

Projeto de Caracterização Regional da Bacia de Campos (PCR-BC/Habitats)

Química ambiental

Relatório Final



Volume 3

E&P

Dez/2013

Projeto de Caracterização Regional da Bacia de Campos (PCR-BC/Habitats)

Volume 3

Química ambiental

Revisão 4

dezembro / 2013



E&P

ÍNDICE GERAL

I. METODOLOGIAS EMPREGADAS NA AVALIAÇÃO QUÍMICA DO COMPARTI- MENTO ÁGUA E SEDIMENTO DA BACIA DE CAMPOS	1/305
1 - Introdução	1/305
Referências Bibliográficas	18/305
II. METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS QUÍMICOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA E SEDIMENTO (INCLUINDO GRANULO- METRIA)	19/305
1 - Introdução	19/305
2 - Análises nas amostras de água	20/305
3 - Análises nas amostras de sedimento	39/305
5 - Referências Bibliográficas	65/305
III. HIDROQUÍMICA, CARBONO ORGÂNICO E NUTRIENTES DISSOLVIDOS E PARTICULADOS NA BACIA DE CAMPOS	71/305
1 - Introdução	72/305
2 - Material e Métodos	74/305
3 - Resultados	76/305
4 - Discussão	95/305
5 - Conclusão	103/305
Agradecimentos	104/305
Referências	104/305
IV. ELEMENTOS TRAÇO EM ÁGUAS DE SUPERFÍCIE DO LITORAL DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO, BRASIL	111/305
1 - Resumo	111/305
2 - Introdução	115/305
Referências	143/305

V. AVALIAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM ÁGUAS SUBSUPERFICIAIS DA BACIA DE CAMPOS	149/305
1 - Resumo	149/305
2 - Introdução	150/305
3 - Metodologia	151/305
4 - Resultados	152/305
5 - Discussão	159/305
6 - Conclusões e recomendações	170/305
7 - Referências Bibliográficas	171/305
VI. ORIGEM E DISTRIBUIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR USANDO INDICADORES GEOQUÍMICOS	177/305
Resumo	177/305
1 - Introdução	178/305
2 - Metodologia	181/305
3 - Resultados amostras nos transectos	182/305
4 - Resultados cânions	196/305
5 - Discussão	205/305
6 - Considerações finais	223/305
Referências	225/305
VII. A COMPOSIÇÃO FÍSICA E ELEMENTAR DOS SEDIMENTOS MARINHOS ENTRE A REGIÃO COSTEIRA E O OCEANO PROFUNDO	233/305
1 - Introdução	233/305
2 - Metodologia	234/305
3 - Resultados	235/305
4 - Discussão	258/305
5 - Conclusões	268/305
Referências	269/305

VIII. HIDROCARBONETOS EM SEDIMENTOS DA BACIA DE CAMPOS..	271/305
Resumo	271/305
1 - Introdução	272/305
2 - Metodologia	274/305
3 - Resultados e Discussão.....	275/305
4 - Conclusões	299/305
Referências	300/305
AUTORES – VOLUME III	303/305

I. METODOLOGIAS EMPREGADAS NA AVALIAÇÃO QUÍMICA DO COMPARTIMENTO ÁGUA E SEDIMENTO DA BACIA DE CAMPOS

1 - Introdução

O Projeto de Caracterização Regional da Bacia de Campos (PCR-BC/Habitats) visou caracterizar o sistema pelágico da Bacia de Campos, em escala regional, de forma a auxiliar o entendimento da dinâmica deste sistema, viabilizando melhorias no planejamento e na gestão ambiental da área.

Este projeto foi elaborado, por demanda do órgão ambiental federal responsável pelo licenciamento das atividades de petróleo e gás (CGPEG/IBAMA), após entendimentos sobre as informações necessárias para suportar a tomada de decisão na Bacia de Campos.

A partir destes entendimentos, foi elaborado pelo órgão ambiental um termo de referência que balizou os alvos a serem avaliados e os parâmetros mínimos a serem considerados. A oportunidade estabelecida por esta demanda permitiu que o escopo fosse delineado pelo CENPES/PETROBRAS e complementado pelas Universidades envolvidas.

Desta forma, surge o desenho amostral do projeto regional, pautado em experiências internacionais de reconhecimento das margens continentais e entendimento de seus ecossistemas, como o COMARGE - Continental Margin Ecosystems - e o GoMA - Gulf of Maine Área Program. Ambos os projetos reconhecem as margens continentais como um mosaico de diferentes ecossistemas ou habitats que fornecem complexidade para os padrões de distribuição da biota ao longo dos gradientes ambientais, sejam estes longitudinais, latitudinais ou batimétricos (Levin *et al.*, 2010)

Objetivo principal

Neste contexto, o objetivo principal da macroavaliação da região foi o de reconhecer características físico-químicas da coluna d'água e do sedimento, presente sobre a plataforma continental e o talude da Bacia de Campos, em dois períodos contrastantes do ano (chuvoso e seco).

Objetivos específicos

Água

- a) Caracterizar físico-quimicamente a água do mar em cada uma das massas d'água presentes na região;
- b) Avaliar se as variações latitudinais dos parâmetros químicos são mais importantes que as variações temporais;
- c) Diferenciar o ambiente costeiro e o oceânico quanto aos parâmetros avaliados;
- d) Identificar a massa d'água mais importante para a plataforma continental e para o talude da Bacia de Campos em termos de concentração de nutrientes;
- e) Avaliar a existência de uma assinatura físico-química específica para cada massa de água presente na região do talude
- f) Identificar a influência do Rio Paraíba do Sul ao longo da plataforma continental e sobre o talude da Bacia de campos, independentemente da época do ano.

Sedimento

- a) Caracterizar físico-quimicamente o sedimento da Bacia de Campos;
- b) Identificar a existência de faixas batimétricas semelhantes quanto aos aspectos físico-químicos do sedimento;
- c) Avaliar se as variações latitudinais dos parâmetros químicos são mais importantes que as variações temporais, tanto na plataforma continental quanto no talude;
- d) Avaliar se os cânions diferem entre si e entre as regiões adjacentes quanto aos aspectos físico-químicos do sedimento.

AMOSTRAGEM – COMPARTIMENTO ÁGUA

Desenho amostral

A área de estudo compreendeu toda a Bacia Sedimentar de Campos, desde a isóbata de 25 m até 3000 m de profundidade. Para avaliação da variação espacial, a malha amostral sobre toda a Bacia tanto foi definida horizontalmente, abrangendo a plataforma continental e o talude, quanto verticalmente, em especial sobre o talude, de forma a avaliarmos as cinco diferentes massas de água presentes na região.

Toda a estratégia amostral para avaliação do sistema pelágico da Bacia de Campos foi pautada na distinção das condições da coluna d'água existente sobre a plataforma continental e sobre o talude, assim como, a avaliação vertical da região oceânica, considerando as diferentes massas d'água.

Avaliação Horizontal

Para a avaliação horizontal, foram definidos nove transectos perpendiculares à costa e às isóbatas, nomeados como transectos A, B, C, D, E, F, G, H e I, no sentido Sul-Norte. Sobre cada um dos transectos definiram-se oito estações amostrais, que interceptavam isóbatas de 25 m, 50 m, 75 m, 150 m, 400 m, 1000 m, 1900 m e 3000 m ao longo do gradiente plataforma-talude, totalizando 72 estações em cada um dos dois períodos estudados (Figura 1). As campanhas realizadas no período chuvoso foram desenvolvidas em três pernadas (entre 25/2/2009 e 13/04/2009) e em duas pernadas, no período seco (entre 05/08/2009 e 17/09/2009).

As estações de coleta foram nomeadas através da junção da letra de identificação do transecto com a numeração de identificação da isóbata. Por exemplo: "A05" representa a estação posicionada sobre o transecto A, com lâmina d'água de 150 m e "F10" representa a estação posicionada sobre o transecto F, onde a lâmina d'água local é de 1900 m. Esta nomenclatura foi utilizada em todas as amostragens realizadas no projeto.

Esta avaliação restringiu-se somente à profundidade SS (Subsuperfície – 1m) tanto sobre a plataforma continental quanto sobre o talude.

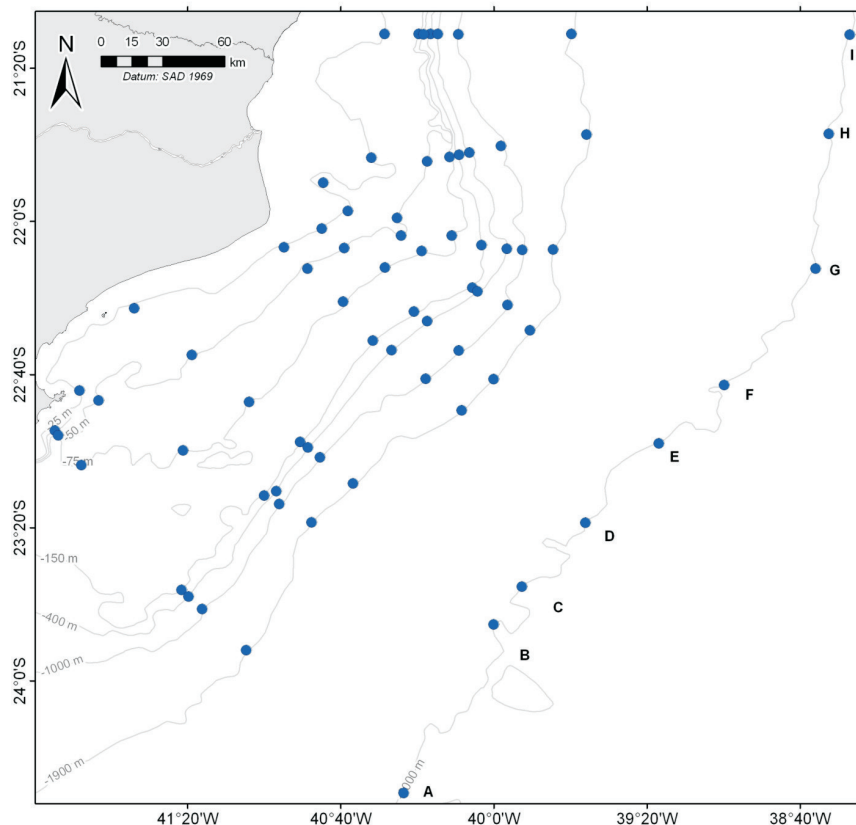


Figura 1 – Malha amostral planejada para amostragem do compartimento água da Bacia de Campos, totalizando 72 estações.

Avaliação Vertical

Para avaliação vertical, foram estabelecidas duas estratégias diferenciadas, uma para as estações posicionadas sobre a plataforma continental (até 150 m de profundidade) e outra para as posicionadas sobre o talude (> 150 m de profundidade).

Em cada estação sobre a plataforma continental foram realizadas amostragens em até duas profundidades SS (Subsuperfície – 1 m de profundidade) e SP (Segunda Profundidade), sendo esta última definida pelo seguinte critério:

- No caso das estações amostrais posicionadas em lâmina d'água equivalente ou maior que 150 m de profundidade, SP correspondeu a BCM - Base da camada de mistura (profundidade definida a partir do decréscimo em 0,5 °C da temperatura da água da superfície).
- No caso de estações com lâmina d'água menor que 150 m de profundidade, foi considerada a estratificação da coluna d'água no momento da coleta (Figura 2). Quando a coluna d'água encontrava-se homogênea, não existindo sinal da isoterma de 20 °C, amostrava-se na metade da coluna d'água. Quando a

coluna d'água apresentava estratificação, existindo sinal da isoterma de 20 °C amostrava-se no nível da isoterma de 20 °C. Quando a coluna d'água apresentava estratificação próxima à superfície, com a isoterma de 20 °C próxima ou aflorando em superfície, amostrava-se na metade da lâmina d'água contando abaixo da isoterma de 20 °C.

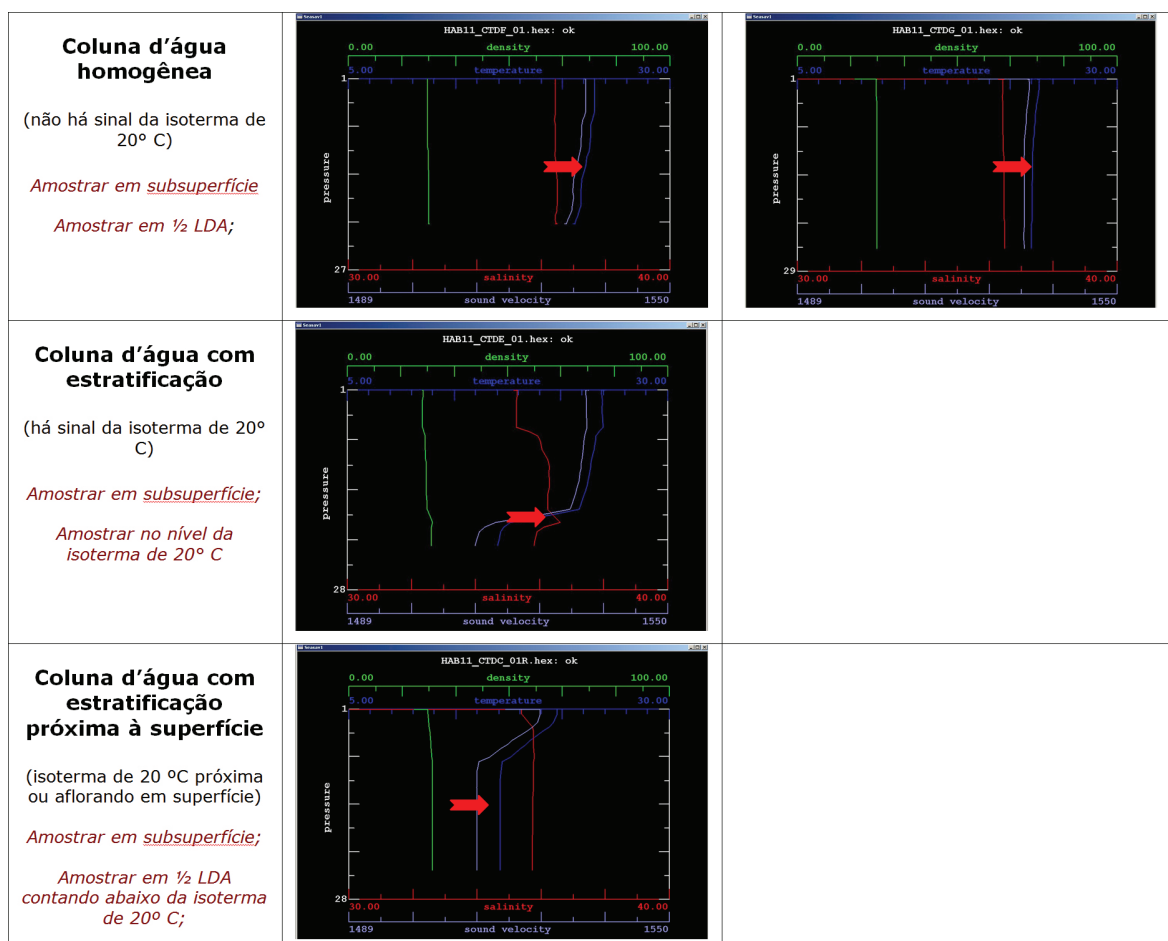


Figura 2 – Representação dos critérios para definição da profundidade da segunda amostragem ao longo da coluna d'água na região da plataforma continental. LDA = lâmina d'água.

Para amostragem sobre o talude, foi necessária a identificação do núcleo de cada massa d'água presente na região. Tanto para identificação das massas quanto para identificação dos núcleos foi aplicada a Análise Multiparamétrica Objetiva (AMO) (Foloni-Neto,2008) (Figura 3).

Foram amostradas as profundidades SS (Subsuperfície – 1 m de profundidade), SP (Segunda Profundidade - definida como a base da camada de mistura, a partir do critério de decréscimo em 0,5°C da temperatura da superfície), ACAS (núcleo da Água Central do Atlântico Sul, definido a 250 m de profundidade), AIA (núcleo da

Água Intermediária Antártica, definido a 800 m), ACS (núcleo da Água Circumpolar Superior, definido a 1200 m) e APAN (núcleo da Água profunda do Atlântico Norte, definido a 2300 m) (Tabela1 e Figura 3).

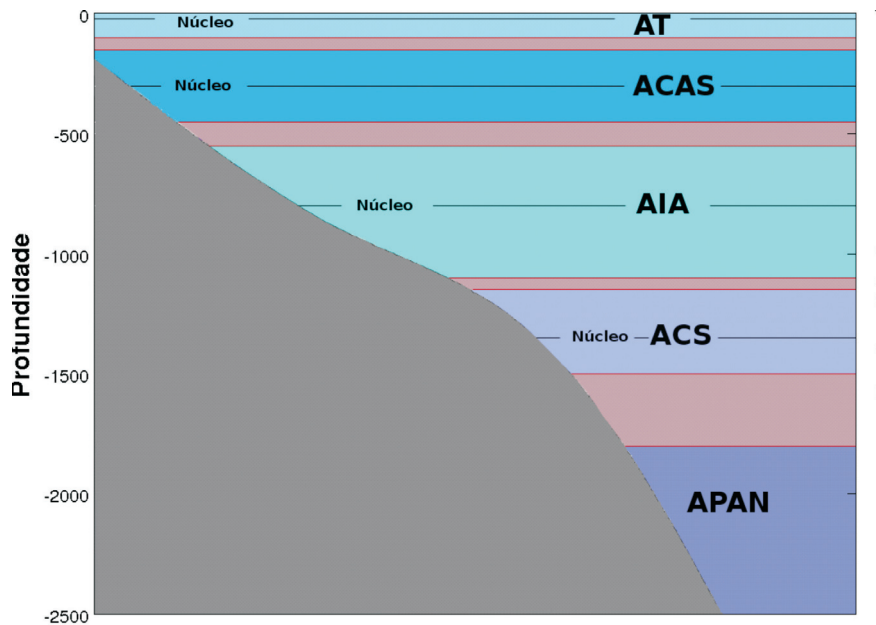


Figura 3 – Diagrama representando as diferentes massas de água presentes na região oceânica da Bacia de Campos e seus respectivos núcleos: Água Tropical (AT), Água Central do Atlântico Sul (ACAS), Água Intermediária Antártica (AIA), Água Circumpolar Superior (ACS) e Água Profunda do Atlântico Norte (APAN).

Tabela 1 – Profundidades de amostragem planejada de hidroquímica das campanhas do sistema pelágico.

Transectos: A, B, C, D, E, F, G, H e I								
Isóbatas:	1	2	3	5	6	8	10	12
	25 m	50 m	75 m	150 m	400 m	1000 m	1900 m	3000 m
Subsuperfície (SS -1 m)	X	X	X	X	X	X	X	X
Segunda profundidade (SP)	X	X	X	X	X	X	X	X
250 m					X	X	X	X
800 m						X	X	X
1200 m							X	X
2300 m								X

Vale destacar, que todos os parâmetros para avaliação de contaminantes orgânicos e inorgânicos foram somente coletados na profundidade denominada subsuperfície (1m)

As coordenadas geográficas das estações efetivamente amostradas são apresentadas no Anexo I.

Considerando a malha amostral planejada de 72 estações para amostragem hidroquímica, todas as estações e profundidades previstas foram efetivamente amostradas, exceto as estações G06, H12 e I12 no período seco.

Equipamentos de coleta e operação

As amostras de água foram coletadas com rosette equipada com um arranjo de até 12 garrafas e um CTD Seabird® (Figura 4). As garrafas acopladas eram do tipo Niskin de 10 L (General Oceanics®, revestidas com teflon) ou GO-FLO (General Oceanics®), de 10 L, totalizando uma capacidade de coleta de 120 L de água por lançamento. Um exemplo de arranjo da rosette pode ser observado na Tabela 2.



Figura 4 - Rosette equipada com garrafas Niskin, GO-FLO e CTD.

Tabela 2 – Arranjo da rosette com garrafas Niskin e GO-FLO para operação na isóbata de 3000 m, com previsão de amostragem em 6 profundidades pré-definidas.

Go-Flo 1	Go-Flo 2	Go-Flo 3	Go-Flo 4	Niskin 1	Niskin 2	Niskin 3	Niskin 4	Niskin 5	Niskin 6	Niskin 7	Go-Flo 5
38,3 L necessários para a coleta a 1 m				22,6 L necessários para a coleta na BCM			8,2 L coleta a 250 m	8,2 L coleta a 800 m	8,2 L coleta a 1200 m	8,2 L coleta a 2300 m	Extra

Nas estações sobre o talude, foram necessários dois lançamentos de rosette para amostragem da quantidade de água necessária para avaliação de todos os parâmetros.

A coluna foi perfilada com o CTD para obtenção de medições *in situ* de temperatura, salinidade e condutividade, sendo também ocasionalmente utilizados sensores de pH, Oxigênio Dissolvido e fluorímetro. Também foi avaliada a transparência da coluna d'água com disco de Secchi, o qual era acoplado ao sistema CTD-rosette.

Embarcação

Durante o projeto, foram realizadas amostragens em cinco campanhas (grandes períodos que possuem similaridade sazonal), distribuídas em 23 pernadas de duração mínima de sete e máxima de 30 dias. Cada pernada recebeu a denominação de HAB, sendo numerados de HAB01 a HAB23. As campanhas para avaliação do compartimento água foram realizadas em duas embarcações distintas, conforme Tabela 3 e figura 5.

Tabela 3 – Campanhas, pernadas, períodos de coleta e embarcações utilizadas nas campanhas de amostragem de água.

Campanha	Pernada	Data de coleta	Embarcação
Período Chuvoso (PC)	HAB 12, 14 e 15	25/2/2009 - 13/04/2009	R/V Gyre
Período Seco (PS)	HAB 18 e 19	05/08/2009 - 17/09/2009	R/V Luke Thomas



Figura 5 – Embarcações utilizadas para amostragem do sistema pelágico: R/V Gyre (período chuvoso 2009) e R/V Luke Thomas (período seco 2009).

Procedimentos realizados a bordo da embarcação

As atividades de amostragem de água requerem processamento expressivo das amostras a bordo da embarcação e, na maioria das vezes, imediatamente após a amostragem, como titulações e filtrações. Esta parte do trabalho de bordo foi feita, majoritariamente, com equipes das Universidades contando com apoio de nossa equipe especializada de bordo.

Todos os procedimentos realizados (tanto pela equipe da Universidade quanto pela equipe da embarcação) foram supervisionados por um profissional, designado pelo laboratório que recebeu as amostras, para que fosse executada uma verificação de procedimentos e o controle de qualidade das etapas de amostragem, retirada e acondicionamento das amostras.

Para todos os parâmetros orgânicos e/ou referentes à avaliação de contaminantes, foram realizados brancos de frascaria e de campo.

A seguir serão apresentados os parâmetros estudados nas amostragens do sistema pelágico e as variações de procedimentos para amostragem, processamento e acondicionamento a bordo.

Parâmetros avaliados in situ

- Amostragem a partir de alíquotas obtidas nas garrafas Niskin ou GO-FLO
- pH – Potenciômetro de bancada
 - Oxigênio Dissolvido – Dados obtidos com o sensor acoplado ao CTD, de forma contínua na coluna d'água, e com titulação (método de Winkler) nas amostras discretas obtidas em cada profundidade
 - Transparência - Medição com Disco de Secchi – 50 cm de diâmetro

Parâmetros que necessitam de filtração prévia

Amostragem a partir de alíquotas obtidas nas garrafas Niskin ou GO-FLO

- Material Particulado em Suspensão (em filtros de porosidade 0,45 e 0,7 μm , sendo que o primeiro só foi amostrado na profundidade SS)
- Carbono, nitrogênio e enxofre na fração particulada (CNS e COP)
- Fósforo orgânico na fração particulada (Porg)
- Carbono orgânico dissolvido (COD)
- Matéria orgânica cromófora dissolvida (CDOM)

Os procedimentos detalhados sobre o procedimento de bordo para os parâmetros acima descritos encontram-se no capítulo de metodologias analíticas deste volume.

Parâmetros químicos que necessitam de adição de preservantes

Amostragem a partir de alíquotas obtidas nas garrafas GO-FLO

- Fenóis
- Hidrocarbonetos monoaromáticos voláteis (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno - BTEX)
- Metais dissolvidos (Al, As, B, Ba, Hg, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn)

Os procedimentos detalhados sobre o procedimento de bordo para os parâmetros acima descritos encontram-se no capítulo de metodologias analíticas deste volume.

Parâmetros químicos somente refrigerados ou congelados

Amostragem a partir de alíquotas de garrafas Niskin ou GO-FLO (estas últimas para todos os contaminantes)

- Nutrientes (ortofosfato reativo, fósforo total, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato e silicato)
- Total de Hidrocarbonetos do Petróleo (TPH)
- N-Alcanos e Mistura Complexa não Resolvida (MCNR)
- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)
- Sulfetos – este parâmetro foi avaliado somente nas campanhas do período chuvoso 2009

Os procedimentos detalhados sobre o procedimento de bordo para os parâmetros acima descritos encontram-se no capítulo de metodologias analíticas deste volume.

AMOSTRAGEM – COMPARTIMENTO SEDIMENTO

Desenho amostral

Malhas amostrais empregadas nas avaliações do compartimento sedimento

Malha amostral - Macroavaliação

Para a macroavaliação da Bacia de Campos, em escala regional, foram planejadas 108 estações de coletas distribuídas por 12 (doze) isóbatas, a saber: 25, 50, 75, 100, 150, 400, 700, 1000, 1300, 1900, 2500, 3000m. Cada estação foi posicionada sobre 9 (nove) transectos dispostos paralelamente a batimetria. Os transectos foram distribuídos latitudinalmente pela Bacia de Campos de forma a evitar áreas congestionadas por obstáculos (plataformas, dutos e poços) e áreas recortadas por cânions. O transecto denominado A, posicionado mais ao sul distou, em média 25 Km do limite sul da Bacia de Campos e o transecto I, posicionado mais ao norte distou, em média, 60 Km do limite norte (Figura 6).

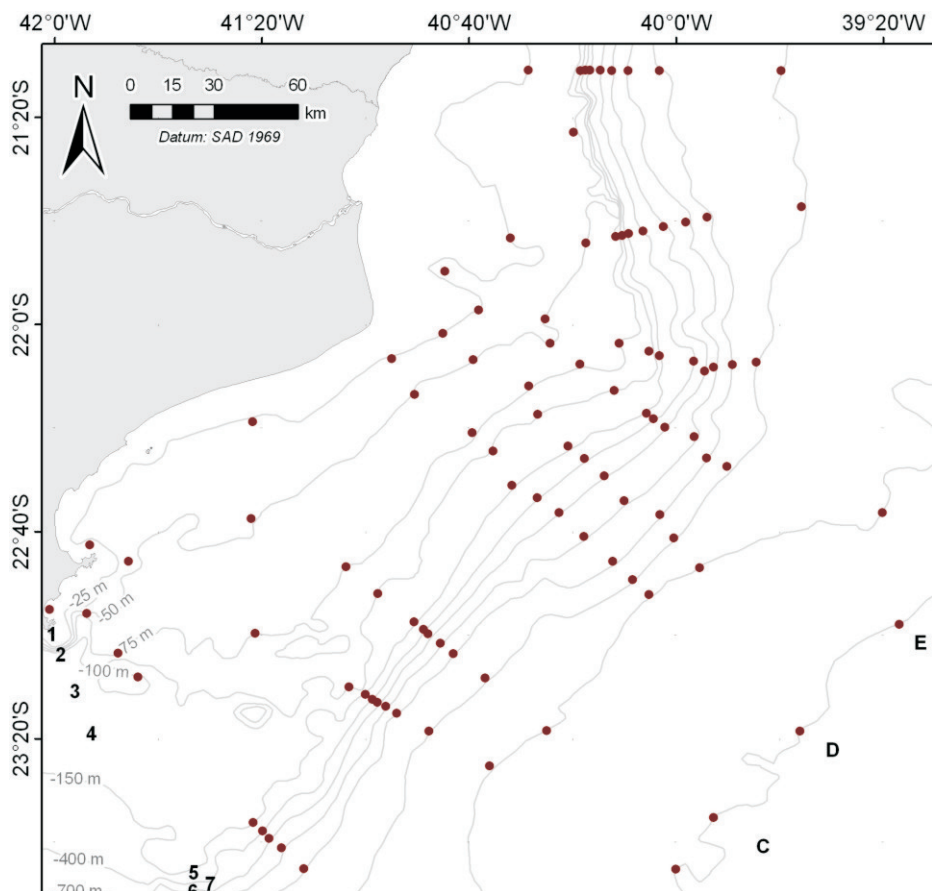


Figura 6 – Malha amostral para avaliação do compartimento sedimento da Bacia de Campos, mostrando as 108 estações amostradas planejadas em cada período estudado.

