentes hidrofóbicos e metais pesados, podendo aumentar a persistência destes compostos no ambiente. Entretanto, estes poluentes não ficam indefinidamente retidos na matéria orgânica. Mudanças no potencial de oxido-redução e principalmente variações no pH, podem mobilizar estes compostos para outros compartimentos, permitindo a sua entrada em sistemas biológicos, onde serão acumulados e transferidos, podendo concentrar ao longo da cadeia trófica acarretando em danos a vários organismos, inclusive o ser humano.

Existem muitos estudos sobre o comportamento físico-químico de metais pesados, principalmente na Baía de Guanabara (LACERDA et al., 1988, PERIN et al., 1997, WASSERMAN et al., 2000, PEREIRA 2002, FONSECA 2004, MELO 2004 e RANGEL 2006). Apesar do conhecimento que alterações nestes parâmetros modificam a toxicidade destes compostos (FÖRSTNER, 1987; VAN RYSSSEN et al., 1999; MULLIGAN et al., 2001; CAILLE et al., 2003), raramente se encontra estudos envolvendo sedimentos contaminados por HPAs que abordem os fatores físico-químicos como Eh, pH e oxigênio dissolvido (CHRISTENSEN et al., 1998; EGGLETON e THOMAS, 2004),

Baedecker et al. (1993); Meckenstock et al. (2004) e Quantin et al. (2005) buscaram através de simulações em microcosmos, entender a biodegradação de HPAs em sedimentos anóxicos, determinando o potencial de oxido-redução e o pH ao longo do processo. A compreensão dos parâmetros físico-químicos nestes sistemas é fundamental para estudos científicos, assim como a gestão e remediação mais adequada destes compartimentos (CHRISTENSEN, 1998, ZOUMIS et al., 2001, BAIRD, 2002; NRC, 2004).

A proposta deste trabalho surgiu durante a tese de doutoramento de Maria das Graças Silveira Bispo no Programa de Pós-Graduação em Ecologia da Universidade Federal do Rio

de Janeiro. A diminuição considerável do pH e a não oxidação da matéria orgânica relatada por Bispo (2005), suscitaram algumas dúvidas sobre as conseqüências ambientais que estas alterações acarretariam aos poluentes adsorvidos no material particulado, caso esta técnica fosse implementada para a despoluição da Baía de Guanabara. Portanto, a presente pesquisa de doutorado tem como propósito identificar estas conseqüências, acompanhando durante 61 dias, em laboratório, as concentrações de ferro total, matéria orgânica e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes em material particulado em suspensão (MPS) submetido a aeração constante.

1.2 Hipótese da pesquisa

A aeração de ambientes marinhos eutrofizados altera as propriedades físico-químicas e as concentrações de poluentes ao longo do tempo.

1.3 Objetivos

Este trabalho tem como principal objetivo estudar em laboratório as conseqüências da aeração ao longo do tempo em material particulado em suspensão (MPS).

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

- a) Acompanhar a variação dos parâmetros físico-químicos (pH, potencial de óxido redução, temperatura, salinidade e oxigênio dissolvido) no MPS durante os 61 dias de aeração;
- b) Estimar e acompanhar as concentrações presentes de matéria orgânica no MPS durante o período da aeração;
- c) Quantificar e acompanhar as concentrações de ferro total ao longo do experimento;
- d) Acompanhar as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes no MPS ao longo da aeração.

1.4 Poluição marinha

Grande parte dos poluentes chega às zonas costeiras carregados através da chuva, enquanto o restante é transportado através dos ventos (SKINNER e TUREKIAN, 1973). Assim, poluentes como matéria orgânica, esgoto, material de dragagem, compostos fosfatados, plásticos, chumbo, compostos radioativos, metais pesados, hidrocarbonetos clorados – pesticidas, bifenilas policloradas (PCBs) – petróleo e seus derivados, chegam diariamente aos estuários na forma de material particulado (MPS) e/ou dissolvido. A alta concentração de material particulado em suspensão atua como importante sítio para a adsorção destes compostos, mantendo-os indisponíveis para a biota (HERMAN e HEIP, 1999).

Estimativas de 1994 revelaram que 37% da população mundial habita uma região situada até sessenta quilômetros da costa. Este número é maior que toda a população mundial de 1950 (UNEP-GEO, 2003). Segundo o relatório de 1975 do Grupo de especialistas em aspectos científicos para proteção de ambientes marinhos (GESAMP), a facilidade para descarte de dejetos sem o devido tratamento, aliado à extensa mão-de-obra, falta de investimentos e incentivo político para a correta disposição e/ou tratamento de rejeitos domésticos e industriais foram atrativos para o desenvolvimento das cidades próximas à costa. Acreditava-se nesta época que o volume da água do mar conferia aos oceanos uma capacidade ilimitada de diluição. Portanto, efluentes domésticos – biodegradáveis – e o esgoto industrial – não degradável, se “adequadamente¹” lançados no mar nunca alcançariam concentrações letais, mesmo para os organismos mais sensíveis (KORRINGA, 1971; GESAMP, 1975; BURSZTYN, 2001).

Com o desastre de Minamata² ocorrido no Japão na década de 50, o homem sofreu as conseqüências da contaminação de peixes em decorrência do descarte indiscriminado de rejeitos no mar (KUTSUNA, 1968). O lançamento do livro “Primavera silenciosa” (*Silent Spring*) de Rachel Carson (1962), o acidente em 1967 do navio cargueiro *Torrey Canyon* na costa oeste da Inglaterra com 100.000 toneladas de óleo e a publicação na Revista *Science* do

¹ O despejo de dejetos diretamente no mar não é a forma adequada para o destino dos dejetos como se acreditava.

² Esse incidente envolveu o lançamento de metilmercúrio (forma orgânica do mercúrio) no mar por uma indústria química japonesa (Chisso Chemical Corporation). As centenas de pessoas que habitavam em comunidades vizinhas à baía tinham dieta à base de peixes e frutos do mar, que estavam contaminados com esse metal. Os habitantes, contaminados diretamente através da alimentação, desenvolveram os sintomas de uma enfermidade que foi mundialmente conhecida como “doença de Minamata”.

artigo “*The tragedy of the commons*” de Garret Hardin em 1968, foram importantes para chamar a atenção da população para os problemas ambientais, denunciando que os resíduos humanos estavam contaminando o meio ambiente, que os oceanos estavam “morrendo³” e desta forma prejudicando a vida e saúde dos seres humanos. Entretanto, até a década de 70, o descarte em mar aberto continuou sendo a solução mais defendida por políticos, empresários, industriais e cientistas (KORRINGA, 1971; MCINTYRE, 1995). Nesta época, organizações como: Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (*Food and Agriculture Organization* – FAO), Conselho Internacional para a Exploração do Mar (*International Council for the Exploration of the Sea* – ICES) e Comissão Oceanográfica Intergovernamental (*Intergovernmental Oceanographic Commission* – IOC), se reuniram para buscar solução para o problema que emergia e instruir aos países membros da Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (*United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization* – UNESCO) quais pesquisas deveriam ser realizadas neste campo. Entre as responsabilidades destes grupos estava definir “poluição marinha⁴” (GESAMP, 1971).

Durante este encontro, foram criados grupos para discutir sobre o descarte de resíduos no mar e implementar internacionalmente uma regulamentação que prevenisse a destruição dos recursos marinhos e protegesse a indústria dos altos custos para implementação de sistemas de tratamento de efluentes. Tornou-se evidente que o impacto do descarte de resíduos é muito maior próximo à costa. Estas águas rasas são importantes como locais para desova e berçário de peixes e moluscos, com o agravante da lenta dispersão dos poluentes nas águas, devido às variações de temperatura e salinidade. Portanto, começou a se pensar em uma forma de regulamentar a descarga dos poluentes diferencialmente, permitindo com base em estudos científicos, a liberação apenas dos “menos danosos⁵” ao meio ambiente. Em 1975, o Grupo de Especialistas nos Aspectos Científicos da Proteção Ambiental Marinha (*Group of Experts on The Scientific Aspects of Marine Environmental Protection* –

³ Termo usado por ambientalistas da época como forma de alertar a opinião pública do impacto que as atividades humanas estavam causando aos oceanos e principalmente aos organismos marinhos.

⁴ Introdução de substâncias ou energia no meio marinho, incluindo estuários, direta ou indiretamente pelo homem, que resultem em efeitos deletérios, tais como danos a recursos vivos, perigo à saúde humana e obstáculo para as atividades marinhas, incluindo a pesca, redução da qualidade da água do mar ou das amenidades.

⁵ Acreditava-se que o lançamento de esgoto urbano (principalmente residencial) não causava danos ao meio ambiente, portanto continuou sendo permitido, apesar do aumento da demanda por oxigênio para a degradação natural da matéria orgânica que chega aos mares sem tratamento prévio (*in natura*).

GESAMP) publica o relatório “Critérios científicos para a seleção de locais para descarte de lixo no mar”, onde foram propostos estudos sobre a dispersão de poluentes no oceano profundo, a interação física entre os vários tipos de materiais, além de ensaios para o entendimento do comportamento físico e químico do contaminante no meio marinho.

Desta forma, durante séculos, acreditou-se que a descarga de efluentes domésticos e industriais era diluída pelo oceano ou contribuía positivamente para a produção de nutrientes como, por exemplo, fosfatos e nitratos. Entretanto, com o aumento da população e a intensificação da industrialização a poluição de áreas costeiras se expandiu em todo o mundo (SKINER e TUREKIAN, 1973). Hoje se sabe que a saúde do homem depende da saúde dos oceanos. Além disso, estes são importantes para o controle das mudanças climáticas, como rota fundamental para o comércio de produtos entre nações, exploração dos recursos bióticos e abióticos e área de recreação.

1.5 Substâncias tóxicas persistentes (STPs)

Pelo princípio da precaução, no dia 22 de maio de 2001 foi aprovada a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Segundo esta convenção, em vigor no Brasil desde 2004, os países signatários reconhecem que os POPs apresentam grande risco para a saúde do ser humano e do meio ambiente, e se comprometem a promover a utilização, a comercialização, o manejo e o descarte de poluentes orgânicos persistentes de maneira sustentável e ambientalmente correta, além da redução e eliminação total de substâncias persistentes como drins (aldrin e dieldrin), clordano, DDT (1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano), dioxinas, furanos, heptaclor, hexaclorobenzeno, mirex, bifenilas policloradas e toxafeno (UNEP-GEF, 2002).

Entretanto, de uma forma mais abrangente, compostos que também persistem no ambiente e apresentam algum nível de toxicidade mesmo a grandes distâncias da sua fonte de origem, foram classificados como substâncias tóxicas persistentes (STPs). Portanto, entre as STPs, além dos POPs, estão os hexaclorociclohexanos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), endosulfan, pentaclorofenol, mercúrio, estanho, chumbo, ftalatos, clordeconas, octilfenóis, nonilfenóis, atrazina, parafinas cloradas de cadeias curtas, perfluorocitanos (PFOs) e hexabromofenil (ASTDR, 1995; UNEP-GEF, 2003). Nos itens a

seguir serão descritas as principais características dos HPAs por serem os poluentes de interesse específico para este trabalho.

1.5.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) atraem grande interesse científico, por pertencerem à maior classe de compostos químicos com poder carcinogênico que se tem conhecimento, além de estarem amplamente presentes no ambiente e apresentarem baixa degradação. Por estas características são considerados como poluentes orgânicos prioritários em estudos ambientais (WHO, 1983) e ao longo dos anos, foram medidos em uma variedade de matrizes ambientais como ar, água, solo, sedimento e amostras de tecidos (WISE et al 1993). Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency* – EPA) os dezesseis compostos considerados como poluentes prioritários no monitoramento ambiental são: acenafiteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(ghi)perileno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, fenantreno e pireno (Figura 1.1) (ASTDR, 1995; WISE et al 1993).

No Quadro 1.1 estão listados os dezesseis compostos e suas classificações segundo a carcinogenicidade (ASTDR, 1995). Estes compostos são constituídos basicamente de carbono e hidrogênio distribuídos em dois ou mais anéis aromáticos fundidos em vários arranjos, a maioria dos compostos são formados durante a combustão incompleta de material orgânico, seja de origem natural ou antropogênica (WISE et al 1993). Alguns HPAs são utilizados em remédios, assim como em corantes, pesticidas e plásticos. Outros podem ser encontrados em asfalto de estradas, óleo cru, carvão, piche e creosoto. Em geral os HPAs ocorrem em misturas complexas, cujas composições variam de acordo com a fonte, intemperismo e sua persistência no ambiente (ASTDR, 1995).

Os HPAs são compostos hidrofóbicos, sensíveis à luz solar, que podem ser divididos em grupos com baixo, médio e alto peso molecular de acordo com o número de carbonos que apresentam (Quadro 1.1). Os compostos com maior peso molecular apresentam baixa solubilidade em água. Portanto, quanto maior seu peso, mais lenta a degradação. Em virtude de sua natureza hidrofóbica e persistente, estes compostos tendem a se acumular em

sedimentos de ambientes costeiros e oceânicos (NRC, 2004; ASTDR, 1995). Áreas contaminadas com HPAs há mais de um século, continuam apresentando altas concentrações apesar do intemperismo e processos de atenuação natural (BOONYATUMANOND et al., 2006).

Os HPAs podem apresentar seis formas básicas no sedimento: 1) como poluente particulado; 2) como filme líquido, 3) adsorvido às partículas de sedimento, 4) absorvido à matéria orgânica; 5) dissolvido na água dos poros ou 6) como fase líquida ou sólida nos poros. Em caso de muita quantidade de óleo, formando filmes ao redor do sedimento (CUYPERS et al., 1998). Quando adsorvidos à matéria orgânica e às partículas dos sedimentos, estes poluentes ficam indisponíveis a biota, se tornando persistentes. A forte associação destes contaminantes com a fase sólida do sedimento dificulta o seu transporte para organismos que entram em contato com o sedimento contaminado (NRC, 2004; BOONYATUMANOND et al., 2006).

Apesar de se acumularem em plantas terrestres e aquáticas, assim como em invertebrados e peixes, a contaminação através de cadeia alimentar não parece ser a principal via de exposição da biota marinha aos HPAs, pois muitos animais conseguem metabolizar e excretar estes compostos, diminuindo a concentração no organismo (ASTDR, 1995). Entretanto, o fator de bioconcentração em peixes e crustáceos marinhos pode variar de 10 a 10.000 (ASTDR, 1995).

O metabolismo microbiano é o principal processo de degradação dos HPAs nos solos e nos sedimentos segundo a Agência para Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (*The Agency for Toxic Substances and Disease Registry* – ASTDR, 1995). Uma vez nas águas superficiais, os HPAs são transformados por fotoxidação, oxidação química e/ou metabolismo microbiano, podendo voltar para a atmosfera através da volatilização ou da ligação com partículas em deposição.

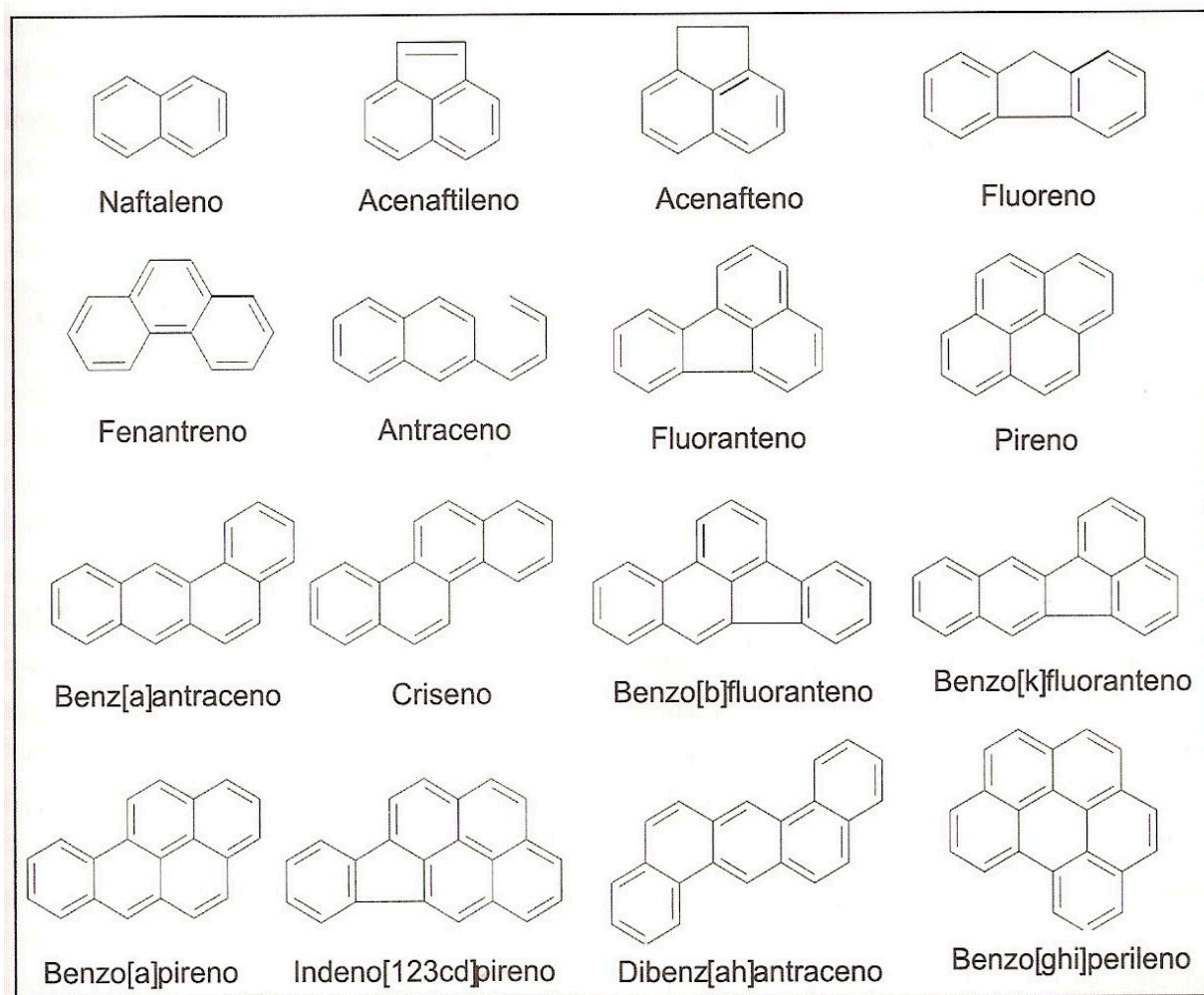


Figura 1.1 – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) prioritários em estudos ambientais segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA 1987).

Quadro 1.1 – Propriedades físico-químicas e carcinogenicidade dos dezesseis HPAs de relevância para análises ambientais segundo a Agência de Proteção Ambiental (EPA)*.

| HPA | Anéis | PM (g.mol ⁻¹) | S (mg.L ⁻¹) | Log K _{oa} | Carcinogenicidade | | |
|-------------------------|-------|---------------------------|-------------------------|---------------------|-------------------|----------|----------|
| | | | | | DHHS | IARC | EPA |
| Naftaleno | 2 | 128 | 31 | 3,37 | | | |
| Acenaftileno | 3 | 150 | 16,1 | 4,00 | | | nc |
| Acenafteno | 3 | 154 | 3,8 | 3,92 | | nc | nc |
| Fluoreno | 3 | 166 | 1,9 | 4,18 | | nc | nc |
| Fenantreno | 3 | 178 | 1,1 | 4,57 | | nc | nc |
| Antraceno | 3 | 178 | 0,045 | 4,57 | | nc | nc |
| Fluoranteno | 4 | 202 | 0,26 | 5,22 | | nc | nc |
| Pireno | 4 | 202 | 0,132 | 5,18 | | nc | nc |
| Criseno | 4 | 228 | nd | 5,86 | | nc | provável |
| Benzo[a]antraceno | 4 | 228 | 0,011 | 5,91 | sim | provável | provável |
| Benzo[k]fluoranteno | 5 | 252 | 0,0008 | 6,00 | sim | possível | provável |
| Benzo[b]fluoranteno | 5 | 252 | 0,0015 | 5,80 | sim | possível | provável |
| Benzo[a]pireno | 5 | 252 | 0,0038 | 6,04 | sim | provável | provável |
| Benzo[g,h,i]perileno | 6 | 268 | 0,00026 | 6,50 | | nc | nc |
| Indeno[1,2,3-c,d]pireno | 6 | 278 | nd | nd | sim | possível | provável |
| Dibenzo[a,h]antraceno | 5 | 278 | 0,0006 | 6,75 | sim | | provável |

*Siglas: P.M.: peso molecular; S: solubilidade; LogK_{oa}: coeficiente de partição octanol-água; nd: não determinado; nc – não classificados. DHHS: Department of Health and Human Services; IARC: International Agency for Research on Cancer; EPA: Environmental Protection Agency (WHO, 1983; EPA, 1987; ASTDR, 1995; UNEP-GEF, 2003). Definição: *Provável* - que se pode provar, parece verdadeiro ou verossímil, sem prova definitiva, mas indícios convincentes; *Possível*: que pode ser feito ou praticável, factível, capacidade de algo (FERREIRA, 2005).

A principal via de chegada dos HPAs ao ambiente é através da atmosfera, que pode ser contaminada através da emissão de fontes naturais, como vulcões e incêndios florestais, ou em maior quantidade a partir de fontes sintéticas e emissões de veículos que utilizam combustíveis fósseis (BENLAHCEN et al., 1997). A associação dos HPAs com partículas de poeira e gases da atmosfera, permite que estes sejam transportados por longas distâncias (WANIA e MACKAY, 1996), sendo removidos da atmosfera através da precipitação úmida (RAVINDRA et al., 2003) e deposição seca (ZHANG et al., 2008). Porém, as águas superficiais também podem ser contaminadas a partir de efluentes industriais, esgotos urbanos, descartes inadequados de óleo de motor e vazamentos de combustível (WANG e FINGAS, 2003; BOONYATUMANOND et al., 2006).

No ambiente marinho, a principal fonte de HPAs é a antropogênica, seja a partir do escoamento urbano, vazamento acidental de poços, perfuração em plataformas ou durante a troca de água de lastro de navios, entre outras. Além das fontes antropogênicas, os HPAs podem chegar ao meio ambiente como consequência da combustão natural da matéria orgânica, do vazamento espontâneo em algumas regiões do mundo, e também podem ser produzidos através da diagênese durante a evolução da matéria orgânica no sedimento (BENLAHCEN et al., 1997).

Como existem várias vias para entrada de HPAs no ambiente marinho, a identificação das fontes é essencial para seu controle (WANG E FINGAS, 2003; BOONYATUMANOND et al., 2006). As fontes de HPAs podem ser divididas em dois grupos: pirogênicas e petrogênicas. O primeiro grupo engloba aqueles gerados através da combustão incompleta da matéria orgânica, enquanto o outro grupo (petrogênico), contém os HPAs provenientes de óleo cru e derivados de petróleo como querosene, gasolina, diesel, óleo lubrificante e asfalto. O escoamento urbano de ruas contendo resíduos de óleo e derivados, também contribui com o aporte de compostos petrogênicos ao ambiente marinho (BOONYATUMANOND et al., 2006).

Muitas vezes os HPAs ocorrem no ambiente em misturas complexas e assim, a tentativa de avaliar a concentração destes contaminantes em relação ao seu perfil característico não é bem sucedida, porque na maioria dos casos a caracterização destes perfis

está voltada para a identificação de HPAs de origem petrogênica ou pirolítica (YUNKER et al., 2002). Os HPAs petrogênicos, como por exemplo o naftaleno, o fluoreno e o fenantreno, são constituídos predominantemente de dois e três anéis aromáticos, enquanto HPAs originários de queima (ex. fluoranteno, pireno, benzo(b,k)fluorantenos e benzo(g,h,i)perileno) apresentam uma maior frequência relativa para compostos com quatro e seis anéis (MEIRE et al., 2007). Portanto, as razões fenantreno/antraceno (fen/ant) e fluoranteno/pireno (fluo/pir) permitem inferir a principal origem do contaminante no ambiente marinho (BENLAHCEN et al., 1997; BOONYATUMANOND et al., 2006; YUNKER et al., 2002) (Quadro 1.2). O fenantreno é o isômero com três anéis aromáticos mais estável termicamente. Sendo assim, processos de alta temperatura, em torno de 800 a 1000K, podem ser caracterizados por razões baixas entre fen/ant, 4 a 10, enquanto a lenta maturação térmica da matéria orgânica presente no petróleo eleva os valores da razão fen/ant (50 a 373K) (BUDZINSKI et al., 1997). Este conhecimento permite a diferenciação entre duas classes de sedimento: fen/ant maior que 10, para aporte petrogênico, e fen/ant menor que dez (<10), para predomínio de fontes pirolíticas.

A mesma consideração se aplica à razão entre fluo/pir. Valores maiores que 1 são classificados como origem pirolítica devido à combustão de carvão americano ou europeu. O carvão australiano favorece a produção de pireno (fluo/pir entre 0,3 e 0,7). Além disso, o pireno pode predominar em relação ao fluoranteno em aerossóis atmosféricos urbanos (fluo/pir entre 0,6 e 0,8) (Quadro 1.2).

1.6 Sedimentos marinhos

Sedimento é todo material inconsolidado, transportado pelos agentes superficiais e depositado em um ambiente de sedimentação onde os organismos bentônicos vivem e se alimentam. Os sedimentos marinhos são sistemas biogeoquímicos abertos, dinâmicos e estruturados com uma zona aerada recobrimdo uma zona anóxica (FENCHEL, 1969; LUOMA 1983, 1989; CHAPMAN, 1989 apud NRC, 2004). O limite entre as zonas óxica e anóxica é definido pela taxa de difusão do oxigênio através da coluna d'água e do sedimento; da quantidade do consumo de oxigênio por microrganismos, reações geoquímicas e efeitos físico-químicos no bentos e na coluna d'água adjacente (ALLER, 1982 apud NRC, 2004).

Quadro 1.2 - Razões de alguns compostos de HPA's para caracterização da origem (Modificado de Meire et al., 2006).

| Razão | Origem | | Referências |
|--------------------|-------------|------------|-------------------------|
| | Petrogênico | Pirolítico | |
| Fen/Antr | >15 | <10 | Budzinski et al., 1997 |
| Fluo/Pir | <1 | >1 | Readman et al., 2002 |
| Naf/Fen | >>1 | | Steinhauer & Bohem 1992 |
| Fluo/(Fluo+Fen) | <0,1 | >0,1 | Yunker et al., 2002 |
| Fluo/(Fluo+Pir) | <0,5 | >0,5 | Yunker et al., 2002 |
| Ind/ (ind+B[ghi]P) | <0,2 | >0,5 | Yunker et al., 2002 |
| Antr/(antr+fen) | <0,1 | >0,10 | Yunker et al., 2002 |
| BaA/(BaA+criseno) | <0,35 | >0,35 | Yunker et al 2002 |

Fen – Fenantreno; Antr – Antraceno; Fluo – Fluoranteno; Pir – Pireno; Naf – Naftaleno; Ind. – Indeno[1,2,3-cd]pireno; B[ghi]P.-Benzo[g,h,i]perileno; BaA – Benzo[a]antraceno.

Os sedimentos são constituídos por camadas de partículas minerais e orgânicas formadas a partir do intemperismo de rochas pré-existentes, erosão e transporte pela água, ar ou gelo e deposição (BLATT et al., 1980). Estes compartimentos podem ser derivados de qualquer tipo de rocha, sedimentos pré-existentes e de matéria orgânica decantada. Portanto, de uma forma geral, a composição e a textura dos sedimentos depende do material da fonte, do tipo e energia do meio de transporte, do ambiente de deposição e dos processos após a deposição (NRC 2004).

Os sólidos presentes nos sedimentos apresentam um balanço entre frações inorgânicas e orgânicas. A maior fração inorgânica dos sedimentos é composta por silicatos como quartzo e feldspato. Estes minerais constituem a maior parte da fração mais grossa (>0,5 mm de diâmetro) e uma parte considerável da fração mais fina (<0,05 mm de diâmetro). Com a degradação dos minerais primários, partículas menores (<0,002mm de diâmetro) são produzidas. Nesta fração, encontramos minerais secundários da classe argilominerais. Estes minerais apresentam grande área superficial reativa e, por este motivo, pertencem a uma das classes de materiais mais importantes que controlam as interações entre sólidos e contaminantes (NRC, 2004).

Mesmo em volume reduzido, fases acessórias exercem uma grande influência nas propriedades físico-químicas de ambientes naturais, devido a sua alta reatividade, grande área superficial e habilidade de se ligar a outros minerais. Hidróxidos de ferro e alumínio são os minerais acessórios mais prevalentes em ambientes aerados. Em sedimentos anaeróbios há a desestabilização e dissolução dos óxidos de ferro e manganês, que na presença de grande quantidade de enxofre (típico de ambiente marinho), pode levar à precipitação de minerais como pirita ou outros sulfetos (MORSE et al., 1987; MADIGAN, 1997; HOLMER e STORKHOLM, 2001). Os sedimentos depositados em condições anaeróbicas tendem a acumular carbono ao longo do tempo. Nestas condições não há oxidação da matéria orgânica. Altos níveis de dióxido de carbono em sedimentos também podem levar a condições favoráveis de precipitação de minerais carbonáticos particularmente em pH alcalino (BAIRD, 2002; NRC, 2004).

A humina⁶, os ácidos húmicos⁷ e os ácidos fúlvicos⁸, que compõem parte da matéria orgânica presente nos sedimentos, são provenientes de detritos de plantas e animais ou dos seus produtos de degradação, oriundos da alteração térmica como o querogênio, o carvão vegetal, a hulha, a fuligem e o carbono negro. A humina tende a ser altamente reativa com contaminantes iônicos e polares, uma vez que os grupos funcionais ionizáveis da matéria orgânica natural (ex. grupos carboxilato, fenolato, sulfidro, amino e fosfato) têm uma propensão para se ligar a íons metálicos. Adicionalmente, a porção aromática e os microporos hidrofóbicos da matéria orgânica promovem a absorção de muitas moléculas orgânicas tóxicas (ZOUMIS et al., 2001; NRC, 2004).

Os ácidos fúlvicos são moléculas orgânicas de baixo peso molecular (<2.000 da), com alta proporção de grupos funcionais que os tornam extremamente reativos, enquanto os ácidos húmicos apresentam maior peso molecular, com menos funcionalidade que os ácidos fúlvicos. Apesar das diferenças no grau de reatividade, toda matéria orgânica natural do sedimento apresenta efeitos apreciáveis na retenção dos contaminantes e, conseqüentemente, na biodisponibilidade (NRC, 2004).

⁶ Material não detrítico insolúvel em ácido ou base.

⁷ Parte da matéria orgânica insolúvel em ácido.

⁸ Parte da matéria orgânica solúvel em ácido.

As substâncias húmicas geralmente contêm mais grupos funcionais oxigenados do que aromáticos e, com isso, se reciclam mais rápido que as formas condensadas e termicamente alteradas de carbono, como fuligem, querogênio ou hulha dura. Apesar de serem as formas mais comuns de carbono, as substâncias húmicas apresentam menor capacidade de se adsorver a contaminantes orgânicos hidrofóbicos (SPOSITO, 1989; NRC, 2004).

O carbono negro, além de sua importância pela alta frequência de ocorrência nos sedimentos, apresenta alta afinidade por poluentes orgânicos apolares e é um produto da combustão (ou pirólise) de combustíveis fósseis ou vegetais. Com o uso industrial crescente de carvão e hidrocarbonetos, os sedimentos passaram a conter carbono negro derivado de óleo e carvão, além dos resíduos derivados de vegetais anteriores à era industrial. O carbono negro é condensado e apresenta grande quantidade e diversidade de aromáticos, o que o torna resistente ao intemperismo, além de ser responsável pela biodisponibilidade, mesmo fazendo parte de uma pequena proporção do carbono total. Além do carbono negro, outras formas de materiais de carbono termicamente alterado, como carvão e querogênio, também parecem determinar a adsorção e desorção de compostos orgânicos persistentes em alguns sistemas (SPOSITO, 1989; NRC, 2004).

A superfície de reatividade dos sólidos pode pertencer a três categorias: química, eletrostática e hidrofóbica. Superfícies que apresentam grupos funcionais são chamadas de quimicamente reativas; enquanto reatividade eletrostática resulta do desenvolvimento de carga seja na substituição de grupos na superfície do mineral ou pela presença na superfície de grupos funcionais ionizáveis. O material orgânico contendo sítios apolares possibilita ligações hidrofóbicas, classificadas como reatividade hidrofóbica. As frações sólidas com maior área de superfície específica, como é o caso dos argilominerais, apresentam maior reatividade eletrostática (SPOSITO, 1989; NRC, 2004).

Nos sedimentos, muitos polímeros orgânicos e inorgânicos se ligam a partículas individuais, formando agregados que afetam a reatividade geral com os contaminantes. A formação destes agregados aumenta a infiltração e o transporte da água como consequência da formação de grandes canais entre as partículas, interferindo na biodisponibilidade. Alterações físico-químicas como aumento do fluido, redução na força iônica, alteração na composição eletrolítica de cátions divalentes para monovalentes, a introdução de um redutor

ou a mudança no pH, podem desestruturar estes agregados mobilizando colóides e pequenas partículas carreando os contaminantes associados (BUNN et al., 2002). Estes fenômenos podem alterar a porcentagem determinada como biodisponível, principalmente se os organismos consumirem estes agregados e forem afetados pelos contaminantes adsorvidos às partículas (LUTHY et al., 1997; NRC 2004).

1.7 Biodisponibilidade

Muitos poluentes orgânicos liberados no ambiente são encontrados associados com sedimentos, onde permanecem durante décadas. Compostos químicos se ligam de várias formas aos sedimentos, alterando a sua disponibilidade para compartimentos ambientais como águas superficiais, águas subterrâneas e ar, assim como para organismos vivos como microrganismos, plantas, invertebrados e vertebrados, incluindo os humanos. A alteração da disponibilidade de compostos químicos associados com sedimentos tem sido descrita na literatura em decorrência da partição, dissociação reduzida, biodegradação reduzida, ligação geoquímica, seqüestro e difusão limitada através de membranas biológicas. Dependendo do contexto em que é aplicada, a biodisponibilidade pode representar a fração de um composto químico acessível a um organismo por absorção; a taxa na qual uma substância pode ser absorvida⁹ por um organismo vivo ou o potencial deste composto causar um efeito tóxico (NRC, 2004).

Como ilustrado na Figura 1.2, estes contaminantes podem estar associados às partículas de sedimento, dissolvidos em uma fase líquida, ou associados a um organismo vivo. Os contaminantes se ligam aos sólidos como resultado de interações químicas e físicas com os sedimentos, conforme processo “A” (Figura 1.2). A intensidade da associação vai determinar se as interações entre os contaminantes e os sólidos podem ser rompidas, permitindo a biodisponibilidade do contaminante. Para muitos compostos a fração livre é várias ordens de grandeza menor que a fração indisponível (NRC, 2004).

Após a liberação, o contaminante entra em um estado dissolvido, conforme o processo “B” (Figura 1.2), que pode ser em líquido ou em gás, onde estará sujeito a processos de transporte como difusão, dispersão e advecção. Estes processos, quando combinados, movem

⁹ Captação de substâncias pelo organismo para a parte interna deste (FERREIRA, 2005).

as moléculas do contaminante através das fases líquidas ou gasosas, resultando na sua re-associação com o sedimento ou no seu transporte para a superfície de um organismo vivo. Da mesma forma que para os compostos livres, processos similares transportam os contaminantes associados, conforme processo “C” (Figura 1.2), aproximando-os de potenciais receptores. Como a exposição de um organismo a um contaminante é influenciada pelo seu transporte, este processo é muito importante para a biodisponibilidade, salvo em casos onde o contaminante é liberado diretamente sobre a pele ou dentro do trato digestivo do organismo (NRC, 2004).

Uma vez que o contaminante entra em contato com um organismo, seja internamente ou externamente, há a possibilidade da sua entrada nas células e nos tecidos, conforme processo “D” (Figura 1.2). Grande parte dos contaminantes deve passar através das membranas para causar efeitos deletérios às células ou organismos. Entretanto, alguns contaminantes exercem efeito tóxico sem penetrar através da membrana celular, como no caso de alguns antibióticos. Para a entrada na célula, o contaminante deve estar livre, isto é, não associado ao sedimento. No caso das bactérias, a parede celular pode isolar a membrana celular do contato com material particulado e, como consequência, os contaminantes devem estar dissolvidos na fase aquosa antes de serem assimilados. Contudo em determinadas células, algumas partículas contaminadas podem ser fagocitadas e direcionadas a outras células, portanto, a biodisponibilidade nem sempre está associada com a solubilidade, mas com a capacidade das células em fagocitar, ou não, estas partículas. A forma como o contaminante interage com a superfície de um organismo, constitui a etapa final do conceito de biodisponibilidade. Uma vez absorvido, os contaminantes podem ser metabolizados, excretados ou entre outras coisas, causar efeitos tóxicos, conforme processo “E” (Figura 1.2) (NRC, 2004).

Como ilustrado na Figura 1.3, os contaminantes orgânicos podem ser retidos em diferentes componentes do sedimento. Compostos apolares, geralmente ficam retidos em componentes orgânicos, como material húmico condensado ou fuligem, enquanto os compostos polares se associam através de interações primárias com os sítios de troca ou absorção dos componentes do mineral (SPOSITO, 1989; SWAZENBACH et al., 1993; LUTHY et al., 1997). Compostos orgânicos com baixa polaridade se associam com os componentes orgânicos do sedimento ricos em carbono, apesar da retenção ser importante em

superfícies minerais com grande área superficial e muito baixo teor de carbono, como os argilominerais (LUTHY et al., 1997).

Os poluentes orgânicos podem sofrer partição e adsorção¹⁰ (WEBER et al., 1992). A partição é linear para poluentes com baixa polaridade. Na partição, o composto a ser absorvido pelo sedimento está presente, dissolvido na matriz orgânica que envolve a partícula (CHIOU et al., 1998). Portanto, consiste na distribuição de uma população de moléculas de um composto entre duas fases, determinada pela compatibilidade relativa ao composto de cada meio. A adsorção de compostos de baixo peso molecular aumenta o coeficiente de ligação em relação à partição. Materiais orgânicos ricos em carbono, termicamente ou diageneticamente alterados como carvão, querogênio, hulha e fuligem apresentam alto coeficiente de ligação e adsorção não linear (WEBER et al., 1992; BINGER et al., 1999; BUCHELI e GUSTAFFSON, 2000) em virtude da alta razão hidrogênio/oxigênio, alta aromaticidade e da sua forma mais estruturada. Apesar de várias formas de carbono negro serem responsáveis pela retenção, ainda não se conhece as propriedades específicas responsáveis por estes efeitos.

¹⁰ Adsorção: fixação de moléculas e/ou íons na superfície de outras substâncias (FERREIRA, 2005).

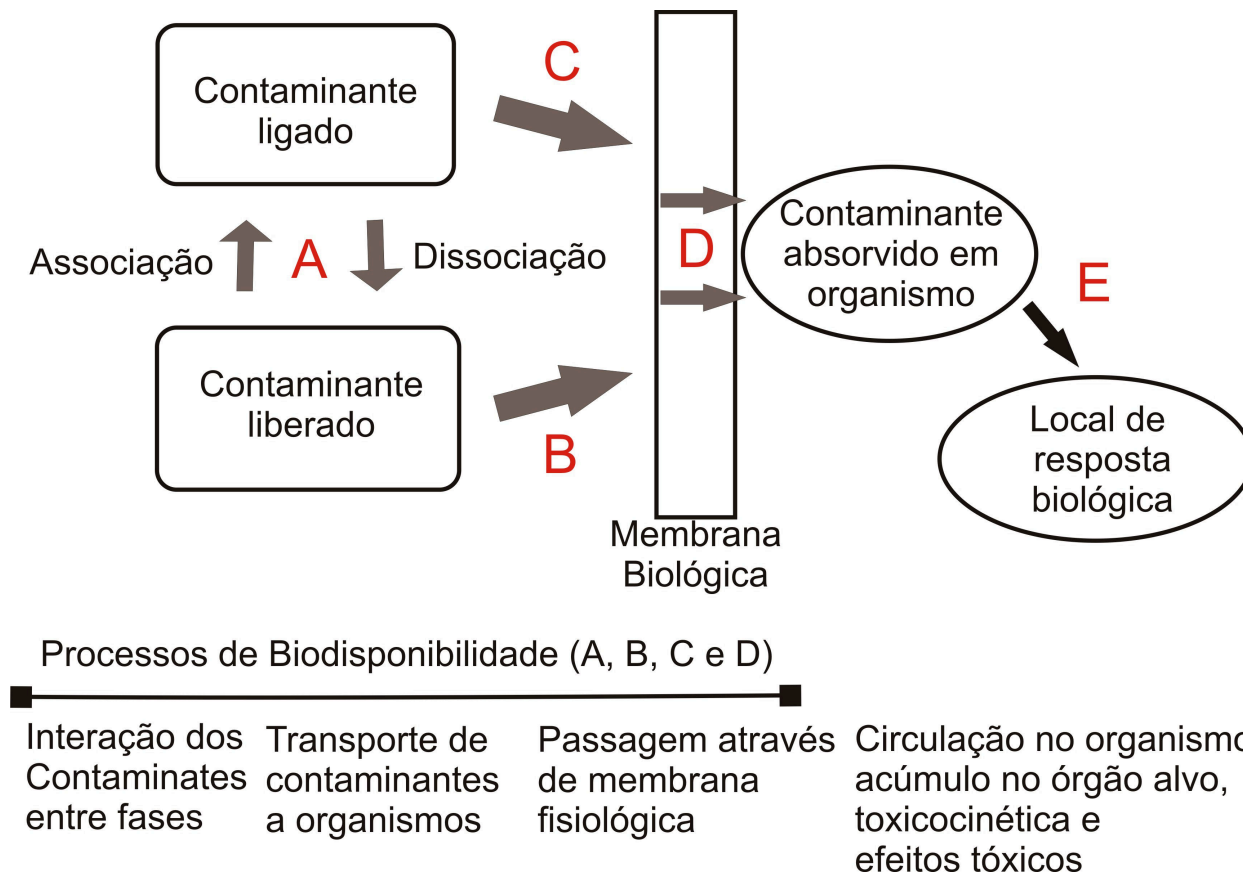


Figura 1.2 - Processos de biodisponibilidade em sedimentos. As letras A, B, C e D indicam os processos de biodisponibilidade, enquanto a letra E indica processos conseqüentes à biodisponibilidade do contaminante. A: interação contaminante-sedimento; B: liberação do contaminante; C: ligação do contaminante; D: passagem através de uma membrana biológica; E: efeito do contaminante (Adaptado de NRC, 2004).

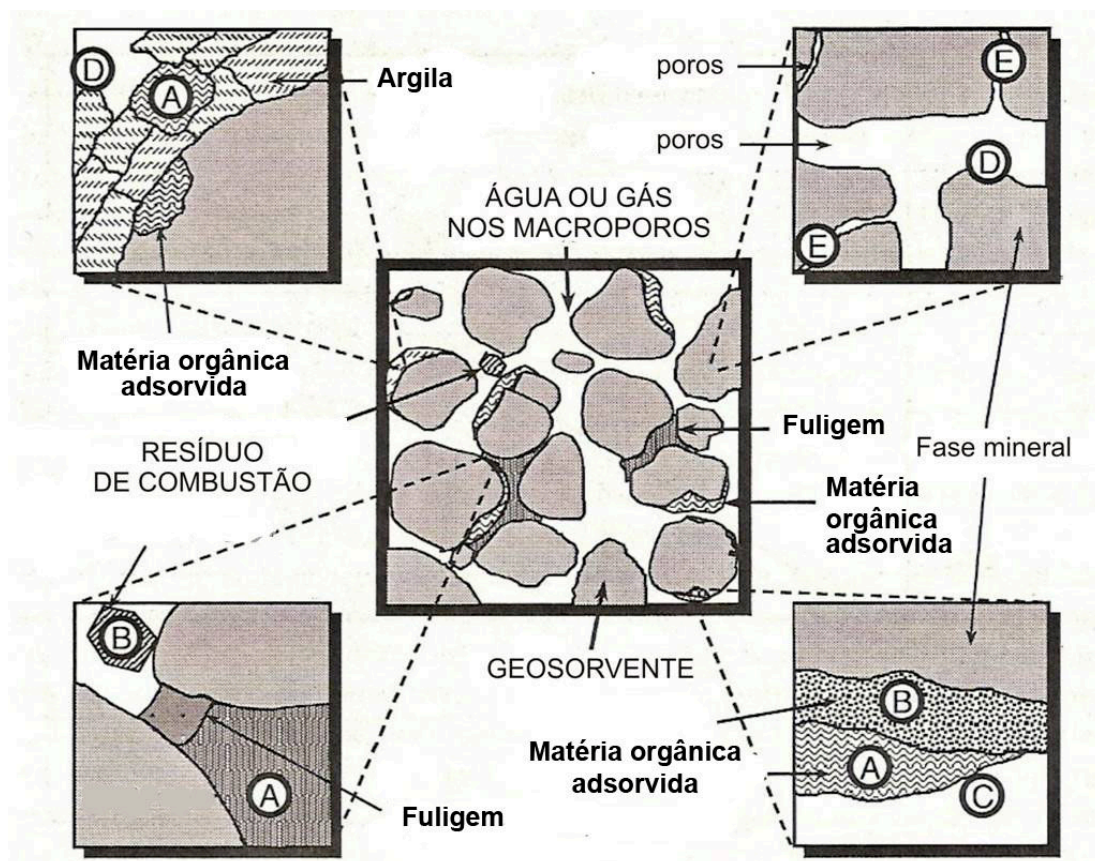


Figura 1.3 – Modelo conceitual da associação e dissociação de compostos orgânicos hidrofóbicos em sedimentos. As diferentes formas de matéria orgânica adsorvida (MOA), carbono particulado resultante da combustão: fuligem e materiais antropogênicos como “líquidos de fase não aquosa” (LFNA) constituem o domínio do geosorvente. As letras *A*, *B*, *C*, *D* e *E* representam os processos de retenção. *A*: absorção e partição em matéria orgânica amorfa ou “macia” ou LFNA; *B*: absorção ou partição em matéria orgânica polimérica ou resíduo de combustão; *C*: adsorção a superfícies orgânicas úmidas; *D*: adsorção a superfícies minerais expostas a água (ex. quartzo); e *E*: adsorção a minerais com microporos ou microvilosidades (ex. zeólitas) com superfícies porosas na saturação da água <100% (Adaptado de LUTHY et al., 1997).

Um outro aspecto importante que governa a biodisponibilidade de contaminantes na fase sólida é o tempo: à medida que envelhece, um contaminante está sujeito a transformações que o torna mais estável quando associado a partículas, diminuindo sua biodisponibilidade. Basicamente dois tipos de processos afetam a retenção de contaminantes orgânicos ao longo do tempo, são eles: os processos de difusão ou de reação do soluto orgânico e os processos diagenéticos, que alteram as propriedades do adsorvente sólido. Processos de envelhecimento do contaminante orgânico incluem a oxidação química, que leva à sua incorporação na matéria orgânica natural (RICHNOW et al., 1994), tornando-o mais denso e retardando a difusão através de poros (WEBER e HUANG, 1996; PIGNATELLO e XING, 1996).

Como estes compostos se ligam fortemente a sólidos, o movimento das fases particuladas é o principal responsável pelo transporte do contaminante ao longo do sedimento. Dependendo do receptor, a associação destes contaminantes com a fase sólida pode diminuir o seu transporte para células que entram em contato com a matriz contaminada. A ligação do contaminante orgânico pode envolver partição hidrofóbica ou a formação de ligações físicas ou químicas com a superfície do sólido. Os HPAs são persistentes em sedimentos devido a sua tendência em se adsorver fortemente. Áreas contaminadas com HPAs há mais de um século, continuam apresentando altas concentrações, apesar do intemperismo e processos de recuperação natural. Portanto, um dos principais fatores que afetam a biodisponibilidade dos contaminantes é a sua interação com sólidos dos sedimentos, conforme processo “A” (Figura 1.2), que podem ocorrer através da associação (retenção) ou dissociação (liberação) (NRC, 2004).

Os contaminantes, como os HPAs, podem ser liberados para a água em contato com o sedimento através de uma série de fenômenos físico-químicos. Esta liberação ocorre em resposta a mudanças na saturação de água no sedimento, na química da água intersticial e nas propriedades químicas da superfície das partículas do sedimento. As taxas de liberação dependem do contaminante, da fase sólida e das propriedades do fluido, podendo ser rápida – levando de minutos a horas, ou extremamente lenta – podendo demorar anos. A dissolução de sólidos na água pode levar à liberação de contaminantes presos na matriz do mineral. De acordo com o conhecimento atual, a liberação do contaminante do sedimento para a coluna d’água envolve três etapas: dissociação do contaminante do sedimento para a água intersticial

do poro até o equilíbrio ser atingido; difusão do contaminante através dos macroporos do sedimento em direção à interface sedimento-água e por fim, difusão através da interface sedimento-água para a coluna d'água (WANG et al., 1991). Como estas etapas são sequenciais, as etapas mais lentas determinam a taxa de liberação de contaminante para a coluna d'água. Em geral, as taxas de liberação são controladas pelo efeito combinado do tipo de contaminante e do sólido (LUTHY et al., 1997; BUCHELI E GUSTAFFSON, 2000).

Uma variedade de atividades biológicas nos sedimentos pode alterar a retenção ou a liberação do contaminante e desta forma influenciar na sua biodisponibilidade (CHRISTENSEN et al., 1998; ZOUMIS et al., 2001). Entre as atividades temos a extração ácida que ocorre no trato digestivo de organismos, remoção por surfactantes; complexação do ligante em solução e nas membranas, transporte com aminoácidos; e digestão enzimática dos compostos orgânicos. Outra atividade que contribui é a bioturbação, que ocorre pela ingestão e defecação ou por atividades como movimentação, escavação, soterramento ou diagênese precoce. Por exemplo, o enterro do fenantreno por bioturbação diminui suas taxas de degradação (KURE e FORBES 1997).