Malha amostral - Cânions

Para a avaliação do habitat Cânions, foram escolhidos dois cânions ao norte da Bacia de Campos: cânion Almirante Câmara (CANAC) e cânion Grussaí (CANG). No interior de cada um, foram definidas quatro estações amostrais dispostas sobre quatro isóbatas (400 m, 700 m, 1000 m e 1300m) (Figura 7). O desenho amostral também considera as estações amostrais da malha da macroavaliação que se referem ao talude adjacente.

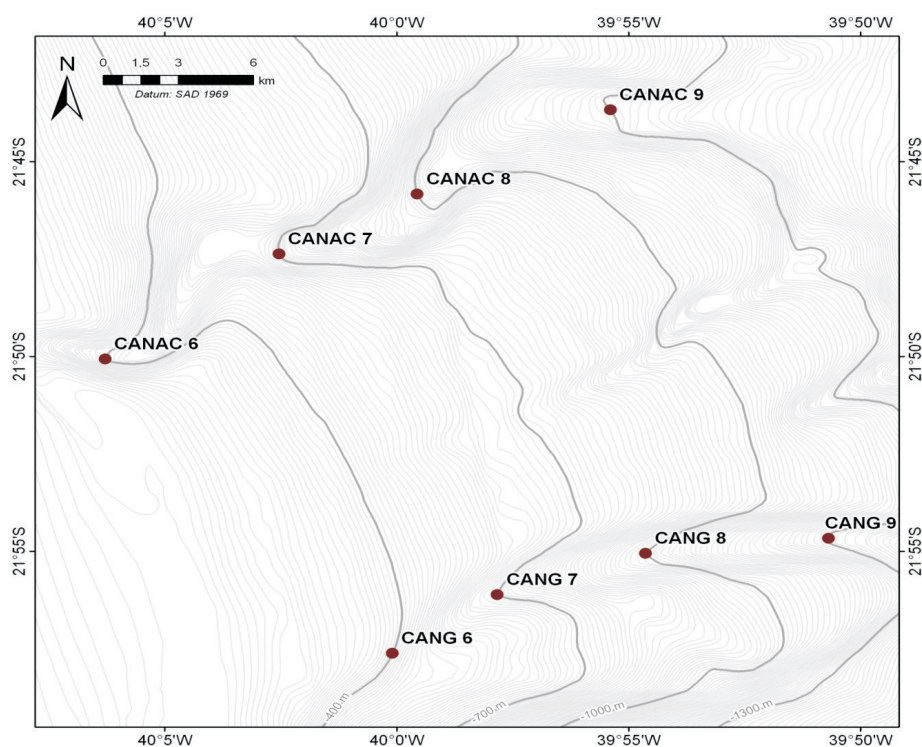


Figura 7 – Malha amostral para avaliação do habitat Cânions na Bacia de Campos com estações dispostas nos cânions Grussaí (CANG) e Almirante Câmara (CANAC) e no talude adjacente (transectos G e H), mostrando as estações planejadas em cada período estudado.

Equipamentos de coleta e operação

As amostras de sedimento foram coletadas com pegadores de fundo, que devido à variação faciológica existente entre a plataforma continental e o talude, foram diferenciados. Foi utilizado um van Veen para área rasas (profundidades inferiores a 200m) e um box-corer para áreas profundas (entre 200 e 3000m). Apesar de diferentes (Figura 8), ambos possuem a mesma lógica de amostragem: manutenção de integridade da superfície do sedimento, retirada de amostras por janelas superiores e fechamento inferior de mandíbulas como os pegadores tipo Eckeman (Tabela 4).

Tabela 4 – Equipamentos empregados nas amostragens de sedimento:

Característica	vanVeen	Box-Corer
Dimensões	92 x 80 x 40 cm	50 x 50 x 50 cm
Habitat avaliado	Plataforma Continental e Foz RPS	Talude e Cânions
Área de atuação	Água rasa e granulometria grosseira	Água profunda e granulometria fina

Ambos os equipamentos de coleta de sedimento utilizados possuem janela superior ampla que possibilitou a retirada das amostras sem perturbação da camada superficial da coluna de sedimento (Figura 8). A inserção de gabaritos, com localização no equipamento e volume predefinidos, para a retirada de todos os parâmetros em apenas um lançamento por réplica é ilustrada na figura 9.



Figura 8 – Amostrador de fundo do tipo vanVeen utilizado nas coletas de sedimento da Plataforma Continental e foz do Rio Paraíba do Sul (A). Box-corer utilizado nas coletas de sedimento do Talude e Cânions (B).



Figura 9 – Gabaritos metálicos e plásticos inseridos no sedimento coletado com vanVeen (A) e Box-corer (B), para amostragem e posterior análise de diferentes parâmetros nos estratos de 0-2 cm e 0-10cm da coluna sedimentar.

De forma complementar foi utilizado um perfilador oceanográfico do tipo CTD (*Conductivity, Temperature and Depth*), para obtenção *in situ* de informações de temperatura, salinidade, condutividade e pressão na coluna e massa d'água próxima ao fundo. Este equipamento foi fixado numa rossette, quando em áreas sobre o talude, ou foi diretamente lançado, quando em áreas rasas, sempre imediatamente após o término das amostragens em cada estação.

Embarcação

Durante o projeto, foram realizadas amostragens em cinco campanhas (grandes períodos que possuem similaridade sazonal) distribuídos em 23 pernas, denominadas HABs e numeradas sequencialmente (HAB01 a HAB23). As campanhas exclusivas para as amostragens de sedimento totalizaram 11 (onze) pernas (Tabela 5).

Tabela 5 – Campanhas, pernasadas e períodos de coleta das amostragem de sedimento do Projeto HABITATS: Campanhas, pernasadas, períodos de coleta e embarcações utilizadas nas campanhas de amostragem de água:

Campanha	Pernada	Embarcação	Data de coleta
Talude Período Seco (TPS)	HAB 03 e 04	R/V Gyre	02/05/2008 a
Plataforma Período Seco I (PPSI) *	HAB 05, 06 e 07	R/V Emma McCall	15/07/2008
Talude Período Chuvoso (TPC)	HAB 08, 09 e 10	R/V Gyre (HAB 8 e 10) R/V Emma McCall (HAB9)	05/01/2009 a 17/03/2009
Plataforma Período Chuvoso (PPC)	HAB 11 e 13	R/V Emma McCall	
Plataforma Período Seco II (PPSII)	HAB 16 e 17	R/V Emma McCall	16/06/2009 a 27/07/2009

As amostragens realizadas sobre a plataforma foram as mais complexas, devido a grande variedade de fundos inconsolidados (lama, areia e cascalho biogênico e suas diferentes combinação). O equipamento utilizado na primeira campanha de 2008 (HAB 05, 06 e 07) mostrou-se insuficiente para amostragem de todos os parâmetros e, além disto, foram identificadas inconsistências no processamento de algumas amostras entre as campanhas. Desta forma, foi idealizado e testado um amostrador (Figura 8A) com volume suficiente para coletar todos os parâmetros em um único lançamento por réplica e tornando mais fácil a retirada das amostras. Assim, as amostras da plataforma continental referentes ao período seco de 2008 (HAB 05 e 06) foram recoletadas em 2009 (HAB 16 e 17), mas alguns parâmetros tiveram suas amostras analisadas. Assim, para a avaliação de informações granulométricas e carbonato, teremos informações de três campanhas sobre a plataforma continental, ao contrário dos demais parâmetros que contarão sempre com duas campanhas.

Na figura 10, estão ilustrados os navios R/V Gyre e R/V Emma McCall utilizados nestas pernasadas e suas características são apresentadas na tabela 6.



Figura 10 – Navios R/V Gyre e R/V Emma McCall utilizados para amostragem de sedimento na Bacia de Campos.

Tabela 6 – Características das embarcações utilizadas nas campanhas de sedimento

Característica	R/V Gyre	R/V Emma MacCall
Pernadas de sedimento	HAB 03, 04, 08 e 10	HAB 05, 06, 09, 11, 13, 16 e 17
Ano de fabricação	1973	2003
Local de fabricação	New Orleans, EUA	Cameron, EUA
Comprimento	55 metros	46,60 metros
Calado	3,5 metros	3,66 metros
Limitações operacionais	Beaufort 6	Beaufort 6
Acomodações	11 tripulantes + 24 cientistas	12 tripulantes + 14 cientistas
Regime de trabalho	turno 12h/12h	turno 12h/12h

Metodologia de Campo

Procedimento de coleta

As atividades de amostragem de sedimento são de difícil obtenção, uma vez que os requisitos de aceite da mesma são rigorosos (conforme abaixo descritos). Este tipo de amostragem foi feito, majoritariamente, pelas equipes especializadas vinculadas à embarcação. Entretanto, todos os procedimentos realizados foram supervisionados por um profissional, designado pelos laboratórios que receberam as amostras. O objetivo dele é realizar a verificação de procedimentos de bordo e o controle de qualidade das etapas de amostragem, retirada e acondicionamento das amostras.

Ao chegar na estação de coleta primeiramente foi delimitado um raio de 150 m de atuação. Dentro deste perímetro os amostradores foram lançados visando a obtenção de 3 (três) réplicas. As amostragens seguiram os critérios de repetição e aceite descritos a seguir:

- Três lançamentos sem nenhuma obtenção de amostra válida – necessidade de deslocamento da estação, respeitando a batimetria previamente definida;
- Seis tentativas de amostragem devem ser feitas, no máximo, para a execução das estações situadas na área do talude e cânions e nove tentativas, nas estações sobre a plataforma continental e foz do rio Paraíba do Sul;
- Foram consideradas aceitas as amostragens que apresentem as seguintes características: total fechamento do equipamento; distribuição homogênea do sedimento em toda a área interna do amostrador e altura mínima da coluna sedimentar (10 cm no van Veen e 15 cm no box-corer)

Todas as superfícies dos amostradores foram registradas através de fotografia, sendo avaliadas as características gerais do sedimento, tais como: coloração, bioturbação e presença de megabentos.

A retirada das amostras foi feita de forma padronizada com auxílio de gabaritos ou mini-testemunhos. As amostras destinadas à avaliação de parâmetros físico-químicos corresponderam à camada superficial do sedimento (0-2 cm) e foram as primeiras a serem retiradas do equipamento, seguidas pelas amostras biológicas (0-10cm).

Parâmetros avaliados

Abaixo serão apresentados os parâmetros estudados e as variações de procedimentos para amostragem, processamento e acondicionamento de amostras a bordo.

Parâmetros avaliados in situ

- Temperatura do sedimento
 - Características visuais do sedimento (tipo de fundo, cor do sedimento, textura do sedimento, presença de organismos na superfície e sinais de bioturbação)
 - Temperatura e salinidade obtidas com CTD próximas ao fundo oceânico
-

Parâmetros físico-químicos avaliados no sedimento

Os parâmetros físico-químicos avaliados foram os abaixo listados:

- Granulometria
- Carbonatos
- CNPS (carbono orgânico, nitrogênio, fósforo e enxofre)*
- Lipídeos (ácidos graxos, esteróis e n-alcóois)*
- Aminoácidos*
- Carbono Negro*
- Total de hidrocarbonetos (THP)*
- N-alcanos e mistura complexa não resolvida (MCNR)*
- Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)*
- Hopanos e esteranos*
- Isótopos estáveis*
- Lignina
- Sulfetos Voláteis em ácido / Metais simultaneamente extraídos (AVS/SEM)
- Metais

Todos os parâmetros químicos foram indicados numa categoria definida como “Orgânicos” (marcados com asterisco acima) foram avaliados a partir de uma mesma amostra. Todos os parâmetros foram coletados em triplicata em cada estação. Os procedimentos para obtenção, acondicionamento e conservação das amostras seguem descritos na tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros amostrados, estrato, recipiente e metodologia de conservação das amostras nas campanhas de sedimento

Parâmetro	Nº testemunhos (10x10cm)	Estrato (cm)	Volume amostrado (cm ³)	Gabarito	Recipiente	Con- servação
Orgânicos	2	0-2	400	plástico	pote metálico	congelado
Sedimentologia	1	0-2	200	plástico	saco plástico	congelado
AVS/SEM	1	0-2	100	plástico	pote plástico	refrigerado
Metais	1	0-2	200		saco plástico	congelado

Referências bibliográficas

Levin, A.L. 2010. The role of habitat heterogeneity in generating and maintaining biodiversity on continental margins: an introduction. *Marine Ecology* 31 (1): 1-5

ISO 15972:2009. Water quality - Guidance on quantitative and qualitative investigations of marine phytoplankton. 29 pp.

II. METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS QUÍMICOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA E SEDIMENTO (INCLUINDO GRANULOMETRIA)

1 - Introdução

São descritos neste capítulo os procedimentos analíticos empregados nas análises químicas (e física – granulométrica), para atender às necessidades do projeto Habitats em amostras de água (material dissolvido e em suspensão) e de sedimento.

Na água, o estudo envolveu a determinação de nutrientes (ortofosfato reativo, fósforo total, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato e silicato), material particulado em suspensão, nutrientes particulados (C, N, P e S), carbono orgânico dissolvido e matéria orgânica cromófora dissolvida. Além destes, foram determinados metais traço (Al, As, B, Ba, Hg, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn) e contaminantes e ou compostos orgânicos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA; n-alcanos; hidrocarbonetos totais de petróleo – TPH; hidrocarbonetos monoaromáticos voláteis, benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos – BTEX; fenóis).

As amostras de sedimento foram submetidas à determinação da distribuição granulométrica, além de: metais traço (Al, Fe, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn); carbono orgânico e nitrogênio total; sulfetos ácidos voláteis (AVS) e metais simultaneamente extraídos (SEM), Ni, Cu, Zn, Cd e Pb; lignina; carbono negro; HPA; marcadores moleculares (hopanos e esteranos); hidrocarbonetos alifáticos. Para a caracterização do pool de matéria orgânica nos sedimentos, assim como de suas alterações foram realizadas análises de lipídeos marcadores (esteróis, álcoois e ácidos graxos), isótopos estáveis de C e N (razões isotópicas - $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) e aminoácidos.

2 – Análises nas amostras de água

2.1 - Hidroquímica

Armazenamento e preservação

Após amostragem, as amostras de água para hidroquímica foram subdivididas, ficando uma alíquota para a determinação de nutrientes dissolvidos (nitrato, N-amoniaco, silicato, orto-fosfato) e totais (N e P), e outra para a determinação de material particulado em suspensão, nutrientes particulados (C, N, P e S), carbono orgânico dissolvido (COD) e matéria orgânica cromófora dissolvida (CDOM).

A alíquota para nutrientes foi colocada num frasco de polipropileno de 1 L, previamente lavado com HCl 1:1 e com água ultrapura (Milli-Q® Gradient UV). As amostras para as determinações de nutrientes foram imediatamente (5 minutos no máximo) congeladas em freezer.

Para a determinação do material particulado em suspensão (MPS), nutrientes particulados (C, N, P e S), carbono orgânico dissolvido (COD) e matéria orgânica cromófora dissolvida (CDOM), um volume de até seis litros de água foi separado em frasco de polipropileno de 10 L, e filtrado imediatamente. A filtração a vácuo, em subalíquotas de volumes iguais e até a saturação do filtro ou até 3 L, foi realizada em duplicata para cada amostra sob pressão máxima de 250 mmHg, em filtros de fibra de vidro Whatman GF/F de 25 mm de diâmetro. Nas amostras de superfície foram ainda realizadas filtrações para a determinação de MPS em filtro de membrana (uniplicata em ester de celulose – Millipore®, 0,45 µm). Os filtros GF/F foram previamente calcinados em mufla por 4 horas, em temperatura de 510 °C, pesados em balança analítica e acondicionados em porta-filtros de acrílico limpos, identificados e numerados em laboratório. Os filtros de membrana também foram previamente pesados e acondicionados em porta-filtros identificados e numerados. Após o processo de filtração, os filtros em seus respectivos porta-filtros foram armazenados em sacos plásticos devidamente identificados, e guardados em geladeira. Das subalíquotas filtradas para MPS (GF/F) foram coletadas duplicatas para a determinação de COD. As amostras de COD foram acondicionadas em frascos de vidro âmbar de 40 mL previamente lavados com solução sulfocrômica e água ultrapura®, contendo 0,4 mL de ácido orto-fosfórico e armazenadas em geladeira até o momento da análise. Das mesmas subalíquotas filtradas foi retirada uma amostra

para a determinação da CDOM, a qual foi mantida em geladeira até a leitura em laboratório.

As amostras de material particulado foram submetidas ao processo de secagem assim que estas chegaram ao laboratório. Para a secagem, utilizou-se estufa de circulação de ar a 40 °C até peso constante (três a quatro dias). Mesmo após a secagem os filtros foram mantidos na estufa até o seu processamento.

As subalíquotas das amostras filtradas para determinação de COD permaneceram na geladeira até o processamento, assim como as de CDOM.

Nutrientes

Para todos os métodos empregados, as amostras foram analisadas em triplicata. O ortofosfato reativo foi determinado pelo método fosfomolibídico (Grasshoff *et al.*, 1983). Para o fósforo total, as amostras foram digeridas em meio ácido com persulfato de potássio e determinadas pelo método anterior. O nitrogênio amoniacal ($\text{N-NH}_3 + \text{N-NH}_4^+$, a partir de agora denominado simplesmente de amônia) foi determinado pelo método do azul de indofenol (Parsons *et al.*, 1984). O nitrito foi determinado pelo método da diazotação (Grasshoff *et al.*, 1983). O nitrato foi determinado por redução em coluna de Cd-Cu seguido de diazotação (Grasshoff *et al.*, 1983), tendo sido analisado via análise por injeção em fluxo. O silicato foi determinado pelo método silicomolibídico (Grasshoff *et al.*, 1983). Os métodos colorimétricos foram executados em espectrofotômetro UV-Vis Perkin-Elmer Lambda 20, com duplo feixe ótico e em cubetas de 10 cm de percurso ótico.

Os limites de detecção dos métodos foram estimados como sendo três vezes o desvio padrão dos brancos, multiplicado pelo fator de calibração (Tabela 1). O limite de detecção para o ensaio de amônia foi estimado em 0,05 μM .

Tabela 1 - Dados sobre o controle de qualidade analítico para as determinações de ortofosfato, nitrito, nitrato e silicato, obtidos através da determinação de soluções padrão da ISO (International Organization for Standardization)

PARÂMETROS	LIMITES DE DETECÇÃO
P- PO_4^{3-}	0,01 μM
N- NO_2^-	0,02 μM
N- NO_3^-	0,07 μM
Si- SiO_2	0,01 μM

Material particulado em suspensão (MPS), nutrientes particulados (C, N, P e S) carbono orgânico dissolvido (COD) e matéria orgânica cromófora dissolvida (CDOM)

O Material Particulado em Suspensão (MPS) foi determinado gravimetricamente em filtros Whatman GF/F e de membrana (éster de celulose) e pesados em balança analítica, com precisão de 0,0001 g.

De uma das duplicatas de filtros utilizados na determinação de MPS também foram obtidas as concentrações de Carbono Orgânico Particulado e Nitrogênio Particulado Total, através de combustão em Analisador Elementar CHNS/O Perkin Elmer 2400 Series II. Os filtros, previamente secos, foram oxidados a 925°C com O₂ ultrapuro. Os produtos da combustão, uma mistura de CO₂, NO_x e H₂O, foram carregados por um gás inerte (He ultrapuro) para uma coluna de redução mantida a 640 °C. Em outro compartimento, os constituintes da mistura de gases foram separados através de uma coluna cromatográfica e detectados em função das suas termo-condutividades.

O equipamento foi calibrado utilizando-se padrões de Acetanilida e as análises foram feitas em duplicata apresentando uma precisão entorno de 95 % tanto para carbono quanto para nitrogênio. Os valores dos limites de detecção (LD) foram estimados em 0,002 mg /L para o C e 0,0003 mg /L para o N. O limite de detecção do método foi calculado segundo Skoog & Leary (1992) de acordo com a Equação 1:

$$LD = 3 DP_{\text{brancos}} / a \quad (1)$$

Onde: DP_{brancos} representa o desvio padrão de um número significativo de brancos (20 a 30) e *a* corresponde à inclinação da curva de calibração

Do outro filtro da duplicata foram determinadas as concentrações de Fósforo e de Enxofre Particulados Totais através de digestão em presença de 5 mL de água régia invertida (HNO₃:HCl; 3:1 v/v), em tubos de ensaio. Os tubos de ensaio contendo as amostras foram aquecidos aproximadamente a 100 °C por uma hora em “blocos digestores” sob exaustão. Posteriormente, as amostras “digeridas” foram preservadas até atingirem a temperatura ambiente e adicionados 15mL de água ultrapura (Milli-Q), perfazendo um volume final de aproximadamente 20 mL. Os extratos foram filtrados em papel de filtro quantitativo JP40 com 25 µm de porosidade

e aferido o volume final de 20 mL para posterior determinação do fósforo e enxofre em ICP-OES mod. 720 (Varian). As estimativas de limite de detecção para o aparelho foram de 2 e 7,6 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

As subalíquotas de água filtradas para determinação de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) foram acidificadas (HCl 2N), purgadas com ar puro e submetidas à oxidação catalítica em alta temperatura (HTCO) em um TOC-5000 Analyser (Shimadzu). O limite de detecção foi estimado como sendo três vezes o desvio padrão dos brancos (N=30), em 0,01 mg L⁻¹.

As amostras para determinação do CDOM (matéria orgânica cromófora dissolvida) filtradas no campo em filtros GF/F foram refiltradas posteriormente no laboratório em filtros de acetato de celulose (Sartorius Stedim, < 0,2 μm). Medidas de absorbâncias foram realizadas, tanto na fração menor que 0,7 μm , quanto na fração menor que 0,2 μm , através de um espectrofotômetro de duplo feixe (Shimadzu UV-Vis, modelo UV-1800), utilizando cubetas de quartzo de 100 mm de passo óptico e, como referência, água ultrapura. Os espectros de absorção integraram o intervalo entre 280 e 700 nm, incluindo, portanto, as regiões do ultravioleta B (UV-B, 280-315 nm), ultravioleta A (UV-A, 315-400 nm), ultravioleta A e B, (UV, 280-400 nm) e da radiação fotossinteticamente ativa (RFA, 400-700 nm). Os coeficientes de absorção da MODC, $\alpha_{MODC}(\lambda)$, foram calculados de acordo com a Equação 2.

$$\alpha_{MODC}(\lambda) = 2,303 A_{MODC}(\lambda) l^{-1} \quad (2)$$

Onde: $\alpha_{MODC}(\lambda)$ representa o coeficiente de absorção da MODC em um dado comprimento de onda, $A_{MODC}(\lambda)$ é a absorbância da MODC em um dado comprimento de onda e l é o passo óptico da cubeta em metros.

Os resultados foram convertidos em médias ($\bar{\alpha}_{MODC}$), considerando os intervalos espectrais supracitados, além de um intervalo genérico entre 300-650 nm. Os limites de detecção (LD) do instrumento foram agrupados por faixa espectral, sendo as médias iguais a 0,017 / m (UV), 0,015 / m (UV-B), 0,014 / m (UV-A), 0,008 / m (RFA) e 0,013 / m. Estes foram calculados de acordo com Stedmon & Markager (2001), multiplicando-se os desvios padrão de cinco espectros de água ultrapura por um fator de dois.

Os coeficientes de inclinação espectral (S) foram, por sua vez, estimados de acordo com Stedmon *et al.* (2000) via ajuste não linear da Equação 3, usando-se

um método iterativo no programa Statistica (StatSoft, Inc. 1984-2000). Os intervalos espectrais usados foram: UV-B, UV-A, UV, RFA e entre 300-650 nm.

$$a_{MODC}(\lambda) = a_{MODC}(\lambda_0) e^{-S(\lambda_0 - \lambda)} + K \quad (3)$$

Onde: $a_{MODC}(\lambda)$ é o coeficiente de absorção da MODC em um dado comprimento de onda; S é o coeficiente de inclinação espectral que define a taxa de decréscimo de $a_{MODC}(\lambda)$ em função do aumento do λ ; λ_0 e λ representam um intervalo espectral definido; K é uma constante associada às alterações de linha de base não relacionadas ou influenciadas pela matéria orgânica dissolvida (Stedmon *et al.* 2000).

A atividade óptica da matéria orgânica dissolvida cromófora (MODC) foi avaliada através do cálculo dos coeficientes de absorção específicos, $a^*_{MODC}(\lambda)$ ($m^2 g^{-1}$ COD), isto é, normalizando-se, em cada amostra, os coeficientes $a_{MODC}(\lambda)$ (m^{-1}) pela concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) ($g m^{-3}$).

2.2 - Metais Traço em Água do Mar

O objetivo do presente trabalho foi a determinação de Al, As, B, Ba, Hg, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn em amostras de água do mar coletadas na costa do Estado do Rio de Janeiro, utilizando o mínimo de pré-tratamento de amostra, a fim de evitar contaminações e perdas, além de responder às demandas de tempo e número de amostras da malha de caracterização regional da Bacia de Campos. Deste modo, As foi determinado diretamente na água do mar por Absorção Atômica com Geração de Hidretos (HG-AFS), após a prévia redução da amostra por iodeto de potássio e ácido ascórbico. O Hg foi determinado também diretamente em água do mar, por absorção atômica de vapor frio (CV-AAS), utilizando um equipamento multipasso dedicado e cloreto estanoso como redutor, enquanto Al foi também determinado diretamente por absorção atômica com fonte contínua e alta resolução no forno de grafite (HR-CS GF AAS). Os elementos restantes foram determinados por espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), após diluição da amostra.

Instrumentação

Para a determinação de As por HG-AFS, foi utilizado um espectrômetro de fluorescência atômica modelo Excalibur Millenium (PS Analytical, Kent, Reino Unido), equipado com uma lâmpada de catodo oco de As (PS Analytical, Kent, Reino Unido). Para a determinação de Hg foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica modelo RP 90 (Lumex, San Petersburg, Rússia), equipado com célula multipasso e módulo para análise de amostras líquidas. Para as determinações por ICP MS, foi utilizado um espectrômetro modelo 7500 (Agilent, Tóquio, Japão), associado ao autosampler modelo I-AS (Agilent). As determinações de Al por GF AAS foram realizadas em um equipamento Contraa 700 (Analytik Jena, Jena, Alemanha), equipado com um amostrador automático MPE 60, utilizando argônio 99,99% (Linde, Rio de Janeiro, Brasil), como gás de proteção e purga.

Reagentes e soluções

Água ultrapura (resistividade $>18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) foi obtida mediante um ultrapurificador modelo Lyne Master (Gehaka, S. Paulo, Brasil). Todos os reagentes foram de grau analítico, no entanto os ácidos nítrico e clorídrico (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foram purificados, em subdestilador de teflon modelo ECO IR (Maassen GmbH, Alemanha). Para As, a solução redutora de borohidreto de sódio 1,5 % m/v foi preparada diariamente pela dissolução do sal (Merck, Darmstadt, Alemanha) em uma solução 0,4% m/v de hidróxido de sódio (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil). A solução pré-redutora de ácido ascórbico (0,4% m/v) + iodeto de potássio (2% m/v) foi preparada pela dissolução dos sais (Merck, Darmstadt, Alemanha) em água ultrapura. Argônio e nitrogênio (Linde, Rio de Janeiro, Brasil) foram utilizados como gás de arraste e secagem, respectivamente. Para Hg, a solução redutora de cloreto estanoso foi preparada pela dissolução do sal em ácido clorídrico concentrado, fervendo-se para total dissolução. Esta solução foi aerada por várias horas, com ar purificado pela passagem por uma rede de Au, para eliminação do Hg, e avolumada com água ultrapura até uma concentração 10% m/v. Para determinação de Al, a solução modificadora de Pd+Mg ($1,5 \text{ g L}^{-1} \text{ Pd} + 1,0 \text{ g L}^{-1} \text{ Mg}$) foi preparada pela mistura e diluição adequadas de soluções de nitrato de paládio ($10,0 \text{ g L}^{-1}$) e nitrato de magnésio ($10,0 \text{ g L}^{-1}$) (Merck, Darmstadt, Alemanha).