1.8 Técnicas para Remediação Ambiental do Petróleo

A escolha da estratégia para limpeza de um ambiente poluído depende de fatores como tipo de contaminante, as características do local e vontade política (FÖRSTNER, 1987; THOMAS, 1987). Portanto, existem várias técnicas para a limpeza de sedimentos contaminados que podem ser agrupadas em métodos naturais, físicos e químicos. No Quadro 1.3 estão resumidas algumas das opções convencionais de limpeza mais utilizadas (THOMAS, 1987; ZHU, et al., 2001).

Os métodos físicos para contenção e remoção do contaminante são a primeira escolha para limpeza de ambientes lacustres, marinhos e costeiros (THOMAS, 1987). Entre os métodos químicos, os dispersantes são os mais usados como opção para limpeza de ambiente, onde a irregularidade da costa torna o uso de métodos físicos complicados, apesar da possibilidade do seu uso extensivo causar toxicidade à biota e efeitos ambientais a longo prazo (ZHU et al., 2001; LESSARD E DEMARCO, 2000). Entretanto, nem sempre estes métodos são totalmente eficientes na remoção dos poluentes. Por exemplo, métodos

mecânicos retiram em média, de 10 a 15% do petróleo após um derramamento. Portanto, não existe um método ideal, mas um conjunto de métodos que juntos podem ser eficientes para a remediação de um ambiente (THOMAS, 1987; ZHU et al., 1991).

Na remediação natural, a evaporação é um dos processos mais importantes para a limpeza do óleo, resultando na remoção dos componentes de baixo peso molecular. Dependendo da composição do óleo, 50% dos compostos mais tóxicos e leves podem evaporar em apenas doze horas após um derramamento (ZHU et al., 2001). A fotoxidação por sua vez, ocorre quando o oxigênio, na presença de luz, reage com componentes do óleo, levando à quebra de compostos complexos em simples, que tendem a ser mais leves e mais solúveis em água, permitindo que estes últimos sejam removidos através de outros processos. Vários tipos de microrganismos presentes no ambiente são capazes de oxidar hidrocarbonetos. Portanto, apesar de ser um processo lento que pode durar de meses até anos, a biodegradação é importante para a remoção de uma fração significativa de componentes não voláteis do meio ambiente, principalmente os presentes em sedimentos.

Apesar da degradação ocorrer naturalmente no ambiente é possível acelerá-la através da biorremediação. A idéia da biorremediação, uso da biodegradação como técnica secundária para remediação ambiental, emergiu em 1989 como consequência de seu uso após o derrame do Exxon Valdez¹¹. A premissa da biorremediação é a remediação natural com a vantagem do menor custo em relação a outras técnicas. Além disso, a biodegradação envolve a degradação do óleo a compostos como dióxido de carbono (CO₂) e água, enquanto os outros métodos transferem os contaminantes de um compartimento para o outro. Contudo, as grandes limitações da biorremediação são a presença dos microrganismos capazes de degradar o poluente no local, as condições ótimas para a degradação ocorrer, o tipo de contaminante e o tempo necessário para a biorremediação surtir efeito, já que em alguns casos é necessária uma resposta rápida. Outros problemas envolvem os metabólitos produzidos durante a degradação, os efeitos tóxicos dos compostos e nutrientes adicionados, além de uma possível eutrofização local (THOMAS, 1987; ZHU et al., 2001).

¹¹ Derrame de óleo ocorrido em março de 1989 em “*Prince William Sound*”, uma região remota do Alasca acessível apenas por helicóptero ou barco, considerado um dos mais devastadores desastres ambientais marinhos causados pelo ser humano. Foi derramado um volume de $40,9 \times 10^3 \text{ m}^3$ de óleo cru no mar, cobrindo uma área de 28.000 km².

Quadro 1.3 – Técnicas convencionais para limpeza de ambientes impactados com óleos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (Adaptado de Zhu et al., 2001).

| Categoria | Método | Descrição | Considerações gerais |
|------------------------|----------------------------------|--|--|
| Métodos Físicos | Bóias de contenção e “skimmer” | Controla o movimento do óleo e retira o que está na superfície | Baixo impacto ambiental |
| | Remoção mecânica | Coleta e remoção do contaminante usando equipamentos | Indicado para pouca quantidade de poluente a ser removido. Não usar em ambientes sensíveis ou passíveis de erosão |
| | Remoção manual | Uso de materiais hidrofóbicos para a remoção do contaminante da superfície. | O efeito ambiental deste método depende do controle do pessoal da limpeza e da geração de resíduos. O problema é onde descartar os resíduos. |
| | Lavagem | Lavagem do contaminante com jato de água fria ou quente, com baixa ou alta pressão. | Não deve ser usado em ambientes sensíveis ou banhados |
| | Realocação do sedimento e aragem | Transporte do sedimento de um ponto da praia para outro ou aragem e mistura do sedimento contaminado, facilitando a dispersão do contaminante na coluna d’água e promovendo a interação entre óleo e partículas minerais | Deve-se considerar os impactos ambientais da liberação do contaminante para águas adjacentes. A aragem pode causar a penetração do contaminante a camadas mais fundas. |
| | Incineração “in situ” | Incineração de contaminante inflamável | Empregado quando o substrato contaminado é comburente, ex. vegetação, galhos e outros debrís. Causa poluição atmosférica e destruição de plantas e animais. |

(Continua)

(continuação)

| Categoria | Método | Descrição | Considerações gerais |
|-------------------------|-----------------------------------|---|--|
| Métodos químicos | Dispersantes | O uso de agentes dispersantes (surfactantes) reduz os efeitos tóxicos com a diluição à concentrações benignas e acelera a taxa de biodegradação, com o aumento da área de superfície. | Indicado para remover óleo flutuante da superfície da água e dispersá-los pela coluna d'água antes de chegar na costa. |
| | Solidificantes | Compostos que aumentam a polimerização do óleo | Usado para estabilizar o óleo, reduzir o espalhamento e aumentar a eficiência das operações físicas de remoção |
| | De-emulsificantes | Substância que separa emulsões formadas entre substâncias | Utilizado para quebra de emulsão óleo em água para aumentar a dispersão natural |
| | Filmes superficiais | Agentes formadores de filmes previnem a aderência do óleo em substratos na costa e aumentam a remoção de óleo que se adere a superfícies durante a lavagem com jato de água. | Lavagem com água pressurizada. |
| Métodos naturais | Recuperação ou degradação natural | Sem ação, contaminante é removido naturalmente | Indicado em contaminação de locais remotos e inacessíveis, com rápida taxa de remoção ou em ambientes frágeis onde a limpeza pode causar maior dano ao ambiente. Mais barato. Envolve evaporação, fotoxidação e biodegradação. |
| Biorremediação | | Utiliza a capacidade dos microrganismos em metabolizar o óleo como fonte de nutriente produzindo dióxido de carbono (CO ₂) e água. | Emprega a bioaugmentação e a bioestimulação |

Altas concentrações de hidrocarbonetos exigem grandes concentrações de oxigênio, para a biodegradação dos carbonos em dióxido de carbono (CO₂). Uma baixa concentração de oxigênio mostrou limitar a biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo (RHYKERD et al., 1999). O oxigênio molecular dissolvido (O₂) é o agente oxidante mais importante, por ser o aceptor de elétrons que mais libera energia para os organismos e, quando presente, compete com outros possíveis receptores de elétrons, inibindo a respiração anaeróbia de aeróbios facultativos (MADIGAN, 1997; BAIRD, 2002). Para alcançar condições aeróbicas favoráveis à biodegradação, lança-se mão de dois processos: a bioaumentação e a bioestimulação. A habilidade de estabelecer e manter estas condições determinará o sucesso da medida. Para a bioaumentação bactérias degradadoras do contaminante externas ou locais (selecionadas e amplificadas em laboratório) são adicionadas à população microbiana indígena. Na a bioestimulação fatores limitantes são adicionados na forma de nutrientes (ex. nitrogênio e fósforo) ou de aceptores de elétrons (ex. oxigênio) (ZHU et al., 2001), ou através da alteração das condições ambientais, como alteração de pH e aeração, entre outras providências, com objetivo de aumentar a velocidade e a taxa da degradação. Dentre as técnicas utilizadas para a bioestimulação estão a aragem, a aeração forçada e a aplicação de peróxido de hidrogênio para introduzir oxigênio no local (THOMAS, 1987; ZHU et al., 2001).

Geralmente os compostos aromáticos são mais resistentes à biodegradação. Os HPAs com dois a quatro anéis são menos tóxicos e mais biodegradáveis, ao passo que as taxas de biodegradação reduzem à medida em que a complexidade aumenta. Portanto, para compostos com cinco ou mais anéis, a biodegradação se dá por co-metabolismo, ou seja, os microrganismos transformam substratos enquanto metabolizam hidrocarbonetos mais simples ou outros substratos primários do sedimento. Compostos aromáticos alquilados¹² são degradados mais lentamente que os não alquilados. Quanto maior a alquilação, mais lenta é a degradação. As vias metabólicas para a degradação aeróbica dos aromáticos, em geral envolvem a formação de um diol, seguido da clivagem do anel e formação de ácido dicarboxílico (BAEDECKER et al., 1993; HOLLIGER et al., 1997; ZHU et al., 2001).

¹² A alquilação envolve a introdução em compostos orgânicos de grupos alquil (-R) por substituição.

Entretanto, devido à baixa solubilidade do oxigênio na água, estudos têm buscado a degradação de HPAs através da anaerobiose (HOLLIGER et al., 1997). Substâncias orgânicas que contêm mais de um átomo de carbono, como o ácido acético, podem ser oxidadas e reduzidas por reações fermentativas. Segundo Meckenstock et al. (2004), naftaleno e outros compostos com dois anéis aromáticos podem ser usados pelas bactérias como fontes de carbono para o metabolismo anaeróbio em condições redutoras de sulfato, ferro e nitrato. Em anaerobiose, as vias de degradação de HPAs envolvem a carboxilação do naftaleno com a introdução de um grupamento carboxila do dióxido de carbono (CO_2), formando o ácido naftóico (MECKENSTOCK et al., 2005). Quantin et al. (2005) mostrou que mesmo em depleção de O_2 , a biodegradação dos hidrocarbonetos com três anéis ocorre muito lentamente em condições anóxicas. Entretanto, compostos orgânicos, mesmo com estruturas semelhantes, apresentam propriedades físicas, taxas de solubilização, transporte e degradação variadas (BAEDECKER et al., 1993). Além dos HPAs naturalmente carcinogênicos, com o metabolismo microbiano outros podem ser transformados em compostos carcinogênicos (HOLLIGER et al., 1997; HEIDER et al., 1999).

1.9 Características da área de estudo

1.9.1 Baía de Guanabara

A Baía de Guanabara foi descoberta pela expedição portuguesa em 1º de janeiro de 1502, sendo inicialmente confundida com um grande delta de rio, esta foi batizada de “Rio de Janeiro”, sem levar em conta a denominação em tupi-guarani “guará-nhã-pará”, que significa “seio do mar, parecido com o rio”, “braço do mar” (GOULART, 2002). Localizada no Estado do Rio de Janeiro nas latitudes $22^\circ 50' \text{S}$ e $43^\circ 10' \text{W}$ com 381 km^2 , e compreendida entre os municípios de Rio de Janeiro, Duque de Caxias, Magé, Guapimirim, Itaboraí, São Gonçalo e Niterói, entre outros menores localizados em sua bacia hidrográfica (Figura 2.1), abrangendo a maior população do Estado com cerca de 9.851.852 de pessoas (IBGE, 2000). Sua bacia de drenagem mede 4.080 km^2 e consiste em 32 planícies separadas, drenadas por 55 rios e canais, resultando na permanente mistura de águas doces provenientes de bacias fluviais que nela desaguam e águas salinas decorrentes do movimento das marés (KJERVE et al., 1997). Apenas seis destes rios são responsáveis por 85% de $100\text{m}^3\text{s}^{-1}$ de toda a descarga de água doce anual que a baía recebe. As maiores bacias são as do rio Guapi/Macacu, Caceribu,

Iguaçu/Sarapuí, Estrela/Inhomirim/Saracuruna, Guaxindiba/Alcântara, Meriti/Acari, Canal do Cunha, Canal do Mangue, Bomba, Imbuçu, Suruí, Roncador, Magé e Iripi, em sua maioria eutrofizados pela presença de indústrias (KJERVE et al., 1997; PERÍN et al., 1997).

Esta Baía ocupa parte de uma depressão tectônica, denominada de Gráben da Guanabara (FERRARI, 2001) situado em um sistema de depressões que se estende desde o estado do Paraná até o Rio de Janeiro, denominado de Rift Continental do Sudeste Brasileiro (ASMUS e FERRARI, 1978). Por sua vez, o Gráben da Guanabara situa-se entre os maciços litorâneos (representado pela Serra da Carioca e Maciço da Tijuca) e a Serra dos Órgãos. A baía resultou do afogamento da drenagem continental direcionada para esta depressão tectônica, durante a última fase de transgressão marinha que teve início com o fim da última era glacial há 20.000 anos A.P., culminando com o máximo da transgressão holocênica há 5.000 anos A.P (AMADOR, 1993; FERRARI, 2001). Provavelmente há cerca de 8.000 anos foi ocupada por povos indígenas que se alimentavam de seus recursos naturais (AMADOR, 1993).

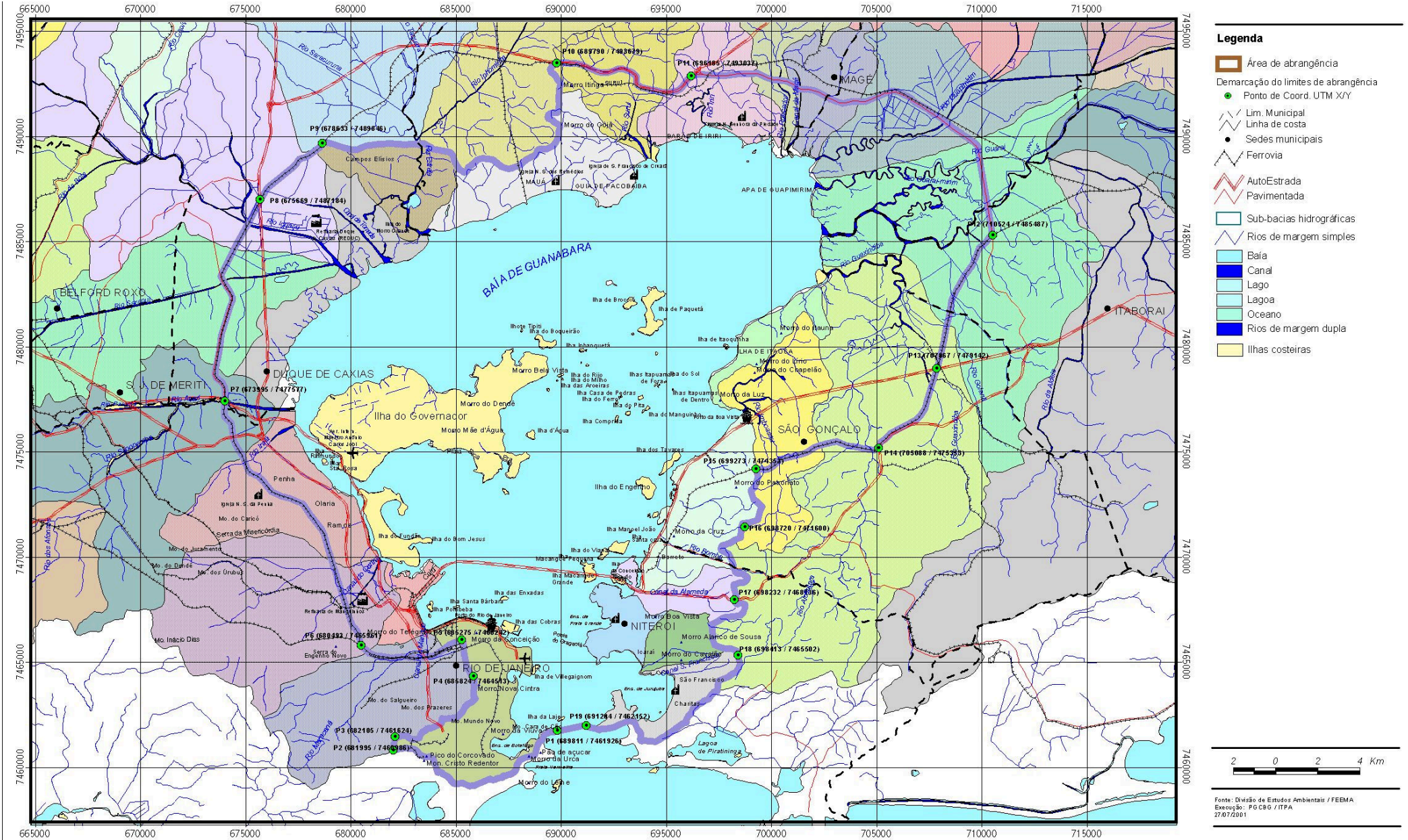


Figura 2.1 – Mapa da Baía de Guanabara, mostrando os rios e os principais municípios em seu entorno (GERJ, 2008).

Na Baía de Guanabara podemos encontrar sedimentos de fundo como areia, lama arenosa, areia lamosa e lama. A profundidade média da Baía de Guanabara gira em torno de 7,6 m. A porção norte apresenta aproximadamente três metros de profundidade, a região entre a Ilha do Governador e as pontas do Calabouço e Gragoatá apresentam profundidade média de 8,3 m, sendo a maior profundidade (50 m) no estreitamento entre as pontas de São João e de Santa Cruz (AMADOR, 1993). Nos pontos mais internos, em especial na porção noroeste da Baía de Guanabara, onde é baixa a circulação das águas, a lama é o material de fundo predominante (KJERVE et al., 1997).

Nesta região há predominância de indústrias, habitações populares (favelas), além da desembocadura dos rios Estrela, Iguaçu e São João do Meriti - os mais poluídos da região, que contribuem com o aporte de grandes quantidades de esgoto industrial e urbano, lançados “*in natura*” nas águas da Baía de Guanabara. Portanto, o aporte de grandes quantidades de matéria orgânica na forma de material particulado constituído por pequenas partículas de sedimento, alto conteúdo de carbono de origem orgânica em suspensão e caracterizado pela lenta velocidade de decantação a partir da coluna d’água, levam ao predomínio de condições anaeróbias próximo aos sedimentos (JICA, 1994; KJERVE et al., 1997, WASSERMAN et al., 2000, PEREIRA, 2002). Diversos estudos (LACERDA et al., 1988, PERIN et al., 1997, WASSERMAN et al., 2000, PEREIRA 2002, FONSECA 2004, MELO 2004 e RANGEL 2006) mostraram que além da alta concentração de matéria orgânica, os sedimentos anóxicos da porção interna (norte, oeste e noroeste) da Baía de Guanabara, também estão contaminados com altas concentrações de metais pesados.

Com a construção da Avenida Brasil (1937-1946) margeando a Baía de Guanabara, praias e manguezais que se estendiam até o rio Irajá foram aterrados, os cursos dos rios Faleiro, Frangos, Méier, Timbó, Faria, Salgado, Jacaré e D. Carlos, e os canais de Benfica e Manguinhos foram desviados, juntando-os em uma única saída para a baía. Estas obras aceleraram de modo considerável o processo de poluição e degradação da baía, transformando toda uma região caracterizada por atividades rurais, em zona industrial, segundo o modelo de desenvolvimento urbano-industrial adotado a partir da década de 1950. A construção da Cidade Universitária da Universidade do Brasil (1949-1952), envolveu a interligação de oito ilhotas por aterro, dando origem ao que hoje é a ilha do Fundão. Esta obra interferiu na troca

de águas, agravando ainda mais as condições ambientais da região. Com a instalação da refinaria de Manguinhos, primeira sobre os aterros da Baía de Guanabara, o estuário começou a sofrer ainda mais com a poluição (GAGNEBIN, 2003; MINAYO, 1998).

Além disso, ainda abriga refinarias de óleo responsáveis pelo processamento de 17% de todo o óleo nacional, apresenta zonas urbanas e campos de agricultura e pastagem, bases navais, estaleiros e um grande número de barcas, barcos de pesca e iates, além de dois portos e uma extensa rede de estaleiros navais, onde milhares de navios atracam anualmente (KJERVE et al., 1997; PERIN et al., 1997; WASSERMAN et al., 2000). Estima-se que existem mais de 12.000 indústrias localizadas em sua bacia de drenagem e margens. Segundo relatórios da FEEMA, na década de noventa as indústrias eram responsáveis por 25% da poluição orgânica e 90% da poluição química da Baía de Guanabara (FEEMA, 1985; FEEMA, 1990 apud WASSERMAN et al., 2000; PERIN et al., 1997).

O relatório da JICA (1994) apontou, há 14 anos, as principais fontes poluidoras da Baía de Guanabara que continuam até hoje. Entre elas estão: esgotos sanitários de origem doméstica, escoamento urbano, efluentes industriais, óleos, resíduos sólidos, urbanos, hospitalares e industriais. A poluição é agravada pelo desmatamento de manguezais, das matas ciliares e das florestas de encostas, assim como pela ocupação das margens de rios e zonas alagáveis, pelo assoreamento e aterros irregulares resultam em enchentes e inundações, pela redução da capacidade de auto-depuração dos corpos d'água e, conseqüentemente, águas altamente poluídas.

Em 9 de março de 1994, foi assinado entre o Governo Estadual do Rio de Janeiro, o Banco Interamericano de Desenvolvimento (BID) e o Banco Japonês para Cooperação Internacional (JBIC), um programa para saneamento básico denominado Programa de Despoluição da Baía de Guanabara (PDBG), com vigência de cinco anos. Apesar de ter sido assinado em 1994, o Programa teve início alguns anos antes, em julho de 1991, quando os governos brasileiro e japonês assinaram o Convênio de Cooperação Técnica, para o desenvolvimento de um plano diretor visando o controle de poluição das águas da Baía de Guanabara (PDBG, 2007). Este convênio levou em conta a bem sucedida experiência dos japoneses na despoluição da Baía de Tóquio. Sendo assim, especialistas japoneses, coordenados pela Agência Japonesa de Cooperação Internacional (*Japan International*

Cooperation Agency – JICA), e técnicos brasileiros da Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA), elaboraram em março de 1994, o documento de cinco volumes intitulado “Estudo Sobre a Recuperação do Ecossistema da Baía de Guanabara” (“*Study on the Recuperation of The Guanabara Bay Ecosystem*” – JICA, 1994) com dados de trabalho desenvolvido ao longo de dois anos (1992-1994) na própria Baía de Guanabara. Os resultados destes estudos revelaram que a produtividade primária da própria baía representava cerca de 60% da poluição orgânica global. Isso deixou clara a necessidade de se remover os despejos de nutrientes dos efluentes que fluíam até a baía, a fim de reduzir o problema da eutrofização e recuperar o ecossistema (MARGULIS et al., 2002). As informações hoje disponíveis não nos permitem avaliar o grau de efetividade do Programa, tendo em vista que, até o momento, não pôde ser constatado um avanço significativo nos indicadores sócio-ambientais da comunidade envolvida. (BITTENCOURT et al., 2006).

O orçamento original do PDBG em 1994 era de US\$793 milhões, sendo US\$350 milhões financiados pelo BID, US\$237 milhões do JBIC e US\$206 milhões do Governo Estadual (Centro de Informações da Baía de Guanabara, Governo do Estado do Rio de Janeiro, 2008). Entretanto, em dezembro de 2005, a revisão do orçamento do Programa publicado em 2006 pelo Tribunal de Contas do Estado – TCE, mostrou gasto total de US\$1.169,3 milhões, representando um aumento de 48% em relação ao previsto em 1994. Para a conclusão das obras de saneamento, previstas para 2008, mais recursos seriam necessários (MARGULIS et al., 2002; BITTENCOURT et al., 2006).

1.10 Aeração tangencial e recuperação da Baía de Guanabara (TAGUBAR)

Além do PDBG, um outro programa buscou melhorar as condições da Baía de Guanabara com apoio do Governo do Estado, da Secretaria de Meio Ambiente e Desenvolvimento Urbano, FEEMA, Superintendência Estadual de Rios e Lagoas (SERLA) e aquiescência do PDBG, a Aeração Tangencial e Recuperação da Baía de Guanabara – TAGUBAR (“*Tangential Guanabara Bay Aeration and Recovery*”), em uma cooperação entre Brasil e Itália, além de prover as autoridades locais com a tecnologia e a metodologia para este processo. Com início previsto em 2002 e com suposto término previsto inicialmente para 2006, este projeto teve como objetivo, aplicando uma das técnicas conhecidas para a bioestimulação, devolver o oxigênio através da aeração tangencial forçada da água adjacente

ao sedimento sem removê-lo, restabelecendo a vida (TAGUBAR, 2002, CARVALHEIRA, 2003; CARVALHEIRA, 2004; PAOLA E MAURIZIO, 2004).

Para isso, o projeto lançou mão de um equipamento novo, o módulo unitário de despoluição de sedimento (MODUS), que bombeou a água de superfície retirada a 0,5 m de profundidade e misturou com o ar atmosférico, proporcionando segundo os autores, a distribuição tangencial do ar pelo fundo da baía. Com esta aeração espera-se a formação de uma camada biológica oxidante de dez a vinte centímetros, altamente oxidada ($>3\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\text{O}_2$) e com isso “todas as substâncias orgânicas depositadas no fundo da baía por sedimentação encontrarão um ambiente oxigenado e uma camada de sedimentos aeróbicos que permitirá a recolonização de microrganismos bentônicos” (PAOLA E MAURIZIO, 2004).

A área para o teste piloto utilizou 4 km² a noroeste da Baía de Guanabara e foi selecionada devido a sua condição crítica de poluição. No TAGUBAR, para acompanhar a recuperação ecológica da área, foram realizadas duas campanhas: uma antes e outra depois da aeração. A primeira campanha do estudo foi realizada em 2003, com a coleta de sedimentos superficiais da Baía de Guanabara coletadas por amostradores Van-Veen, amostras de sedimento de fundo coletadas por mergulhadores com um testemunho de 55 cm de comprimento entre outras amostragens, para várias análises, incluindo o controle e monitoramento da difusão de poluentes do sedimento para a coluna d'água, principal preocupação que se deve ter em um ambiente anóxico com altos níveis de contaminação (VIANNA et al., 2006). Não havia publicações disponíveis nos principais portais de revistas científicas com os resultados encontrados durante estas campanhas até março de 2008, o que não permite avaliar a eficiência e as conseqüências (benéficas ou não) desta intervenção.

Capítulo 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Coleta do material

O material particulado em suspensão (MPS) foi coletado a noroeste da Baía de Guanabara (22°45'34"S e 43°11'23" O), descrita como a região mais poluída, à uma profundidade de 4,0 m em janeiro de 2004 (Figura 2.2), com o auxílio de uma bomba 1,5 Hp conectada a tubos de PVC com 10 cm de diâmetro. O jato contendo MPS e água foi coletado em galões de plástico com cinquenta litros até capacidade total, fechados e transportados para laboratório. Características como salinidade (American optical, model 10419), temperatura, pH, Eh (pH – meter CG 837, Schott Gerate) e oxigênio dissolvido (O₂ – meter CG 867, Schott Gerate) foram medidos nos galões no momento da coleta. Estas medidas foram denominadas como campo.

A quantidade de material particulado em suspensão foi quantificada filtrando um volume conhecido do MPS em filtro Whatman de papel com 0,45 µm de poro. Para o cálculo, foi realizada regra de três utilizando o peso úmido do material retido no filtro, menos o peso do filtro antes da filtração e o volume filtrado. Os valores foram apresentados em mg.L⁻¹.

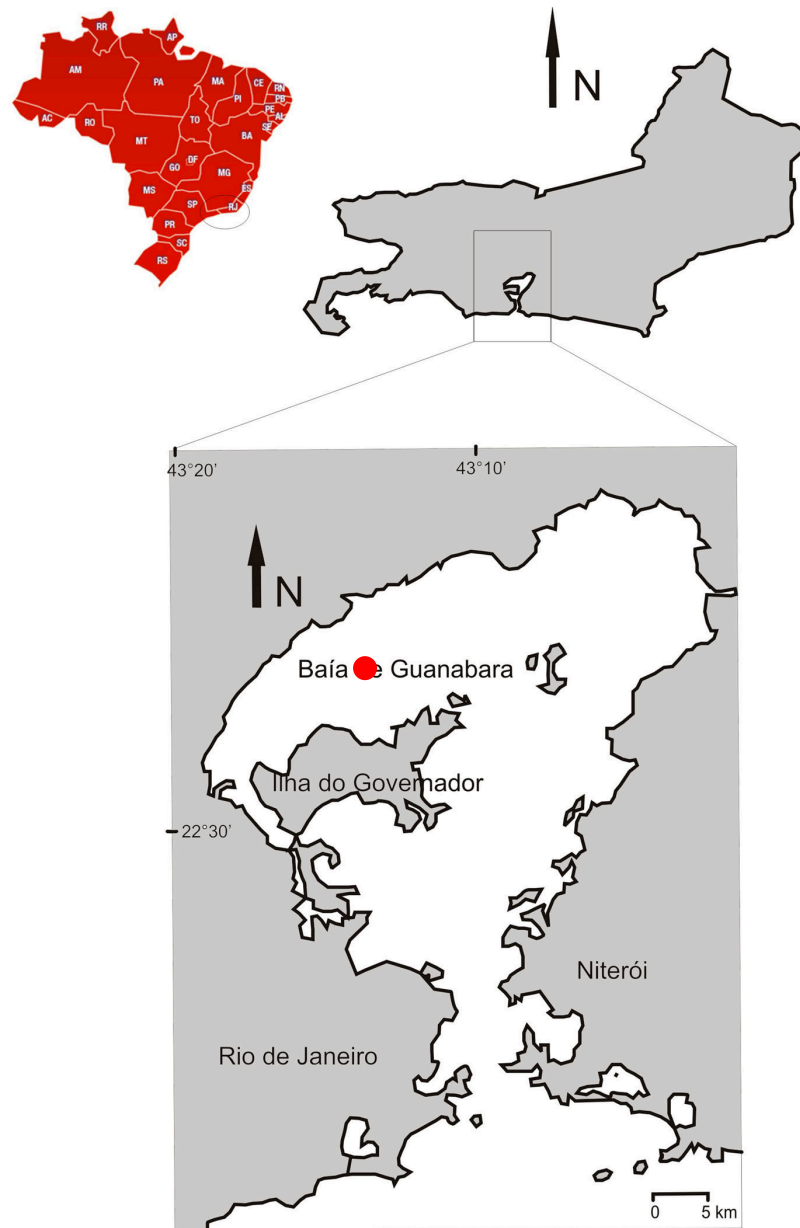


Figura 2.2 – Mapa da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil. Em vermelho o ponto da coleta do material para o ensaio de aeração.

2.2 Ensaio de aeração

Em laboratório, foram montados três aquários de vidro, cada um com quatrocentos litros de capacidade e dimensões de 0,5 x 0,5 x 1,60 m. O material coletado em galões foi transportado para laboratório e cada aquário recebeu 375 L de MPS e água. Os aquários foram cobertos lateralmente para evitar a passagem de luz e iluminados durante doze horas/dia com uma lâmpada fluorescente. O esquema está apresentado na Figura 2.3.

A aeração iniciou-se no momento em que o material coletado foi distribuído entre os aquários. Para a estabilização do sistema esperou-se 3 dias após início da aeração para se iniciar as análises. A aeração foi realizada durante 61 dias, bombeando o ar atmosférico com uma bomba de ar convencional (1 ½ Hp) acoplada a um quadrado formado por tubos de PVC com furos de dez em dez centímetros na parte superior (para permitir a passagem do ar), conectados entre si e dispostos no fundo dos aquários (Figura 2.3). Cada aquário foi aerado com uma bomba independente da outra. A temperatura ambiente foi controlada a 20°C com climatizador de ar digital (Splinter KOW12FC, Komeco, 12.000 BTUs). Para a coleta das amostras para as análises, mangueiras de silicone foram colocadas e mantidas em cada aquário durante todo o experimento. As datas foram definidas a partir das análises realizadas por Bispo (2005) durante seu trabalho, levando em conta os resultados dos biopolímeros e fatores físico-químicos apresentados pela autora. Portanto, nos dias 3, 10, 19, 31, 45, 54 e 61 alíquotas foram retiradas para determinação da matéria orgânica, quantificação de ferro e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Nestes dias também foram coletadas informações como salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido, potencial de óxido redução e pH em cada uma destas amostragens. As amostras para quantificação de matéria orgânica, ferro total e HPAs foram mantidas congeladas em freezer (-18°C) até a data do processamento.

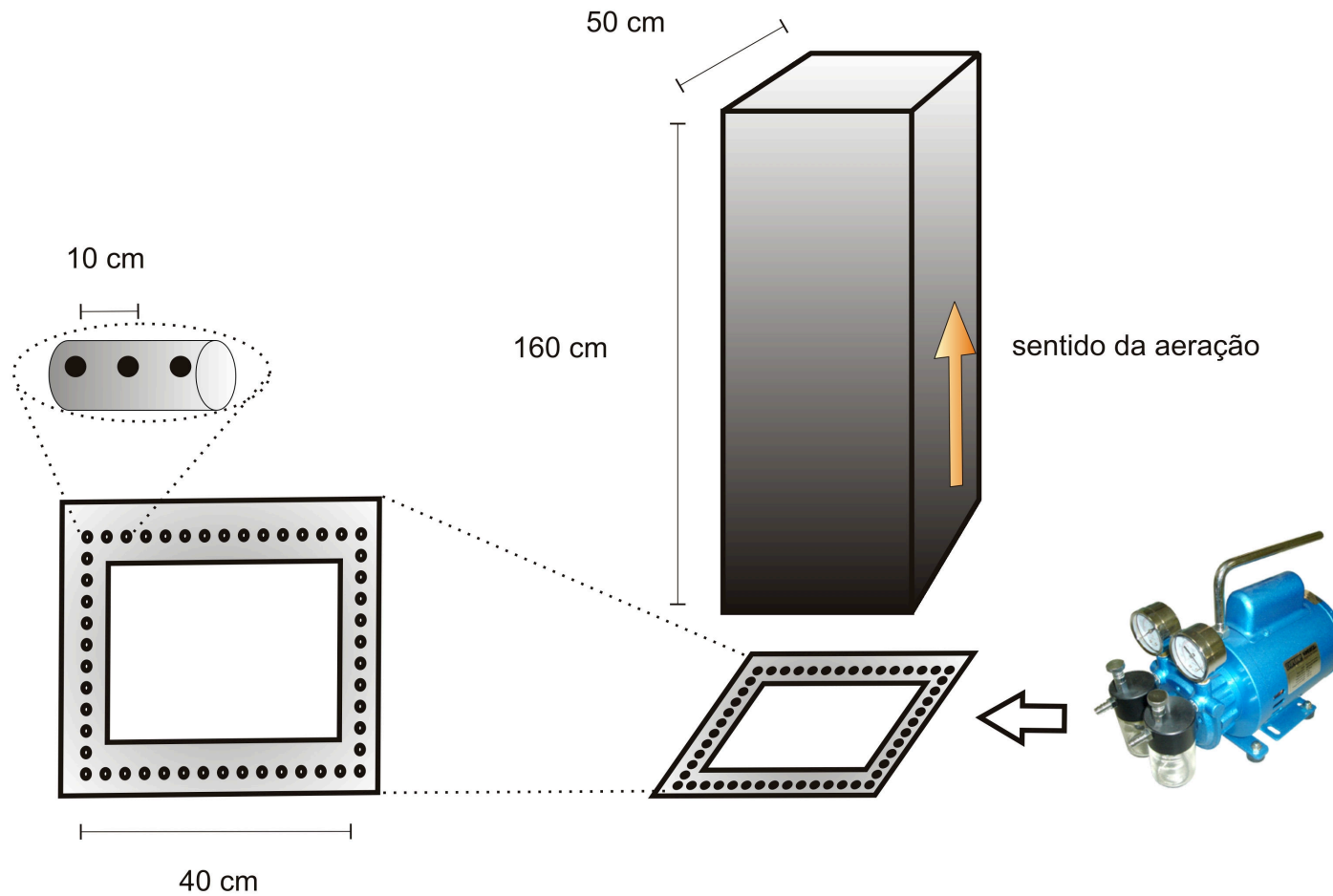


Figura 2.3 – Ilustração esquemática dos ensaios de aeração com duração de 61 dias, representando os aquários com 160 cm de altura e 50 cm de largura, as setas laranja representam o sentido da aeração. No detalhe está representado o esquema de aeração com tubos de PVC com furos distando 10 cm entre si, acoplados à uma bomba de ar.

2.3 Processamento do material para as análises geoquímicas

Para as análises a seguir, o MPS úmido foi descongelado a temperatura ambiente. O excesso de água foi retirado filtrando o material em filtro de papel (Whatman) com poros de 45µm, previamente extraído com n-hexano 95% (Tedia, Brasil) em soxhelet por 8 horas. A água foi reservada em frasco, separada e congelada para análises posteriores. O MPS concentrado no filtro foi colocado em bandejas de alumínio e seco em estufa a 42°C até peso constante. Após a secagem o MPS foi macerado com auxílio de graal e pistilo de cerâmica e colocado em garrafas âmbar envolvidas com papel alumínio para evitar fotoxidação indesejada do material a ser analisado. O material foi usado para a quantificação da matéria orgânica, ferro total e HPAs.

Toda a vidraria utilizada para análise de HPAs foi limpa em banho de extran a 5% (Merk, Alemanha), seca em estufa a 100°C por 24 horas e rinsada com Acetona ACS (Tedia, Brasil) e n-hexano 95% antes do uso para diminuir a chance de contaminação externa através da vidraria. A vidraria utilizada para matéria orgânica e ferro total foi imersa em banho de extran por 24 horas e depois em banho de ácido nítrico a 5% por igual período. Antes do uso a vidraria foi lavada com água deionizada para retirada total de resíduos.

2.4 Matéria orgânica

Para determinar a concentração de matéria orgânica presente no MPS, 2g de amostra em duplicata foram secas em estufa a 105°C até peso constante (aproximadamente 24 horas). Em seguida o material foi pesado, transferido para cadinhos de peso conhecido e submetido em mufla a uma temperatura de 520° C até o peso constante (aproximadamente 48 horas) (RANGEL, 2006). Os valores discrepantes foram confirmados repetindo o ensaio em duplicata. Os valores foram apresentados em porcentagem.

2.5 Quantificação do ferro (Fe) total

O MPS macerado (0,2 g) foi pesado em triplicata e colocado em bombas de teflon com batoque e tampa de rosca para digestão da matriz. A digestão foi realizada com 4ml de ácido

fluorídrico e 5 ml de ácido nítrico à 120°C por 12 horas. Após a digestão, a solução foi transferida para cadinhos de teflon. Os cadinhos foram colocados em banho de areia (aproximadamente 230°C) até total evaporação da solução, com cuidado para evitar que o material secasse por completo. Então, foi adicionado ácido clorídrico concentrado, evaporado novamente no mesmo banho de areia. Ao final da segunda evaporação, o material foi transferido para tubos falcon de 15 ml e ressuspensão em ácido clorídrico a 0,1 M até um volume final de 12 ml, garantindo a total transferência da solução. Não havendo total digestão da matriz, o material foi desprezado e toda a operação foi repetida, pesando novamente o MPS. Como controle, em cada bateria de amostras foram utilizadas duas réplicas da amostra de referência IAEA 357 e dois brancos contendo os ácidos utilizados.

As soluções foram lidas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Varian 1475) utilizando lâmpada para o elemento Ferro. A validação do método foi realizada utilizando o padrão IAEA 357 para sedimentos com recuperação de 93,04% a 100%. A unidade utilizada para apresentação dos resultados foi $\mu\text{g.g}^{-1}$ (ppm).

2.6 Quantificação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

O MPS seco e macerado para análise de HPAs foi pesado abrigado da luz para evitar fotoxidação. A massa utilizada para a extração por ultra-som foi de 4 g em triplicata para cada tempo (campo, 3, 10, 19, 31, 45 e 61). A cada frasco foram adicionados 12 ml de uma solução 1:1 contendo n-hexano 95% (Tedia, Brasil) e acetona (HPLC/Spectro, Tedia, Brasil), colocados em banho-maria a 90° C e sonicados por 40 minutos (MEIRE, 2006). Após este tempo, o material foi centrifugado por 15 minutos a 1.800 rpm, o sobrenadante coletado, o volume reduzido a 0,5 ml em rota-evaporador a 50°C (Büchi, Suíça). Este procedimento foi repetido 3 vezes.

O extrato concentrado foi colocado na parte superior de uma coluna de vidro contendo 7 gramas de agente dessulfurizante, para purificação (“clean up”). O agente dessulfurizante é uma mistura composta por 79 g de óxido de alumínio 90 básico com partículas de 0,063-0,200 mm de diâmetro (Merk, Alemanha), 1g de hidróxido de sódio P.A. (Vetec, Brasil) e 9 g de sulfito de sódio (Merk, Alemanha), com 11% de umidade, desenvolvido para diminuir o ruído analítico, interferindo na quantificação por Cromatografia Líquida de Alta eficiência – CLAE

(JAPENGA et al., 1987; TORRES et al., 1999). A coluna foi eluída com 20 mL de n-hexano 95% e o eluato recolhido foi acondicionado em balões volumétricos, acrescentou-se 2 mL de isooctano (2, 2, 4- trimetilpentano pesticida, Tedia, Brasil) e estes avolumados a 50 mL (MEIRE, 2006). Portanto, 25 mL destas foram fracionadas para eliminar substâncias orgânicas que interferem na leitura e quantificação dos HPAs (MEIRE, 2006). O volume foi transferido para um balão de evaporação e evaporado a 0,5 mL por rota-evaporação a 50°C, colocado em coluna de vidro contendo 3g de sílica gel 60 com partículas de 0,063 a 0,200 mm de diâmetros (Merk, Alemanha), previamente lavada duas vezes com n-hexano 95% e seca em estufa por 24 horas a 100°C. Primeiramente a coluna foi lavada com 7 mL de n-hexano 95% para retirada dos compostos com menor polaridade. Posteriormente, seguiu-se a lavagem da coluna com 35 mL de solução (1:9) de n-hexano 95% com éter-dietílico ACS (Tedia, Brasil). O volume coletado, contendo os HPAs analisados, foi evaporado por evaporador rotatório até 1 ml, seguido por evaporação com fluxo de nitrogênio puro até total evaporação dos solventes. No final do processo, 1 mL de acetonitrila HPLC/Spectro (Tedia, Brasil) foi adicionado e o material transferido para vials de 1 ml (MEIRE, 2006). Uma alíquota de 20 µL de cada amostra foi injetada no aparelho de Cromatografia líquida de alta resolução conforme segue abaixo:

Para a quantificação dos HPAs foi utilizada a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) acoplada a dois detectores: um de fluorescência (RF-10 AxL) modelo Shimadzu e outro de UV-Vis (SPD-10A) modelo Shimadzu com duas bombas LC-10AT e LC-10AS; uma coluna de octadecil (C18) de fase reversa (Rexchrom, S5-100-ODS; Regis, EUA), com 25 cm; 4,6 mm de diâmetro interno partícula com 5 µm e poro de 100 Å). A fase móvel foi composta por uma mistura 80:20 v/v de Acetonitrila/Água (MilliQ Plus, Millipore, Brasil) com fluxo em gradiente constante de 1,5 mL.min⁻¹. O primeiro detector (fluorescência) foi programado segundo o Quadro 2.1. Enquanto o detector UV-Vis foi programado com o comprimento de onda fixo de 254 nm. Foram pesquisados 14 HPAs: Naftaleno, Fluoreno, Acenaftileno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo[a]antraceno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[a]pireno, Dibenzo[a,h]antraceno, Indeno[1,2,3-cd]pireno e Benzo[g,h,i]perileno. O software Borwin 1.2 foi utilizado para o cálculo da integração e concentração dos HPAs em CLAE. Foi feita uma curva de calibração externa com a solução padrão SEM 1647c (National Institute of Standart and Technology, USA) contendo concentrações conhecidas de cada um destes compostos. A quantificação dos HPAs foi baseada nas curvas de calibração apresentadas no Apêndice A. Os

resultados foram apresentados em $\mu\text{g.g}^{-1}$ (ppm). A validação do método foi realizada utilizando o padrão IAEA 159 para compostos orgânicos em sedimentos estuarinos com recuperação entre 54% (dibenzo[a,h]antraceno) a 104% (naftaleno).

A CLAE é utilizada desde o início da década de 70 para a separação de HPAs. Em 1971, Schmidt et al (apud WISE et al., 1993) descreveu a separação de HPAs usando uma fase estacionária contendo octadecilsilano (C_{18}). A excelente seletividade desta técnica na separação de isômeros de HPA garantiu, desde então, o amplo uso da cromatografia líquida de fase reversa (CLAE-FL) em fase de C_{18} quimicamente ligada para a separação de HPAs (WISE et al., 1993). As misturas complexas de HPAs encontradas em amostras ambientais dificultam sua separação em virtude da grande quantidade de isômeros. A absorção de ultravioleta (UV) e a espectroscopia de fluorescência (FL) garantem alta sensibilidade e detecção seletiva para os HPAs em cromatografia líquida. Devido à sua ótima separação e seletividade de detecção, a CLAE-FL foi especificada pela EPA como método ideal para a análise de HPAs em efluentes e sedimentos (WISE et al., 1993; BENLAHCEN et al., 1997). Além disso, pudemos alcançar uma grande especificidade com a seleção dos comprimentos de ondas apropriados de excitação e emissão, seguindo a recomendação de WISE et al. (1993).

Quadro 2.1 – Programação do detector de fluorescência para determinação dos HPAs desejados por CLAE.

| Ordem | Tempo (minutos) | Excitação | Emissão | HPA |
|-------|-----------------|-----------|---------|---|
| 1 | 0:01 | 255 | 325 | naftaleno; fluoreno; acenaftileno |
| 2 | 4:01 | 253 | 350 | fenantreno; fluoranteno |
| 3 | 5:87 | 333 | 390 | antraceno; pireno; benzo[a]antraceno |
| 4 | 6:15 | 287 | 462 | |
| 5 | 8:00 | 200 | 200 | |
| 6 | 12:30 | 280 | 430 | benzo[b]fluoranteno; benzo[k]fluoranteno |
| 7 | 14:40 | 294 | 404 | benzo[a]pireno; dibenzo[a,h]antraceno |
| 8 | 19:01 | 300 | 421 | benzo[g,h,i]perileno |
| 9 | 19:20 | 200 | 200 | |
| 10 | 21:00 | 300 | 500 | indeno[1,2,3-cd]perileno |

Capítulo 3

RESULTADOS

3.1 Caracterização do material coletado

O material particulado em suspensão (MPS) foi analisado no momento da coleta (campo) e ao longo dos 61 dias de aeração. As medianas encontradas para pH, salinidade, temperatura, potencial de óxido redução, oxigênio dissolvido, matéria orgânica, ferro total e HPAs total estão apresentadas na Tabela 3.1. Os valores máximos e mínimos de cada tempo estão entre parênteses.

3.1.1 Propriedades físico-químicas

No campo o MPS apresentou caráter anóxico (campo), sem oxigênio dissolvido. Entretanto, com a aeração os níveis de oxigênio dissolvido aumentaram de 0 (campo) para 7,0 mg.L⁻¹ (T₆₁) (Figura 3.1), atingindo o valor máximo de oxigênio dissolvido (9,0 mg.L⁻¹) no T₃₁. A salinidade (Figura 3.2) e a temperatura (Figura 3.3) atingiram equilíbrio a partir do dia 19, estabilizando-se em 32 e 19°C, respectivamente.

O pH e Eh apresentaram comportamento inverso ($r_s = -0,952$; $p = 0,0003$). Enquanto o valor do pH diminuiu de 7,8 até 4,1 durante a aeração (Figura 3.3) e o potencial de óxido-redução aumentou de 20,0 mV para 270,5 mV (Figura 3.4). Antes da aeração foram encontrados o maior valor de pH (7,8) e os menores valores de Eh (20 mV) e oxigênio dissolvido (0 mg.L⁻¹). Contrapondo os valores encontrados no campo, depois de 54 dias de aeração foram encontrados o menor valor de pH (3,7) e os maiores valores de oxigênio dissolvido (9,0 mg.L⁻¹) e potencial de óxido-redução (294,0 mV).

3.1.2 Quantificação da matéria orgânica total (M.O.T)

No momento da coleta, o MPS apresentou 60 mg.L⁻¹ de material particulado em suspensão, diminuindo para 18 mg.L⁻¹ no dia 19. As medianas da M.O.T não apresentaram variação ao longo do tempo como mostrado na Tabela 3.1. A M.O.T, inicialmente 21,3%,

finalizou em 21,4% não indicando a decomposição da matéria orgânica durante o experimento. A Figura 3.5 mostra o perfil da matéria orgânica total ao longo do tempo nos três aquários. O menor valor encontrado foi no dia 3 (18,0%) e o maior valor no dia 31 (22,1%).

3.1.3 Quantificação do ferro total (Fe_t)

Inicialmente, o MPS apresentou $25.876,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Fe_t , e após os 61 dias de aeração, a concentração final chegou a $31.574,5 \mu\text{g.g}^{-1}$. A variação da concentração de ferro total ao longo do tempo está apresentada na Figura 3.6. A maior concentração de Fe_T foi encontrada no dia 19 ($38.102,7 \mu\text{g.g}^{-1}$) e logo depois, no dia 31, apresentou a menor concentração de ferro total do experimento ($19.571,0 \mu\text{g.g}^{-1}$).