As soluções de calibração de Al, As, B, Ba e Hg foram preparadas a partir de soluções padrão monoelementares $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$, obtidas a partir de ampolas Titrisol (Merck, Darmstadt, Alemanha). Para os demais elementos, realizou-se a diluição adequada de solução padrão multielementar IV (Merck, Darmstadt, Alemanha). Para o As, a solução diluente dos padrões foi HCl $3,5 \text{ mol L}^{-1}$. Para os demais, HNO_3 0,2% m/v foi usado como diluente. Todas as soluções de calibração foram preparadas diariamente. Como material de referência certificado (CRM) foi utilizado o CASS 4 (Nearshore Seawater Reference Material for Trace Metal), do Conselho Nacional de Pesquisas do Canadá.

Materiais e Lavagem

Tubos novos de polipropileno (Sarstedt, Berlin, Alemanha), de 50 e 15 mL, de fundo cônico e tampa de rosca, previamente calibrados, mostraram-se adequados para as diluições e guarda das amostras, após testes de lixiviação com ácido nítrico em várias de suas bateladas. Garrafas PET, de 500 ml foram utilizadas para o armazenamento de amostras visando a determinação de Hg. Todo este material foi descontaminado pela imersão em Extran, enxágüe, e nova imersão, em ácido nítrico (1:1), por, pelo menos, 24 h, seguido de copiosa lavagem com água deionizada e água ultrapura. O material foi seco protegido de poeira, em estufa, a 40°C , sem contato com qualquer superfície metálica, com a boca para baixo, em estantes de plástico e posteriormente acondicionado em sacos ziplock, até seu uso.

Procedimentos

Amostras superficiais de água do mar foram coletadas com garrafa Go Flo (General Oceanics) de 2,5 L de capacidade, que é revestida internamente com teflon. Esta garrafa foi inicialmente lavada com água e detergente, em seguida rinsada com água deionizada, HNO_3 10% e água ultrapura. Entre cada estação, a garrafa foi descontaminada com HNO_3 1 mol L^{-1} e água ultrapura.

Para a determinação de As, 40 mL de amostra foram transferidos para frascos de 50 mL de polipropileno, preservando-se em HCl $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, conservando-se a 4°C , a bordo e, no laboratório, congelando-se até a análise. O As foi determinado após sua pré-redução pela adição (1:1) de uma solução ácido ascórbico (2% m/v)

+ iodeto de potássio (0,4% m/v) à amostra, deixando-se reagir por 30 minutos, realizando-se a leitura instrumental por HG-AFS.

Para a determinação de Hg, foram coletados 500 mL de amostra, transferidos para frascos PET, preservando-se a pH=1, atingido pela adição de suficiente HNO₃ 1:1 e congelando-se a bordo, e assim mantendo-se até a análise instrumental. Esta foi realizada por CV AAS, em batelada, utilizando-se 10 mL de amostra e 1 mL de solução de cloreto estanoso 10% m/v como redutor.

Para a determinação de B e Ba, as amostras (40 mL) foram transferidas para frascos de 50 mL, de polipropileno e preservadas em pH=2, pela adição de HNO₃, conservando-se a bordo a 4 °C, e assim mantendo-se até a análise instrumental, realizada por ICP-MS, após diluição (100x) da amostra.

No caso do Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn, as amostras (40 mL) foram transferidas para frascos de 50 mL, de polipropileno e acidificadas a pH=1 com HNO₃, mantidas a 4 °C, a bordo, e congeladas no laboratório, até o momento da análise. A determinação direta de Al foi realizada por HR-CS GF AAS, utilizando Pd+Mg como modificador. As determinações dos demais elementos foram realizadas por ICP MS, após diluição (10x) da amostra. Todas as calibrações foram externas, e os parâmetros instrumentais estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros Instrumentais nas condições otimizadas.

Método: HG - AFS				
Concentração HCl (mol L ⁻¹)				3,5
Concentração NaBH ₄ (%)				1,5
Vazão HCl (mL min ⁻¹)				4,5
Vazão Amostra (mL min ⁻¹)				4,5
Vazão NaBH ₄ (mL min ⁻¹)				2,2
Vazão Argônio (L min ⁻¹)				0,3
Vazão Nitrogênio (L min ⁻¹)				0,3
Método: CV AAS				
Volume de amostra (mL)				10,0
Volume SnCl ₂ (mL)				3,0
Concentração SnCl ₂ (% m/v)				10,0
Vazão do Ar (L min ⁻¹)				4,0
Método: HR – CS GF AAS				
Etapa	Operação	Temp. (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Tempo(s)
1	Secagem	90	3	40
2	Secagem	110	2	10
3	Pirólise	1200	300	40
4	Adap. do gás	1200	0	5
5	Atomização	2450	1000	3
6	Limpeza	2600	500	2
Volume de amostra (µL)		20		
Volume de modificador (µL)		10		
Método: ICP - MS				
Variável	Valor Ótimo			
Potência	1500 W			
Vazão de Gás Carreador	0.9 L min ⁻¹			
Vazão de Gás do Plasma	15.0 L min ⁻¹			
Vazão do Gás Auxiliar	0,23 L min ⁻¹			
Nebulizador	Micromist - Glass Expansion			
Câmara de Nebulização	Scott duplo-passo			
Padrão interno	Rh (Zn, V, Cr, Mn, Ni, Cu e Cd); Sc (B); In (Ba)			
Calibração	Externa			
Replicatas	5			
Isótopos	⁵¹ V, ⁵⁵ Mn, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu, ⁶⁶ Zn, ¹¹⁴ Cd, ²⁰⁸ Pb, ¹¹ B, ¹³⁸ Ba, ⁵⁷ Fe, ⁵² Cr			

Determinação de As (HG AFS)

Utilizou-se calibração externa com soluções de calibração em meio de HCl 3,5 mol L⁻¹, sendo tanto elas quanto as amostras previamente reduzidas com uma solução de ácido ascórbico e iodeto de potássio, estendendo-se a curva entre 0,1 e 3 µg L⁻¹. O limite de quantificação (0,12 µg L⁻¹; n=10, k=10), indicado na Tabela 3, mostrou-se adequado ao limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05 para águas salinas (artigo 18, § II). A repetibilidade foi de 2% (n=10), ao nível de concentração de 0,5 µg L⁻¹. A exatidão do procedimento foi confirmada por testes de recuperação em amostras reais, que acusaram sempre valores próximos a 100%, e pela excelente concordância entre os resultados certificados e os encontrados na análise de material de referência certificado (Tabela 4). A análise, como realizada, isto é, com a amostra não filtrada, acidificada e pré-reduzida, permite a determinação de As total na água do mar.

Determinação de Hg (CV AAS)

A determinação de mercúrio foi realizada por absorção atômica sem chama pela técnica do vapor frio (CV AAS). Utilizou-se calibração externa com soluções padrão aquosas. As curvas de calibração abrangeram o intervalo entre 0,5 e 5 ng L⁻¹, no caso de amostras mais diluídas, podendo alcançar 50 ng L⁻¹, no caso de amostras mais concentradas, sem perda de linearidade (R>0.99), utilizando-se 10 mL de amostra e 1 mL de cloreto estano 10% m/v como redutor. Assim, dadas estas características, este foi o procedimento de escolha para a determinação de Hg reativo total (amostras não filtradas e acidificadas) em amostras de água do mar. Neste procedimento, foi usado um acessório gerador de vapor RP-91, que consiste em dois tubos interconectados, firmando um H. Um deles, contém água, e se conecta ao equipamento. Ao outro, adiciona-se inicialmente a solução redutora, deixando-se borbulhar até que a linha de base retorne a zero. Deste modo, limites de quantificação entre 0,3 e 0,8 ng L⁻¹ (n=5; k=10) foram encontrados ao longo das análises, bem abaixo do valor máximo indicado pelo CONAMA (Tabela 3). Uma vez que não havia disponibilidade de CRMs de água do mar adequados para esta determinação, a exatidão foi avaliada por testes de recuperação, que mostraram valores sempre próximos a 100% em amostras de água do mar enriquecidas com Hg²⁺ (Tabela 4). A repetibilidade foi

de 5% (n=5) para concentração de 5 ng L⁻¹. A análise, como realizada, isto é, com a amostra não filtrada, acidificada e utilizando cloreto estanoso como redutor, permite a determinação de Hg reativo total na água do mar.

Determinação de Al (HR-CS GF AAS)

O Al foi determinado por Absorção atômica com forno de grafite, utilizando uma fonte contínua de alta resolução (HR-CS GF AAS). Nas condições estabelecidas (injeção direta de 20 µL em forno de grafite, com plataforma, seguida da injeção de 10 µL de uma solução de Pd(NO₃)₂ 0,15% m/v + Mg(NO₃)₂ 0,10% m/v como solução modificadora, programa de temperatura segundo Tabela 2) a absorção de fundo esteve perfeitamente dentro da capacidade de correção do sistema, e um limite de quantificação de 2 µg L⁻¹ (n=7; k=10) foi alcançado. Este valor está abaixo do limite estabelecido pelo CONAMA para as águas em questão (Tabela 3) e, na ausência de um material de referência certificado, testes de recuperação com resultados sempre próximos de 100% asseguraram a exatidão do procedimento (Tabela 4). A repetibilidade foi de 4% (n= 5) para uma concentração de 20 µg L⁻¹. A análise, como realizada, isto é, com a amostra não filtrada, acidificada e inserida direta no forno de grafite, permite a determinação de Al total na água do mar.

Determinação de B e Ba (ICP MS)

B e Ba foram determinados por ICP MS, em amostras diluídas 100X, utilizando-se Sc (B) e In (Ba) como padrão interno, para B e Ba, respectivamente. Deste modo, não houve danos aos cones nem problemas com a estabilidade da leitura. Os parâmetros instrumentais foram otimizados univariadamente, e encontram-se na Tabela 2. Os valores de limites de detecção e quantificação (Tabela 3) mostraram-se perfeitamente dentro do necessário para a análise em questão e bem abaixo do limite estabelecido pelo CONAMA. Na ausência de material certificado adequado, a exatidão foi avaliada por testes de recuperação, que mostraram valores sempre próximos de 100% (Tabela 4). A repetibilidade foi de 10% (n=5) para concentrações 10 vezes acima do limite de quantificação. A análise, como realizada, isto é, com a amostra não filtrada, acidificada e inserida, após diluição, diretamente no ICP MS, permite a determinação de B e Ba totais na água do mar.

Determinação de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn (Colision/reaction cell ICP MS)

A determinação de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn foi realizada por ICP/MS no modo multielementar, utilizando a célula de colisão/reação (Colision/reaction cell ICP MS). Foi utilizado um método adaptado do procedimento sugerido por Leonhard *et al.*, (2002). Nesse trabalho os autores chamam a atenção que, além das interferências poliatômicas usuais em ICP MS, como ArO⁺ e ArN⁺, espécies binárias de Ar com Na, Cl e Mg podem estar presentes, levando a mais interferências. Por isso, a dissociação destas espécies por meio da célula de reação/colisão é indispensável para uma análise exata nestas condições. Os limites de detecção reportados no trabalho foram, para Cd, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, V e Zn iguais a 0,006; 0,003; 0,009; 0,02; 0,06; 0,009; 0,03; 0,03 e 0,05 ($\mu\text{g L}^{-1}$), respectivamente, sendo que a calibração pode ser igualmente realizada por adição de analito, ou por calibração externa, com ou sem ajuste de matriz.

Os limites de quantificação encontrados no presente trabalho (Tabela 3), após ajustes nas condições de plasma, nebulização, ou da célula de reação/colisão (natureza e vazão dos gases), e que estão reportados na Tabela 2, foram da mesma ordem de grandeza que aqueles relatados na literatura (Leonhard *et al* 2002) de partida para Cd, Cu, Cr, Mn e Ni. Entretanto, foram cerca de 20X mais pobres para V e Zn e 3 ordens de grandeza mais pobres para Fe e Pb. Assim, não foi possível a determinação destes dois elementos pelo procedimento proposto, pois todas as amostras estiveram abaixo do limite de detecção do método. Já para os outros elementos, a análise foi possível, estando todos os valores encontrados acima do limite de quantificação do método, exceto para Zn, para o qual cerca de 50% das amostras apresentaram valores <LOQ. Os métodos de calibração não foram igualmente equivalentes, tendo então sido utilizada a calibração externa com ajuste de matriz. Os valores de branco, inclusive de campo, estiveram, para os elementos quantificados desta forma, sempre bem abaixo daqueles das amostras, mas, os valores encontrados para as concentrações de Cd, Cu e Zn nas amostras coletadas mais longe da costa mostraram-se bem acima daqueles reportados pela literatura para águas oceânicas, um indicativo de contaminação ocorrida durante a coleta da amostra.

Controle e Garantia de Qualidade

Além dos cuidados de descontaminação, purificação dos ácidos minerais, utilização de reagentes com pureza adequada, protocolo estrito de lavagem e conservação do material, o controle e garantia de qualidade no laboratório foi também realizado, durante a análise instrumental, pela minimização da manipulação da amostra, que ocorreu sempre em capela de fluxo laminar, pelo controle estrito dos brancos, pela leitura de pelo menos 3 brancos por cada batelada de amostras, pela leitura intermitente de material de referência certificado (CASS 4) ou de amostras enriquecidas com uma concentração conhecida do analito, na ausência destes. Estas leituras estiveram sempre no intervalo de $\pm 20\%$ do resultado esperado, servindo também para verificar a estabilidade do sistema analítico.

Tabela 3 - Comparação dos Limites de Quantificação (LQ) dos métodos empregados com os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA Nº 357/05 (artigo 18, § II) ($\mu\text{g L}^{-1}$ na amostra original)

	As	Hg	Al	B	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
CONAMA	10	0,2	1500	5000	1000	5	50	5	300	100	25	10	-	90
LQ	0,12	0,0003	2	400	3	0,01	0,03	0,04	40	0,07	0,06	3	0,8	2

Tabela 4 - Comparação da análise do material de referência certificado (CASS 4, Água do Mar, Conselho Nacional de Pesquisas do Canadá) com os valores certificados ($\mu\text{g L}^{-1}$).

	As	Hg	Al	B
Certificado	1,1 \pm 0,16	*	*	*
Encontrado	1,07 \pm 0,02	NA	NA	NA
Recuperação (%)	100 \pm 5	> 90 **	> 90 **	> 90 **
	Ba	Cd	Cr	Cu
Certificado	*	0,026 \pm 0,003	0,144 \pm 0,029	0,592 \pm 0,055
Encontrado	NA	0,025 \pm 0,005	0,12 \pm 0,02	0,60 \pm 0,07
Recuperação	> 90 **	> 90	> 90	> 90
	Mn	Ni	V	Zn
Certificado	2,787 \pm 0,19	0,314 \pm 0,03	1,187 \pm 0,16	0,381 \pm 0,057
Encontrado	2,82 \pm 0,20	0,32 \pm 0,08	1,23 \pm 0,2	SR
Recuperação	> 90	> 90	> 90	> 90 **

* Não certificado no material de referência

NA – Não avaliado no material de referência certificado

** Baseado em testes de recuperação em amostras reais

SR – Sem Resultado, pois o valor certificado é inferior ao Limite de Quantificação do método

2.3 - Traços de Orgânicos na água do mar

As amostras de água foram coletadas na camada subsuperficial (0,5 m de profundidade) nos pontos determinados na malha de caracterização regional da Bacia de Campos e mantidas à 4° C até o início do processamento em laboratório.

Em cada estação foram coletadas amostras com volumes diferenciados para determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos, TPH, BTEX e fenóis.

Hidrocarbonetos Aromáticos, Alifáticos Dissolvidos/Dispersos e THP

Uma vez no laboratório, a água foi submetida ao procedimento de extração dos hidrocarbonetos. O protocolo utilizado para tal é baseado no método EPA 3510 (*United States Environmental Protection Agency*). As amostras de água foram extraídas na própria garrafa de 4L (totalizando 8L) contendo 100 mL de diclorometano (grau pesticida ou equivalente). A extração foi realizada por agitação vigorosa e constante da mistura por cerca de 3 min, seguida de repouso por 10 min, para completa separação das fases. Não houve formação de emulsão, não sendo necessário nenhum procedimento adicional para separação das fases. A fase orgânica foi recolhida em frasco de vidro e todo o procedimento repetido por mais duas vezes, totalizando o uso de 600 mL de solvente (300 mL por garrafa de 4L).

Antes de iniciar a extração, foram adicionados os seguintes padrões subrogados: n-dC₃₀ (fração alifática, 2.500 ng) e o p-terfenil-d₁₄ (fração aromática, 100 ng). A adição destes padrões tem como objetivo o acompanhamento do desempenho da metodologia empregada, que é considerada adequada caso a recuperação situe-se na faixa entre 40 e 125 % (Sauer & Boehm, 1995).

Por fim, em paralelo à extração das amostras, foram realizados pelo menos 3 brancos de campo por campanha, ou seja, foi aplicado todo o procedimento de extração, mas sem adição da amostra.

Os hidrocarbonetos aromáticos considerados (total de 38) nesse trabalho são: (1) os 16 compostos prioritários segundo a USEPA (HPAs USEPA): naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno, incluindo-se também diben-

zotiofeno, perileno e benzo(e)pireno; e (2) os HPAs alquilados: C1 a C4 naftalenos, C1 a C3 fluorenos, C1 a C3 dibenzotiofenos, C1 a C4 fenantrenos, C1 e C2 pirenos, e C1 e C2 crisenos. O protocolo analítico utilizado baseia-se no método EPA-8270C.

Na fração dos hidrocarbonetos alifáticos foram quantificados os compostos resolvidos e não-resolvidos, cujo somatório representa os hidrocarbonetos alifáticos totais. Os alifáticos resolvidos incluem os n-alcenos individuais (do n-C₁₂ ao n-C₄₀), os isoprenóides pristano e fitano e outros picos identificados nos cromatogramas, mas que não podem ser relacionados a um composto específico. Os compostos ditos não-resolvidos são identificados nos cromatogramas como uma elevação da linha base, e são chamados, em conjunto, de mistura complexa não resolvida (MCNR). A MCNR é quantificada pela área entre a elevação da linha base e a posição “normal” desta, que por sua vez é obtida pela análise cromatográfica do solvente puro (n-hexano) através da cromatografia gasosa com detecção por ionização por chama (CG/DIC) da fração de alifáticos, mostrando os compostos resolvidos e a fração não-resolvida (MCNR). A determinação dos hidrocarbonetos alifáticos é baseada no método EPA 8015B.

Após extração com diclorometano, adiciona-se Na₂SO₄ anidro ao extrato obtido a fim de retirar traços de água que podem interferir na análise. Em seguida, o volume do extrato (300 mL) foi reduzido para cerca de 5 mL em evaporador rotatório e, posteriormente, sob fluxo de N₂. Durante este processo, procede-se à troca do solvente da extração (diclorometano) para n-hexano.

A separação entre as frações alifáticas e aromáticas no extrato bruto foi realizada por cromatografia em coluna aberta, onde se utiliza uma coluna de vidro de 30 cm de comprimento e 1,3 cm de diâmetro interno, preenchida com alumina/sílica (7g de alumina desativada 2% e 10g sílica desativada 5%). A fração de hidrocarbonetos alifáticos (F1) foi obtida pela eluição com 50 mL de hexano. A fração contendo os HPAs (F2) foi eluída, em seguida, com a adição de 100 mL de mistura hexano:diclorometano (1:1).

F1 (alifáticos) e F2 (aromáticos) foram concentradas em evaporador rotatório e avolumadas em balões volumétricos classe A de 1 mL, após o que, se adicionaram os padrões internos de quantificação.

A fração contendo os HPAs (F2) foi analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM), sob condições instrumentais resumidas na Tabela 5.

O procedimento EPA 8270C, utilizado neste estudo, envolve a avaliação do sistema analítico através de um padrão de fragmentação, a decafluortrifetilfosfina (DF-TPP), e outros que servem para avaliar a coluna e o injetor do sistema cromatográfico (pentacloro-fenol, benzidina, 4,4'-DDT).

A quantificação dos HPAs é baseada em padronização interna, utilizando-se como Padrão Interno uma mistura contendo naftaleno-d₈, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e perileno-d₁₂. O equipamento foi calibrado através de nove soluções-padrão (2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 400 e 1000 ng mL⁻¹) contendo todos os HPAs não alquilados controlados pelo método e os padrões internos deuterados (100 ng mL⁻¹). Para a quantificação dos compostos alquilados, foram utilizadas as curvas de calibração de seus homólogos não alquilados.

Tabela 5 - Condições instrumentais para determinação de HPAs individuais.

Equipamento	EM - Finnigan modelo Polaris Q GC – Finnigan modelo TraceGC
Coluna	J&W XLB-ITD (30 m, 0,25 mm de di e 0,25 µm de filme)
Programa de temperatura	50 °C durante 5 min 50 °C min ⁻¹ até 80 °C 6 °C min ⁻¹ de 80 °C a 280 °C 280 °C durante 25 min
Gás de arraste	hélio 1,2 mL min ⁻¹
Volume de Injeção	2 µL

As curvas de calibração aceitas foram as que apresentarem correlação sempre superior a 0,990 para todos os compostos. Para cada lote de dez amostras foi injetado no CG/EM um padrão analítico contendo todos os analitos de interesse para a verificação da calibração do equipamento.

O limite de quantificação do método, para cada HPA individual, foi calculado utilizando-se a concentração da menor solução padrão da curva de calibração (2 ng mL⁻¹) e dividindo-a pelo volume médio extraído de amostra. O limite de detecção para compostos individuais foi determinado segundo método CRF 40 (2002), descrito no apêndice B da parte 136.5 do referido documento. O CRF (US Code of Federal Regulations) é a parte da lei americana que define as atribuições com relação à proteção da saúde humana e do meio ambiente. Resumidamente consiste em 3 vezes o desvio padrão da injeção de uma série de 8 réplicas de uma solução de um padrão, cuja altura do pico cromatográfico esteja compreendida entre 3 e 10 vezes o ruído.

O limite de detecção é função das condições do equipamento durante o período em que serão analisadas as amostras, bem como do volume de amostra usado na extração.

Os hidrocarbonetos alifáticos contidos na fração F1 foram identificados e quantificados por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização por chama (CG/DIC), utilizando as condições resumidas na Tabela 6.

A identificação dos n-alcenos individuais (entre n-C₁₂ e n-C₄₀) baseia-se no tempo de retenção de cada composto, que por sua vez foi verificado pela injeção de mistura-padrão contendo todos os n-alcenos e isoprenóides contemplados. Outros picos resolvidos presentes nos cromatogramas, mas que não foram identificados foram somados aos identificados para compor os “resolvidos” (ou seja, n-alcenos, isoprenóides e outros compostos resolvidos).

Tabela 6 - Condições cromatográficas para determinação de hidrocarbonetos alifáticos.

Equipamento	Cromatógrafo Focus GC - Thermo, com detector DIC - Estação de dados: Borwin
Coluna:	HP – 5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm) – Hewlett Packard
Gases:	
Carreador:	Hélio: 2 mL min ⁻¹ (pressão: 5 psi a 60 °C)
Make-up:	Nitrogênio: 33 mL min ⁻¹
Detector:	Ar: 360 mL min ⁻¹ ; Hidrogênio: 33 mL min ⁻¹
Temperatura:	
Injetor:	290 °C
Detector:	310 °C
Coluna:	50 °C (0,75 min), 20 °C min ⁻¹ até 80 °C (0 min), taxa: 6 °C min ⁻¹ até 310 °C (20 min)

Para a quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos foram calculados os fatores de resposta relativos (FRR) dos n-alcenos individuais em relação ao n-C₂₄d. Os FRRs são obtidos pela Equação 4, a partir da injeção da mistura-padrão usada para determinação do tempo de retenção de cada composto (ver acima). A MCNR é quantificada pelo FRR médio de todos os n-alcenos. A faixa de resposta linear do FRR foi verificada rotineiramente pela injeção da mistura-padrão na faixa de concentração de 150 a 2.500 ng mL⁻¹ para n-alcenos individuais.

$$FRR = \frac{A_c}{A_p} \times \frac{C_p}{C_c} \quad (4)$$

onde:

A_c e C_c = área e concentração, respectivamente, do composto em questão

A_{pi} e C_{pi} = área e concentração, respectivamente, do padrão interno (n-C₂₄-d)

O limite de detecção para n-alcenos individuais é determinado segundo método descrito no CRF 40 (2002), apêndice B parte 136.5 O limite de quantificação é igual à menor concentração utilizada na curva de calibração, considerando o volume médio extraído.

Os valores médios, em massa, de n-alcenos e MCNR obtidos através da determinação dos brancos analíticos foram descontados dos valores determinados para cada amostra. A recuperação do padrão subrogado n-C₃₀-d foi satisfatória.

Para a determinação dos hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) as amostras de água foram extraídas e fracionadas segundo a metodologia já descrita anteriormente. O extrato obtido na cromatografia em coluna (F1 + F2) foi injetado em CG-FID, segundo as condições já descritas para alifáticos. A quantificação dos hidrocarbonetos presentes foi realizada a partir do levantamento de uma curva de calibração contendo diferentes concentrações de n-alcenos. O TPH corresponde à soma de todos os picos dos compostos determinados no CG mais a MCNR (Mistura Complexa não Resolvida), caso esta esteja presente.

Fenóis

Após chegarem ao laboratório, as amostras de água contidas nas garrafas de vidro de 1 L foram submetidas ao procedimento de extração dos fenóis. O protocolo analítico usado nesta etapa baseia-se no método EPA 3510C. As amostras de água são transferidas para funis de separação (de 2 L de capacidade). Antes da extração, o pH da amostra foi ajustado a pH = 2,0 com adição de HCl. Em seguida, 30 mL de diclorometano (grau pesticida ou equivalente) são utilizados para rinsar as paredes do frasco que continha as amostras de água e após esta etapa, transfere-se esta alíquota do solvente para o funil de extração. A extração é realizada por agitação vigorosa e constante da mistura por cerca de 3 min., seguida de repouso por 10 min. A fase orgânica é recolhida em frasco de vidro e todo o procedimento repetido por mais duas vezes, totalizando um volume de 90 mL de solvente. Antes de iniciar a extração, é adicionado o padrão sub-rogado fenol d5. O volume do extrato é reduzido em evaporador Turbo Vapp, e ao mesmo adicionado o padrão interno (naftaleno-d8,

acenafteno-d12 e fenantreno-d10).

A quantificação foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM), e seguiu o método EPA-8270D. O equipamento foi calibrado utilizando-se nove soluções (2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 400 e 1.000 ng mL⁻¹) contendo os seguintes padrões de fenóis: Fenol; 2Cl Fenol; o-Metil Fenol; m/p-Metil Fenol; 2,4 Dimetil Fenol; 2-NO₂ Fenol; 2,5 Dimetil Fenol; 3,5 Dimetil Fenol; 2,4 Dimetil Cl Fenol; 2,3 Dimetil Fenol; 3,4 Dimetil Fenol; 2,4,6 Trimetil Fenol; 2,6 Dimetil Fenol; 2,3,6 Trimetil Fenol; 2,3,5 Trimetil Fenol; 4-Cl-3Metil Fenol; 3,4,5 Me Fenol; 2,4,6 Tri-Me Fenol; 2,4-DiNO₂ Fenol; 4 NO₂ Fenol; 2 Me-4,6-DiNO₂ Fenol; Penta-Cl Fenol e os padrões internos deuterados (Naftaleno-d8; Acenafteno d-10; Fenantreno-d10) em concentração igual a 100 ng mL⁻¹.

As condições cromatográficas estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Condições cromatográficas para determinação de fenóis.

Equipamento	EM – Thermo Finnigan modelo DSQ Quadrupolo GC – Thermo Finnigan modelo TraceGC Ultra
Coluna	DB5MSD (30 m, 0,25 mm de di e 0,25 µm de filme)
Programa de temperatura	50 °C durante 1 min 50 °C min ⁻¹ até 70 °C 2 °C min ⁻¹ de 70 °C a 150 °C 6 °C min ⁻¹ de 150 °C a 290 °C
Gás de arraste	hélio 1,2 mL min ⁻¹
Volume de Injeção	1,5 µL

O limite de quantificação, para cada composto contemplado pelo método, considerando-se o volume de amostra extraída (cerca de 1 L) foi 2 ng L⁻¹ de amostra. O limite de detecção, para cada composto contemplado pelo método, relacionado ao volume extraído, foi de 0,7 ng L⁻¹ de amostra.

BTEX

A análise de BTEX em água foi realizada de acordo com o método EPA 502.2, no qual a amostra, previamente conservada com ácido clorídrico, é transferida (5 mL) para o concentrador de amostra tipo “purge and trap” (TEKMAR DOHRMANN 3100 Sample Concentration). Como esses compostos são altamente voláteis e possuem baixa solu-

bilidade na água, são removidos, com eficiência, por purga com um gás inerte (hélio) e introduzidos no cromatógrafo a gás, dotado de detector PID (detector de fotoionização). Na Tabela 8 estão as condições cromatográficas da análise de BTEX.

Tabela 8 - Condições cromatográficas para determinação de BTEX.

Equipamento	GC – Finnigan modelo TraceGC Ultra
Coluna	J&W DB524 (30 m, 0,32 mm de di e 1,8 µm de filme)
Programa de temperatura	60 °C durante 1 min 10 °C min ⁻¹ até 150 °C 30 °C min ⁻¹ de 150 °C a 230 °C 230 °C durante 2,50 min

O equipamento foi calibrado através de 5 soluções-padrão (1, 2, 5, 10, 20 ng mL⁻¹) contendo benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno. As curvas de calibração foram aceitas se apresentarem coeficientes de correlação sempre superiores a 0,990 para todos os compostos.

3 – Análises nas amostras de sedimento

3.1 - Distribuição granulométrica

As amostras de sedimento foram inicialmente descongeladas e preparadas para análise granulométrica seguindo os procedimentos que serão descritos abaixo.

A granulometria foi realizada na amostra bruta sem a remoção de carbonatos e matéria orgânica. Cabe ressaltar que este procedimento foi adotado de forma que a distribuição dos grãos representasse a realidade de campo para os organismos que estão em contato com os sedimentos.

As frações acima de 2 mm foram separadas por peneiração em intervalos sucessivos, enquanto as frações menores do que 2 mm foram determinadas através do analisador de partícula por difração a laser (Shimadzu modelo SALD-3101) em várias frações conforme escala Wentworth (Tabela 9) (Suguió, 1973). O amostrador do SALD-3101 possui uma bomba radial de tipo vertical alcançando aproximadamente 5.000cm³ min⁻¹ de taxa de fluxo, sendo capaz de circular as partículas de alta densidade e desiguais desde várias centenas de micro metro até vários milímetros, cobrindo uma faixa de 0,05 a 3000 µm. No equipamento, uma alíquota de amostra úmida é colocada sob agitação em banho com ultrassom por 10 minutos

para desagregação das partículas. Após essa etapa, é realizada a determinação da distribuição granulométrica por difração a laser, causada por interação do feixe de laser com as partículas (Blott *et al.*, 2004; McCave *et al.*, 1986).

Tabela 9 - Distribuição das frações granulométricas adotada (Wentworth):

Peneiramento - Escala Wentworth	mm	(phi)
Matacão	>265	<-8
Bloco	256 - 64	-8 a -6
Seixo	64 - 4	-6 a -2
Grânulo	4 - 2	-2 a -1
Cascalho	>265 - 2	<-8 a -1
Difração a Laser - Escala Wentworth	mm	(phi)
Areia muito grossa	2 - 1	-1 a 0
Areia grossa	1 - 0,500	0 a 1
Areia média	0,500 - 0,250	1 a 2
Areia fina	0,250 - 0,125	2 a 3
Areia muito fina	0,125 - 0,062	3 a 4
Areia	0,062 - 2,000	-1 a 4
Silte/Argila	0,062 - <0,00049	4 a >11
Silte Grosso	0,062 - 0,031	4 a 5
Silte médio	0,031 - 0,016	5 a 6
Silte fino	0,016 - 0,008	6 a 7
Silte muito fino	0,008 - 0,004	7 a 8
Silte	0,062 - 0,004	4 - 8
Argila	0,004 <0,00049	8 a >11

Para controle analítico da precisão foi medido a variação analítica entre triplicatas a cada 20 amostras com resultados de coeficiente de variação aceitáveis inferior a 10%. A exatidão foi determinada através de três amostras certificadas fornecidas pelo fabricante do equipamento com faixa de tamanho de partículas diferenciadas (JISS 11, Licopodium e glass beads – Tabela 10). O limite de detecção do método foi de 0,1%.

Tabela 10 - Materiais de referência para granulômetro SALD 3101

Nome	75% diâmetro (μm)	50% diâmetro (μm)	25% diâmetro (μm)
JISS 11	4,179 \pm 0,99	2,168 \pm 0,41	0,9490 \pm 0,27
Licopodium	34,09 \pm 1,74	31,579 \pm 1,56	28,824 \pm 1,41
Glassbeads	1490 \pm 94	1355 \pm 90	1221 \pm 84

A distribuição granulométrica foi compilada no programa SYSGRAN – versão 3.0 gerando os seguintes parâmetros: média, mediana, desvio padrão, assimetria, curtose, curtose normalizada, classificação Wentworth, grau de seleção e classificação de curtose.

Os parâmetros estatísticos das distribuições granulométricas foram calculados a partir dos diâmetros granulométricos expressos em phi, média, mediana, desvio-padrão, assimetria, curtose, através das Equações 5 a 10 propostas por Folk & Ward (1957):

$$\text{Mediana: } Md = \Phi_{50} \quad (5)$$

$$\text{Média: } Mz = (\Phi_{16} + \Phi_{50} + \Phi_{84})/3 \quad (6)$$

$$\text{Desvio - Padrão Gráfico: } \delta 1 = (\Phi_{84} - \Phi_{16})/4 + (\Phi_{95} - \Phi_5)/6,6 \quad (7)$$

$$\text{Assimetria Gráfica: } Ski = ((\Phi_{16} + \Phi_{84} - 2\Phi_{50})/2(\Phi_{84} - \Phi_{16})) + ((\Phi_5 + \Phi_{95} - 2\Phi_{50})/2(\Phi_{95} - \Phi_5)) \quad (8)$$

$$\text{Curtose Gráfica: } KG = \Phi_{95} - \Phi_5 / 2,44(\Phi_{75} - \Phi_{25}) \quad (9)$$

$$\text{Curtose Gráfica normalizada: } K'G = KG/(1 + KG) \quad (10)$$

Os intervalos utilizados para a classificação por uma medida de tendência central, média ou mediana foram definidos por Wentworth (1922) conforme Tabela 9 (Sugio, 1973). Com relação ao desvio-padrão, os valores são: muito bem selecionado < 0,35; bem selecionado de 0,35 a 0,50; moderadamente selecionado de 0,50 a 1,00; pobremente selecionado de 1,00 a 2,00; muito pobremente selecionado de 2,00 a 4,00; extremamente mal selecionado > 4,00. A assimetria gráfica é distribuída da seguinte forma: assimetria muito negativa de -1,0 a -0,3; assimetria negativa de -0,3 a -0,1; simétrica de -0,1 a 0,1; assimetria positiva 0,1 a 0,3; assimetria muito positiva de 0,3 a 1,0. Em relação curtose gráfica, a Tabela 11 apresenta os intervalos para a classificação.

Tabela 11 - Classificação da curtose gráfica.

Curtose gráfica	Curtose	Curtose Normalizada
Muito platicúrtico	<0,67	<0,40
Platicúrtico	0,67 a 0,90	0,40 a 0,47
Mesocúrtico	0,90 a 1,11	0,47 a 0,53
Leptocúrtico	1,11 a 1,50	0,53 a 0,60
Muito Leptocúrtico	1,50 a 3,00	0,60 a 0,75
Extremamente Leptocúrtico	>3,00	> 0,75

3.2 - Carbonato Total

O carbonato total foi determinado por diferença de peso, após tratamento das amostras de sedimento com HCl 1,0 M (1 g : 20 mL) à temperatura ambiente. Em geral este procedimento é repetido, principalmente nas amostras ricas em carbonato como no caso das amostras da Bacia de Campos. O conteúdo de carbonato foi calculado pela diferença entre o peso inicial e final da amostra após o tratamento descrito acima (Leventhal & Taylor, 1990). A balança analítica utilizada tem precisão de $\pm 0,0001\text{g}$. Os valores finais foram expressos em percentual (%) e a precisão obtida com três repetições, realizadas a cada 20 amostras. A variação entre as réplicas foi inferior a 10% e o limite de detecção igual a 0,1 %.

3.3 - Metais Reativos em HCl 1M

O material lixiviado na solução ácida (HCl 1,0M) durante a preparação do carbonato total foi utilizado para a determinação de metais na fração reativa. A determinação dos metais nos extratos foi realizada utilizando-se o IPC-OES (Varian-720ES) (Leventhal & Taylor, 1990; Marinoni *et al.*, 2000). Os limites de detecção dos metais para método foram: Al $0,32 \mu\text{g.g}^{-1}$, Fe $0,32 \mu\text{g.g}^{-1}$, Mn $0,12 \mu\text{g.g}^{-1}$, Ba $0,40 \mu\text{g.g}^{-1}$, Zn $0,12 \mu\text{g.g}^{-1}$, Cu $0,32 \mu\text{g.g}^{-1}$, Pb $0,32 \mu\text{g.g}^{-1}$, Cr $0,24 \mu\text{g.g}^{-1}$, Ni $0,20 \mu\text{g.g}^{-1}$, V $0,20 \mu\text{g.g}^{-1}$, Cd $0,08 \mu\text{g.g}^{-1}$.

3.4 - Determinação de metais totais em sedimentos

A determinação de Al (396,152 nm), Fe (259,940 nm), Ba (233,527 nm), Cd (214,438 nm), Cr (267,716 nm), Cu (327,395 nm), Mn (257,610 nm), Ni (231,604 nm), Pb (220, 352 nm), V (311,071 nm), Zn (213,856 nm), S (181,972nm) e P (214,914nm) foi realizada no sedimento homogeneizado (<2,0mm) (Tabela 12). Cerca de 0,5 g de sedimento seco foram colocados em uma bomba de teflon em forno micro-ondas com tubo fechado (CEM modelo X-PRESS) e adicionados 9 mL de HNO₃, 4 mL de HF e 2 mL de HCl as quais foram aquecidos a 180°C com tempo de rampa de 10 minutos e depois mantidos por 20 minutos nessa temperatura. Após o que, foram adicionados 25 mL de solução de ácido bórico 4% (m/v) com o objetivo de complexação do possível resíduo de HF. Em seguida, o extrato final também foi reaquecido a 180°C com tempo de rampa de 10 minutos e depois mantido por 20 minutos nessa temperatura. Após resfriamento, os extratos foram filtrados e analisados por ICP-

OES Varian modelo 720 ES, baseado no método EPA 3052 (1996). Os testes sobre a exatidão utilizando-se o padrão certificado marinho NIST 2702 apresentaram os seguintes resultados: Al (93%); Fe (91%) Ba (97%); Cd (91%); Cr (92%); Cu (100%); Mn (90%); Ni (96%); Pb (93%); V (103%) e Zn (94%), S (95%) e P (90%).

Os elementos Hg (253,652 nm) e As (188,979 nm) foram determinados a partir de uma subalíquota de 0,5 g de sedimento seco (<2,0 mm e triturado em moinho de bolas), através da adição de 8 mL de água régia (3 HCL: 1 HNO₃). Os extratos foram levados ao micro-ondas, modelo Mars Xpress (CEM), por 25 minutos (10 min -Ramp e 15 min -Hold) a temperatura de 95 °C e potência de 1600 w, adaptado de Santos *et al.*, 2005 (Tabela 12). Após o resfriamento (30 min) o extrato final foi filtrado em papel de filtro Whatman 40 e aferido até 50 ml com água ultrapura em balão volumétrico. A determinação do Hg-Total foi realizada pelo Analisador de Hg, Quick Trace M-7500 da CETAC-VARIAN, enquanto que o As, foi determinado utilizando-se o ICP-AES (Varian-Liberty Series II) com acessório gerador de hidretos VGA 77. Testes de exatidão com padrão certificado marinho NIST 2702 foram realizados e revelaram recuperação de 91% para o Hg e 95% para o As. As precisões para todos os elementos foram obtidas com três repetições, realizadas a cada 20 amostras. A variação entre as réplicas foi inferior a 10%. Todos os reagentes utilizados tem grau analítico P.A., sendo os utilizados para Hg específicos para esse fim com baixo teor desse elemento. Não foram observadas contaminações nos brancos analíticos.

Tabela 12 - Dados de calibração e limite de detecção dos equipamentos ICP-OES 720 ES, do Quick Trace M-7500 e do ICP-OES Liberty series II com VGA 77.

Elemento	Padrão 1 ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Padrão 2 ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Padrão 3 ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Padrão 4 ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Padrão 5 ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	R	Coef. angular	Coef. linear	LD ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
Al (396,152nm)	5	10	20	30	40	0,9999	28483	-1861	0,8
Ba (233,527nm)	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	0,9998	369,3	-15	0,1
Cd (214,438nm)	0,02	0,05	0,1	0,25	0,50	0,9999	84035	-549	0,2
Cr (267,716nm)	0,02	0,05	0,1	0,25	0,50	0,9998	640,9	-6	0,6
Cu (327,395nm)	0,02	0,05	0,1	0,25	0,50	0,9999	1213	12	0,8
Fe (259,940nm)	5	10	20	30	40	0,9999	933,7	-27	0,8
Mn (257,610nm)	1,0	2,5	5,0	10	15	0,9999	4270	318	0,3
Ni (231,604nm)	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	0,9998	98,6	2	0,5
Pb (220,353nm)	0,02	0,05	0,1	0,25	0,50	0,9999	4491	46	0,8
V (311,071nm)	0,10	0,25	0,5	1,0	2,0	0,9999	1068	17	0,5
Zn (213,856nm)	0,10	0,25	0,5	1,0	2,0	0,9998	70506	597	0,3
S (181,972nm)	1	2,5	5	10	15	0,9997	237,6	64,7	7,6
P (214,914nm)	1	2,5	5	10	15	0,9997	193,7	17,3	2,0

Elemento	Padrão 1 (ng.mL^{-1})	Padrão 2 (ng.mL^{-1})	Padrão 3 (ng.mL^{-1})	Padrão 4 (ng.mL^{-1})	Padrão 5 (ng.mL^{-1})	R2	Coef. angular	Coef. linear	LD (ng.g^{-1})
Hg (253,650nm)	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	0,9998	16430	36	1,0
As (188,979nm)	5	10	20	30	40	0,9997	43,2	18,8	40

3.5 - Sulfetos voláteis (AVS) e metais simultaneamente extraídos (SEM)

Extração dos metais e dos sulfetos voláteis

O método empregado foi baseado no procedimento EPA-821-R-91-100, adaptado por Mozeto e outros (2006). Fotografias do sistema montado para permitir a extração de até seis amostras, simultaneamente, são mostradas na Figura 1. O sistema possuía uma sétima saída de gás nitrogênio, que era empregada para a retirada de ar do HCl 6 mol L⁻¹, empregado na fase de extração dos sulfetos voláteis.



Figura 1 - Detalhe do sistema montado para extração ácida dos sulfetos voláteis em amostras de sedimento

Antes da adição das amostras, adicionava-se 100 mL de água ultrapura, nos balões onde eram realizadas as extrações, e 80 mL de NaOH 0,5 mol L⁻¹ nos frascos lavadores de gás (Figura 1), onde o H₂S gerado era absorvido. Empregavam-se dois frascos lavadores de gás em série. Para cálculo do rendimento químico (RQ) obtido na fase de extração, utilizou-se a Equação 11:

$$RQ = \left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right) \cdot 100\% \quad (11)$$

Onde:

C₁ = concentração de sulfeto no primeiro frasco lavador, mg L⁻¹

C₂ = concentração de sulfeto no segundo frasco lavador, mg L⁻¹

Antes da análise das primeiras amostras, o sistema foi testado com uma solução padrão de Na₂S, 0,10 mol L⁻¹, e o rendimento químico obtido foi >99%.

Após o borbulhamento com N₂ por 30 minutos, cerca de 10 gramas das amostras eram adicionadas aos balões, sendo a massa exata de cada amostra determinada por diferença. Era então ligada a agitação magnética, o borbulhamento era reiniciado e mantido por mais 10 minutos. Terminada esta fase, interrompia-se o borbulhamento

e 20 mL de HCl 6 mol L⁻¹ (previamente degaseificados) eram adicionados aos balões, os quais eram, rapidamente, fechados novamente.

Passada a fase inicial de reação do HCl com o sedimento, era reiniciada o borbulhamento com N₂, que prosseguia por mais uma hora com agitação magnética.

Finda a fase de extração dos sulfetos voláteis, parte da solução dos frascos lavadores era transferida para tubos Falcon de 50 mL e levados para imediata determinação de sulfeto. Os extratos ácidos eram centrifugados e parte transferida para, também, tubos Falcon de 50 mL para posterior determinação dos metais extraíveis (Ni, Cu, Cd, Zn e Pb).

Determinação dos sulfetos (AVS)

A determinação da concentração de sulfeto foi realizada em ambas as soluções absorvedoras, de modo a possibilitar a determinação do rendimento químico para cada amostra. Utilizaram-se kits *Spectroquant Merck* 11479 para a determinação espectrofotométrica de sulfeto com espectrofotômetro NOVA 60^a *Merck*. Optou-se pelo emprego destes kits por se tratarem de métodos previamente validados. Segundo os dados do fabricante, para cubetas de 5 cm de caminho ótico, como as empregadas, o limite de detecção (0,01 unidades de absorbância) equivale a 0,002 mg L⁻¹, o limite de quantificação corresponde a 0,02 mg L⁻¹, e o coeficiente de variação, obtido com uma solução padrão de sulfeto de 0,75 mg L⁻¹, é de 1,7%. Para uma massa de amostra de 10 gramas de sedimento e um volume de 80 ml de solução absorvedora, o limite de quantificação corresponde a 0,005 μmol g⁻¹ em termos de AVS.

Determinação dos metais simultaneamente extraíveis (SEM)

A determinação de metais no extrato ácido foi realizada por espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP MS), modelo ELAN 6000, da Perkin-Elmer segundo o método descrito por Godoy *et al.* (2004) e Gomes *et al.* (2009), onde a fração SEM é composta segundo a Equação 12. Antes de serem medidas, as amostras foram diluídas 1:100 e adicionadas In e Tl como padrões internos. As incertezas associadas à determinação de Ni, Cu, Cd, Zn e Pb nos extratos ácidos foram inferiores a 1% e o limite de quantificação no extrato diluído, em mg kg⁻¹, corresponderam a 0,087, 0,52, 0,021, 0,52 e 0,045 para cada elemento, respectivamente.

$$SEM = \left(\frac{Ni}{59,7} + \frac{Cu}{63,5} + \frac{Zn}{65,4} + \frac{Cd}{112,4} + \frac{Pb}{207,2} \right) \quad (12)$$

Onde,

SEM, $\mu\text{mol g}^{-1}$

Ni, Cu, Zn, Cd e Pb = concentração elementar calculada para a amostra original, $\mu\text{g g}^{-1}$

3.6 - Compostos Orgânicos no Sedimento

As amostras de sedimento foram coletadas na camada superficial (0-2 cm), nos pontos determinados na malha de caracterização regional da Bacia de Campos, e mantidas em freezer até o início do processamento.

Na campanha do período seco foram coletadas 3 réplicas em cada estação para determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, alifáticos, TPH e AVS/SEM.

No laboratório, as amostras foram liofilizadas, maceradas (redução do tamanho do grão a $<0,63\mu\text{m}$), homogeneizadas e distribuídas para a análise de COT pela equipe da UENF.

Das 3 réplicas foi gerada 1 amostra composta para as análises de hopanos, esteranos, isótopos, carbono negro e aminoácidos, que também foi utilizada para a análise de lipídeos, carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) pela equipe da UERJ.

Para a campanha do período chuvoso todas as análises foram realizadas em amostras compostas, preparadas como as do período seco.

Análise Elementar (UENF)

A determinação dos teores de carbono e nitrogênio nos sedimentos foi realizada no Analisador Elementar CHNS/O Perkin Elmer (2.400 Series II). A composição elementar da matéria orgânica foi determinada na amostra bruta (C total, N total) utilizando-se cápsulas de estanho, enquanto que na amostra descarbonatada (C orgânico) o recipiente utilizado foi de prata. A massa de material utilizada para as determinações analíticas foi de aproximadamente 10 mg. Para C orgânico, efetuou-se a descarbonatação, através da adição de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ diretamente nas amostras dentro dos recipientes de análises. Este procedimento foi repetido por duas vezes sendo as amos-

tras secas em estufa a 60°C por 12 h. Os valores foram expressos em percentual (%), sendo a precisão obtida com três repetições, realizadas a cada 20 amostras. A variação entre as réplicas foi inferior a 10%. Os testes de exatidão para C total e C orgânico realizados com padrão certificado marinho (NIST 2702) apresentaram recuperações acima de 95%. Os limites de detecção para C e N foram 0,05%, 0,04%, respectivamente.

Determinação de Lignina em sedimentos

A metodologia adotada para caracterização dos fenóis oriundo da oxidação da lignina está alicerçado na degradação oxidativa com CuO sob condições alcalinas segundo Hedges & Ertel (1982). Os grupos de fenóis Cinamil (C), Siringil (S) e Vanilil (V) identificados foram utilizados para distinguir fontes de plantas vasculares lenhosas e não lenhosas assim como índices de degradação (Hedges & Ertel, 1982).

A oxidação da lignina produz como principais produtos da reação seis fenóis vanilil e siringil nas formas de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (Figura 2). A oxidação de ligninas em tecidos de plantas vasculares não lenhosas também produz os ácidos p-coumárico e ferúlico. Estes produtos fenólicos derivados da oxidação da lignina são essencialmente únicos a plantas vasculares e são formados em padrões de abundância que refletem a taxonomia da planta, o tipo de tecido e o conteúdo de lignina (Hedges & Ertel, 1982).

Antes da oxidação, uma solução de NaOH 2 mol L⁻¹ foi borbulhada com N₂ para remoção do oxigênio dissolvido no meio, uma vez que a maioria das amostras é sensível à presença de O₂ na solução de reação. A quantidade de amostra que foi pesada dependeu do conteúdo de carbono orgânico contido na mesma. Para uma boa detecção do método, a quantidade de carbono orgânico da amostra deve ser aproximadamente 5 mg de carbono orgânico.

As amostras de sedimento de fundo (liofilizadas) foram colocadas em tubos de teflon apropriados para o micro-ondas (CEM Corporation, modelo Mars Xpress) com 500 mg de CuO e 50 mg de Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O (sulfato ferroso amoniacal). Posteriormente, foram adicionados aproximadamente 15 mL de NaOH degaseificado com N₂ por borbulhamento. Os tubos foram fechados, sob fluxo de N₂ e colocados em um carrossel instalado no equipamento. A programação envolveu 10 minutos de rampa de aquecimento, 90 minutos de oxidação a 150 °C e 25 min de resfriamento da amostra, totalizando pouco mais de 2 h.no micro-ondas.

Uma vez finalizadas as reações de oxidação, os tubos foram resfriados e removidos do micro-ondas. Os conteúdos de cada tubo foram transferidos para tubos de centrífuga e centrifugados a 2500 rpm por 10 minutos para separar os sólidos (amostra + CuO) do hidrolisado. O sobrenadante foi decantado em tubos de 50 mL sendo esta etapa repetida, pelo menos, uma vez após a adição de aproximadamente 5 mL de NaOH 2 mol L⁻¹ em cada tubo de centrífuga. Nesta etapa, quantidades conhecidas de padrão interno (etilvanilina e ácido trans-cinâmico) foram adicionadas em cada frasco.

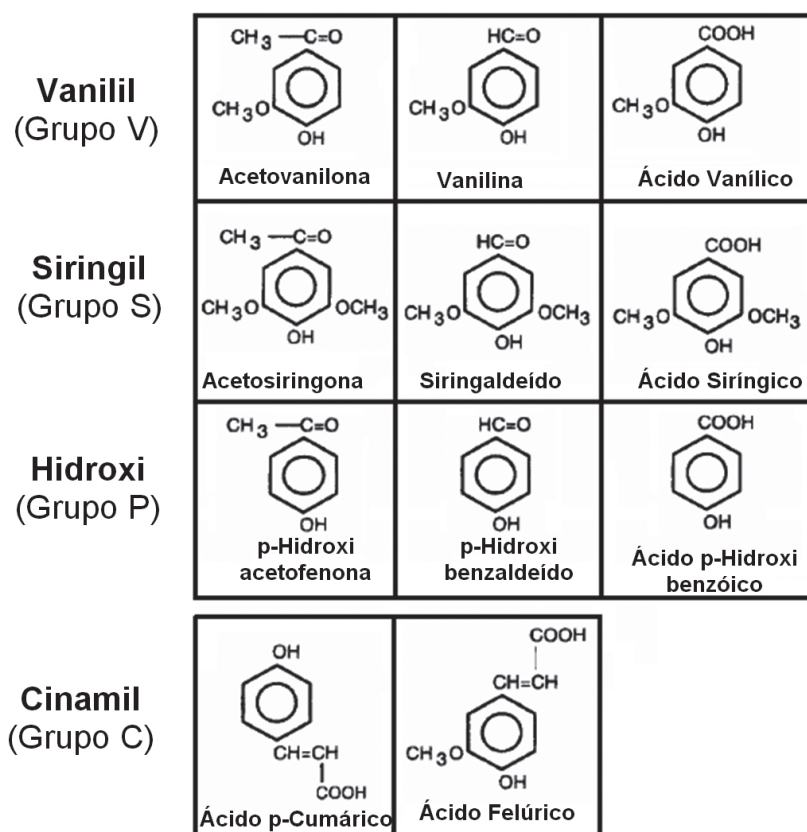


Figura 2 - Produtos fenólicos derivados da oxidação alcalina da lignina

A solução alcalina foi então acidificada a pH 1 com adição de 4 mL de HCl concentrado em cada hidrolisado. Depois da acidificação, um volume de 6 a 8 mL de acetato de etila foi adicionado em cada tubo. A extração da fase aquosa foi alcançada pela agitação em tubos, com auxílio de um agitador que permitiu a separação em duas fases. A fase orgânica foi transferida cuidadosamente para um segundo tubo usando uma pipeta *Pasteur*. Esta etapa foi repetida mais duas vezes para maximizar a recuperação do extrato orgânico, sendo as amostras passadas em lã de vidro e Na₂SO₄ e após este procedimento foi concentrada em evaporador rotatório até aproximadamente 1

mL. Este material foi então transferido para frascos âmbar de 2 mL e evaporadas com N_2 até secar completamente. O extrato foi diluído em piridina e, nesta etapa, padrões internos foram adicionados aos frascos. Antes da injeção no cromatógrafo, um volume de BSTFA + 1% TCMS foi adicionado no tubo para derivatização. Estes recipientes foram aquecidos por 10 minutos a 60 °C sendo injetados 2,0 μ L de amostra no cromatógrafo.

A análise dos fenóis de lignina foi realizada em um cromatógrafo a gás (14B Shimadzu) equipado com detector por ionização em chama (GC-FID). A coluna capilar empregada foi a DB-1 (30 m \times 0,32 mm \times 1 μ m). A injeção da amostra foi feita em injetor sem divisão de fluxo (*splitless*). A temperatura inicial do forno do cromatógrafo foi ajustada em 100 °C, elevando-se a uma taxa de 4 °C min^{-1} até 260 °C. Após atingir esta temperatura, a taxa de elevação passou a ser de 10 °C min^{-1} até 300 °C, permanecendo nesta temperatura durante 10 minutos. Os resultados de lignina foram expressos em mg/100mg C orgânico e mg/10 g peso seco, com limite de detecção para o método de 0,0005 mg/100mg C e 0,00001 mg/10 g peso seco.