3.1.4. Quantificação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)

No campo o material particulado apresentou concentração inicial de $58,6 \mu\text{g.g}^{-1}$ de HPA, finalizando após os 61 dias de aeração em $10,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Tabela 3.1). O maior valor foi encontrado no dia 10 ($272,2 \mu\text{g.g}^{-1}$) e o menor no dia 61 ($10,5 \mu\text{g.g}^{-1}$). A concentração de HPA total (soma dos 14 HPAS ou $\sum 14$ HPAs) ao longo do tempo está representada na Figura 3.7.

No MPS foram encontrados até treze hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como detalhado na Tabela 3.2. Entre os 10 compostos encontrados no campo, o mais abundante foi o pireno com $30,7 \mu\text{g.g}^{-1}$. Compostos como naftaleno, fluoreno, acenaftileno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno foram encontrados ao longo da aeração (Figura 3.8).

Tabela 3.1 – Valores encontrados para os parâmetros analisados durante 61 dias de aeração*.

| Parâmetros (n=3) | Tempo (dias) | | | | | | | |
|---|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| | campo | 3 | 10 | 19 | 31 | 45 | 54 | 61 |
| Salinidade | 29,0 (29) | 31,0 (31) | 31,0 (30-31) | 32,0 (32) | 32,0 (32) | 32,0 (32-34) | 32,0 (32) | 32,0 (32) |
| T (°C) | 24,0 (24) | 18,0 (18-20) | 20,0 (20) | 19,0 (19) | 19,0 (19) | 19,0 (19) | 19,0 (19) | 19,0 (19) |
| Eh (mV) | 20,0 (20) | 58,5 (50-66) | 187,5 (154-200) | 171,5 (158-208) | 191,0 (178-256) | 235,0 (219-313) | 294,0 (249-329) | 270,5 (246-284) |
| O_{2dis} (mg.L⁻¹)[§] | 0 (0) | 4,0 (3-5) | 2,0 (1-3) | 3,0 (1-3) | 9,0 (7-9) | 8,0 (7-8) | 8,5 (8-10) | 7,0 (7) |
| pH | 7,8 (7,8) | 6,6 (6-6,8) | 5,9 (5,6-6,4) | 5,7 (5,1-5,9) | 5,6 (4,5-5,9) | 5,1 (2,4-5,4) | 3,7 (3,1-4,5) | 4,1 (2,9-4,3) |
| Matéria orgânica (%) | 21,3 (21,3) | 18,0 (18,0-19,6) | 19,0 (18,0-21,6) | 19,6 (19,5-22,0) | 22,1 (19,6-22,2) | 21,2 (20,7-21,3) | 20,5 (20,1-20,3) | 21,4 (19,6-21,9) |
| Fe_T (µg.g⁻¹) | 25.867,8 (25.867,8) | 22.479,0 (21.517,7-23440,3) | 29.094,0 (26.452,9-30583,7) | 38.102,7 (31.167,3-39.481,5) | 19.571,0 (17.908,3-30.608,4) | 24.141,0 (22.605,0-27.113,6) | 32.931,9 (32.931,9) | 31.574,5 (27.966,24-32.166,50) |
| HPA_T (µg.g⁻¹) | 58,6 (58,6) | 188,6 (117,1-191,0) | 272,2 (61,8-355,4) | 14,6 (10,2-36,8) | 112,7 (92,0-119,9) | 26,9 (25,9-28,0) | 20,5 (20,5-25,6) | 10,5 (4,6-31,5) |

Legenda: T: temperatura; O_{2dis}: oxigênio dissolvido; Fe_T: ferro total; HPA_T: hidrocarboneto policíclico aromático.

* Os valores representam as medianas dos aquários A, B e C. Entre parênteses estão apresentados os valores mínimos e máximos.

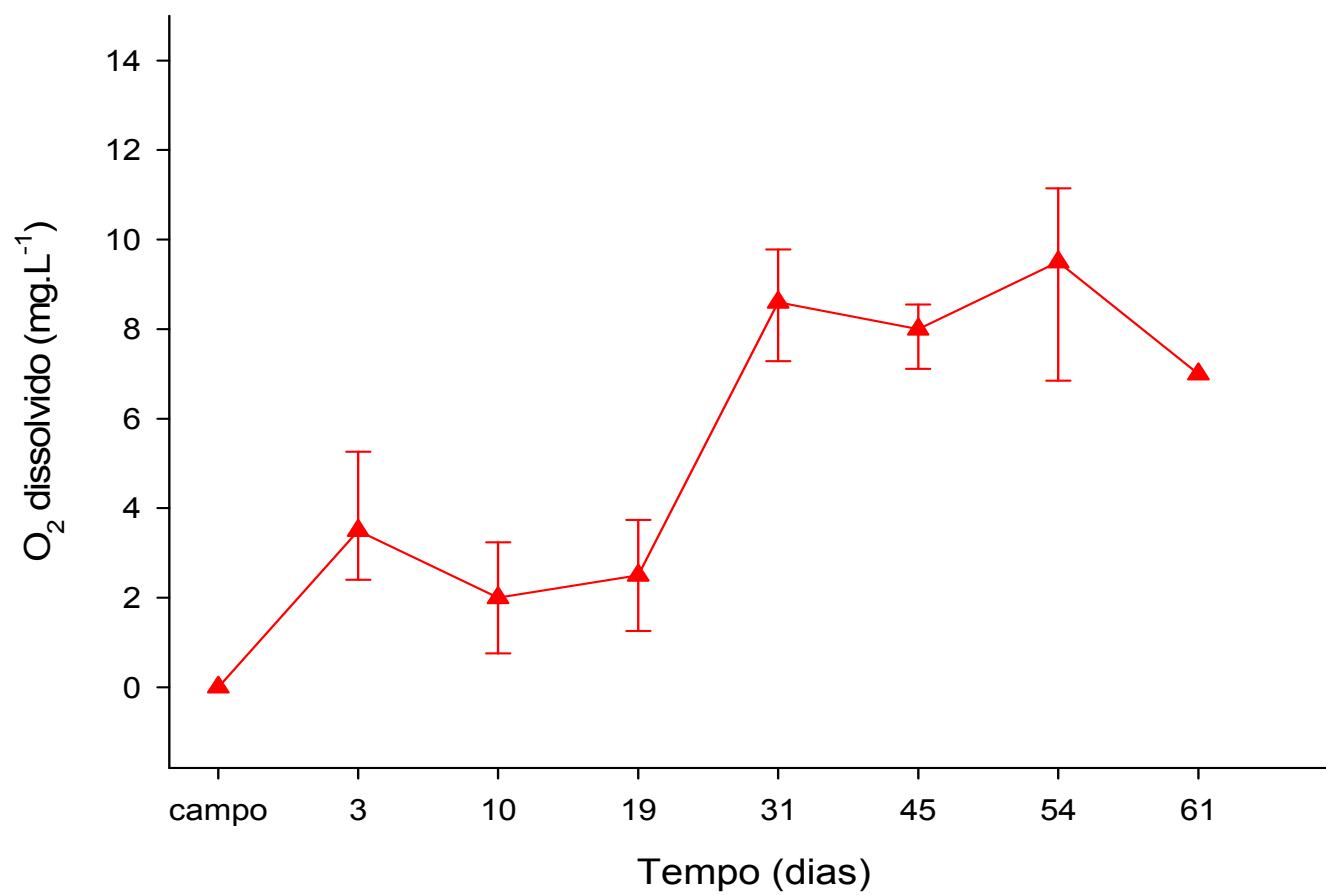


Figura 3.1 – Concentração de oxigênio dissolvido (em $mg.L^{-1}$) durante os 61 dias de aeração.

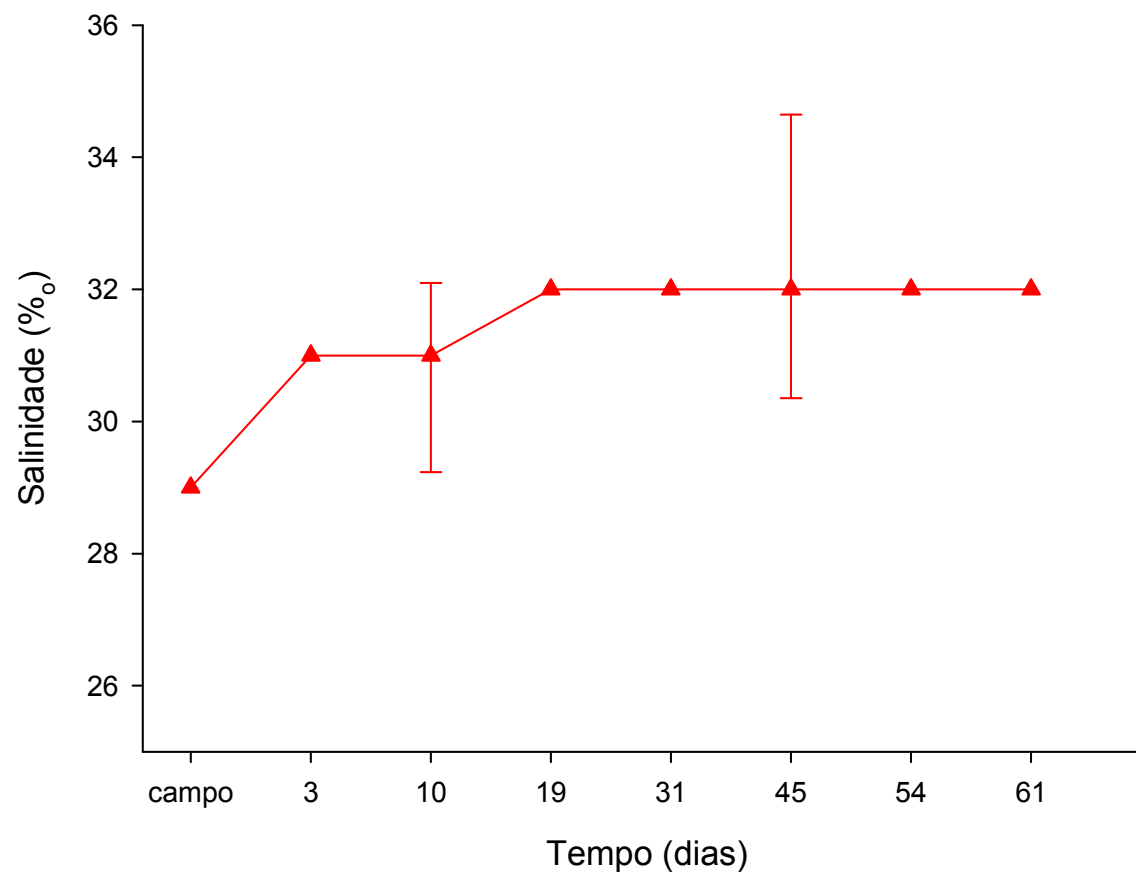


Figura 3.2 – Salinidade (%o) encontrada ao longo dos 61 dias de aeração.

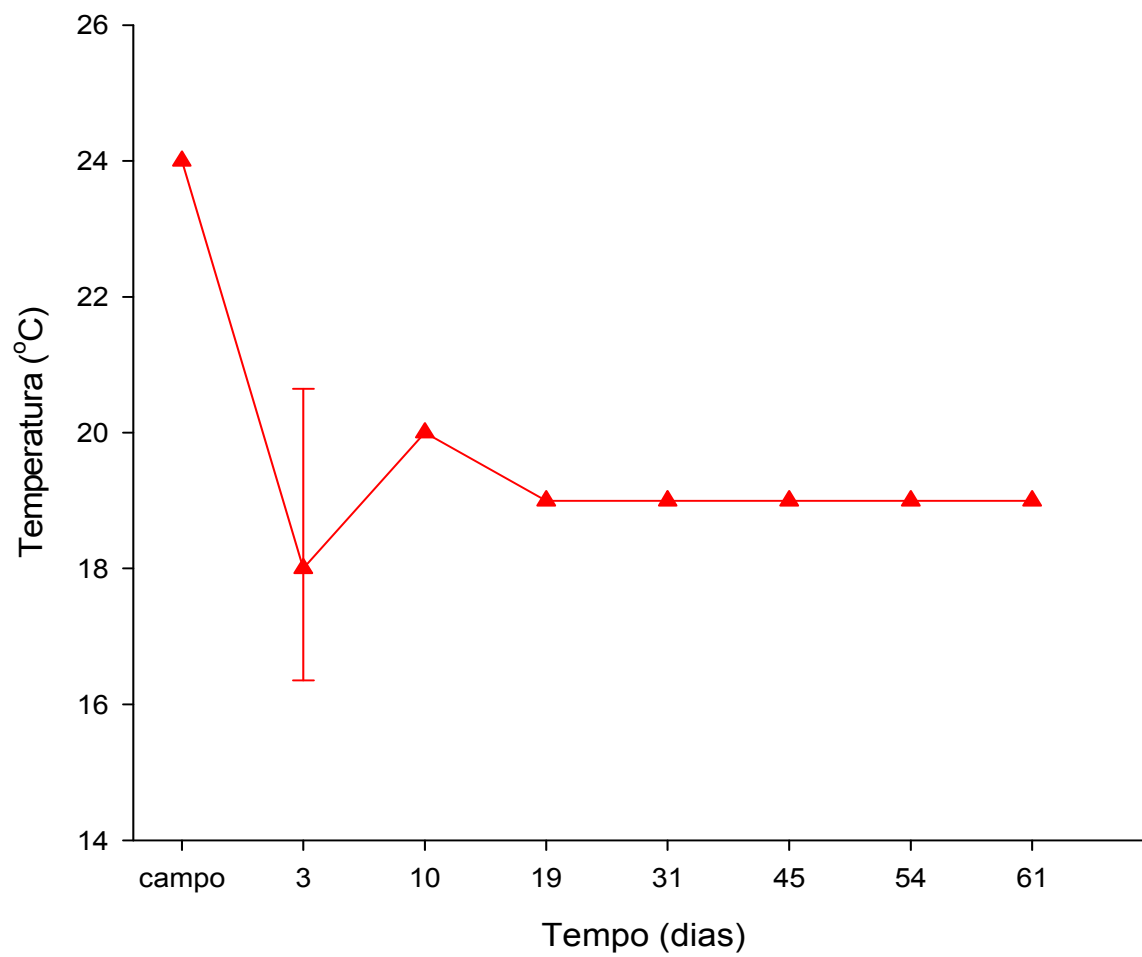


Figura 3.3 – Temperatura (°C) medida durante os 61 dias de aeração.

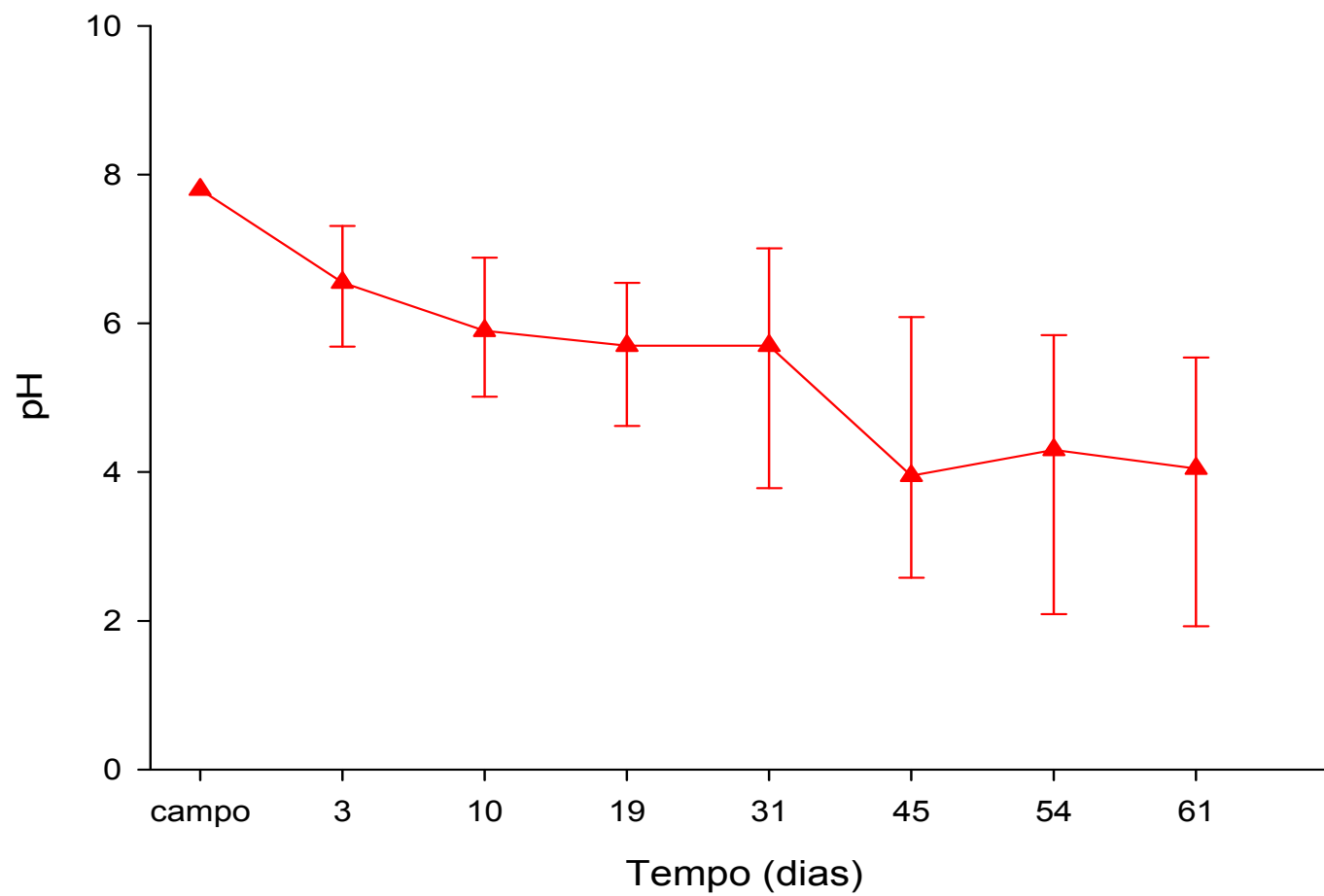


Figura 3.4 – Valores de pH encontrados ao longo da aeração.

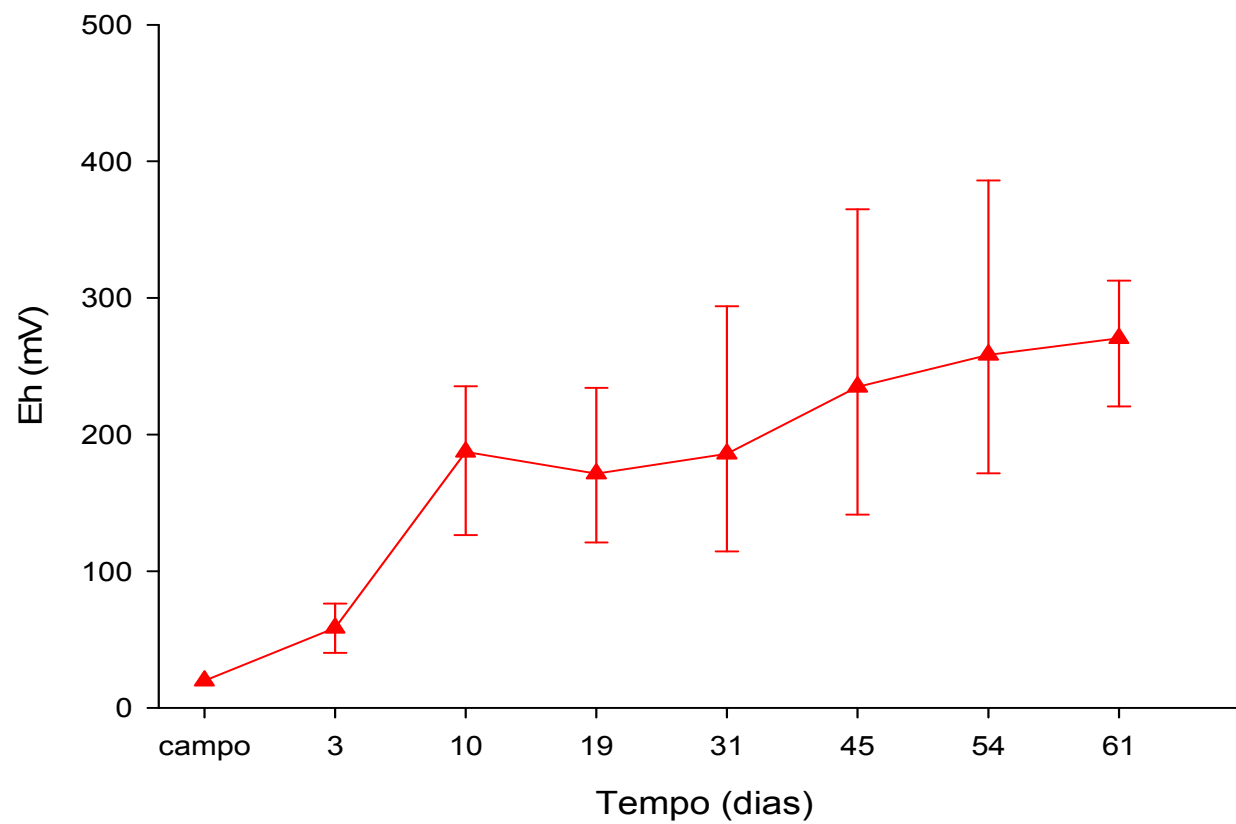


Figura 3.5 – Potencial de óxido-redução (Eh) medido em mV durante os 61 dias de aeração.

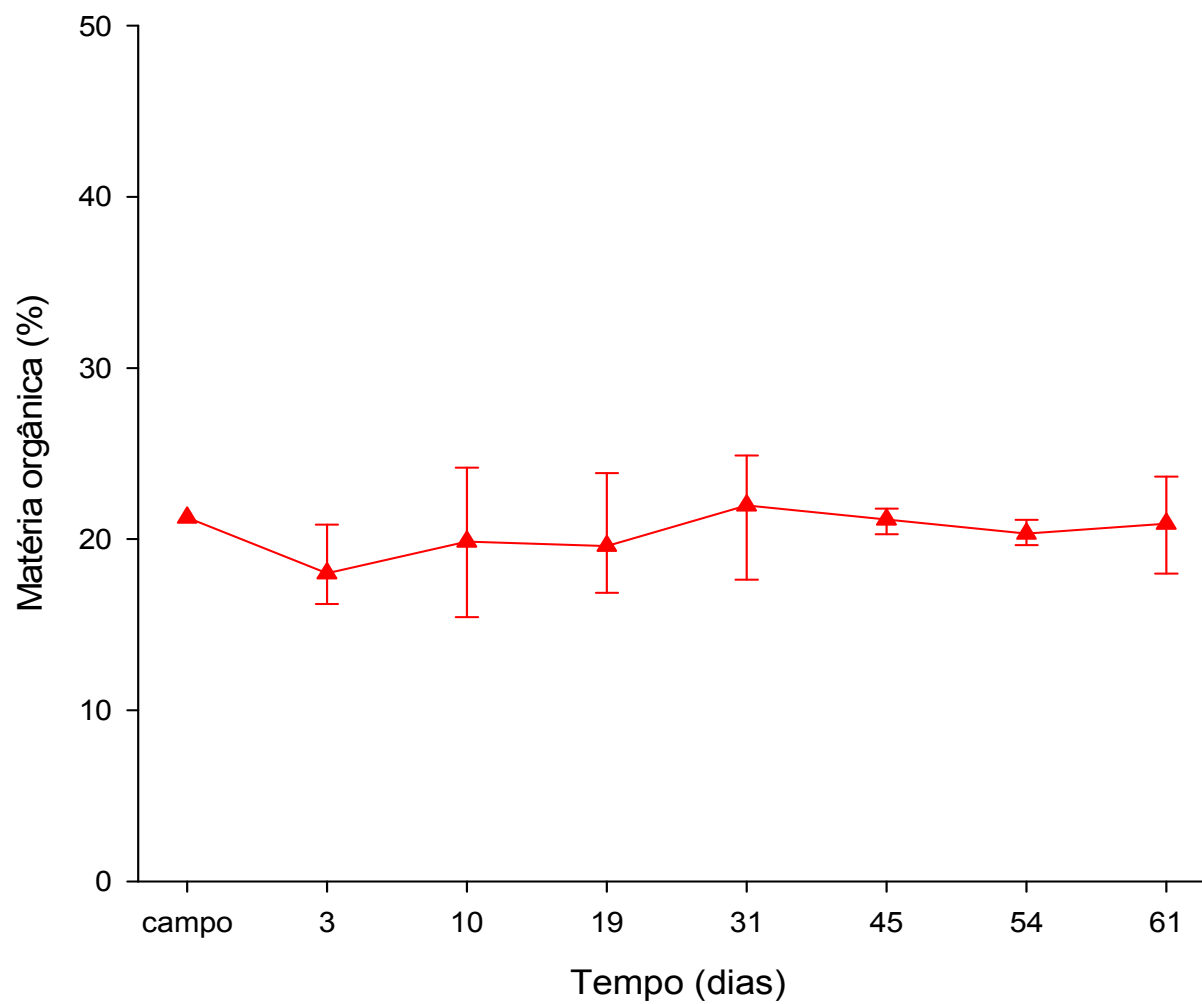


Figura 3.6 – Teor de matéria orgânica total (%) ao longo dos 61 dias de aeração.