Determinação da Composição Elementar da Matéria Orgânica – Carbono Orgânico (C_{org}) e Nitrogênio Total (NT) em Amostras Compostas (UERJ)

A metodologia utilizada para determinação de carbono orgânico e nitrogênio nas amostras de sedimento compostas (total de 279) foi adaptada de Verardo *et al.* (1990). Utilizou-se o método de combustão a seco em Analisador Elementar CHNS (CE Instruments® modelo EA 1110). O princípio de funcionamento é baseado na queima catalisada da amostra a alta temperatura (1000°C) ao longo de um tubo reator de quartzo preenchido com fios de cobre e óxido de cromo granular.

As amostras de sedimento liofilizadas foram maceradas em grau e pistilo de ágata para redução da granulometria (até pó) e homogeneização. As amostras foram descarboxadas para eliminação do carbono inorgânico (carbonato de cálcio) – metodologia adaptada de Hedges e Stern (1984): aproximadamente 0,5 g de amostra foram pesadas em tubo Sarstedt de peso conhecido; um volume mínimo de 7,5 mL da solução aquosa de HCl 0,1 mol L^{-1} (até obtenção de pH 2) foi adicionado ao tubo e este foi levado à mesa agitadora (150 rpm por 20 h) para completar a reação; a amostra foi centrifugada (2 000 rpm por 5 min) para garantir a retirada do ácido e a lavagem do sedimento com água purificada sem que houvesse perda de massa (pro-

cesso repetido por três vezes). Após a descarbonatação as amostras foram secas em estufa a 60 °C até atingirem peso constante para o cálculo do teor de carbonato de cada amostra.

As amostras foram maceradas novamente e mantidas a 105 °C por um período mínimo de 12 horas para retirar toda umidade residual. Alíquotas de aproximadamente 5 mg foram pesadas dentro de cápsulas de estanho, fechadas e inseridas no analisador elementar.

As concentrações de Corg e NT foram obtidas a partir de uma curva de calibração do padrão de acetanilida ($C_6H_5NH(COCH_3)$).

Os resultados das análises foram corrigidos para o teor de carbonato de cada amostra e expressos em $mg\ g^{-1}$ de sedimento seco.

Controle de qualidade metodológico

A acurácia do procedimento analítico instrumental foi calculada com base nas determinações do padrão acetanilida e do material de referência certificado para carbono total (CT) e nitrogênio total (NT) – PACS2, analisados como amostras desconhecidas, ao longo das análises das amostras (um material alternado ao outro a cada dez determinações). No caso dos resultados encontrados para cada elemento do padrão acetanilida estarem fora da faixa satisfatória de 10% dos valores certificados (71,09% de C e 10,36% de N), ou de estarem fora dos desvios determinados para o PACS-2 ($3,120 \pm 0,232\%$ de CT, e $0,288 \pm 0,011\%$ de NT), a análise era interrompida e uma nova coluna era montada. A cada cinco determinações, amostras em duplicata foram analisadas. As análises das duplicatas foram repetidas no caso do coeficiente de variação ser maior que 20% entre os resultados.

Para cálculo do limite de detecção (LD) do equipamento foram pesadas e analisadas massas decrescentes até o mínimo valor detectável, aproximadamente 0,02 mg do padrão Cistina ($C_6H_{12}N_2O_4S_2$) – nesta massa $n = 7$. O valor do LD foi calculado como três vezes o valor do desvio padrão de n dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração, cujo resultado (em mg) foi multiplicado pelo valor certificado da cistina (em %), para C e N. Os valores do LD encontrados em percentual de massa foram de 0,06% para C e de 0,01% para N.

As cápsulas vazias de estanho foram previamente testadas e não foram encontrados traços de C ou N.

3.7 - Contaminantes orgânicos no sedimento

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Alifáticos

A extração dos hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos (HPAs) nos sedimentos baseia-se no método EPA 3540C. Aproximadamente 10 g de sedimento seco, foram adicionados os padrões subrogados ($d\text{-C}_{16}$, e $d\text{-C}_{30}$ para os hidrocarbonetos alifáticos e $p\text{-terfenil-}d_{14}$ para os HPAs), os quais serviram para verificar a eficiência de todo o processo analítico. Em seguida, foi feita a extração em Soxhlet por 24 horas, com 200 mL de diclorometano. O volume do extrato foi reduzido em evaporador rotatório e sob fluxo suave de N_2 , trocando-se o solvente para n-hexano antes da fase de fracionamento.

Todo o fracionamento, identificação e quantificação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos seguem o mesmo procedimento já descrito para amostra de água.

Marcadores Moleculares (Hopanos e Esteranos)

Para a análise dos marcadores hopanos e esteranos, a extração nos sedimentos foi baseada no método EPA 3540C, onde foram extraídos cerca de 10g de sedimento seco. Para o controle da recuperação de todo o procedimento analítico para a determinação de hidrocarbonetos alifáticos, utiliza-se padrões deuterados $d\text{-C}_{16}$, e $d\text{-C}_{30}$ como subrogados, que foram adicionados às amostras, no início do processamento.

A extração dos marcadores das amostras de sedimento foi realizada em Soxhlet por 24 horas com 200 mL de diclorometano. O volume do extrato foi reduzido em evaporador rotatório, efetuando-se a troca de solvente para n-hexano, antes do fracionamento por cromatografia líquida.

O extrato já concentrado (próximo a 1 mL) foi fracionado em uma coluna de vidro com 1,3 cm de diâmetro contendo 7 g de alumina desativada 2% e 10 g de sílica desativada 5%. A fração de hidrocarbonetos saturados (F1) que contém os hopanos e esteranos, foi eluída com hexano, concentrada em evaporador rotatório e avolumada e analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM). Para a determinação dos hopanos e esteranos utilizando-se o pregnano d4 como padrão interno.

As análises foram realizadas em um equipamento tipo “quadrupolar”, marca Thermo Finnigan, modelo DSQ, acoplado com um cromatógrafo Trace 2000, com coluna J&W DB5ms, de 30 m, 0,25 mm e filme de 0,25 μm . As análises foram realizadas em monitoramento seletivo de íons, e as condições analíticas estão discriminadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Condições cromatográficas para determinação de hopanos e esteranos.

Equipamento	EM - Finnigan modelo DSQ GC – Finnigan modelo TraceGC
Coluna	J&W DB5ms (30 m, 0,25 mm de di e 0,25 μm de filme)
Programa de temperatura	50 °C durante 5 min 50 °C min^{-1} até 80 °C 6 °C min^{-1} de 80 °C a 280 °C 280 °C durante 25 min
Gás de arraste	hélio 1,2 mL min^{-1}
Volume de Injeção	2 μL

O equipamento foi calibrado com soluções de diferentes concentrações dos padrões 17 α (H) β 21R(H)C30 hopano, $\alpha\alpha$ 20S colestano (Chiron) em hexano e, utilizando-se a fração de hidrocarbonetos saturados de um óleo iraniano leve, como padrão, para determinar o tempo de retenção e o espectro de massas dos principais homólogos da série madura dos hopanos, dos diterpanos tricíclicos e tetracíclicos e dos esteranos. Os diterpanos e os hopanos, total de 32 compostos, foram todos determinados utilizando-se o mesmo fator de resposta do 17 α (H) β 21R(H)C30 hopano, enquanto os esteranos, 14 compostos, foram determinados pelo fator de resposta do $\alpha\alpha$ 20S colestano.

Pesticidas

Toda a vidraria e material metálico utilizado no procedimento analítico passou por um procedimento de limpeza, que consistiu em: lavagem com água corrente e sabão comum; imersão por 6h em solução alcalina de Extran 4%; enxágue com água destilada; e secagem em estufa (a 140°C) por 3h. Este material foi devidamente guardado em local limpo e seco até o momento da amostragem e tratamento das amostras.

Após secagem, através de liofilização (realizada pelo LCA/CBB) utilizando o liofilizador da Labconco, modelo *Freeze Dry System* n.12 (a uma temperatura de aproximadamente -40°C e vácuo de $\sim 140 \cdot 10^{-3}$ MBar), o material foi destorroado (macerado) em gral de porcelana.

Os sedimentos foram extraídos em Soxhlet de acordo com o procedimento da EPA-600/6-91/007 e literatura (Smedes e Boer, 1997). A extração foi realizada com mistura hexano/acetona (ambos Tedia Brasil, grau pesticida), na proporção 1/1 v/v, por um período de 24h em banho termostático a 50°C.

Após extração, o material foi concentrado e avolumado a aproximadamente 2 ml, ajustando o volume com o auxílio de fluxo de nitrogênio. Em seguida o extrato orgânico foi submetido a um processo de clean-up e fracionamento. O clean-up foi realizado pelo método EPA 3620 modificado segundo Almeida *et al* (2001), Almeida (2003) e Miranda *et al* (2007). O procedimento envolveu a percolação do extrato em uma coluna contendo 5 g de floril desativado (Across, 60-100 mesh), entre duas camadas de 2 cm de sulfato de sódio (Vetec) calcinado. Os analitos foram eluídos com 80 mL da mistura hexano/diclorometano (ambos grau pesticida) (60/40, v/v).

Após o clean-up o extrato foi fracionado segundo procedimento foi desenvolvido com base no método 3620B da EPA. O método envolve a separação cromatográfica em coluna de sílica 3,3% desativada, contendo uma camada de 2 g do adsorvente entre duas camadas de 2 cm de sulfato de sódio anidro calcinado. Foram obtidas três frações para análise; a primeira foi eluída com 80 mL de hexano, a segunda com uma mistura dos solventes hexano/diclorometano na proporção 85/15 (v/v) e a última eluída também com 80 ml dos mesmos solventes, porém na proporção 50/50 (v/v).

A determinação de pesticidas foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM) utilizando um sistema da Shimadzu, modelo CG-EM QPPlus 2010. Os limites de detecção para os analitos de interesse foram: Aldrin 0,012µg.kg⁻¹; 2,4'-DDD 0,003µg.kg⁻¹; 4,4'-DDD 0,003µg.kg⁻¹; 2,4'-DDE 0,012µg.kg⁻¹; 4,4'-DDT 0,012µg.kg⁻¹; Alfa-Endossulfan 0,006µg.kg⁻¹; Dieldrin 0,018 µg.kg⁻¹; Endrin 0,009 µg.kg⁻¹; Beta-Endossulfan 0,006µg.kg⁻¹; Endossulfansulfato 0,006µg.kg⁻¹; Soma PCBs 0,0014 µg.kg⁻¹.

Carbono Negro

Os teores de carbono negro (BC) foram determinados pela metodologia CTO-375, adaptado de Gustafsson *et al*. (1997), que consiste no tratamento de cerca de 10 mg de sedimento (pré-tratado com HCl 6 mol L⁻¹ para eliminação do carbono orgânico) a 375 °C ± 1 °C em forno cromatográfico com constante fluxo de ar. As condições utilizadas durante o processo de oxidação envolveram a seguinte programação de

temperatura: aquecimento de 50 °C a 300 °C, com taxa de 10 °C min⁻¹; aquecimento de 300 °C a 375 °C com taxa de 1 °C min⁻¹; isoterma a 375 °C por 24 horas. Após o tratamento térmico, os teores de BC foram determinados em um analisador elementar Thermo Scientific, modelo Flash 2000, seguindo a metodologia de Hedges e Stern (1984). O controle analítico foi realizado pela determinação de BC em sedimento de referência NIST 1941b em cada batelada de análises realizadas, tendo sido observada uma recuperação média de 90% (n = 12; dp = 6,8%).

Isótopos

Para a determinação dos isótopos estáveis de C e N (razão isotópica ¹³C/¹²C e ¹⁵N/¹⁴N) foram pesados cerca de 5 mg de sedimento seco em cápsulas de prata pré-descontaminadas por combustão a 450 °C por 4 horas. Para remoção do carbono inorgânico, o sedimento é acidificado com HCl 1 mol L⁻¹, reagindo por uma noite (Kennedy *et al*, 2005). Quando a concentração de nitrogênio da amostra é muito baixa, a etapa de acidificação não é aconselhada devido ao risco de interferência provocando elevação dos resultados dos isótopos de nitrogênio. Desta forma, a razão isotópica do nitrogênio é realizada em uma corrida separada. As razões isotópicas foram determinadas em espectrômetro de massa isotópica Thermo Scientific Delta Plus acoplado a analisador elementar onde é feita a combustão. Os compostos orgânicos, queimados na presença de oxigênio ultrapuro e de catalisador, são transformados em CO₂ e N₂ e H₂O. A água é retirada por uma coluna contendo perclorato de magnésio anidro, e o CO₂ e N₂ são separados por cromatografia gasosa em uma coluna de peneira molecular. Os gases separados são então introduzidos em um espectrômetro de massas dedicado que determina a razão isotópica ¹³C/¹²C e ¹⁵N/¹⁴N. Os resultados são obtidos inicialmente relativos a padrões secundários de trabalho para depois serem expressos em relação ao carbonato da formação Pee Dee (Belemnite) para δ ¹³C e em relação ao N₂ atmosférico para δ ¹⁵N. A precisão da análise é de 0,1‰.

3.8 - Aminoácidos

Os aminoácidos (AA) determinados neste trabalho foram: ácido aspártico (ASP); serina (SER); ácido glutâmico (GLU); glicina (GLY); histidina (HIS); arginina (ARG); treonina (THR); alanina (ALA); prolina (PRO); cistina (CYS); tirosina (TYR); valina

(VAL); metionina (MET); lisina (LYS); isoleucina (ILE); leucina (LEU) e fenilalanina (PHE). A determinação dos AA foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por fluorescência (HPLC UV/F) seguindo metodologia AccQ Tag, da Waters (1993).

Materiais e métodos

Toda a vidraria utilizada no processo foi previamente lavada com detergente (Dertec), rinsada com água desmineralizada, seca em estufa e descontaminada em mufla a 450 °C ou com solvente acetona e/ou diclorometano grau HPLC, ambos da marca Mallinckrodt.

Foram adicionados 1 mL de ácido clorídrico concentrado e alguns cristais de fenol à aproximadamente 5 mg de sedimento seco em frascos de 5 mL. Os frascos foram fechados em atmosfera de nitrogênio para o processo de hidrólise ácida. O processo de hidrólise foi realizado por 24 h, em banho de areia, a uma temperatura de 112-116 °C. Após a hidrólise, as amostras foram resfriadas, e em seguida uma alíquota de 100 µL foi transferida para frasco de 500 µL e seca sob fluxo de N₂. O concentrado de aminoácidos assim obtidos foi então solubilizado com 20 µL de HCl 20 mmol L⁻¹ (agitado em Vortex por alguns segundos), em seguida, diluído com 60 µL da solução tampão de borato (AccQ-Fluor Borato Buffer), seguido de agitação em Vortex por mais alguns segundos e derivatizado com 20 µL da solução de 6-aminoquinolil-N-hidroxisuccinimidil carbamato (AccQ-Fluor Reagent) sob agitação em Vortex por aproximadamente 1 min. Aguardaram-se aproximadamente 2 min até que a reação de derivatização fosse finalizada. Em seguida, aqueceu-se o frasco a uma temperatura de 55 °C por 10 min.

Os aminoácidos derivatizados foram então determinados por HPLC/UVF com padronização externa, em fase reversa (C18). A detecção dos AA foi realizada utilizando-se excitação a 250 nm e emissão a 395 nm. A coluna utilizada foi Waters, modelo "AccQ-Tag Amino Acid Analysis Column", e os eluentes utilizados foram acetonitrila grau HPLC e solução tampão "Waters AccQ-Tag Eluent A". As análises foram realizadas em gradiente conforme as informações da Tabela 14. Os limites de detecção variaram de 0,3 a 1,2 ng mg⁻¹ e os de quantificação de 0,6 a 2,4 ng mg⁻¹, para a glicina e fenilalanina, respectivamente.

Tabela 14 - Condições instrumentais (HPLC/UVF) para determinação de aminoácidos.

Tempo (min)	Vazão (ml min ⁻¹)	% Solvente A	% Solvente B
0	1,0	100	0,0
0,5	1,0	98	2
15	1,0	93	7
19	1,0	90	10
32	1,0	67	33
33	1,0	67	33
34	1,0	0	100
37	1,0	0	100
38	1,0	100	0
64	1,0	100	0
65	1,0	0,0	100
100	0,0	0,0	100

Solvente A-tampão Waters AccQ Tag

Solvente B – 60% acetonitrila em água.

3.9 - Lipídios

Neste estudo foram avaliadas três classes de lipídios: n-alcoois (17 compostos quantificados) esteróis (17 compostos quantificados) e ácidos graxos (38 compostos quantificados).

Para a determinação dos lipídios, foram analisadas um total de 279 amostras de sedimento superficial (0-2 cm), sendo 201 amostras nos transectos, 14 nos cânions e 64 na foz do Rio Paraíba do Sul, compostas em uma única amostra a partir da triplicata de lançamentos na mesma estação.

Procedimentos analíticos

O processo analítico foi desenvolvido no Laboratório de Geoquímica Orgânica Marinha (LaGOM) / Faculdade de Oceanografia da UERJ e seguiu metodologia adaptada de trabalhos da literatura (p.ex., Readman *et al.*, 1986; Readman *et al.*, 1989; Canuel; Martens, 1993; Yunker *et al.*, 1995; Carreira *et al.*, 2002; Wakeham *et al.*, 2002; Wakeham e Canuel, 2006).

Preparo de Materiais e Reagentes

Toda a vidraria utilizada foi descontaminada por lavagem com solução de detergente (Extran neutro 5%), água da torneira, água ultrapura e aquecida a 450°C por 5h. A vidraria volumétrica, ao invés do aquecimento, foi tratada com solvente (diclorometano e n-hexano). Outros materiais em contato com a amostra (pinças, espátulas, lâ de vidro, papel alumínio), assim como outros compostos ou soluções utilizados (sílica-gel, sulfato de sódio, KOH em metanol) foram, também, descontaminados di-clorometano grau análise de resíduos ou aquecidos a 450°C por 5h.

Determinação de lipídios

Os lipídios foram extraídos de aproximadamente 5 g de sedimento seco (precisão $\pm 0,1$ mg) por refluxo em aparelho Soxhlet, usando mistura de solventes (diclorometano:metanol, 9:1) (Readman *et al.*, 1986). Antes da extração, foram adicionadas quantidades conhecidas (2500 ng ou 5000 ng) dos seguintes padrões, como controle de qualidade analítico: eicosanol (19OH) para os n-alcoois; androstanol (androstan-3 β -ol) para os esteróis; e 19:0 (ácido eicosanóico) e 21:0 (ácido heneicosanóico) para os ácidos graxos. O extrato bruto passou por uma etapa de saponificação, realizada pela adição de solução de KOH 3 mol L⁻¹ em metanol aquoso (20%) e aquecimento a 85 °C por 2 h, em atmosfera saturada de N₂. No final da reação, realizou-se três novas extrações com n-hexano e água purificada e a fase superior (fração neutra) foi recuperada a cada extração, sendo chamada de fração sap-N. O extrato residual foi acidificado com HCl 3 mol L⁻¹ (até pH < 2) e extraído três vezes com n-hexano para recuperação da fase inferior (fração ácida), sendo chamada de sap-A. As duas frações (sap-N e sap-A) foram tratadas com sulfato de sódio anidro descontaminado, por aproximadamente 12h, para remoção de traços de água.

A fração sap-N foi ainda submetida à separação das classes de compostos por cromatografia em coluna. Foi usada uma coluna de vidro, preenchida com 5 g de sílica-gel descontaminada e 1 g de sulfato de sódio. Os esteróis e n-alcoois foram isolados pela eluição de 30 mL de diclorometano:metanol (4:1, v:v). A fração sap-A foi analisada sem purificação adicional.

Antes da análise instrumental, os esteróis e n-alcoois da fração sap-N foram derivados para éteres utilizando BSTFA (N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) e aque-

cimento (60 °C por 1 h). O excesso de reagente foi evaporado, o volume acertado para 1 mL e adicionados 2500 ou 5000 ng de colestano, como padrão interno de quantificação. Os ácidos graxos da fração sap-A foram transesterificados com solução 3% de trifluoreto de boro em metanol (BF₃-metanol) e aquecidos (85°C por 1 h) em atmosfera inerte (N₂). Os ácidos metilados foram recuperados com n-hexano, avolumados a 1 mL e adicionados 2500 ou 5000 ng de tetracosanodeuterado, como padrão interno de quantificação.

As determinações quali-quantitativas foram feitas por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) para os esteróis e n-alcoois (fração sap-N); e por cromatografia em fase gasosa acoplada a detector de ionização por chama (CG/DIC) para os ácidos graxos (fração sap-A). As condições analíticas para os dois equipamentos são apresentadas nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15 - Condições instrumentais (CG/EM) para determinação de n-alcoois e esteróis.

Equipamento	ThermoFinnigan, modelo Focus/DSQ, com injetor AS3000
Condições do cromatógrafo	Condições do cromatógrafo
Coluna	VF-5MS (30 m, 0,25 mm de di e 0,25 µm de filme)
Programa de temperatura	60°C/1,0 min; 20 °C/min até 220 °C; 2,0 °C/min até 280 °C e 10 °C/min até 300 °C Isoterma de 10 min. Tempo total = 51 min.
Injeção	<i>splitless</i> ; 250 °C.
Gás de arraste	He (UP) (1,4 mL.min ⁻¹)
Volume de Injeção	1 µL
Condições do detector	
- linha de transferência	280 °C
- fonte de íons	200 °C
- modo de operação	<i>fullscan</i> (50-650 amu); impacto eletrônico (70 eV)
- multiplicadora	1286 V
- taxa de aquisição	0,8170 scan/seg; 500,0 amu/seg; tempo scan: 1,22 seg

Tabela 16 - Condições instrumentais (CG-DIC) para determinação de ácidos graxos.

Equipamento	HP modelo 6890, com injetor automático
Condições do cromatógrafo	
Coluna	VF-5MS (30 m, 0,25 mm de di e 0,25 µm de filme)
Programa de temperatura	60 °C/1,0min; 30 °C/min até 110 °C; 3,0 °C/min até 250 °C e 10 °C/min até 300 °C Isotherma de 5 min. Tempo total = 64,33 min
Injeção	splitless; 250 °C; pressão 20 psi/2min
Gás de arraste	He _(UP) (1,4 mL min ⁻¹)
Volume de Injeção	1 µL
Condições do detector	
Gases (Make-up / Detector):	N _{2(zero)} : 33 mL min ⁻¹ / Ar sintético _(zero) : 360 mL min ⁻¹ e H _{2(zero)} : 33 mL min ⁻¹
Temperatura detector:	300 °C

A identificação dos n-alcoois e esteróis foi feita por comparação dos tempos de retenção e espectros de massa característicos de padrões autênticos. Para os compostos cujo padrão inexistente, foi considerada a resposta instrumental do composto com estrutura química semelhante, chamada de composto base (Tabelas 17 e 18).

A quantificação dos compostos no CG/EM foi baseada na razão da área de íons específicos (m/z 129 para esteróis insaturados, m/z 215 para esteróis saturados e m/z 103 para n-alcoois) para o padrão interno colestano (m/z 217), e utilizando uma curva de calibração, entre 100 ng.mL⁻¹ e 5000 ng.mL⁻¹, contendo 9 esteróis – colest-5-en-3β-ol (colesterol), 5α-colestan-3β-ol (colestanol), 24-metilcolest-5-en-3β-ol (campesterol), 24-etilcolest-5,22-dien-3β-ol (estigmasterol) e 24-etilcolest-5-en-3β-ol (sitosterol) – e 2 n-alcoois – C₁₈OH (octadecanol) e C₁₉OH (eicosanol).

A identificação dos ácidos graxos individuais (saturados, insaturados e ramificados) foi feita por comparação dos tempos de retenção de mistura de padrões (C37FAME Supelco®). A confirmação da identificação e a verificação de co-eluições foi feita pela injeção da mistura C37FAME e de algumas amostras no CG/EM. Na quantificação dos ácidos graxos, foram construídas curvas de calibração com os padrões da mistura C37FAME, na faixa de concentrações de 40 ng mL⁻¹ a 8000 ng mL⁻¹.

Tabela 17 - Nomenclatura, abreviações, compostos base, tempos de retenção no CG-EM e principais íons dos 17 n-álcoois estudados.

Legenda: TR – Tempo de retenção; (M+) – Íon molecular. Obs: 19:OH – surrogate; Colestano – Padrão Interno de quantificação (PI).

Nomenclatura IUPAC	Abreviação	Nome usua do Álcool	Composto base	TR	Íons de quantificação (m/z)	Íons de identificação (m/z)
3,7R,11R,15-tetrametil- 2E-hexadecen-1-ol	Fitol		18:OH	12,39	103	271 (M+), 75, 55 ou 57
1-Tetradecanol	14:OH	Miristílico	18:OH	9,06	103	285 (M+), 75, 55 ou 57
1-Hexadecanol	16:OH	Cetílico	18:OH	10,36	103	313 (M+), 75, 55 ou 57
1-Octadecanol	18:OH	Estearílico	próprio	12,2	103	368 (M+), 75, 55 ou 57
1-Nonadecanol	19:OH	Nonadecílico	próprio	13,45	103	341 (M+), 75, 55 ou 57
1-Eicosanol	20:OH	Araquidílico	19:OH	14,97	103	355 (M+), 75, 55 ou 57
1-Eneicosanol	21:OH		19:OH	16,75	103	369 (M+), 75, 55 ou 57
1-Docosanol	22:OH	Behênico	19:OH	18,75	103	383 (M+), 75, 55 ou 57
1-Tricosanol	23:OH	Tricosílico	19:OH	21,01	103	397 (M+), 75, 55 ou 57
1-Tetracosanol	24:OH	Lignocérico	19:OH	23,42	103	411 (M+), 75, 55 ou 57
1-Pentacosanol	25:OH		19:OH	26,86	103	425 (M+), 75, 55 ou 57
1-Hexacosanol	26:OH		19:OH	28,65	103	439 (M+), 75, 55 ou 57
1-Heptacosanol	27:OH	Montanílico	19:OH	31,37	103	453 (M+), 75, 55 ou 57
1-Octacosanol	28:OH	Nonadecílico	19:OH	34,14	103	467 (M+), 75, 55 ou 57
1-Nonacosanol	29:OH		19:OH	36,88	103	481 (M+), 75, 55 ou 57
1-Triacontanol	30:OH	Melissico	19:OH	39,53	103	495 (M+), 75, 55 ou 57
1-Untriacontanol	31:OH		19:OH	42,76	103	509 (M+), 75, 55 ou 57
1-Dotriacontanol	32:OH		19:OH	42,99	103	523 (M+), 75, 55 ou 57

Tabela 18 - Nomenclatura, abreviações, compostos base, tempos de retenção no CG-EM e principais íons dos 17 esteróis estudados.

Nomenclatura IUPAC	Abreviação	Nome usual	Composto base	TR	Íons de quantificação (m/z)	Íons de identificação (m/z)
5 α -androstan-3 β -ol	-	Androstanol	próprio	15,11	333	-
5 α -Colestano	-	Colestano	próprio	25,89	217	-
24-nor-colesta-5,22-dien-3 β -ol	26 Δ ^{5,22}	-	27 Δ ⁵	28,73	129	442(M ⁺), 352, 337, 313, 255, 215
5 β -colestan-3 β -ol	-	Coprostanol	próprio	31,03	370	355, 257, 215, 75
27-nor-24-metilcolesta-5,22E-dien-3 β -ol	nor27 Δ ^{5,22}	-	27 Δ ⁵	31,96	129	456(M ⁺), 441, 366, 327, 255, 213
Colest-5,22-dien-3 β -ol	27 Δ ^{5,22}	Diidrocolesterol	27 Δ ⁵	32,44	129	456(M ⁺), 441, 372, 366, 351, 327, 281, 255
5 α -colestan-22-en-3 β -ol	27 Δ ²²	Diidrocolestanol	27 Δ ⁵	32,81	374, 368	458(M ⁺), 444, 374, 257, 255, 95, 215
Colest-5-en-3 β -ol	27 Δ ⁵	Colesterol	próprio	33,51	129	458(M ⁺), 368, 353, 329
5 α -colestan-3 β -ol	27 Δ ⁰	Colestanol	próprio	33,80	215	460(M ⁺), 445, 370, 355, 75
24-metilcolesta-5,22-dien-3 β -ol	28 Δ ^{5,22}	Diatomesterol	27 Δ ⁵	34,56	129	470(M ⁺), 455, 380, 365, 341
24-metil-5 α -colest-22-en-3 β -ol	28 Δ ²²	Diatomestanol	27 Δ ⁵	34,88	374, 368	472(M ⁺), 457, 374, 345, 257, 75
24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3 β -ol	28 Δ ^{5,24(28)}	Metilenocolesterol	27 Δ ⁵	36,14	129	475(M ⁺), 446, 386, 344, 296
24-metilcolest-5-en-3 β -ol	28 Δ ⁵	Campesterol	27 Δ ⁵	36,33	129	472(M ⁺), 382, 367, 343, 255
24-metil-5 α -colestan-3 β -ol	28 Δ ⁰	Campestanol	27 Δ ⁵	36,64	215	474(M ⁺), 459
24-etilcolesta-5,22-dien-3 β -ol	29 Δ ^{5,22}	Estigmasterol	próprio	37,03	129	484(M ⁺), 469, 394, 374, 345, 255
24-etil-5 α -colest-22-en-3 β -ol	29 Δ ²²	Estigmastanol	29 Δ ^{5,22}	37,38	374, 394	486(M ⁺), 471, 374, 359, 345, 257, 215, 55
24-etilcolest-5-en-3 β -ol	29 Δ ⁵	Sitosterol	próprio	38,68	129	486(M ⁺), 471, 396, 381, 357
24-etil-5 α -colestan-3 β -ol	29 Δ ⁰	Sitostanol	próprio	38,99	215	488(M ⁺), 473, 431, 398, 383
4 α -23,24-trimetil-5 α -colest-22(E)-en-3 β -ol	30 Δ ²²	Dinosterol	29 Δ ⁵	39,37	388, 396	388, 369, 359, 298, 271, 500

A Tabela 19 apresenta a nomenclatura IUPAC, os nomes usuais, as abreviações e os tempos de retenção para cada composto de ácido graxo estudado.

Tabela 19 - Nomenclatura, abreviações, tempos de retenção no CG-DIC dos 38 ácidos graxos estudados.

Legenda: TR – Tempo de retenção; 10Me17Br é um isômero ramificado do 17:0; 17:1* é um isômero desconhecido do 17:1. Obs: 19:0 e 21:0 – surrogates; nC24d – Padrão Interno de quantificação (PI). Nos resultados são apresentados e discutidos 17:1 como a soma dele próprio e 17:1*; 18:3 como a soma de 18:3 ω 3 e 18:3 ω 6; 18:2 como a soma de 18:2 ω 6t e 18:2 ω 6c; 18:1 como a soma de 18:1 ω 9c e 18:1 ω 9t; 20:3 como a soma de 20:3 ω 3 e 20:3 ω 6.

Nomenclatura IUPAC	Abreviação	Nome usual	TR
Ácido dodecanóico	12:0	Ácido láurico	19,57
Ácido tridecanóico	13:0	Ácido tridecandico	23,06
Ácido cis-9-tetradecenóico	14:1	Ácido miristoleico	26,09
Ácido tetradecanóico	14:0	Ácido mirístico	26,52
Ácido iso-pentadecanóico	i15:0		28,65
Ácido ante-iso-pentadecanóico	a15:0		28,91
Ácido cis-10-pentadecenóico	15:1		29,48
Ácido pentadecanóico	15:0	Ácido pentadecandico	29,89
Ácido cis-9-hexadecenóico	16:1	Ácido palmitoleico	32,46
Ácido hexadecanóico	16:0	Ácido palmítico	33,14
	10Me17Br		34,77
Ácido iso-heptadecanóico	i17:0		35,12
Ácido ante-iso-heptadecanóico	a17:0		35,38
Ácido cis-10-heptadecaenóico	17:1		35,62
	17:1*		35,76
Ácido heptadecanóico	17:0	Ácido margárico	36,27
Ácido all-cis-6,9,12-octadecatrienóico /		Ácido γ -linolênico (GLA) /	
Ácido all-cis-9,12,15-octadecatrienóico	18:3 ω 6/3 ω 3	Ácido α -linolênico (ALA)	37,79
Ácido cis-9,trans-11-octadecaenóico /		Ácido linoléldico /	
Ácido cis-9,cis-12-octadecadienóico	18:2 ω 6t/2 ω 6c	Ácido linoléico	38,29
Ácido cis-9-octadecenóico	18:1 ω 9c	Ácido oléico	38,49
Ácido trans-9-octadecenóico	18:1 ω 9t	Ácido eláidico	38,69
Ácido octadecanóico	18:0	Ácido esteárico	39,28
Ácido nonadecanóico	19:0	Ácido nonadecandico	42,17
Ácido all-cis-5,8,11,14-eicosatetraenóico	20:4 ω 6	Ácido araquidônico (AA)	42,98
Ácido all-cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenóico	20:5 ω 3	Ácido eicosapentaenóico (EPA)	43,15
Ácido all-cis-8,11,14-eicosatrienóico /		Ácido γ -linolênico dihomô (DGLA)/	
Ácido all-cis-11,14,17-eicosatrienóico	20:3 ω 6/3 ω 3	Ácido eicosatrienóico (ETE)	43,51
Ácido all-cis-11,14-eicosadienóico	20:2 ω 6	Ácido eicosadienóico	44,06
Ácido cis-11-eicosenóico	20:1 ω 9	Ácido gondóico ou gadolínico	44,23
Ácido eicosanóico	20:0	Ácido araquídico	44,93
Tetracosanodeuterado	nC24d		45,73
Ácido eneicosanóico	21:0	Ácido henecosandico	47,60
Ácido all-cis-4,7,10,13,16,19- docosahexaenóico	22:6 ω 3	Ácido docosa-hexaenóico (DHA)	48,12
Ácido all-cis-13,16-docosadienóico	22:2 ω 6	Ácido docosadienóico	49,39
Ácido cis-13-docosenóico	22:1 ω 9	Ácido erúico	49,51
Ácido docosanóico	22:0	Ácido behênico	50,14
Ácido tricosanóico	23:0	Ácido tricosandico	52,06
Ácido cis-15-tetracosenóico	24:1 ω 9	Ácido nervonico	53,18
Ácido tetracosanóico	24:0	Ácido lignocérico	53,50
Ácido pentacosanóico	25:0	Ácido pentacosandico	54,65
Ácido hexacosanóico	26:0	Ácido cerdtico	55,74
Ácido heptacosanóico	27:0		56,91
Ácido octacosanóico	28:0	Ácido montânico	58,24
Ácido nonacosanóico	29:0		59,76
Ácido triacontanóico	30:0	Ácido melíssico	61,55

Controle de qualidade metodológico

Todo o protocolo analítico foi checado pelo estudo da eficiência de extração através do cálculo da recuperação de padrões autênticos inexistentes em amostras naturais (surrogates) adicionados a elas em concentrações conhecidas. Para validação das amostras os valores aceitáveis destas recuperações foram entre 60% e 120% para n-alcoois e esteróis e entre 40% e 120% para ácidos graxos. As recuperações médias encontradas para todas as amostras analisadas foram: $81 \pm 21\%$ para 19:OH (n-alcoois); $78 \pm 19\%$ para androstanol (esteróis); e $80 \pm 24\%$ para 19:0 e $76 \pm 21\%$ para 21:0 (ácidos graxos).

Foram feitos brancos de análise para verificar a introdução de contaminação, um branco a cada doze amostras. As concentrações médias de cada composto encontrado nos brancos foram descontadas das concentrações das amostras do mesmo lote (período de extração). Os compostos comumente encontrados nos brancos foram: 16:OH, 18:OH e 30:OH; $27\Delta^5$; 14:0, 16:0 e 18:0.

Foram realizados experimentos de repetibilidade metodológica com amostras reais da bacia de Campos (Tabela 20). O método mostrou-se repetitivo e de boa eficiência de recuperação analítica, portanto, adequado às amostras da BC.

Tabela 20 - Resultados dos Ensaios de Repetibilidade conduzidos para os lipídios.

Legenda: ¹aplicada a metodologia descrita em quadruplicatas de uma amostra do cânion Almirante Câmara, CA-NAC07_PS; ²aplicada mesma metodologia em quadruplicatas de "OPMix" (composição de amostras do Projeto OceanProf, N e S da Bacia de Campos). ³aplicada mesma metodologia em quadruplicatas de "OPMix". ⁴CV_{máx} – Coeficiente de Variação Máximo (%). ⁵Recup. (%) – Recuperação analítica dos padrões (surrogates) de cada classe de lipídios, representada pela média \pm desvio padrão das réplicas do respectivo ensaio.

	Jun/2009 ¹	Dez/2009 ²	Jul/2010 ³
n-Alcoois			
⁴ CV _{Máx} (%)	19,3	20,4	26,92
⁵ Recup. 19 OH (%)	59 ± 5	89 ± 9	90 ± 5
Esteróis			
CV _{Máx} (%)	20,6	21,3	16,91
Recup. Androstanol (%)	51 ± 9	79 ± 6	91 ± 5
Ácidos graxos			
CV _{Máx} (%)	56,9	39,9	26,9
Recup. 19:0 (%)	57 ± 11	81 ± 13	77 ± 12
Recup. 21:0 (%)	53 ± 10	30 ± 7	83 ± 12

Ao longo das determinações foram injetados pontos das curvas de calibração dos compostos analisados para verificar a manutenção das condições de calibração do aparelho.

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados a cada nova calibração dos equipamentos (Tabela 21 - valores médios das curvas de calibração utilizadas).

Tabela 21 - Valores médios (média \pm desvio padrão) dos limites de detecção (LD) e dos limites de quantificação (LQ) referentes às amostras da Bacia de Campos.

Classe de lipídios	LD (ng.g ⁻¹)	LQ (ng.g ⁻¹)
n-Alcoois	8,8 \pm 0,9	38,6 \pm 0,6
Esterois	10,7 \pm 1,9	29,2 \pm 3,3
Ácidos graxos	4,5 \pm 2,1	11,4 \pm 3,9

4 - Referências Bibliográficas

- Almeida, F.V. 2003 Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes a compostos orgânicos persistentes. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 114p.
- Almeida, G.R. de; Reyes, F.G.R.; Rath, S. (2001) Drosophila melanogaster Meigen: 3. sensibilidade ao carbofuran e biomonitoramento de seus resíduos em repolho. Quím. Nova. v.24. n.6. p.768-772.
- Bernardi, C.R., Luiz, M.T.B., Zanotto, D.L., Guidoni, A.L., 2003. Preparo de Hidrolisados Protéicos para a Análise de Aminoácidos. Cienc. Tecnol. Alim. , Campinas 23(3):317-322 set-dez.
- Blott, S. J.; Croft, D. J.; Pye, K.; Saye, S. E. & Wilson, H. E., 2004. Particle size analysis by laser diffraction. Geological Society, London, Special Publications 2004, v. 232, p. 63-73
- Canuel, E.A.; Martens, C.S., 1993. Seasonal variations in the sources and alteration of organic matter associated with recently-deposited sediments. Organic Geochemistry, v.20, n.5, p.563-577.
- Carreira, R.S.; Wagener, A.L.R.; Fileman, T.; Readman, J.; Macko, S.A.; Veiga, A., 2002. Changes in sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach. Marine Chemistry, v.79, n.3-4, p.207-227.

CRF 40, 2002. CRF 40 apêndice B da parte 136.5 do, de 1/07/02

Environmental Protection Agency (EPA) Analytical Method for Determination of Acid Volatile Sulfide in Sediments, EPA-821-R91-100.

EPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1986. Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based sediments, in Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods – SW-846. USEPA, Washington, DC, USA.

EPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1986. Method 1653 Chlorinated Phenolics - In Situ Acetylation/GCMS 821/R-93-017 NEMI/masspectrometry .

EPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1986. SW-846 Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods; Method 8270C - Semivolatile organic compounds by gas chromatography / masspectrometry – CD-ROM Internet Edition, www.epa.gov/SW-846/main.htm

EPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1986. SW-846 Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods; Method 8015B - Nonhalogenated Organics Using GC/FID – CD-ROM Internet Edition, www.epa.gov/SW-846/main.htm

EPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1986. SW-846 Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods; Method 3510C - Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction– CD-ROM Internet Edition, www.epa.gov/SW-846/main.htm

EPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1986. SW-846 Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods; Method 3540C: Soxhlet Extraction - – CD-ROM Internet Edition, www.epa.gov.

EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2007 Disponível em: www.epa.gov/oppfead1/international/piclist.htm. Last updated on Monday, October 29th, 2007. Acessado em: 04/2008.

EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2008 Analytical Methods. Disponível em: www.epa.gov. Acessado em: 07/2008.

Folk, R. L. and Ward, W. C., 1957. Brasos River bar: A study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sed. Petrol.*, 27: 3-27.

-
- Grasshoff, K., M. Ehrhardt, and K. Kremling. 1983. *Methods of seawater analysis*, 2nd ed. Verlag Chemie, Weinheim, Germany. 419p.
- Godoy, M.L.D.P.; Godoy, J.M.; Roldão, L.A.; Conti, L.F., 2004. Application of Multivariate Statistical Analysis to Superficial Soils Around a Coal Burning Power Plant, *Journal of Braz. Chem. Soc.* 15, 122-130.
- Gomes, F.C.; Godoy, J.M.; Godoy, M.L.D.P.; Carvalho, Z.L.; Lopes, R.T.; Sanchez-Cabeza, J-A.; Lacerda, L.D.; Wasserman, J.C., 2009. Metal concentrations, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study, *Marine Pollution Bulletin*, 59, 123-133.
- Hedges, J.I. & Ertel, J.R., 1982. Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products. *Analytical Chemistry*, 54, 174-178.
- Hedges, J.I.; Stern, J.H., 1984. Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids. *Limnology and Oceanography*, v.29, n.3, p.657-663.
- Kenitiro Suguio, 1973 *Introdução à sedimentologia*. São Paulo, ed-Gard Blucher, ed. Da Universidade de São Paulo.
- Leonhard, P. Pepelnik, R. Prange, A. Yamadab N. and Yamada, T., 2002. Analysis of diluted sea-water at the ng L⁻¹ level using ICP-MS with an octopole reaction cell. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 189–196.
- Leventhal, J. e Taylor, C., 1990. Comparison of methods to determine degree of pyritization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 : 2621–2625.
- Marinoni, L., Setti, M., Gauthier-Lafaye, F. 2000. Surface carbonate and land-derived clastic marine sediments from southern Chile: mineralogical and geochemical investigation. *Journal of South American Earth Sciences*, 13: 775-784.
- McCave, I. N; Bryant, R. J.; Cook, H. F.; and Coughanowr, C. A., 1986. Evaluation of a laser-diffraction-size analyzer for use with natural sediments. *Journal of Sedimentary Research*; v. 56; no. 4; p. 561-564.
- Miranda, K. dos A. de; Dores, E.F.G. de C.; Calheiros, D. F. 2007. Resíduos de pesticidas em sedimento de fundo de rio: Validação do método analítico e análise de amostras de sedimento de rios formadores do Pantanal Mato-grossense. *Anais... Simpósio da Associação Brasileira de Recursos Hídricos do Centro Oeste*. Cuiabá/MT.
-

-
- Mozeto, A.A., Umbuzeiro, G.A., Jardim, W.F., 2006. Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce. São Carlos - SP: Cubo Multimídia & Propaganda, 222 p.
- Parsons T R, Maita Y, Lalli C M. 1984. A manual of chemical and biological methods for seawater analysis. 1st ed. New York, N.Y: Pergamon Press; 311 pp.
- Readman, J.W.; Preston, M.R.; Mantoura, R.F.C., 1986. An integrated technique to quantify sewage, oil and PAH pollution in estuarine and coastal environments. Marine Pollution Bulletin, v.17, n.7, p.298-308.
- Readman, J.W.; Mantoura, R.F.C.; Gough, M.A.; Llewellyn, C.A.; Bicego, M.C., 1989. Distribution and inputs of terrestrial and faecal molecular markers and photosynthetic pigments in the Rhone Delta and Gulf of Lions. In: Martin, J.-M.E; Barth, H. (Ed.). EROS 2000 (European River Ocean System) Project Workshop. Water Pollution Research Report n.13. Paris: Ministère de la Science et de la Technologie.
- Santos, E.J. Herrmann, A.B. Frescura V.L.A., Curtius A.J., 2005. Simultaneous determination of As, Hg, Sb, Se and Sn in sediments by slurry sampling axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry using on-line chemical vapor generation with internal standardization, J. Anal. At. Spectrom. 20, 538.
- Skoog D., Leary J., 1992; Principles of Instrumental Analysis, 4th ed., Saunders College Publishing. 848p.
- Smedes, F.; Bôer, J. (1997) Determination of chlorobiphenyls in sediments-analytical method. Trends Anal. Chem., 16(9), 503-517.
- Stedmon, C. A., S. Markager, and H. Kaas. 2000. Optical properties and signatures of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Danish coastal waters. Estuar. Coast. Shelf Sci. 51: 267–278.
- Stedmon, C. A.; Markager, S. 2001 The optics of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Greenland Sea: An algorithm for differentiation between marine and terrestrially derived organic matter Limnol. Oceanogr., 46(8), 2001, 2087–2093.
- Sysgran – versão 3.0. Análises e gráficos sedimentológicos. Desenvolvido por Maurício C. Camargo. www.cem.ufpr.br/sysgran.
-

- Wakeham, S.G.; Peterson, M.L.; Hedges, J.I.; Lee, C., 2002. Lipid biomarker fluxes in the Arabian Sea, with a comparison to the equatorial Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v.49, n.12, p.2265-2301.
- Wakeham, S.G.; Canuel, E.A., 2006. Degradation and preservation of organic matter in sediments. In: Volkman, J.K. (Ed.). *Handbook of Environmental Chemistry*, v.2: Reactions and Processes 2 (N). Berlin: Springer, p.295-321.
- Waters Corporation. 1993. Waters AccQTag, Chemistry Package. Manual Number WAT052874, Rev 0, Abril.
- Yunker, M.B.; Macdonald, R.W.; Veltkamp, D.J.; Cretney, W.J., 1995. Terrestrial and marine biomarkers in a seasonally ice-covered Arctic estuary - integration of multivariate analysis and biomarker approaches. *Marine Chemistry*, v.49, p.1-50.
- Verardo, D.J.; Froelich, P.N.; McIntyre,., 1990. A. Determination of organic carbon and nitrogen in marine sediments using the Carlo Erba NA1500 analyser. *Deep-Sea Res.*, v.37, p.157-165.
-

III. HIDROQUÍMICA, CARBONO ORGÂNICO E NUTRIENTES DISSOLVIDOS E PARTICULADOS NA BACIA DE CAMPOS

Resumo

Águas oceânicas tropicais são conhecidas por apresentar valores mínimos de nutrientes dissolvidos e valores máximos de particulados na camada biogênica, incremento de nutrientes dissolvidos e declínio de particulados nas massas d'água da camada biolítica. Nesta pesquisa, a hidroquímica da área de abrangência da Bacia de Campos foi avaliada através de amostragens em 72 estações de coleta, em até seis profundidades (superfície, segunda profundidade, e os núcleos das massas d'água mais profundas), nas estações chuvosa e seca de 2009. A distribuição vertical de nutrientes dissolvidos e material particulado apresentaram padrões típicos para águas tropicais permanentemente estratificadas e, como esperado, maiores valores foram encontrados na Plataforma Continental em relação à região de Talude. Estes resultados confirmam o continente como fonte de materiais. Adicionalmente, também sugerem a ocorrência de processos advectivos nas áreas mais rasas da Plataforma em função da atividade de ondas e correntes. Além disso, as variações espaciais obtidas para nitrato, ortofosfato e silicato possivelmente estão relacionadas à intrusão da ACAS na Plataforma Continental na região de Cabo Frio e à formação de vórtices na região do Cabo de São Tomé, onde foram encontradas as maiores concentrações de nutrientes dissolvidos e particulados.

Abstract

Tropical ocean waters are known to have minimum concentrations of dissolved nutrients and maximum values of particulate matter in the biogenic layer, an increase in dissolved nutrients and a decrease of particulate matter in the biolytic layer. In this research the hydrochemistry of the Campos Basin was evaluated by sampling campaigns performed in 72 stations at different depths (i.e., surface; second depth, and four nuclei of the water masses), in the 2009 wet and dry seasons. The vertical distribution of dissolved nutrients and particulate material showed patterns typical of permanently stratified tropical waters, and, as expected, the higher values were found in the Continental Shelf. These particular results confirm the continent as an

important source of materials to the oceans. In addition, they also suggest the existence of advective processes in the shallower areas of the Continental Shelf due to the activity of waves and currents. Finally, spatial variations for nitrate, phosphate and silicate are probably caused both by South Atlantic Central Water (SACW) intrusion in the Continental Shelf at Cabo Frio region and by eddies formation by Cabo de São Tomé region where the highest concentrations of dissolved nutrients and particulate materials were found

1. Introdução

Os oceanos ocupam cerca de 70 % da superfície da Terra, apresentam profundidade média em torno de 3800 m e um volume de aproximadamente $1,37 \times 10^9 \text{ km}^3$. Deste total, somente uma pequena extensão superficial de até aproximadamente 200 m de profundidade é responsável pela produção de matéria orgânica via fotossíntese (Falkowski and Raven, 2007). Esta camada superior, denominada também de camada biogênica, é a zona que sustenta a atividade da camada biolítica inferior, onde ocorrem somente processos biológicos heterotróficos. A camada biogênica engloba também a camada da termoclina, onde ocorre geralmente o máximo de clorofila devido aos processos físicos de acumulação de materiais, mas também onde se observa um intenso processo de remineralização que fomenta novamente a produção primária (Eppley e Peterson, 1979; del Giorgio e Duarte, 2002). Desta forma, a camada biogênica apresenta geralmente concentrações mínimas de nutrientes dissolvidos e as máximas de matéria orgânica particulada (MOP) e, a camada biolítica apresenta maiores disponibilidades dos nutrientes dissolvidos e menores de MOP, que ao longo da coluna d'água sofre processos de degradação (Andersson *et al.*, 2004).

Em águas oligotróficas, como o Atlântico Sul, os nutrientes dissolvidos, especialmente nitrato e fosfato, desempenham importante papel limitador aos processos de produção biológica (Ekau e Knoppers, 1999; Gaetta *et al.*, 1999; Rezende *et al.*, 2007). Desta forma, os processos de suprimento alóctone de nutrientes, seja por descarga fluvial, seja por advecção de correntes, e o processo de remineralização, desempenham importante papel na manutenção dos processos produtivos na camada superior, especialmente em zonas tropicais. Nestas, a manutenção permanente da termoclina dificulta os processos de mistura vertical dos nutrientes dissolvidos da camada inferior, mais fria e rica em nutrientes, para a camada superior,

limitada por nutrientes, iluminada e quente. Esta estrutura vertical regida pela temperatura, denominada de Estrutura Tropical Típica - ETT (Typical Tropical Structure – TTS) (Mann e Lazier, 1991) determina, assim, o tipo de metabolismo biológico observado em cada profundidade na coluna d'água.

Dentre os componentes da matéria orgânica presentes em águas marinhas, o carbono orgânico dissolvido (COD) representa o maior estoque nos oceanos. Sua importância para o ciclo do carbono é destacada (Ducklow *et al.*, 1995; Sharp *et al.*, 2002), ainda que somente na década passada a comunidade científica tenha desenvolvido técnicas confiáveis para a sua descrição e quantificação. A exportação de partículas biogênicas de águas superficiais para águas profundas, conhecida como “bomba biológica” (Volk e Hoffert, 1985), tem sido considerada como direcionadora do processo de remineralização em águas profundas e como fator para manter um forte gradiente vertical de carbono e nutrientes ao longo da coluna d'água (Lutz *et al.*, 2007). No entanto, somente recentemente a contribuição do COD para a exportação de carbono de águas superficiais para águas profundas e para a manutenção dos gradientes verticais biogeoquímicos tem sido reconhecida (Hansell e Carson, 2001; Carson, *et al.*, 2010).

Desta forma, este capítulo objetivou avaliar a distribuição vertical e horizontal de carbono orgânico e nutrientes dissolvidos e material particulado na área da Bacia de Campos, desde a Plataforma Continental até a isóbata de 3000 m.

2. Material e Métodos

Campo

No navio, nas 72 estações pre-estabelecidas, temperatura e salinidade foram obtidas através de perfilagem utilizando CTD, com resolução de 1 m. As amostras foram obtidas nos núcleos (Foloni-Neto, 2008) de cada uma das diferentes massas d'água abordadas deste estudo, a saber, (1) Água Tropical – AT, presente nas camadas de superfície e BCM - base da camada de mistura; (2) Água Central do Atlântico Sul – ACAS, cujo núcleo foi amostrado a 250 m de profundidade; (3) Água Intermediária Antártica – AIA, cujo núcleo foi amostrado a 800 m; (4) Água Circumpolar Superior – ACS, cujo núcleo foi amostrado a 1200 m; e (5) Água Profunda do Atlântico Norte – APAN, cujo núcleo foi amostrado a 2300 m de profundidade. Nestas profundidades específicas, as amostras de água foram coletadas em garrafas Go-Flo e Niskin acopladas à uma Rosette. As amostras obtidas nas diferentes profundidades e estações estabelecidas na Bacia de Campos foram fracionadas e uma parte foi destinada para a determinação de pH e oxigênio dissolvido, nutrientes dissolvidos (N-amoniacal, nitrito, nitrato, silicato, orto-fosfato) e totais (N e P), acondicionadas em frascos de polipropileno de 1 L previamente lavados e imediatamente congelados. Outra fração foi separada para determinação de clorofila a e ainda outra parte foi destinada à determinação de particulados (MPS – material particulado em suspensão, C, N, P e S). Para a determinação de clorofila *a*, uma subamostra de água foi filtrada sob vácuo em membranas de celulose Millipore® HAWP 0,45 µm, congeladas e armazenadas em galão de nitrogênio líquido. Para a determinação do MPS e nutrientes particulados, um volume de até seis litros de água foi separado em frasco de polipropileno de 10 L, e filtradas imediatamente. A filtração a vácuo, em sub-alíquotas de volumes iguais e até a saturação do filtro ou até 3 L, foi realizada em duplicata para cada amostra em filtros de fibra de vidro Whatman GF/F previamente calcinados em mufla (4 horas, 510 °C). Após o processo de filtração, os filtros foram guardados em geladeira. Das subamostras filtradas para MPS (GF/F), duplicatas foram coletadas para a determinação de COD, acondicionados em frascos de vidro âmbar de 40 mL contendo 0,4 mL de ácido orto-fosfórico concentrado. Estas amostras foram guardadas em geladeira até o momento da análise.

Laboratório

Nos laboratórios, para todos os métodos empregados para determinação de nutrientes inorgânicos dissolvidos e totais, as amostras foram analisadas em triplicata. O ortofosfato reativo foi determinado pelo método fosfomolibídico (Grasshoff *et al.*, 1999). Para o fósforo total, as amostras foram digeridas em meio ácido com persulfato de potássio e determinadas pelo método anterior. O nitrogênio amoniacal ($\text{N-NH}_3 + \text{N-NH}_4^+$, a partir de agora denominado de “amônia”) foi determinado pelo método do azul de indofenol (Parsons *et al.*, 1984); nitrito pelo método da diazotação (Grasshoff *et al.*, 1999) e; o nitrato foi determinado por redução em coluna de Cd-Cu seguido de diazotação (Grasshoff *et al.*, 1999), tendo sido analisado via análise por injeção em fluxo. O silicato foi determinado pelo método silicomolibídico (Grasshoff *et al.*, 1999). Os métodos colorimétricos foram executados em espectrofotômetro UV-Vis Perkin-Elmer Lambda 20, com duplo feixe ótico e em cubetas de 10 cm de percurso ótico. O limite de detecção dos métodos foi estimado utilizando-se solução padrão OSI e como sendo três vezes o desvio padrão dos brancos, multiplicado pelo fator de calibração, sendo de $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ para ortofosfato e fósforo total; $0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$ para nitrito; $0,07 \mu\text{mol L}^{-1}$ para nitrato e Nitrogênio total e; $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ para silicato reativo. O limite de detecção para o ensaio de N-amoniacal foi estimado em $0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$. O COD foi determinado através de oxidação catalítica em TOC-V(CPH) Shimadzu com injeção automática, e o limite de detecção foi estimado em $1 \mu\text{mol L}^{-1}$. O Material Particulado em Suspensão (MPS) foi determinado gravimetricamente em filtros Whatman GF/F previamente calcinados e pesados em balança analítica, com precisão de $0,0001 \text{ g}$.