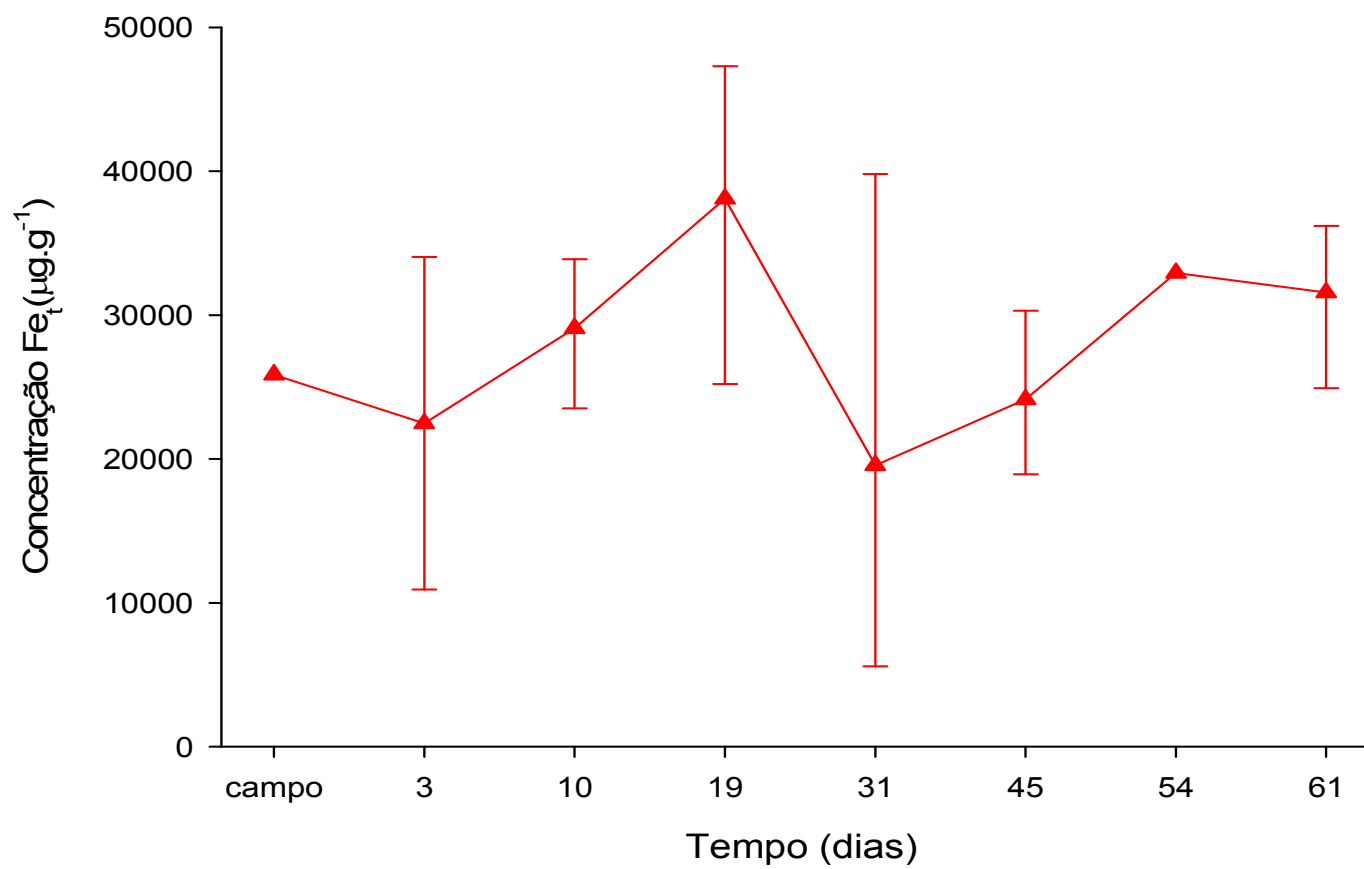


Figura 3.7 – Concentração de ferro total (Fe_t em $\mu\text{g.g}^{-1}$) encontrada no MPS durante os 61 dias da areação.

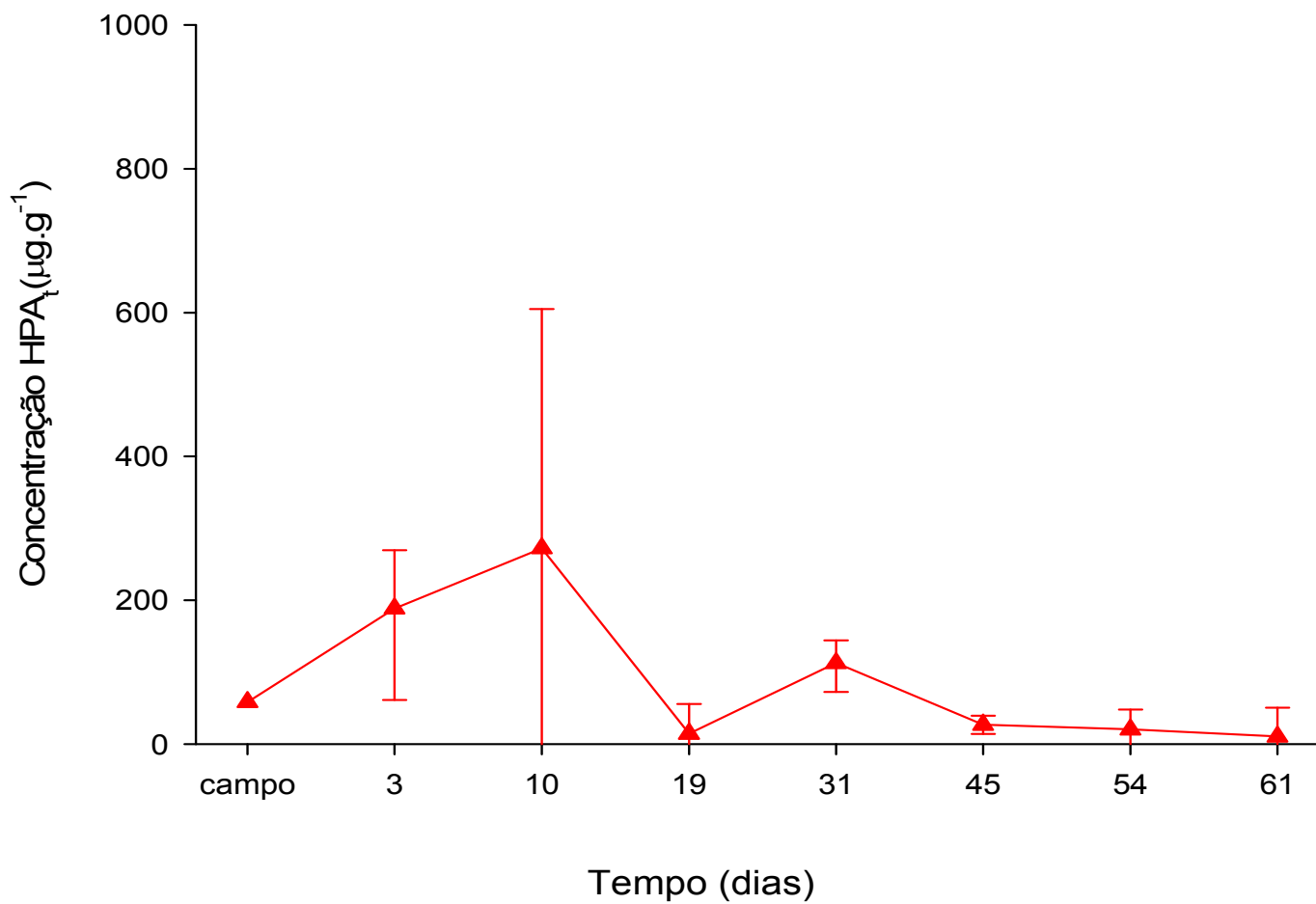


Figura 3.8 – Concentração de HPA total ($\Sigma 14$ HPAs em $\mu\text{g.g}^{-1}$) ao longo do tempo.

Tabela 3.2 – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) encontrados no MPS (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) ao longo da aeração.

| HPA (n=3) | Tempo (dias) | | | | | | |
|-------------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|----------------------|
| | campo | 3 | 10 | 19 | 45 | 54 | 61 |
| Naftaleno | 4,57 (4,57) | 8,26 (8,08-9,24) | 21,56 (10,97-22,68) | 7,60 (1,47-13,7) | 5,16 (3,39-10,89) | 5,66 (3,33-6,27) | 4,96 (3,44-7,14) |
| Fluoreno | 6,35 (6,35) | 8,19 (2,84-10,24) | 20,46 (16-22,16) | 16,83 (16,83) | 7,92 (1,78-14,06) | 2,00 (1,9-2,1) | 1,92 (1,92) |
| Acenaftileno | Nd | 2,22 (2,08-2,36) | 4,69 (4,44-4,94) | Nd | 0,12 (0,12) | 4,70 (0,25-9,14) | 0,17 (0,02-0,32) |
| Fenantreno | 7,68 (7,68) | 7,06 (7,06) | 9,16 (0,82-17,49) | 17,43 (17,43-21,41) | 20,16 (8,79-31,53) | 6,76 (4,77-8,78) | 7,25 (2,88-8,83) |
| Antraceno | 0,72 (0,72) | 1,17 (0,47-4,49) | 16,04 (1,22-59,55) | 0,17 (0,17) | Nd | 0,17 (0,17) | Nd |
| Fluoranteno | 9,49 (9,49) | 0,10 (0,1-5,67) | 8,47 (3,82-13,11) | 3,69 (1,23-12,65) | 0,80 (0,80) | 0,54 (0,54) | Nd |
| Pireno | 30,70 (30,7) | 19,96 (8,28-27,03) | 31,76 (16,94-50,41) | 14,77 (8,01-78,36) | 11,01 (0,12-11,45) | 5,11 (0,6-12,25) | 4,68 (0,53-15,76) |
| Benzo[a]antraceno | 3,38 (3,38) | 9,10 (4,48-9,7) | 16,41 (4,11-19,87) | 1,00 (1,00) | 0,03 (0,03) | 0,44 (0,44) | 0,29 (0,29) |
| Benzo[b]fluoranteno | 7,77 (7,77) | 46,78 (9,75-103,11) | 70,70 (9,52-90,27) | 2,84 (2,84) | 1,78 (0,56-3,0) | 0,07 (0,03-0,11) | 0,05 (0,05) |
| Benzo[k]fluoranteno | Nd | 0,61 (0,17-3,52) | 4,63 (0,26-5,16) | Nd | Nd | Nd | 0,11 (0,11) |
| Benzo[a]pireno | 6,70 (6,7) | 10,86 (10,54-12,23) | 0,21 (0,02-68,24) | Nd | 0,08 (0,06-0,1) | 0,03 (0,03) | 0,10 (0,1-0,15) |
| Dibenzo[a,h]antraceno | Nd | 4,51 (2,48-9,04) | 11,16 (0,58-12,75) | 0,06 (0,06) | 0,72 (0,72) | Nd | 0,03 (0,03) |
| Benzo[g,h,i]perileno | 2,61 (2,61) | 3,01 (2,44-4,62) | 17,55 (0,55-22,33) | 1,92 (1,26-2,57) | 0,31 (0,28-0,49) | 0,51 (0,4-0,6) | 0,39 (0,18-0,55) |
| Indeno[1,2,3-cd]pireno | Nd | Nd | Nd | Nd | Nd | Nd | Nd |

Legenda: nd – não determinada

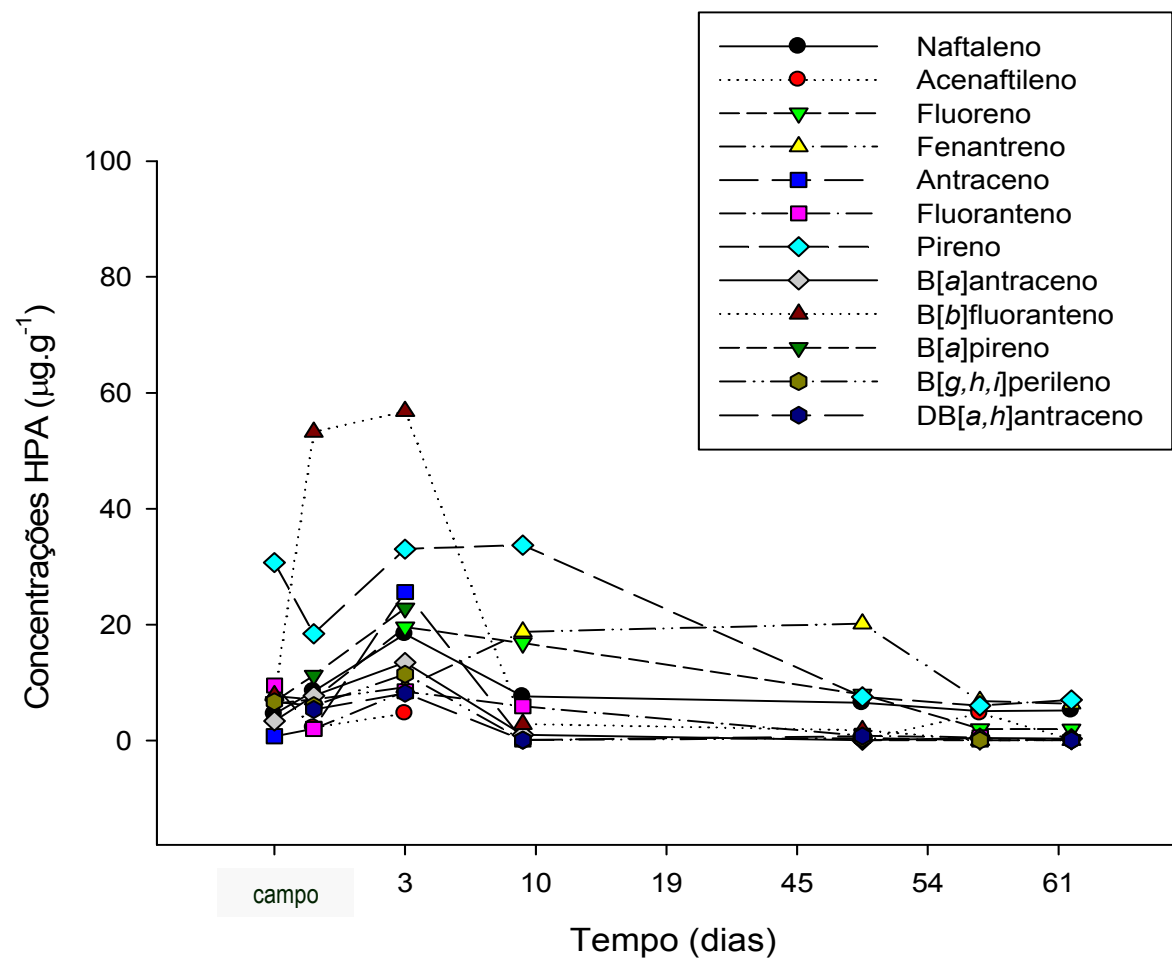


Figura 3.9 – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) encontrados ao longo da aeração.

3.2 Tratamento dos resultados

Inicialmente foi verificado se os resultados apresentavam distribuição normal com o software JUMP 5.0 (2002). Por se tratar de uma distribuição não-paramétrica, as medianas entre os três aquários foram utilizadas. Os valores máximos e mínimos estão apresentados entre parênteses (Tabela 3.1). Cada aquário representou uma réplica (A, B e C). Cada réplica por sua vez foi analisada em triplicata (ex. AT₀, AT₀' e AT₀''; BT₀, BT₀' e BT₀''; etc.) para cada parâmetro (ex. oxigênio dissolvido, potencial de óxido redução, matéria orgânica, ferro total, HPA total, etc.) e a mediana dos valores em cada tempo foi determinada.

Os resultados de oxigênio dissolvido foram plotados em função do pH e do Eh para verificar a relação entre eles. Como a distribuição é não-paramétrica, através da correlação de Spearman (r_s), estes parâmetros foram agrupados ao longo do tempo, com forte correlação positiva entre O₂dissolvido e Eh ($r_s = 0,81$; $p=0,01$) e forte correlação negativa entre O₂dissolvido e pH ($r_s = -0,76$; $p=0,03$) (Figura 3.10).

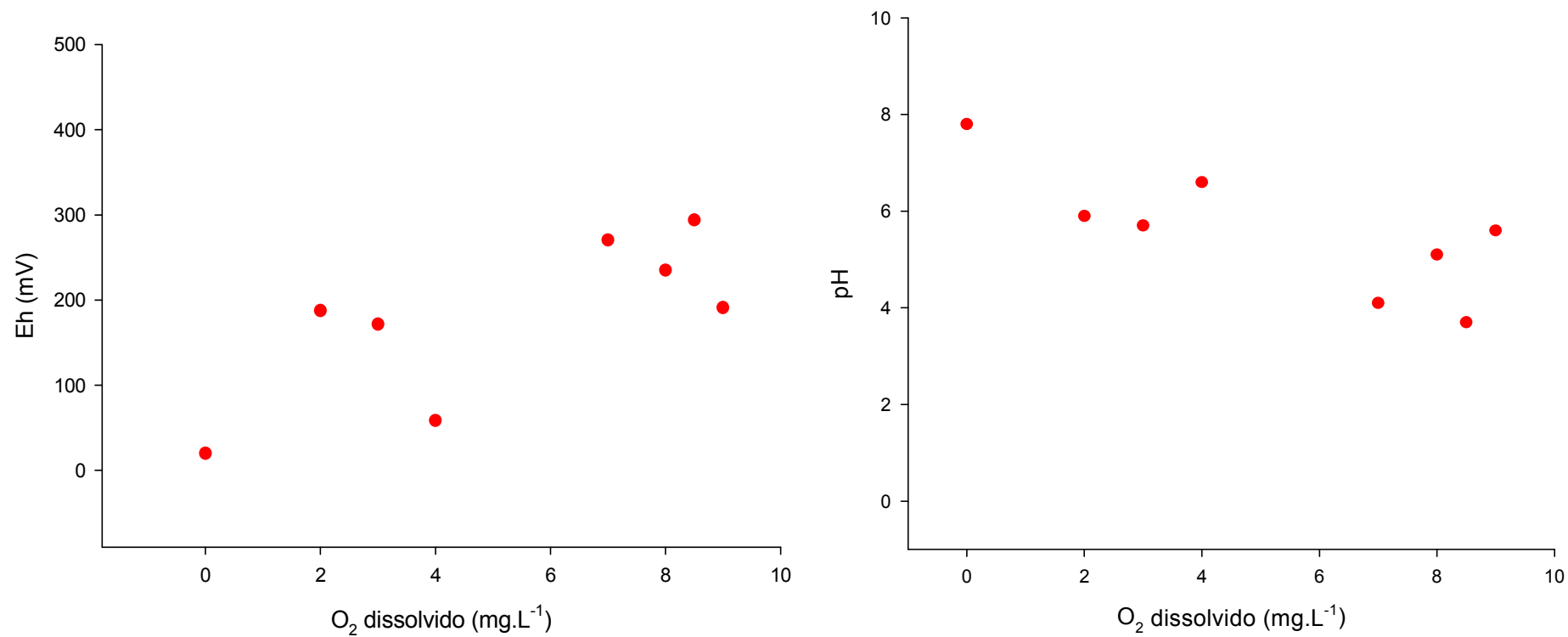


Figura 3.10 – Oxigênio dissolvido medido ao longo da aeração agrupados em função do potencial de óxido redução (Eh) ($r_s = 0,81$; $p=0,01$) e pH ($r_s = -0,76$; $p=0,03$).

Capítulo 4

DISCUSSÃO

Os sedimentos registram todas as informações das atividades que ocorrem ou ocorreram na coluna d'água e no próprio sedimento. Além dos materiais inorgânicos que compõem os sedimentos, estão presentes resíduos celulares e poluentes, como, por exemplo, metais pesados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) que ali se depositaram ao longo do tempo (THOMAS, 1987). Uma vez que não estão permanentemente presos aos sedimentos, esses contaminantes podem ser liberados através de uma série de processos geoquímicos durante a oxidação e remobilização de sedimentos anóxicos. Além desses processos, compostos orgânicos como HPAs e organoclorados estão sujeitos a degradação, transformando-os em formas mais solúveis que podem ser transferidas para os organismos (CALMANO et al., 1993; CHRISTENSEN, 1998; ZOUMIS et al., 2001).

Apesar do aumento da salinidade em virtude da evaporação da água nos aquários, o experimento de aeração aumentou os níveis de oxigênio dissolvido no MPS anóxico ao longo do tempo. Na Figura 4.1 estão representadas as condições encontradas durante o experimento. Foi possível diferenciar três momentos durante a aeração: um primeiro momento caracterizado por anoxia (campo), seguido por microaerofilia (baixa concentração de oxigênio dissolvido $\leq 4,0 \text{ mg.L}^{-1}$), e aerobiose. O valor máximo de oxigênio dissolvido encontrado no experimento ($9,0 \text{ mg.L}^{-1}$) superou os valores esperados para água salgada, provavelmente como consequência da temperatura (19°C). A água salgada apresenta baixa concentração de oxigênio dissolvido. Entre os fatores que interferem na dissolução do oxigênio na água estão a temperatura, quantidade de sólidos em suspensão e a pressão. Portanto, quanto maior a salinidade menor a concentração de oxigênio dissolvido. Porém, até uma determinada temperatura, águas mais frias apresentam maior a solubilidade de oxigênio que as águas quentes. A concentração ideal de oxigênio dissolvido em um ambiente não poluído está em torno de 6 mg.L^{-1} (BAIRD, 2002). Portanto, o ensaio de aeração foi bem sucedido do ponto de vista do re-estabelecimento da aerobiose.

Da mesma forma, o potencial de oxidação-redução (Eh) aumentou durante a aeração (Tabela 3.1). O Eh indica se o meio apresenta natureza redutora ou não, valores de Eh baixos indicam meio de natureza muito redutora, com elétrons facilmente disponíveis para reações.

Em contrapartida, valores altos de Eh significam predominância de agentes oxidantes, com escassez de elétrons livres para redução como apresentado no Quadro 4.1 (MADIGAN, 1997; BAIRD, 2002). Portanto, o aumento do Eh de 20 mV para 270,5 mV como consequência da aeração, indica a mudança de um ambiente inicialmente redutor para oxidado (Quadro 4.1), onde os processos metabólicos também se alteraram de anaeróbios facultativos para aeróbios estritos. Esta mudança, já relatada por Zoumis et al. (2001), é um dos fatores mais importantes no controle da mobilidade dos poluentes (CHRISTENSEN, 1998), influenciando nas concentrações de ferro (Fe) e HPAs encontradas no presente estudo.

Além do aumento do oxigênio dissolvido e do potencial de óxido-redução, a aeração levou à acidificação dos aquários para pH 4,1 no final do experimento. Quantin et al. (2005) também relataram diminuição do pH, em experimento com sedimentos de rios contaminados com HPAs, quando incubados em laboratório em condições aeróbias e anaeróbias. Segundo Christensen (1998), a aeração de sedimentos pode diminuir o pH em virtude da formação de ácidos, como exemplificado no Quadro 4.2, afetando diretamente a vida marinha ou liberando metais pesados para a coluna d'água. Os ácidos são formados, basicamente, pela oxidação de elementos inorgânicos e orgânicos contendo enxofre, ferro e nitrogênio, na presença de oxigênio. Além desses compostos é possível que o equilíbrio do CO₂ também tenha sido alterado, uma vez que durante a aeração houve entrada de oxigênio e CO₂ no sistema.

A forte correlação positiva entre oxigênio dissolvido e Eh ($r_s = 0,81$; $p = 0,01$) e a forte correlação negativa entre o oxigênio dissolvido e pH ($r_s = -0,76$; $p = 0,03$) corroboram os resultados encontrados por Patrick e Verloo (1998), que buscaram determinar os efeitos do pH e do potencial de óxido-redução na especiação de metais e na complexação dos compostos organometálicos na fração solúvel do sistema sedimento-água.

Quadro 4.1 – Potencial de óxido-redução (Adaptado de MADIGAN, 1997).

| POTENCIAL ÓXIDO-REDUÇÃO | Redutor | Par redox* | Processo | Eh (mV) |
|-------------------------|---------|------------|---|--|
| | | Oxidante | $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_3^-$ $2\text{H}^+/\text{H}_2$ $\text{CO}_2/\text{acetato}$ S^0/HS^- Piruvato/lactato $\text{HSO}_3^-/\text{HS}^-$ $\text{Fumarato}^{2-}/\text{succinato}^{2-}$ $\text{DMSO}/\text{DMS}^\S$ $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HCO}_3^-/\text{FeCO}_3$ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ | Anaerobiose Anaerobiose Anaerobiose Anaerobiose Facultativo Anaerobiose Facultativo Anaerobiose Aerobiose Facultativo/Anaeróbios Aerobiose |

* Par redox: oxidado/reduzido, Ex. par $\text{H}^+/\text{H}_2 - \text{H}^+$ apresenta grande tendência em receber elétrons, enquanto o H_2 tem maior tendência em doar elétrons; $^\S\text{DMSO}/\text{DMS}$: dimetil sulfóxido/dimetilsulfeto.