De uma das duplicatas de filtros utilizados na determinação de MPS também foram obtidas as concentrações de Carbono Orgânico Particulado (COP) e Nitrogênio Total Particulado (NTP), através de combustão em Analisador Elementar CHNS/O Perkin Elmer 2400 Series II. Os filtros, previamente secos, foram oxidados a 925°C com O_2 ultrapuro. Os produtos da combustão, uma mistura de CO_2 , NO_x e H_2O , foram carreados por um gás inerte (He ultra-Puro), separados através de uma coluna cromatográfica e detectados em função das suas termo-condutividades. A calibração do equipamento foi realizada utilizando-se padrões de Acetanilida, em duplicata apresentando uma precisão em torno de 95 % tanto para carbono quanto para nitrogênio. Os valores dos limites de detecção (LD) foram estimados em $0,002 \text{ mg L}^{-1}$ para o C e $0,0003 \text{ mg L}^{-1}$ para o N.

Do outro filtro da duplicata foram determinadas as concentrações de Fósforo e de Enxofre Particulados (PP e SP) através de digestão em presença de 5 mL de água régia invertida (HNO_3, HCl ; 3,1 v/v), em tubos de ensaio. Os tubos de ensaio contendo as amostras foram submetidos a uma temperatura de aproximadamente 100 °C por uma hora em “blocos digestores” sob exaustão. Posteriormente, as amostras “digeridas” foram preservadas até atingirem a temperatura ambiente e adicionados 15 mL de água ultra pura (Milli-Q), perfazendo um volume final de aproximadamente 20 mL. Os extratos foram filtrados em papel de filtro quantitativo JP40 com 25 μm de porosidade e aferido o volume final de 20 mL para posterior determinação do fósforo e enxofre em ICP-OES mod. 720 (Varian).

3. Resultados

Oxigênio Dissolvido

Durante o presente estudo na Bacia de Campos, os resultados de Oxigênio Dissolvido variaram entre um mínimo de 3,05 mL.L^{-1} (ou 4,36 mg.L^{-1}) ao máximo de 5,52 mL.L^{-1} (ou 7,89 mg.L^{-1} , observado na APAN). Uma interessante feição de destaque nos resultados é relacionada aos maiores teores de Oxigênio Dissolvido nas regiões de Cabo Frio e do Cabo de São Tomé (Figura 1a), que se relaciona também à maiores valores de nutrientes na mesma região (ver na descrição dos diferentes nutrientes). O perfil vertical do Oxigênio Dissolvido foi bastante característico dos valores das massas d'água presentes que estruturam a Bacia de Campos (Foloni-Neto, 2008), e os valores observados em ambas as épocas amostradas foram bastante homogêneos (exceto na superfície). Na campanha realizada no período chuvoso a feição acima foi o único ponto de destaque, porém na campanha realizada no período seco os valores de Oxigênio Dissolvido foram mais elevados na superfície (Figuras 1a e 1c), e nesta época foi observada uma feição de maiores valores ao largo do Cabo de São Tomé.

pH

Nas campanhas realizadas durante este estudo, o pH oscilou entre 7,41 e 8,47. Os maiores valores foram sempre obtidos nas camadas superficiais, com um nítido perfil vertical de diminuição em direção às camadas mais profundas (Figuras 2b e 2d). No período chuvoso, foram observados maiores valores na superfície na re-

gião de Cabo Frio e ao largo do Cabo de São Tomé e se estendendo até o talude perto dos transectos D, E, e F (Figuras 2a e 2b). Já na campanha do período seco, a distribuição espacial na superfície foi diferente, pois nesta região os valores foram os menores, portanto, sem maiores destaques espaciais.

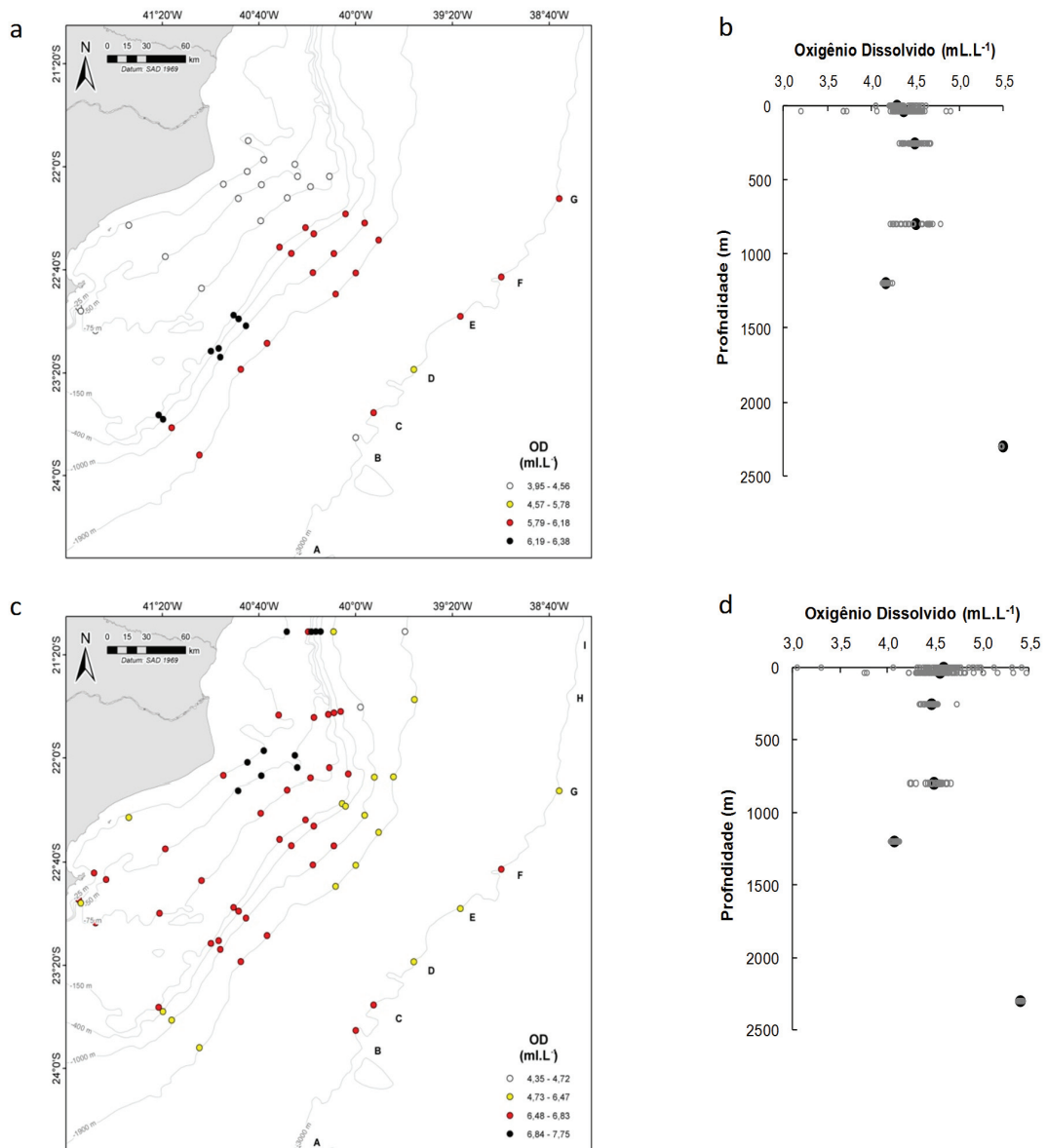


Figura 1 - Distribuição espacial dos valores de Oxigênio Dissolvido no ambiente pelágico da Bacia de Campos durante o Período Chuvoso de 2009 (a) mapa da superfície e (b) perfil vertical, e durante o Período Seco de 2009 (c) mapa da superfície e (d) perfil vertical.

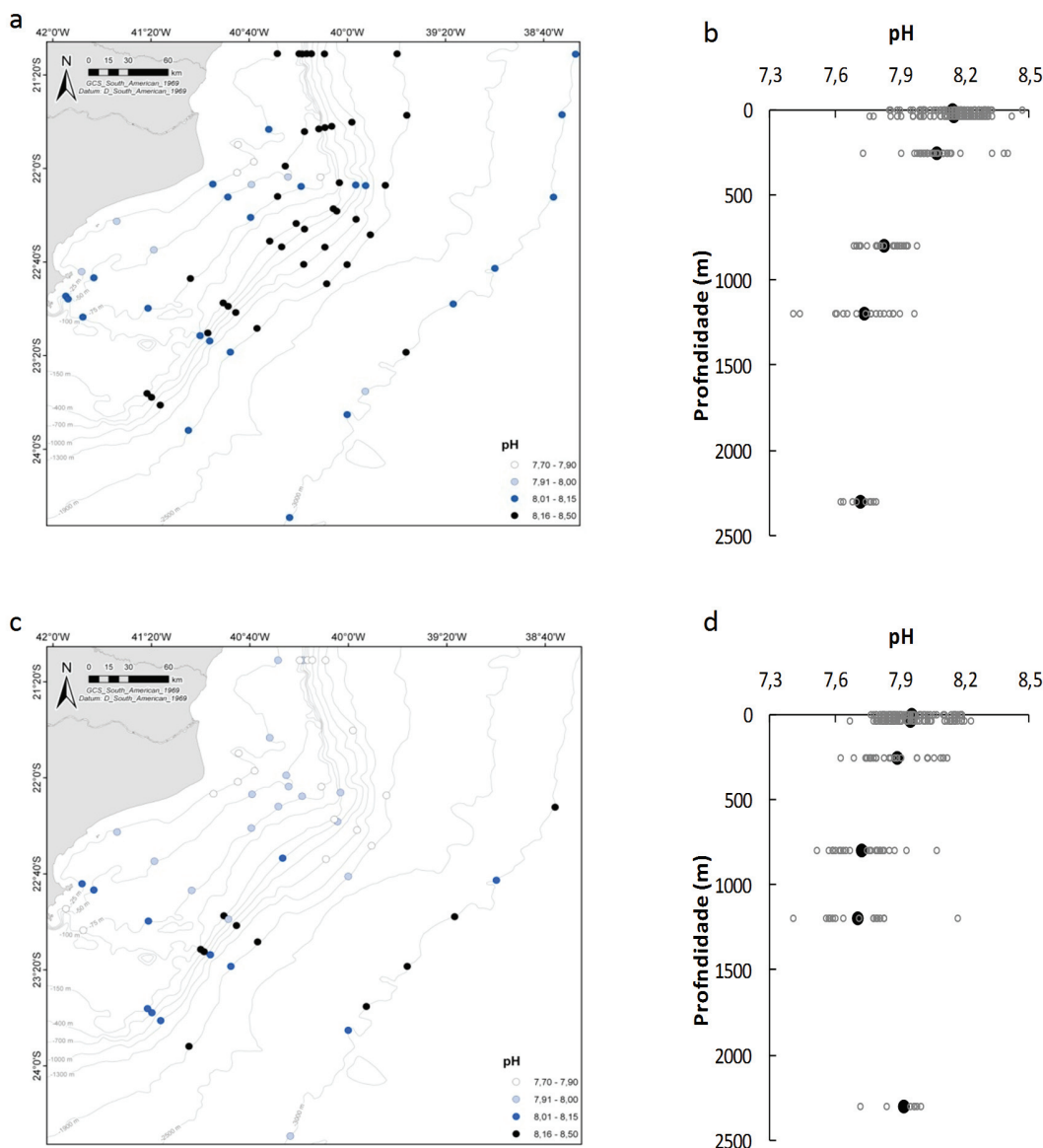


Figura 2 - Distribuição espacial dos valores de pH no ambiente pelágico da Bacia de Campos durante o Período Chuvoso de 2009 (a) mapa da superfície e (b) perfil vertical, e durante o Período Seco de 2009 (c) mapa da superfície e (d) perfil vertical.

Ortofosfato

Os valores do Ortofosfato observados durante as duas campanhas tiveram grande variabilidade (coeficiente de variação CV 120%), oscilando entre não detectável (ou menor que $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ – quase sempre observado nas camadas superficiais) a um máximo de $2,07 \mu\text{mol L}^{-1}$, observado em amostras a 1200 m de profundidade (na ACS). De modo geral, todos os valores obtidos neste trabalho encontram-se dentro da faixa de variação descrita na literatura por Niencheski (1999) e Pedrosa et

al. (2006), que estabelecem valores de Ortofosfato entre 0,05 e 0,80 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para a Bacia de Campos.

O maior destaque na distribuição espacial do Ortofosfato na Bacia de Campos é a região de Cabo Frio (Figuras 3a e 3c), onde em ambas as épocas amostradas foram observadas feições de maiores teores de fósforo. Outra região notável foi ao largo do Cabo de São Tomé. Os valores de ortofosfato foram maiores na campanha realizada no período seco conforme pode ser visto na figura 3. Não foram observadas diferenças se comparados os transectos, e as feições descritas acima foram os principais pontos da distribuição horizontal dos valores de Ortofosfato. Outro padrão espacial é referente às diferenças entre os valores observados na região costeira e os obtidos na região do talude. Em ambas as campanhas os valores na área da plataforma foram maiores que os registrados para a região oceânica, sendo este um resultado esperado. Esta diferença foi mais marcante no período seco (Figura 3).

Já a distribuição vertical do Ortofosfato apresenta o padrão mais notável e típico observado para a distribuição dos elementos nutrientes em regiões oceânicas. Em todas as estações foi observado este padrão usual para o Ortofosfato em oceanos, caracterizado por baixos valores na superfície, aumentando de acordo com a profundidade. A diferença entre a superfície e as meso e batipelágicas chega a uma ordem de grandeza. Os valores obtidos nas camadas superiores (1 m e segunda profundidade) oscilaram entre abaixo do limite de detecção ($< 0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$) e um máximo de $0,46 \mu\text{mol L}^{-1}$, sendo em média $0,04$ e $0,15 \mu\text{mol L}^{-1}$ (a 1 m, no período chuvoso e seco, respectivamente) e $0,09$ e $0,18 \mu\text{mol L}^{-1}$ (na segunda profundidade, idem). Já nos outros extratos da coluna d'água, os valores foram aumentando conforme a profundidade com teores de $0,5$ até cerca de $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (ver Tabela 1). Estes resultados representam os valores típicos das assinaturas esperadas para as diferentes massas de água amostradas (Foloni-Neto, 2008), e os valores de Ortofosfato entre estas massas são significativamente diferentes ($p < 0,00001$).

Varição temporal foi observada entre os períodos avaliados na distribuição do Ortofosfato, pois os valores obtidos na superfície e segunda profundidade durante a campanha do período seco foram ligeiramente maiores que os registrados na campanha do período chuvoso (Figuras 3a e 3c, $p < 0,01$). Como exemplificado com os valores médios no parágrafo anterior, nas demais profundidades os valores são bastante constantes ao longo do ano, pois os valores nas massas d'água são mais estáveis, como pode ser visto pela dispersão dos pontos em torno da media (Figuras

3b e 3d). Esta distribuição do Ortofosfato na superfície entre as diferentes épocas é mais marcante nas estações localizadas perto da costa e em especial na região de Cabo Frio a Macaé (transectos A a C), e ainda por toda a plataforma e parte da região do talude (ver Figuras 3a e 3c).

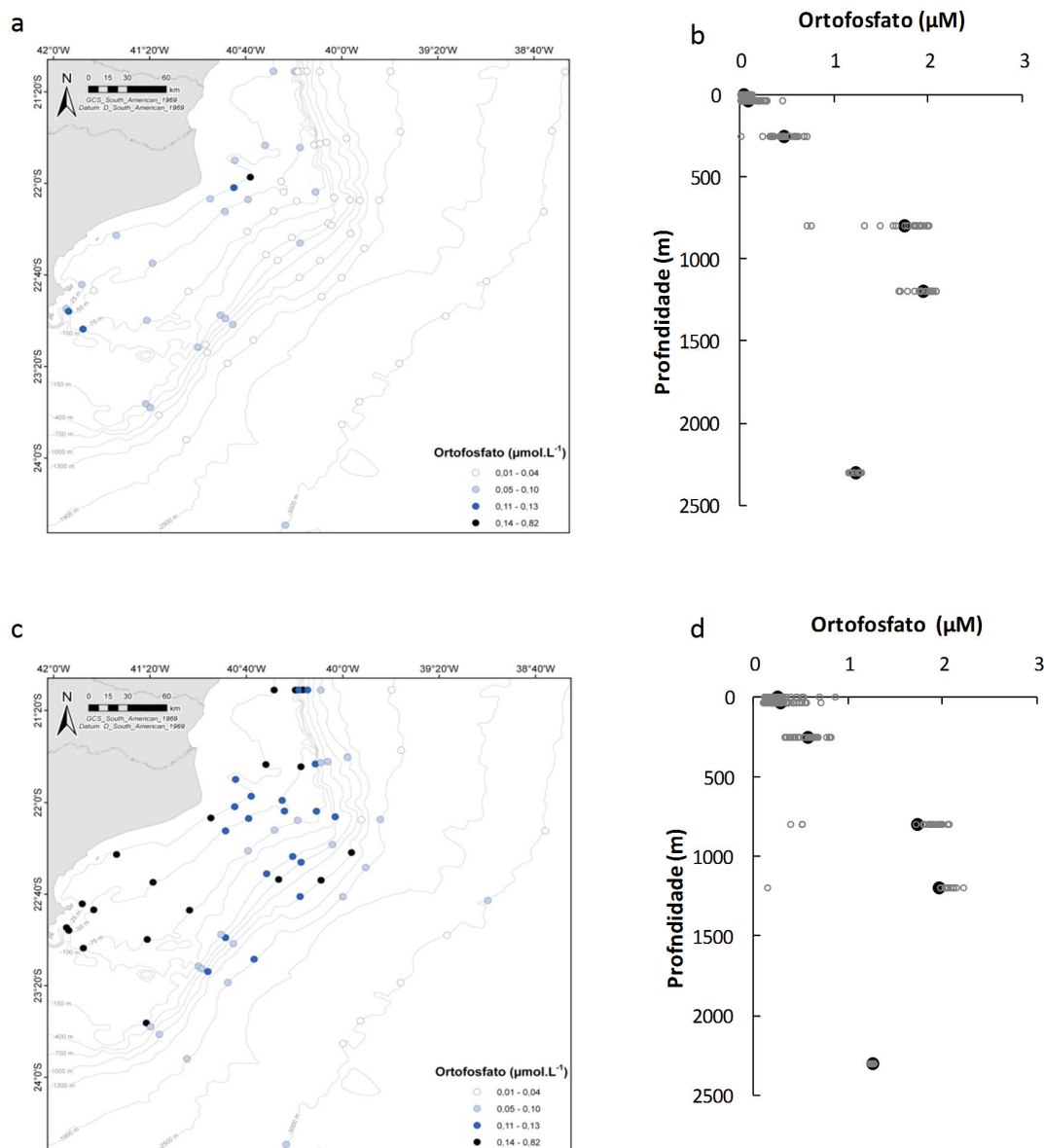


Figura 3 - Distribuição espacial dos valores de Ortofosfato no ambiente pelágico da Bacia de Campos durante o Período Chuvoso de 2009 (a) mapa da superfície e (b) perfil vertical, e durante o Período Seco de 2009 (c) mapa da superfície e (d) perfil vertical.

Fósforo Total

Como na maioria das amostras a maior parte do Fósforo Total foi constituída pelo Ortofosfato (de forma geral, mais de 55 % e chegando a quase 90% nas massas d'água mais profundas), é de se esperar que ambos tenham distribuição horizontal e vertical bastante assemelhada. Os valores variaram entre 0,02 e 3,04 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com expressiva variabilidade (mais de 105%). As regiões de Cabo Frio e do Cabo de São Tomé também são pontos notáveis na distribuição espacial do Fósforo na Bacia de Campos durante o estudo (Figuras 4a e 4c), pois nestes locais foram sempre observados os maiores teores de fósforo nas camadas superficiais. Apesar de não terem sido observadas diferenças significativas entre os transectos, os valores de Fósforo total também são maiores perto da zona costeira (nas isóbatas de 25 e 50 m). Desta forma é evidente o gradiente decrescente em direção à região oceânica, onde os menores teores de Fósforo foram observados na superfície.

Também foram observados valores característicos de cada uma das massas d'água ou camadas amostradas, como pode ser visto na tabela 1. Como o descrito para o Ortofosfato, estes resultados representam os valores típicos das assinaturas esperadas para as diferentes massas de água amostradas, e os valores de Fósforo Total entre estas massas são significativamente diferentes ($p < 0,00001$).

Outro padrão comum foi a variação entre as diferentes épocas para a distribuição do Fósforo Total, pois os valores obtidos na superfície e segunda profundidade durante a campanha do período seco foram maiores que os registrados na campanha do período chuvoso (Figuras 4a e 4c, $p < 0,01$). Baseado nos valores médios apresentados no parágrafo anterior é possível verificar que nas demais profundidades os valores de Fósforo total possuem pequena variação ao longo do ano, pois os valores nas massas d'água são mais estáveis, como pode ser visto pela dispersão dos pontos em torno da média (Figuras 4e e 4d). Esta distribuição temporal do Fósforo Total foi muito semelhante à do Ortofosfato, sendo mais marcante nas estações localizadas perto da costa e em especial na região de Cabo Frio a Macaé (transectos A a C), e ainda por toda a plataforma e parte da região do talude (ver Figuras 4a e 4c).

Tabela 1 - Médias±desvio padrão (em $\mu\text{mol.L}^{-1}$) dos nutrientes nas diferentes massas d'água.

	AT SS	AT BCM	ACAS	AIA	ACS	APAN
Ortofosfato	0,10±0,11	0,15±0,11	0,75±0,56	1,85±0,43	1,94±0,12	1,22±0,05
P Total	0,21±0,13	0,25±0,11	0,81±0,60	1,93±0,44	2,15±0,28	1,38±0,24
Nitrito	0,05±0,05	0,10±0,11	0,05±0,04	0,04±0,03	0,04±0,02	0,04±0,02
Nitrato	1,28±0,75	1,33±0,53	9,45±9,95	27,48±8,13	26,49±4,53	15,04±3,24
N Total	6,10±2,80	6,38±2,67	17,30±11,86	36,56±16,37	50,29±11,33	38,39±17,84
N/P(inorg)	32,42±48,32	20,23±35,51	11,08±3,97	14,83±2,81	13,65±2,23	12,40±2,82
Silicato	1,37±1,15	1,54±1,32	9,94±16,02	23,87±7,19	40,99±7,73	26,32±3,91
COD	54,70±12,25	51,59±12,50	35,76±8,85	34,07±8,38	32,97±9,52	32,66±8,76
COP	4,42±2,34	4,28±3,20	1,47±0,46	1,65±0,55	1,67±1,01	1,29±0,73

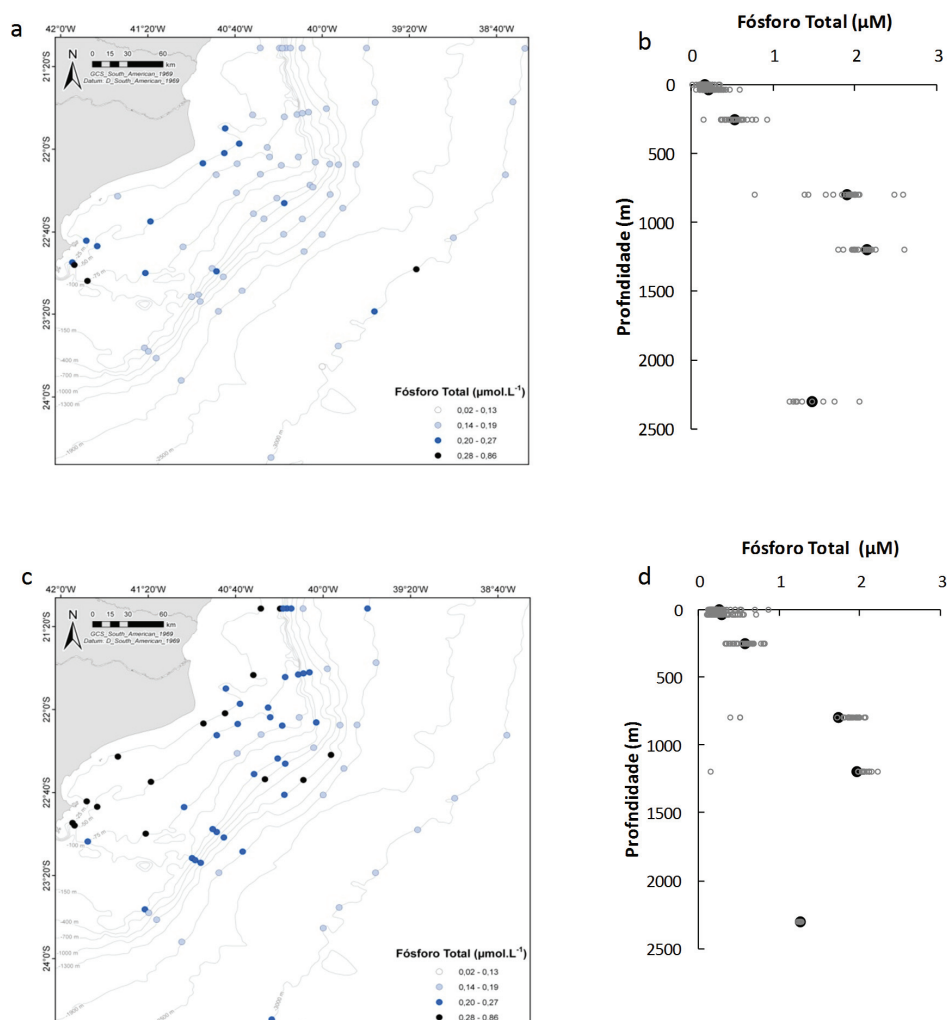


Figura 4 - Distribuição espacial dos valores de Fósforo Total no ambiente pelágico da Bacia de Campos durante o Período Chuvoso de 2009 (a) mapa da superfície e (b) perfil vertical, e durante o Período Seco de 2009 (c) mapa da superfície e (d) perfil vertical.

Amônia

Como tem sido habitualmente observado na Bacia de Campos, os resultados de Amônia foram em sua maioria abaixo do limite de detecção do método analítico empregado (da ordem de $0,05 \mu\text{mol L}^{-1} \text{N-NH}_3/\text{NH}_4^+$). Não foi possível estabelecer qualquer critério ou padrão para a distribuição dos resultados de amônia, e os valores detectáveis foram aleatórios no tempo e no espaço. Foi possível detectar Amônia em apenas 26 das 446 amostras analisadas durante o projeto (5% do total), estando estes valores distribuídos em diferentes amostras e profundidades. Isto representou um padrão completamente diferente dos outros elementos analisados, pois não foi possível identificar nenhum padrão horizontal, vertical ou mesmo temporal como foi descrito para as outras variáveis.

Nitrito

Os resultados de nitrito mostraram que este elemento apresenta um padrão de distribuição diferente dos outros nutrientes. Por ser um composto intermediário da oxidação do nitrogênio (ou nitrificação), espera-se que o nitrito sempre estará presente em pequenas quantidades em águas oceânicas, e sua presença pode indicar alguma instabilidade. Este foi o padrão observado nas duas campanhas, e os valores de nitrito oscilaram entre o limite de detecção ($0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$) e $1,04 \mu\text{mol L}^{-1}$, observado durante a estação chuvosa na estação D1 na segunda profundidade. Fora este valor, nem as regiões nem os transectos se diferenciam quanto à distribuição do Nitrito. As únicas áreas onde foram observados maiores valores de nitrito (i.e., $>0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$, ainda assim um valor bastante baixo) foram as típicas regiões de Cabo Frio e do Cabo de São Tomé (Figuras 5a e 5c), conforme reportado para outros elementos nutrientes.

O perfil vertical do nitrito em geral é quase todo homogêneo e sem grandes oscilações (ver Figuras 5b e 5d), com as médias das diferentes profundidades em torno de $0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$. Porém nos oceanos oligotróficos, o Nitrito habitualmente apresenta uma interessante feição, com maiores valores em torno do máximo de clorofila (Figuras 5b,5d), denominado como “nitriclina” (Sarmiento e Gruber, 2006; Meeder *et al.* *et al.*, 2012), com médias próximas de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Mas exceto pelos maiores valores registrados para esta nitriclina, não foi observada diferença significativa dos valores de nitrito entre as diferentes massas d’água amostradas.