Quadro 4.2 – Exemplos de reações de oxidação que produzem ácidos em sistemas aquáticos (CHRISTENSEN, 1998).

| Elementos | Reações |
|--------------------|---|
| Inorgânicos | |
| S | $\text{H}_2\text{S} + 2 \text{O}_2 = \text{SO}_4^{-2} + 2\text{H}^+$ |
| S | $\text{S}^0 + 1,5 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{-2} + 2\text{H}^+$ |
| S, Fe | $\text{FeS} + 2,25 \text{O}_2 + 1,5 \text{H}_2\text{O} = \text{FeOOH} + \text{SO}_4^{-2} + 2\text{H}^+$ |
| S, Fe | $\text{FeS}_2 + 3,75 \text{O}_2 + 2,5 \text{H}_2\text{O} = \text{FeOOH} + 2 \text{SO}_4^{-2} + 4\text{H}^+$ |
| Fe | $\text{Fe}^{+2} + 0,25 \text{O}_2 + 2,5 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+$ |
| N | $\text{NH}_4^+ + 2 \text{O}_2 = \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ |
| Orgânicos | |
| N | $\text{R-NH}_2 + 2 \text{O}_2 = \text{R-OH} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+$ |
| S | $\text{R-SH} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{O}_2 = \text{R-OH} + \text{SO}_4^{-2} + 2\text{H}^+$ |

Apesar da diminuição do material particulado em suspensão, a decomposição da matéria orgânica não foi observada quando sua porcentagem inicial foi comparada com a final (Tabela 3.1). Os teores da matéria orgânica encontrados ($\approx 20\%$) foram compatíveis com o esperado para este tipo de ambiente: estuários com lenta difusão de oxigênio (NRC, 2004). Entretanto, as concentrações de HPA total variaram ao longo do tempo, atingindo o valor mínimo no final da aeração (Tabela 3.1). Quantin et al (2005) também encontraram concentrações de HPAs bastante variáveis ao longo do tempo, fato que foi atribuído à produção e dessorção destes compostos mediada por microrganismos durante a degradação da matéria orgânica, notoriamente responsável pelo seqüestro de contaminantes ambientais. Sedimentos depositados em condições anaeróbicas tendem a acumular carbono ao longo do tempo em função da não degradação da matéria orgânica (BAIRD, 2002). A matéria orgânica presente nos sedimentos é derivada de plantas, animais e de seus produtos de degradação. A porção aromática e os microporos hidrofóbicos da matéria orgânica promovem a absorção de compostos orgânicos, portanto toda a matéria orgânica natural do sedimento interfere na retenção e biodisponibilidade dos contaminantes (NRC, 2004). As alterações nas propriedades físico-químicas do MPS observadas durante a aeração podem liberar os contaminantes para o ambiente. Esta liberação depende de mudanças na saturação de água no sedimento/MPS, na química da água e nas propriedades químicas na superfície das partículas do sedimento/MPS. Por exemplo, a dissolução de sólidos na água pode levar à liberação de HPAs presos no interior da matriz sólida do mineral, uma possível explicação para a variação não linear encontrada nas concentrações dos HPAs totais ao longo do tempo.

A concentração final de ferro total no MPS aerado aumentou 18% em relação aos valores do MPS do campo. Basicamente três processos microbianos importantes podem ocorrer em sistemas aquáticos com baixo teor de oxigênio dissolvido envolvendo a oxidação/redução da matéria orgânica. No primeiro deles, as bactérias presentes no local oxidam o carbono da matéria orgânica ($2\text{CH}_2\text{O}$) através da fermentação, produzindo compostos oxidados (com consumo do O_2) e reduzidos (dióxido de carbono – CO_2 e metano – CH_4 , respectivamente). Estabelecida a anaerobiose, as bactérias sulfato-redutoras utilizam o íon sulfato como agente oxidante da matéria orgânica, convertendo-a em CO_2 . Desta forma, os íons sulfato (SO_4) são reduzidos microbiologicamente até enxofre elementar (S^0) ou até sulfeto de hidrogênio (H_2S), metanotiol e/ou dimetilsulfeto (DMS) (BAIRD, 2002). A terceira reação, a oxidação da pirita ferruginosa amorfa (FeS_2), ocorre quando ambientes

anaeróbicos entram em contato com o oxigênio. A pirita amorfa é um componente estável e insolúvel em ambientes anaeróbicos. Quando exposta ao oxigênio, o íon dissulfeto (S_2^{2-}) é oxidado pelo oxigênio a íons sulfato (SO_4^{2-}), solúvel em água, produzindo grande quantidade de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, tornando o ambiente extremamente ácido, podendo diminuir o pH a zero (BAIRD, 2002). Uma parte dos ácidos gerados é consumida para oxidar o Fe^{2+} para Fe^{3+} que por sua vez é insolúvel. À medida que este ácido vai se diluindo e o pH vai aumentando novamente, um depósito marrom-laranja de $Fe(OH)_3$ é formado (BAIRD, 2002). Apesar da diminuição do pH observada em virtude da formação de ácidos, os resultados de ferro parecem indicar conversão de Fe^{2+} (solúvel) para $Fe(OH)_3$ (precipitado), corroborando com o fato do MPS ter apresentado alteração na coloração de preto-amarronzado para marrom-laranja ao longo da aeração, mas para confirmação destas suposições, análises das espécies de Fe e S devem ser realizadas.

Baedecker et al. (1993) apontam que na ausência de O_2 , altas concentrações de Fe são dissolvidas e precipitadas como resultado da degradação de hidrocarbonetos. O Fe^{2+} é altamente sensível à oxidação química e onde o oxigênio está presente, este composto é ausente ou perto do limite de detecção. Portanto, parte do oxigênio difundido para a região anóxica é consumida por processos anaeróbicos ou precipitada na forma de íons ferrosos. Os principais processos que ocorrem em aquíferos anóxicos para a degradação de hidrocarbonetos, envolvem a dissolução de óxido de ferro e manganês, produção de dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4) na forma de gás, precipitação de carbonatos ricos em Fe e adsorção de uma pequena quantidade de amônia (NH_4^+) (BAEDECKER et al., 1993). Entretanto, Baedecker et al (1993) citam trabalhos onde alterações na geoquímica e na composição mineral de aquíferos ocorreram simultaneamente com a degradação de compostos orgânicos. Reações de degradação de compostos orgânicos também podem explicar mudanças nas condições de oxido-redução do ambiente e aumento nas concentrações de espécies aquosas reduzidas como amônia (NH_4^+), sulfeto de hidrogênio (H_2S), manganês (Mn^{2+}), ferro (Fe^{2+}) e metano (CH_4) (BAEDECKER et al., 1993; BAIRD, 2002). Como existem pouquíssimas informações acerca dos fatores limitantes da biodegradação de HPAs em aquíferos contaminados (QUANTIN et al., 2005), este é um assunto que motivará pesquisas futuras.

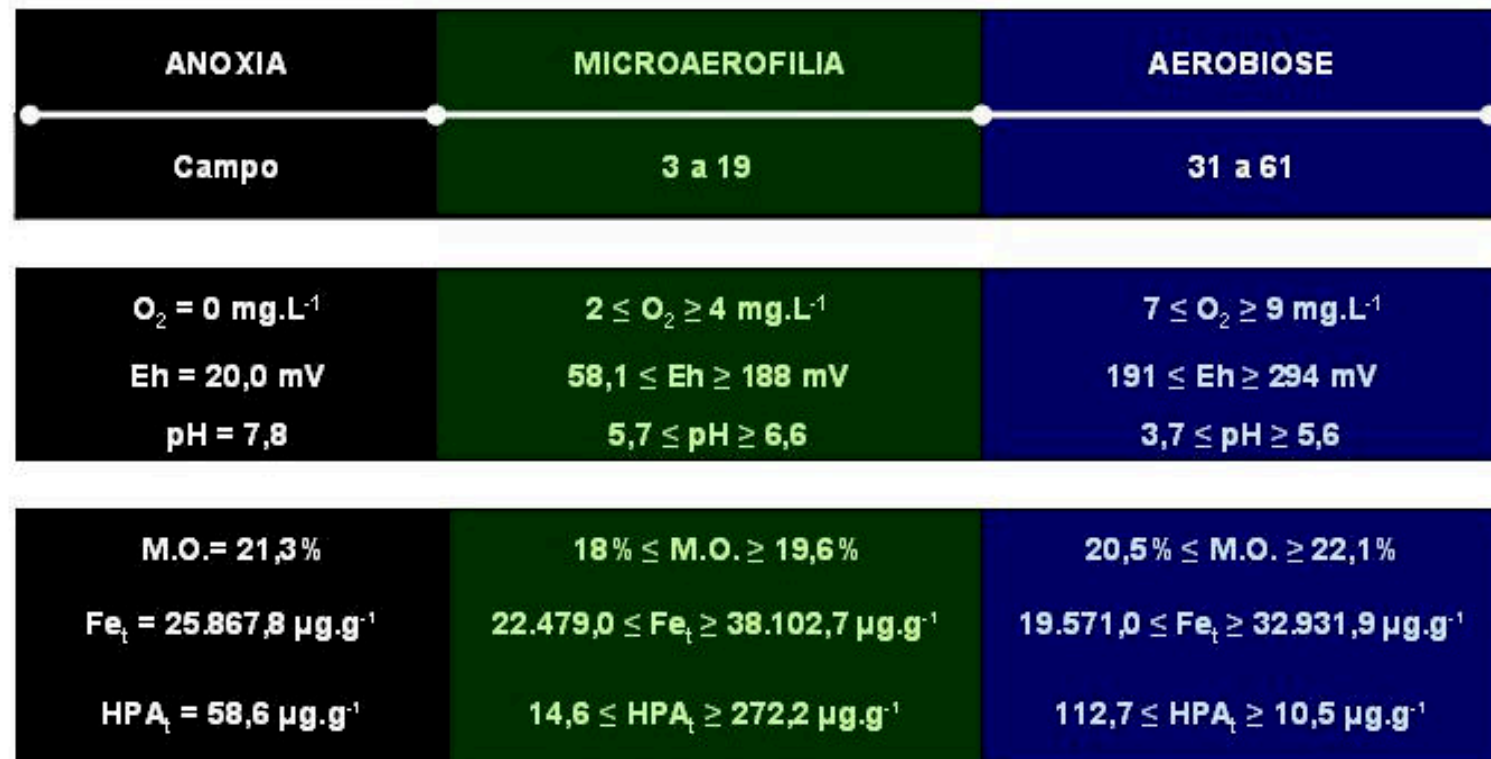


Figura 4.1 – Características dos aquários ao longo da aeração.

Para acompanhar a tendência e a proporção dos HPAs totais ao longo do tempo, estes foram agrupados de acordo com número de anéis aromáticos, seguindo o Quadro 1.1. Antes da aeração, o MPS da Baía de Guanabara apresentou 77% de HPAs com baixo peso molecular, isto é, com dois e três anéis aromáticos. Como podemos observar na Figura 4.2, os compostos com cinco anéis representaram a maior proporção do total de HPAs de 3 a 10 dias de aeração. Segundo Benlahcen et al. (1997), os sedimentos mais contaminados contêm maior proporção de componentes de baixo peso molecular, variando do fenantreno para o criseno, enquanto amostras menos contaminadas não apresentam discriminação entre componentes de baixo peso molecular e de alto peso molecular. A partir do dia 19 estes corresponderam a apenas 3% do total de HPAs encontrados, chegando a 1% em 61 dias. Entretanto, para compostos com dois anéis aromáticos, mais simples, as quantidades de HPAs totais aumentaram de 6% para 24% do total de HPAs em 61 dias de aeração. O aumento da proporção de compostos com três e quatro anéis aromáticos também foi observado, sendo os mais abundantes no final da aeração, correspondendo respectivamente a 39% e 34% do total. Para Quantin et al. (2005), os microrganismos do sedimento apresentam uma grande diversidade funcional, pois em geral estão expostos a compostos húmicos e fúlvicos contendo estruturas aromáticas. Com isso os sedimentos sempre apresentam microrganismos capazes de degradar alguns HPAs. Entretanto, apesar de Bispo (2005) ter verificado a presença de microrganismos no material particulado em suspensão e a atividade das enzimas esterases, estes não parecem ter contribuído na diminuição das concentrações de HPAs ao longo do tempo. Basicamente, os HPAs podem ser “dissipados” do meio ambiente através da volatilização, fotoxidação, oxidação química, adsorção, lixiviação e biodegradação (ZHU et al., 2001; QUANTIN et al., 2005). Geralmente compostos aromáticos com maior número de anéis são mais resistentes à biodegradação. Estudos mostram que os HPAs com dois a quatro anéis são menos tóxicos e mais biodegradáveis (ASTDR, 1995; BENLAHCEN et al., 1997; ZHU et al., 2001; BOONYATUMANOND et al., 2006). Quantin et al. (2005) observou grande perda de HPAs ao longo do tempo em experimentos com sedimentos contaminados, em virtude de processos abióticos como sorção, oxidação química ou enzimática, uma vez que só foram analisados compostos não voláteis e o material foi mantido e manipulado no escuro. Os autores atribuíram esta perda a artefatos da técnica, pela quebra dos agregados, secagem e re-hidratação. Um outro aspecto importante para a biodisponibilidade de contaminantes na fase sólida é o tempo. À medida que envelhece, os HPAs estão sujeitos a transformações que o tornam mais estáveis quando associados a partículas, diminuindo sua biodisponibilidade.

Processos de envelhecimento incluem a oxidação química que leva a sua incorporação na matéria orgânica natural (RICHNOW et al., 1994) e lenta difusão através de poros pequenos (WEBER e HUANG, 1996; PIGNATELLO e XING, 1996). Paralelamente à aeração, os aquários foram iluminados com lâmpadas fluorescentes convencionais para simular fotoperíodos diários de 12 horas. As lâmpadas utilizadas convertem luz ultravioleta em luz visível (380 nm – 780 nm) em uma faixa capaz de ser absorvida pelos HPAs. A fotoxidação é um dos processos mais importantes para o intemperismo do óleo, produzindo uma variedade de compostos oxidados (LEE, 2003). No ambiente, a fotoxidação de hidrocarbonetos do petróleo envolve a fotólise direta e também a formação de espécies de oxigênio reativas produzidas pela radiação solar. A fotólise direta é a principal responsável pela degradação de HPAs de alto peso molecular, uma vez que muitos destes compostos absorvem a luz nos comprimentos de onda presentes na radiação solar (300 e 500 nm). Em ambientes aquáticos costeiros altamente oxigenados, a intensa radiação solar na superfície do óleo resulta na produção de uma variedade de hidrocarbonetos oxigenados e compostos de enxofre, incluindo cetonas alifáticas e aromáticas, aldeídos, ácidos carboxílicos, ácidos graxos, ésteres, epóxidos, sulfóxidos, sulfonas, fenóis, anidridos, quinonas e álcoois alifáticos e aromáticos mais leves e simples que o composto original (HANSEN, 1975; ZHU et al., 2001; LEE, 2003). Os compostos fotoxidados são mais solúveis em água e podem ser rapidamente degradados pelos microrganismos presentes no local (ZHU et al., 2001). Entretanto, a fotoxidação também pode aumentar a toxicidade de determinados compostos como antraceno, benzo[a]pireno, fluoranteno, fenantreno e pireno (HUANG et al., 1995). Desta forma, é possível que parte dos HPAs de alto peso molecular encontrados no MPS durante a aeração tenha sido fotoxidada, gerando compostos mais simples ao longo do tempo como mostrado na Figura 4.2. Bispo (2005) levantou a possibilidade de oxidação química em seus ensaios, uma vez que houve diminuição nas concentrações de O₂ dissolvido sem aumento de biomassa ou diminuição do material orgânico ao longo do tempo. Por se tratar de amostras coletadas no mesmo local que Bispo (2005), é possível que além da fotoxidação, também tenha ocorrido oxidação química no MPS analisado no presente estudo. Não foi realizado estudo ecotoxicológico neste trabalho, mas é muito provável que a fotoxidação, juntamente da aeração tenha formado compostos tóxicos para a biota com a degradação dos HPAs.

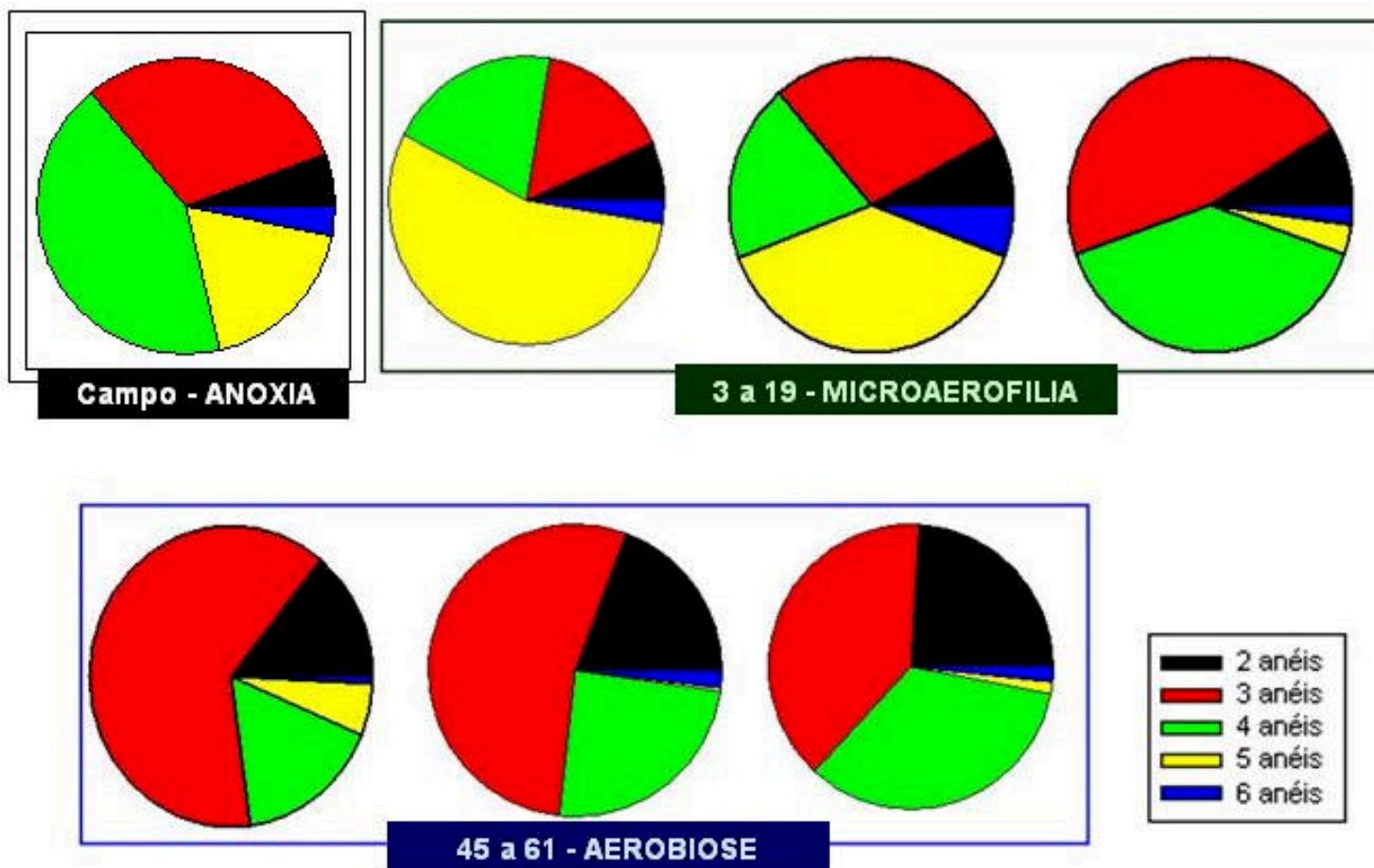


Figura 4.2 – Proporção (em %) dos HPAs totais medidos ao longo da aeração, agrupados de acordo com o número de anéis.

As razões fen/ant e fluo/pir das amostras de campo foram respectivamente 11 e 0,2 – características de HPAs petrogênicos (Figura 4.3). Os HPAs encontrados no ambiente podem ter origem a partir da combustão (pirogênicas) ou de produtos gerados por indústrias petroquímicas (petrogênica). As razões fenantreno/antraceno (fen/ant) e fluoranteno/pireno (fluo/pir) permitem entender a principal origem do contaminante em um dado ambiente (BENLAHCEN et al., 1997; BOONYATUMANOND et al., 2006; YUNKER et al., 2002). Quando a razão fen/ant é plotada contra fluo/pir duas zonas podem ser definidas: uma característica de origem petrogênica e a outra característica de origem pirolítica, permitindo uma boa estimativa da fonte (BUDZINSKI et al., 1996). Alguns autores sugerem que os hidrocarbonetos de fontes petrogênicas estão mais disponíveis que os pirolíticos. Os HPAs petrogênicos são introduzidos diretamente no ambiente marinho na forma dissolvida, coloidal ou fracamente associada a partículas em suspensão na água, enquanto os compostos pirogênicos estão fortemente associados a partículas geradas através das fontes pirogênicas. A Baía de Guanabara abriga refinarias de óleo, uma série de bases navais, estaleiros e embarcações que contribuem para a poluição por óleo de origem petrogênica (KJERVE et al., 1997; PERIN et al., 1997; WASSERMAN et al., 2000). Outra forma conhecida para aporte dos HPAs petrogênicos na Baía de Guanabara é através do escoamento urbano e de efluentes industriais, derrames de óleos e resíduos sólidos (JICA, 1994). As políticas ambientais para a remediação da Baía de Guanabara sem o devido tratamento do esgoto antes do despejo dos resíduos no mar são paliativas e não resolvem o problema em sua origem. Segundo os estudos da Agência Japonesa de Cooperação Internacional (JICA) realizados em 1994, a grande quantidade de matéria orgânica é gerada pela alta produtividade primária da própria baía, que representava naquela época cerca de 60% da poluição orgânica global. Esse fato deixou claro na época, a necessidade de se remover efetivamente os despejos de nutrientes em efluentes e esgotos que chegam até a baía, a fim de reduzir o problema da eutrofização e recuperar o ecossistema. As informações disponíveis hoje não nos permitem avaliar o grau de efetividade dos programas criados para despoluir a Baía de Guanabara, tendo em vista que, até o momento não foi constatado um avanço significativo nos indicadores sócio-ambientais da comunidade envolvida. Entretanto, com base nos resultados observados no presente estudo, a Baía de Guanabara continua sofrendo com a grande quantidade de matéria orgânica e outros poluentes e a aeração como método de remediação deve ser visto com cuidado.

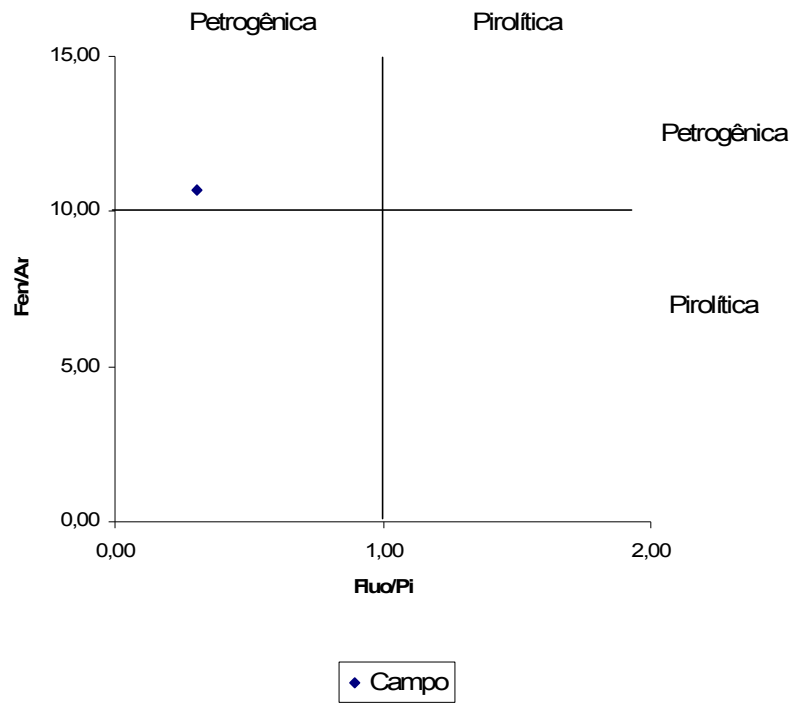


Figura 4.3 – Origem dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos encontrados no campo.

CONCLUSÕES

A análise dos fatores abióticos antes da aeração revelou um ambiente anóxico, com baixo potencial de oxidação e pH básico. A aeração aumentou o oxigênio dissolvido ao longo do tempo. As quantidades de matéria orgânica no MPS não variaram com a aeração. O MPS coletado da Baía de Guanabara mostrou-se contaminado com HPAs de baixo peso molecular e de origem petrogênica. A aeração garantiu o re-estabelecimento de condições aeróbicas em 19 dias e a diminuição das concentrações de HPAs totais. Entretanto, não houve indícios da degradação da matéria orgânica pelos microrganismos, uma vez que não houve variação da porcentagem de matéria orgânica ao longo do processo. O aumento proporcional de compostos com dois e três anéis aromáticos durante o experimento pode ser explicado por processos abióticos na degradação dos HPAs, como volatilização, dissociação e foto-oxidação. A queda do pH, a limitação de nutrientes e de microrganismos podem ter limitado a biodegradação dos compostos orgânicos (matéria orgânica e HPAs).

O sucesso da aeração na transformação do sistema inicialmente anaeróbio facultativo em aeróbio e a diminuição dos HPAs após a aeração deve ser avaliada cuidadosamente. Apesar da diminuição das concentrações de HPAs, o sistema sofreu com a acidificação brusca, possivelmente, interferindo negativamente na diversidade microbiana, acarretando na não degradação da matéria orgânica. As políticas ambientais para a remediação da Baía de Guanabara sem o devido tratamento do esgoto antes do despejo dos resíduos no mar são paliativas e não resolvem o problema em sua origem. Portanto, técnicas de remediação pontuais e não integradas a políticas eficazes para controlar o aporte de poluentes, não resolverão o problema de poluição da baía de Guanabara, podendo trazer consequências ainda mais desastrosas para a biota que ali sobrevive. A solução mais indicada e eficiente é incentivar a aplicação dos recursos financeiros em educação ambiental e saneamento básico para as comunidades do entorno da baía, aliada à integração de estudos ambientais com políticas ambientais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLER, R. C. The effects of macrobenthos on chemical properties of marine sediment and overlying water. In: **Animal-sediment relations: the biogenic alteration of sediments**. P. L. McCall e M. J. S. Tevesz (eds.). Nova York: Plenum Press. 1982, p. 53-89.
- AMADOR, E.S. Baía de Guanabara: um balanço histórico. Capítulo 7. In: **Natureza e sociedade no Rio de Janeiro**, M. A. Abreu, organizador, Rio de Janeiro: Prefeitura do Rio de Janeiro, 1993, p. 201-258.
- ASMUS H. E.; FERRARI, A. L. **Hipótese sobre a causa do tectonismo cenozóico na região sudeste do Brasil**. Rio de Janeiro: PETROBRAS, 1978, p. 75-88 (Série Projeto REMAC4).
- ASTDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons**. Estados Unidos da América: Public Health Service, 1995, 447 p.
- BAEDECKER, M. J.; COZZARELLI, I. M.; EGANHOUSE, R. P. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer – III. Biogeochemical reactions and mass balance modeling in anoxic groundwater. **Applied Geochemistry**, v. 8; p. 569-586, 1993.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. Tradução do Environmental Chemistry por Lécio, M. A. L. e Carrera, L. C. M., 2ª Edição, Porto Alegre: Bookman, 2002, 622 p.
- BENLAHCEN, K. T.; CHAOUI, A.; BUDZINSKI, H.; BELLOCQ, J. E GARRIGUES, P.H. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean Coastal Sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 34, p. 298-305, 1997.
- BINGER, C. A.; MARTIN, J. P.; ALLEN-KING, R. M.; FOWLER, M. Variability of chlorinated solvent sorption associated with oxidative weathering of kerogen. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.40, p. 137-158, 1999.
- BISPO M. G. S. **Ecologia bacteriana de uma zona de turbidez máxima (ZTM), submetida à aeração**. 2005. 96f. Tese (Doutorado em Ecologia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- BITTENCOURT et al. 2006. **Auditoria operacional no Programa de Despoluição da Baía de Guanabara (PDBG)**. Tribunal de contas da União (TCE). Mar-Maio/ 2006, aponta os resultados obtidos pelo PDBG

<<http://www2.tce.pr.gov.br/xisinaop/Trabalhos/Auditoria%20operacional%20no%20PDB G.pdf>>

- BLATT, H. G., MIDDLETON, G., MURRAY, R. **The origin of sedimentary rocks**, 2^a Edição. Englewood Cliffs, Nova Jersey: Prentice Hall, 1980, 634 p.
- BOONYATUMANOND, R.; WATTAYAKORN, G.; TOGO, A.; TAKADA, H. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, p. 942-956, 2006.
- BUCHELI, T.; GUSTAFSSON, O. Quantification of the soot-water distribution coefficient of PAHs provides mechanistic basis for enhanced sorption observations. **Environmental Science and Technology**, v. 34, p. 5144-5151, 2000.
- BUDZINSKI, H.; JONES, I.; BELLOCQ, J.; PIERARD, C.; GARRIGUES, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in Gironde estuary. **Marine Chemistry**, v. 58, p. 85-97, 1997.
- BUNN, R. A.; MAGELKY, R. D.; RYAN, R. J.; ELIMELECH, M. Mobilization of natural colloids from an iron oxide-coated sand aquifer: effect on pH and ionic strength. **Environmental Science and Technology**. v.36, p. 314-322, 2002.
- BURSZTYN, M. Introdução. In: **Ciência, ética e sustentabilidade. Desafios do novo século**. 2001, Bursztyn (org.), UNESCO Brasil. Disponível em: <<http://unesdoc.unesco.org/images/0012/001274/127492por.pdf>>. Acesso em: 22 out 2007.
- CAILLE, N.; TIFFREAU, C.; LEYVAL, C.; MOREL, J. L. Solubility of metals in anoxic sediment during prolonged aeration. **The Science of total Environment**, v. 301, p. 239-250, 2003.
- CALMANO, W.; HONG, J.; FÖRSTNER, U. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potentials. **Water Science and Technology**, v. 28, p. 223-235, 1993.
- CARSON, R. **Silent Spring**. Houghton Mifflin, Boston, 1962, 378 p.
- CARVALHEIRA, L. V. Uma esperança para a Baía de Guanabara. **Jornal da Ciência** de 21 de Setembro de 2004, Sociedade Brasileira de Progresso da Ciência. Disponível em: <<http://www.jornaldaciencia.org.br/Detalhe.jsp?id=21709>> Acesso em: 13 nov. 2007.

- CARVALHEIRA, L. V.; PERIN, G.; DORNELLES, L. M. A.; DIAS, M. S.; BONARDI, M. Projeto Tagubar: Aeração Tangencial e Recuperação da Baía de Guanabara. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro: Anuário do Instituto de Geociências. 2003, v. 26, p. 146-147.
- CHAPMAN, P. M. Review: current approaches to developing sediment quality criteria. **Environmental Toxicological Chemistry**. v. 8, p. 589-599, 1989.
- CHIOU, C. T.; MCGRODDY, S. E.; KILE, D. E. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil and sediments. **Environmental Science Technology**. v. 32, p. 264-269, 1998.
- CHRISTENSEN, E. R. Metals, acid-volatile sulfides, organics and particle distributions of contaminated sediments. **Water Science Technology**, v. 37, p. 149-156, 1998.
- COATES, J. D.; WOODWARD, J.; ALLEN, J.; PHILP, P.; LOVLEY, D. R. Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum contaminated marine harbour sediments. **Applied Environmental Microbiology**, v. 63, p. 3589-3591, 1997.
- CUYPERS, M. P.; GROTENHUIS, J. T. C.; RULKENS, W. H. Characterization of PAH-contaminated sediments in a remediation perspective. **Water Science and Technology**, v. 37, p. 157-164, 1998.
- EGGLETON, J.; THOMAS, K. V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. **Environment International**, v. 30, p. 973-980, 2004.
- EPA. U.S. Environmental Protection Agency. **Extremely hazardous substances list and threshold planning quantities; emergency planning and release notification requirements**. Estados Unidos da América: Registro Federal, 1987.
- FEEMA. **Levantamento de Metais Pesados no Estado do Rio de Janeiro**, Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente: Rio de Janeiro, 1985.
- FEEMA. **Projeto de Recuperação Gradual do Ecossistema da Baía de Guanabara – Indicadores Ambientais de Degradação** (Obras e Projetos de Recuperação), Rio de Janeiro: Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente, 203 p, 1990.
- FENCHEL, T. The ecology of marine microbenthos. **Ophelia**. v. 6, p. 1, 1969.

- FERRARI, A. **Evolução tectônica do Graben da Guanabara**. 2001. 412f. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- FERREIRA, A, B. H. **Miniaurélio: o dicionário da língua portuguesa**. Anjos, M e Ferreira, M. B (eds), 6ª edição, Curitiba: Positivo, 2005, 895 p.
- FONSECA, E. M. **Estudo da Interação entre Atividade Bacteriana, Metais Pesados e Matéria Orgânica nos Sedimentos da Baía de Guanabara**. 2004. 106 f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geofísica Marinha) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.
- FÖRSTNER, U. Sediment-associated contaminants – an overview of scientific bases for developing remedial options. **Hydrobiologia**, v. 149, p. 221-246, 1987.
- GAGNEBIN, J. M. A lavagem do Rio. **História da Ciência e Saúde - Manguinhos**. v.10, p.744-748, 2003.
- GALLIZIA, I, VEZZULLI, L., FABIANO, M. Oxygen supply for biostimulation of enzymatic activity in organic-rich marine ecosystems. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 36, p. 1645-1652, 2004.
- GERJ – Governo do Estado do Rio de Janeiro: **Plano de gestão costeira da Baía de Guanabara**. Disponível em: <http://www.cibg.rj.gov.br/img/Mapa%20PGCBG1.jpg>. Acesso em 15 de junho de 2008.
- GESAMP (IMO/ FAO/UNESCO/WHO/IAEA/UNEP Joint group of experts on the scientific aspects of Marine Pollution). 1971: **Report of Third Section**. Disponível em: <<http://gesamp.net/documentextern/session3e.pdf>>. Acesso em: 27 Oct 2007.
- GESAMP (IMO/ FAO/UNESCO/WHO/IAEA/UNEP Joint group of experts on the scientific aspects of Marine Pollution) 1975: **Scientific Criteria for the Selection of Sites for Dumping of Wastes into the Sea**. Reports and Studies GESAMP (3): 21p. Disponível em: <http://gesamp.net/documentextern/rs3e.pdf>. Acesso em: 27 out. 2007.
- GOULART, M. Quinhentos anos da Baía. **Ecologia e Desenvolvimento**, Rio de Janeiro: Editora Terceiro Milênio, p. 38, 2002.
- HANSEN, H. P. Photochemical degradation of petroleum hydrocarbon surface films on seawater. **Marine Chemistry**. v. 3; p. 183-195, 1975.
- HARDIN, G. The Tragedy of the Commons. **Science**, v. 162, p. 1243-1248, 1968.

- HEIDER, J.; SPORMANN, A. M., BELLER H. R., WIDDEL, F. Anaerobic bacterial metabolism of hydrocarbons. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 22, p. 459-473, 1999.
- HERMAN, P. M. J.; HEIP C. H. R. Biogeochemistry of the maximum turbidity zone of estuaries (MATURE): some conclusions. **Journal of Marine Systems** 22: 89-144, 1999.
- HOLLIGER, C.; GASPARD, S.; GLOD, G.; HEIJMAN, C.; SCHUMACHER, W.; SCHWARENBACH, R. P.; VAZQUEZ, F. Contaminated environments in the subsurface and biorremediation: organic contaminants. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 20, p. 517-523, 1997.
- HOLMER, M. e STORKHOLM, P. Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review. **Freshwater Biology**, v. 46, p. 431-451, 2001.
- HUANG, X. D.; DIXON; D. G.; GREENBERG, B. M. Increased polycyclic aromatic hydrocarbon toxicity following their photomodification in natural sun light: impacts on the duckweed *Lemma gibba*. G-3. **Ecotoxicology Environment Safety**. v. 32, p. 194-200, 1995.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo Demográfico 2000**. Disponível em:
<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2000/universo.php?tipo=31o/ta_bela13_1.shtm&uf=33>. Acesso em: 13 nov. 2007.
- JAPENGA, J, WAGENAAR W. J., SMEEDS F E SALOMONS W. A new, rapid clean-up procedure for the simultaneous determination of different groups of organic micro pollutants in sediments: application in two estuarine sediment studies. **Environmental Technology Letters**, v. 8, p. 9-20, 1987.
- JICA – Japan International Cooperation Agency. **The study of recuperation of the Guanabara Bay ecosystem**, 8 volumes, Japan International Cooperation Agency. Kokusai Kogyo Co., Ltda, Tokyo, 1994.
- KJERVE, B.; RIBEIRO, C. H. A.; DIAS, G. T. M.; FILIPPO, A. M. e QUARESMA, V. S., Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. **Continental Shelf Research**, v. 17, p. 1609-1643, 1997.
- KORRINGA, P. Marine Pollution and its biological consequences. In: **Fertility of the sea**, vol. 1. (Eds.) Costlow, J. D. Nova Iorque: Gordon and Breach Science Publishers, 1971.
- KURE, L. K.; FORBES, T. L. Impact of bioturbation by *Arenicola marina* on the fate of particle bound fluoranthene. **Marine Ecology Progress Series**, v. 156, p. 157-166, 1997.

- KUTSUNA, M. (ed). **Minamata Disease** (Minamata Report), Kutsuna, M. (Eds); Kumamoto University, Japan, 1968.
- LACERDA, L. D.; SOUZA, C. M. M. e PESTANA, M. H. D. Geochemical distribution of Cd, Cu, Cr and Pb in sediments along the Southeastern Brazillian coast. In: **Metals in Coastal Environments of Latin America**. Eds. U. Seeliger, L. D. Lacerda e S. R. Pachineelan, p. 86-89. Springer, Berlin, 1988.
- LEE, R. F. Photo-oxidation and photo-toxicity of crude and refined oils. **Spill Science and Technology Bulletin**. v. 8; p.157-162, 2003.
- LESSARD, R. R.; DEMARCO, G. The significance of oil spill dispersants. **Spill Science and Technology Bulletin**, v. 6, p. 59-68, 2000.
- LIAMLEAM, W.; ANNACHHARTRE, A. P. Electron donors for biological sulfate reduction. **Biotechnology advances**, v. 25, p. 452-463, 2007.
- LUOMA, S. N. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms: a review. **Science of Total Environment**. v. 28, p. 1-22, 1983.
- LUOMA, S. N. Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements? **Hydrobiologia**. v. 176/177, p. 379-396, 1989.
- LUTHY, R. G.; AIKEN, M., BRUSSEAU, M. L.; CUNNINGHAM, S. D.; PIGNATELLO, J. J.; M. REINHARD; S. J. TRAINA; WEBER, W. J. e WESTALL, J. C. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. **Environmental Science and Technology**. v. 31, p. 3341-3347, 1997.
- MADIGAN, M. T. **Brock Biology of Microorganisms**. Madigan, M. T; Martinko, J. M.; Parker, J. 8^a Edição, Nova Jersey: Prentice Hall, 1997, 996p.
- MARGULIS, S.; HUGHES G.; GAMBRILL, M.; AZEVEDO L. G. T. **Brasil: A Gestão da Qualidade da Água Inserção de Temas Ambientais na Agenda do Setor Hídrico. Banco Mundial, Brasil**. 72 p, 2002. Disponível em: <http://siteresources.worldbank.org/BRAZILINPOREXTN/Resources/3817166-1185895645304/4044168-1186329487615/01GestaoQualidadeAgua.pdf>>. Acesso em: 13 nov. 2007.
- MCINTYRE, A. D. Human Impact on the oceans: The 1990s and Beyond. **Marine Pollution Bulletin**, v. 31, p. 147-151, 1995.

- MECKENSTOCK, R. U.; SAFINOWSKI, M.; GRIEBLER, C. Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. **FEMS Microbiology Ecology**. v. 49, p. 27-36, 2004.
- MEIRE, R. O. **Avaliação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em áreas de proteção permanente no sudeste brasileiro**. 2006. 53f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas –Biofísicas) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- MELO, G. V. **Transporte de Metais Pesados no Sedimento em Suspensão na Baía de Guanabara durante um Ciclo de Maré**. 2004. 85 f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geofísica Marinha) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.
- MINAYO, Maria Cecília de Souza. Healthy Fiocruz: the institution experience with its own health. *Ciência da Saúde Coletiva*, Rio de Janeiro, v. 3, n. 2, 1998 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-81231998000200014&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 04 Dec 2007. doi: 10.1590/S1413-81231998000200014
- MORSE, J. W.; MILLERO, F. J.; CORNWELL, J. C.; RICKARD, D. The chemistry of the hydrogen sulphide and iron sulphide systems in natural waters. **Earth Science Reviews**. v. 24, p. 1-42, 1987.
- MULLIGAN, C. N.; YOUNG, R. N.; GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Engineering Geology**, v. 60; p. 193-207, 2001.
- NRC – National Research Council/AP, National Academy of Sciences. **Bioavailability of Contaminants in soil and sediments: process, tools and applications**. Committee on Bioavailability of Contaminants in soils and sediments, National Research Council, The National Academy Press, Washington, EUA. 419p, 2004.
- PAOLA, A. G; MAURIZIO, B. Facing Pollution Water Problems. In: **Developing Countries Applying Environmentally Friendly Recovery Techniques As Forced Aeration: A Case Study-The Guanabara Bay (Rio De Janeiro-Brazil)**, 2004. Disponível em: <<http://www.wrrc.dpri.kyoto-u.ac.jp/~aphw/APHW2004/proceedings/RCW/56-RCW-A994/56-RCW-A994-Manuscript.pdf>> Acesso em: 12 nov. 2007
- PATRICK, W. H.; VERLOO, M. Distributions of soluble heavy metals between ionic and complexed forms in a saturated sediment as affected by pH and redox conditions. **Water Science Technology**, v. 37, p. 165-172, 1998.

- PDBG – Programa de despoluição da Baía de Guanabara. Centro de Informações da Baía de Guanabara, Governo do Estado do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.cibg.rj.gov.br/paginas.asp?pag=4>>. Acesso em: 23 out. 2007.
- PEREIRA, E. **Os sedimentos de escoamento superficial das rodovias como fonte de metais pesados para a Baía de Guanabara** - RJ . 2002. 65 f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geofísica Marinha) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2002.
- PERIN, G; FABRIS, R. MANENTE, S.; REBELLO WAGENER; HAMACHER, C.; SCOTTO, S. A five year study on the heavy-metal pollution of Guanabara Bay sediments (Rio de Janeiro, Brasil) and evaluation of the metal bioavailability by means of chemical speciation. **Water Resources**, v. 31, p. 3017-3028, 1997.
- PIGNATELLO, J. J; XING, B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. . **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 1-11, 1996.
- QUANTIN, C.; JONER, E. J; PORTAL, J. M; BERTHELIN, J. PAH dissipation in a contaminated river sediment under oxic and anoxic conditions. **Environmental Pollution**. v. 134; 315-322, 2005.
- RANGEL, C. M. A. **O aporte de metais pesados e hidrocarbonetos poli-aromáticos (HPAS) na Baía de Guanabara através do Rio Estrela**. 2006. 93 f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geofísica Marinha) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.
- RAVINDRA, K.; MOR, S., AMEENA, KAMYOTRA, J.S.; KAUSHIK, C. P. Variation in spatial pattern of criteria air pollutants before and during initial rain of monsoon, **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 87, p. 145–153, 2003.
- READMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J. P; CATINNI, C.; MEE, L. D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin.**, v. 44; 48-62; 2002.
- RHYKERD, R. L., CREWS, B., MCINNES, K. J. e WEAVER, R. W. Impact of bulking agents, forced aeration and tillage on remediation of oil-contaminated soil. **Bioresource Technology**, v. 67, p. 279–285, 1999.
- RICHNOW, H. H.; SEIFERT, R.; HEFTER, H.; KASTNER, M.; MAHRO, B.; MICHAELIS, W. Metabolites of xenobiotics and mineral oil constituents linked to macromolecular organic matter in polluted environments. **Organic Geochemistry**, v. 22, p. 671-681, 1994.

- SCHMIDT, J. A.; HENRY, R. A.; WILLIAMS, R. C.; DIECKMAN, J. F. **Journal of chromatographic science**, v. 9, p. 645-?, 1971.
- SKINNER, B.J. E TUREKIAN, K.K. **O homem e o oceano**. Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 160 p., 1973
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989.
- STEINHAEUER, M. S.; BOHEM, P. D. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of the Alaskan Beaufort Sea: implications for detecting anthropogenic hydrocarbons inputs. **Marine Environmental Research**, v. 33; p. 223-253, 1992.
- SWAZENBACH, R. P. M., GSCHWEND, P. M., IMBODEN, D. M. **Environmental organic chemistry**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1993.
- TAGUBAR Institutional Capacity for the Environmental Rehabilitation and Sustainable Development of Guanabara Bay Brazil, [2002?]. Disponível em: <http://www.esteri.it/MAE/doc/6_40_175_1.pdf> Acesso em: 13 Nov. 2007.
- THOMAS, R. L. A protocol for the selection of process-oriented remedial options to control in situ sediment contaminants. **Hydrobiologia**, v. 149, p. 247-258, 1987.
- TORRES, J. P. M.; MALM, O.; VIEIRA, E. D. R.; JAPENGA, J; KOOPMANS, G. F. Organic micropollutants on river sediments from Rio de Janeiro, Southeast Brazil. **Caderno de Saúde Pública**, v. 18, p. 477-429, 1999.
- UNEP-GEO, 2003. **Global Environmental Outlook 3 (GEO-3): Past Present and Future perspectives**. 20 p. UNEP. Disponível em: <<http://www.unep.org/geo/geo3/english/pdfs/synthesis.pdf>>. Acesso em: 27 out. 2007.
- UNEP-GEF (2002) **Regionally based assessment of Persistent Toxic Substances. Eastern and Western South America Regional Report**. Disponível em: <www.chem.unep.ch/pts> Acesso em: 23 Nov. 2007.
- UNEP-GEF, 2003. Global Report. **Based Assessment of Persistent Toxic Substances**. Disponível em: <http://www.chem.unep.ch/Pts/gr/Global_Report.pdf> Acesso: 23 Nov. 2007.
- VAN RYSSEN, R.; LEERMAKERS, M.; BAEYENS, W.. The mobilisation potential of trace metals in aquatic sediments as a tool for sediment quality classification. **Environmental Science and Policy**; v. 2, p. 75-86, 1999.

- VIANNA, W. P.; BAPTISTA FILHO, L. S.; MELO, G. V. A área de oceanografia física no projeto TAGUBAR. 2006, p. 240. 15º Seminário de Iniciação Científica da UERJ. Disponível em:
<http://www.sr2.uerj.br/sr2/dcarh/semic15/exatas_e_da_terra/oceanografia.pdf>
Acessado em: 13 nov. 2007
- WANG, X. Q., THIBODEAUX, L. J.; VALSARAJ, K. T.; REIBLE, D. D. Efficiency of capping contaminated sediments in situ. . 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. **Environmental Science and Technology**. v. 25, p. 1578-1584, 1991.
- WANG, Z.; FINGAS, M. F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. **Marine Pollution Bulletin**. v. 47, p. 423-452, 2003.
- WANIA, F.; MACKAY, D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants, **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 390–396, 1998.
- WASSERMAN, J.C.; FREITAS-PINTO, A. A. P.; AMOUROUX. 2000. Mercury concentrations in sediments profiles of a degraded tropical coastal environment. **Environmental Technology**, v. 21, p.: 297-305, 2000.
- WEBER, W. J.; MCGUINLEY, P. M.; KATZ, L. E. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. **Environmental Science and Technology**. v. 26, p. 1955-1962, 1992.
- WEBER, W. J.; HUANG, W. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: intraparticle heterogeneity and fase distribution relationships under non-equilibrium conditions. **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 880-888, 1996.
- WHO – World Health Organization. **Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, Polynuclear Aromatic Compounds**, Part 1, chemical environmental and experimental data, 32. International Agency for Research on Cancer, World Health Organization. Pp 447, 1983
- WISE, S. A.; SANDER, L. C.; MAY, W. E. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography. **Journal of Chromatography**. v. 642, p. 329-349, 1993.
- YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHS in the Fraser River Basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH sources and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 489-515, 2002.

- ZHANG, S.; ZHANG, W.; SHEN, Y.; WANG, K.; HU, L.; WANG, X. Dry deposition of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the southeast suburb of Beijing, China. **Atmospheric Research**, v. 89, p. 138-148, 2008.
- ZHU, X.; VENOSA, A. D., SUIDAN, M. T.; LEE, K. **Guidelines for the remediation of marine shorelines and fresh water wetlands**. National Risk Management Research Laboratory, Cincinnati, OH., US. Environmental Protection Agency, 2001
- ZOUMIS, T.; SCHIMIDT, A.; GRIGOROVA, L.; CALMANO, W. Contaminants in sediments: remobilization and demobilization. **The Science of the Total Environment**, v. 266, p. 195-202, 2001.

APÊNDICE A - Curva de calibração: Área do pico em função da concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