Apesar de alguns valores obtidos na superfície terem sido um pouco maiores na campanha do período seco, não foi observada diferença significativa nos valores de Nitrito nas diferentes épocas de amostragem. Porém, na campanha do período seco pode ser observado um gradiente mais definido, com maiores valores de Nitrito na região costeira (isóbatas de 25 e 50 m), e valores cada vez menores em direção ao talude. Na campanha realizada durante o período chuvoso foi observado um padrão oposto e os maiores valores próximos à região de costa.

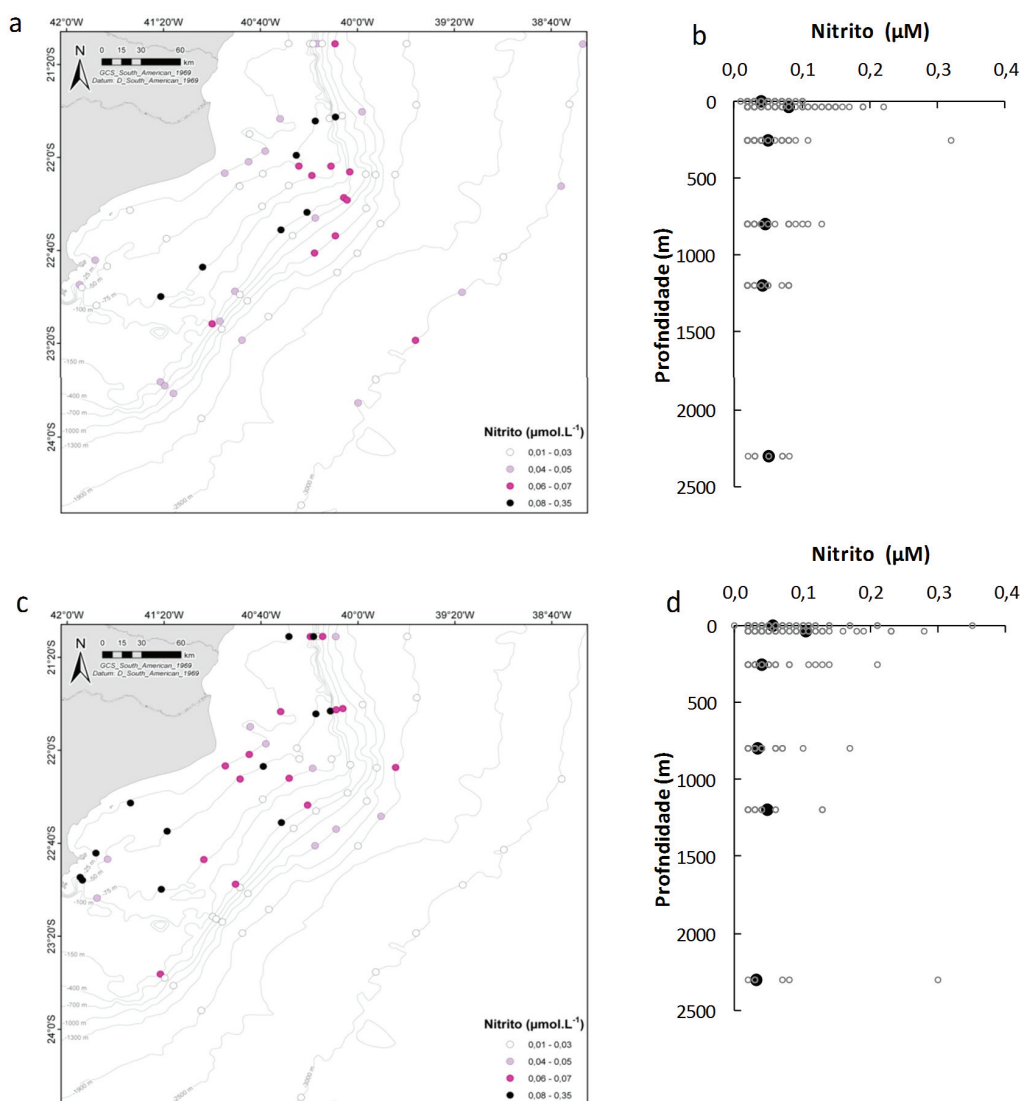


Figura 5 - Distribuição espacial dos valores de Nitrito no ambiente pelágico da Bacia de Campos durante o Período Chuvoso de 2009 (a) mapa da superfície e (b) perfil vertical, e durante o Período Seco de 2009 (c) mapa da superfície e (d) perfil vertical.

Nitrato

Não foi possível identificar nenhum padrão de distribuição horizontal dos valores de Nitrato durante as campanhas realizadas na Bacia de Campos em 2009. As feições de maiores teores encontradas para o Fósforo e Nitrito nas regiões de Cabo Frio e do Cabo de São Tomé não foram observadas para o Nitrato. Isto pode ser atribuído aos valores das camadas superficiais serem muito baixos em ambos os períodos de amostragem, e sempre menores que $3,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de N-NO_3^- . Não foi observada diferença significativa entre os nove transectos, reforçando a indefinição de qualquer padrão espacial para a distribuição horizontal do Nitrato na Bacia de Campos. No conjunto, os valores de Nitrato oscilaram entre 0,14 e $38,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e também com grande variabilidade (CV 144%).

O gradiente vertical é uma importante feição na distribuição dos elementos nutrientes nos oceanos, e os valores de Nitrato obtidos na Bacia de Campos também estiveram distribuídos neste padrão. Nas camadas mais superficiais os resultados obtidos para o Nitrato oscilaram entre 0,18 e um máximo de $1,47 \mu\text{mol L}^{-1}$, sendo em média 1,18 e $1,37 \mu\text{mol L}^{-1}$ (a 1 m, no período chuvoso e seco, respectivamente) e 1,17 e $1,49 \mu\text{mol L}^{-1}$ (na segunda profundidade, idem). Para as outras massas d'água, os teores de nitrato são expressivamente mais elevados, as médias por profundidade estão apresentadas na tabela 1. Estes resultados obtidos para o Nitrato também representam os valores típicos das assinaturas esperadas para as diferentes massas de água amostradas, e os valores de Nitrato entre estas massas são significativamente diferentes ($p < 0,00001$).

Não foi observado nenhum padrão temporal na distribuição do Nitrato, pois os valores em ambas as épocas de amostragem foram muito assemelhados. Este também foi um padrão bastante diferente do registrado para o Fósforo (tanto Ortofosfato quanto o Fósforo Total). Como também foi exemplificado para o Fósforo, nas demais profundidades os valores de Nitrato são de baixa variabilidade ao longo do ano, pois os valores nas massas d'água são mais estáveis, como pode ser visto pela dispersão dos pontos em torno da média (Figuras 6b e 6d).

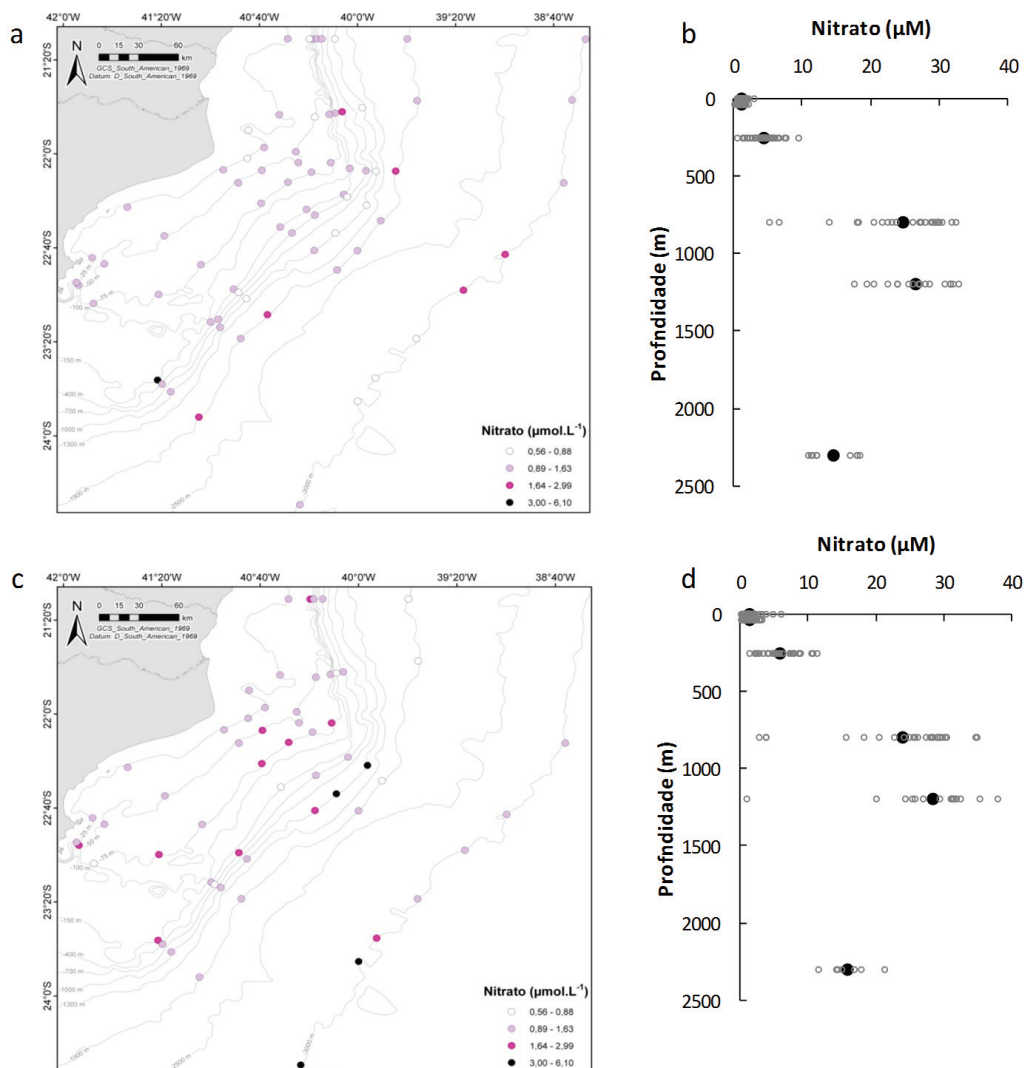


Figura 6 - Distribuição espacial dos valores de Nitrato no ambiente pelágico da Bacia de Campos durante o Período Chuvoso de 2009 (a) mapa da superfície e (b) perfil vertical, e durante o Período Seco de 2009 (c) mapa da superfície e (d) perfil vertical.

Nitrogênio Total

A distribuição espacial dos valores de Nitrogênio Total (NT) durante o presente estudo foi um pouco diferenciada dos demais nutrientes já descritos, pois os maiores valores foram observados pela plataforma e talude de forma quase aleatória. Nas feições descritas para as regiões de Cabo Frio e Cabo de São Tomé também foram registrados valores mais altos e entre 6 e 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Nitrogênio Total, mas estes não foram os maiores teores deste nutriente na região estudada. Mas como todos os outros nutrientes, não foram observadas diferenças significativas entre transectos.

Já o perfil vertical do Nitrogênio Total na Bacia de Campos foi bem semelhante ao dos outros nutrientes, com menores valores na superfície que foram aumentando

em direção ao fundo (ver tabela 1 para as médias nas diferentes massas d'água amostradas). Estes resultados do Nitrogênio Total também representam os valores típicos das assinaturas esperadas para as diferentes massas de água amostradas (Sarmiento e Gruber, 2006), e os valores entre estas massas são significativamente diferentes ($p < 0,00001$). Um pouco diferentes dos padrões temporais relatados para os elementos anteriores, para o NT não foi observada nenhuma tendência entre as diferentes épocas de amostragem. Os valores do NT entre às épocas chuvosa e seca não foram significativamente diferentes, o sua distribuição espacial (Figuras 7a e 7c) indica muito mais um padrão aleatório do que sugere qualquer tendência entre as diferentes épocas das campanhas.

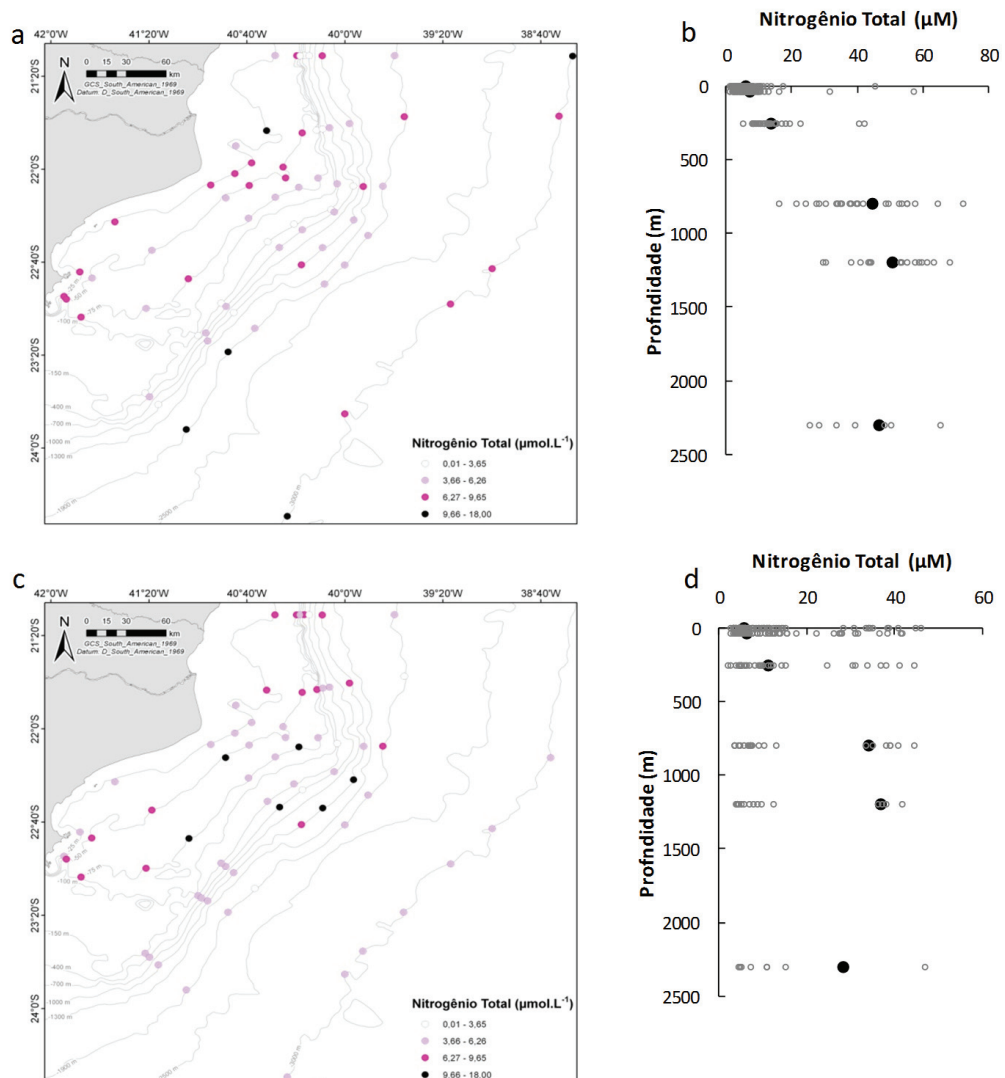


Figura 7 - Distribuição espacial dos valores de Nitrogênio Total no ambiente pelágico da Bacia de Campos durante o Período Chuvoso de 2009 (a) mapa da superfície e (b) perfil vertical, e durante o Período Seco de 2009 (c) mapa da superfície e (d) perfil vertical.

Silicato

O Silicato, apesar de não ser propriamente um elemento nutriente, é importante para as algas diatomáceas, e usualmente apresenta padrões de distribuição e dinâmicas muito assemelhadas aos outros elementos nutrientes. Durante o presente estudo, os valores de Silicato nas camadas superficiais variaram entre um mínimo de $0,04 \mu\text{mol L}^{-1}$ até um máximo de $8,06 \mu\text{mol L}^{-1}$, e com grande variabilidade nos resultados e um coeficiente de variação da ordem de CV 160%. Seguindo os padrões apresentados anteriormente, não foram observadas diferenças entre os transectos, e os padrões espaciais percebidos foram análogos ao descrito para os outros nutrientes, maiores valores de Silicato à superfície nas regiões do Cabo Frio e do Cabo de São Tomé, em ambas as épocas amostradas.

A distribuição vertical do Silicato na Bacia de Campos também segue o padrão de estratificação comum aos nutrientes em regiões de oceano, decrescendo da superfície para o fundo. Nas camadas superiores (1 m e BCM) os resultados obtidos para o Silicato oscilaram entre $0,04$ a $8,06 \mu\text{mol L}^{-1}$, sendo em média $1,16$ e $1,57 \mu\text{mol L}^{-1}$ (a 1 m, no período chuvoso e seco, respectivamente) e $1,47$ e $1,62 \mu\text{mol L}^{-1}$ (na segunda profundidade, idem). Já nos outros extratos da coluna d'água, os valores foram aumentando conforme a profundidade e as médias por profundidade estão apresentadas na tabela 1. Como nos outros nutrientes, os valores obtidos para os Silicatos representam as faixas típicas das assinaturas esperadas para as diferentes massas de água amostradas, sendo significativamente diferentes ($p < 0,00001$).

Já em relação à variação entre as diferentes épocas, foi verificado o mesmo tipo de padrão anteriormente descrito para os compostos de fósforo e nitrogênio, onde os valores obtidos na superfície e segunda profundidade durante a campanha do período seco foram maiores que os registrados na campanha do período chuvoso (Figuras 8a e 8c, $p < 0,01$). Nas demais profundidades, os valores de Silicato tiveram baixa variabilidade nas diferentes épocas do ano em que as amostras foram tomadas (ver dispersão dos pontos em torno da média nas Figuras 8b e 8d).

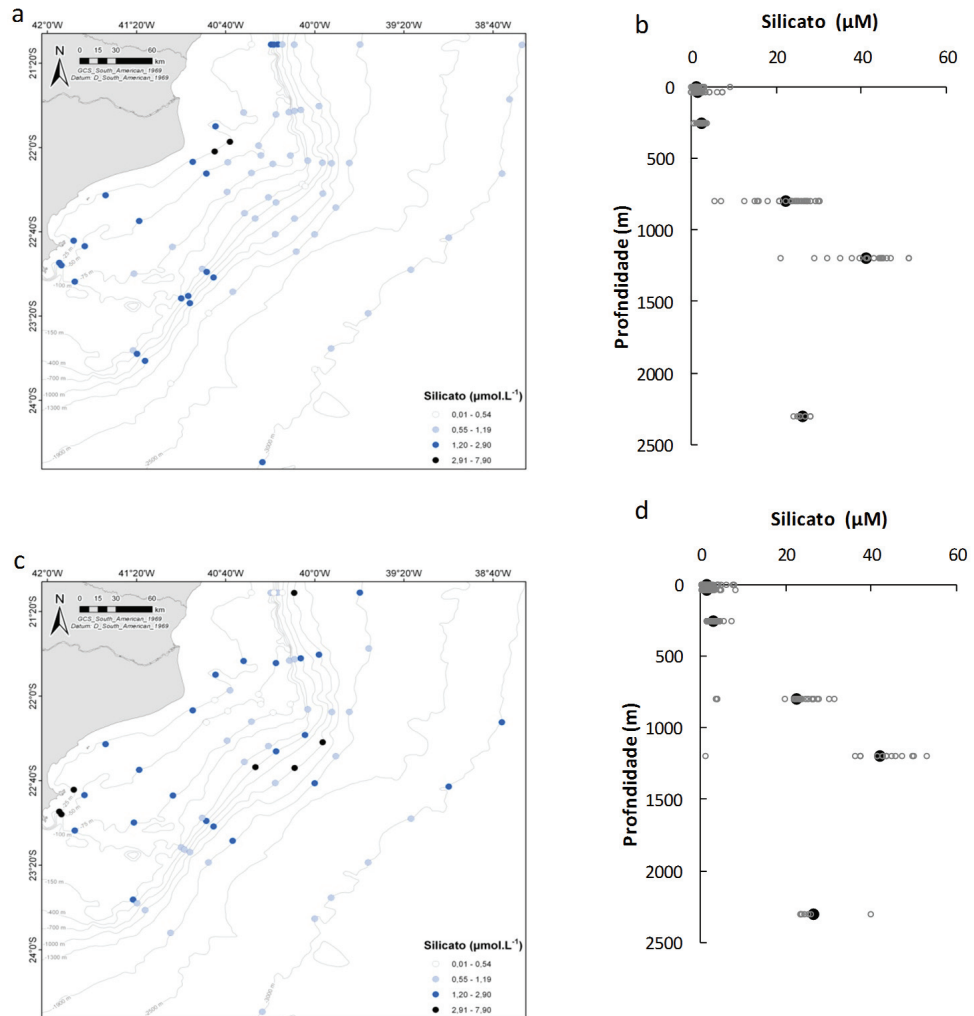


Figura 8 - Distribuição espacial dos valores de Silicato no ambiente pelágico da Bacia de Campos durante o Período Chuvoso de 2009 (a) mapa da superfície e (b) perfil vertical, e durante o Período Seco de 2009 (c) mapa da superfície e (d) perfil vertical.

Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

O COD apresentou, em ambas as campanhas, variações significativas entre as concentrações mínimas e máximas, variando entre 17,8 e 104 $\mu\text{mol L}^{-1}$ na campanha chuvosa e entre 42,5 e 182 $\mu\text{mol L}^{-1}$ na campanha realizada no período seco. Estas variações estão relacionadas às variações verticais e horizontais também significativas. A distribuição horizontal de COD, avaliada por isóbatas, apresentou padrão de declínio das estações mais próximas ao continente em direção ao mar aberto. Desta forma, o conjunto das estações sobre a Plataforma Continental apresentou medianas 19 e 6 % (período chuvoso e seco) maiores que aquelas apresentadas pelo conjunto de estações sobre o Talude (PPC = 51,5; TPC = 41,6; PPS = 92,8 e; TPS = 87,5

$\mu\text{mol L}^{-1}$). A menor diferença entre as grandes províncias geomorfológicas no período seco deve-se ao fato de que, apesar de se observar tendência ao declínio nas concentrações de COD ao longo das isóbatas, a isóbata de 3000 m apresentou o maior valor de mediana ($103 \mu\text{mol L}^{-1}$, valor cerca de 5% maior em relação às estações das isóbatas de 25 e 50 m – $96 \mu\text{mol L}^{-1}$).

Em função da fluidez das massas d'água, apesar de se observar uma variação espacial relacionada à distância da costa, com diminuição da costa para o talude, não se observou variação brusca nas concentrações de nutrientes dissolvidos entre as estações amostradas sobre as diferentes províncias (Plataforma Continental e Talude).

A avaliação da distribuição espacial de COD por transectos apresentou padrão de distribuição espacial com padrão de concentrações relativamente elevadas no transecto A, na região de Cabo Frio (medianas de 54 e $97 \mu\text{mol L}^{-1}$ nos períodos chuvoso e seco, respectivamente) e tendência à diminuição em direção norte na primeira campanha. Na segunda campanha observou-se uma inversão nesta tendência, ou seja, incremento em direção norte, mas chama atenção uma diminuição nos valores nos transectos D a F, que apresentaram medianas de concentração de COD em torno de $72 \mu\text{mol L}^{-1}$, enquanto os demais transectos apresentaram valores acima de $88 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figuras 9a e 9c).

Em relação à variação vertical, o COD apresentou um padrão de variação típica com maiores concentrações na camada biogênica, e padrão de declínio nas profundidades subseqüentes (Figuras 9b e 9d) resultante dos processos degradativos. A camada biogênica apresentou medianas de $51 \mu\text{mol L}^{-1}$ no período chuvoso e $95 \mu\text{mol L}^{-1}$ no período seco. As massas d'água inferiores à 250m, inclusive, apresentaram valores de mediana de 33 e $77 \mu\text{mol L}^{-1}$ nos períodos chuvoso e seco, respectivamente. Assim, a variação temporal é evidente, com valores medianos em torno de 45 e $90 \mu\text{mol L}^{-1}$ para os períodos chuvoso e seco, respectivamente (U; $p < 0,001$), resultando em incremento médio de 100% nos valores de COD entre as campanhas.

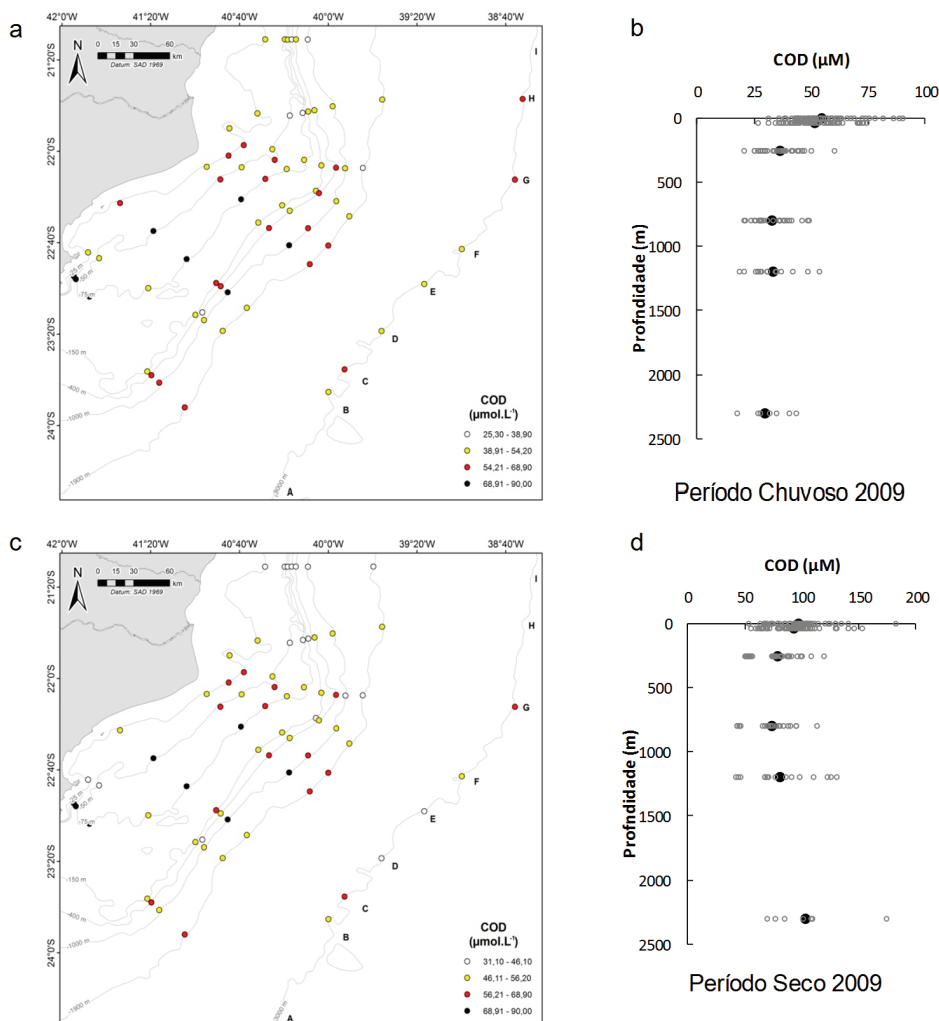


Figura 9 - Distribuição espacial dos valores de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) no ambiente pelágico da Bacia de Campos durante o Período Chuvoso de 2009 (a) mapa da superfície e (b) perfil vertical, e durante o Período Seco de 2009 (c) mapa da superfície e (d) perfil vertical.

Material Particulado em Suspensão (MPS)

A concentração de MPS obtida neste estudo apresentou variação entre 0,01 e 6,86 mg L⁻¹. Apesar desta grande variação, os valores de mediana giraram em torno de 0,57 mg L⁻¹ em ambas campanhas. O padrão de distribuição espacial horizontal relativo à distância do continente apresentou padrão esperado, ou seja, declínio das estações mais rasas para as estações mais profundas, resultando em declínio na ordem de 30% entre as estações sobre a Plataforma continental (mediana de cerca de 0,75 mg L⁻¹) e as do Talude (medianas em torno de 0,59 mg L⁻¹), em ambos períodos de amostragem (Figura 10). Por transectos, no período chuvoso observou-se padrão de declínio dos valores de MPS de sul para norte, ou seja, dos transectos A para I. Já

no período seco não se observou uma clara variação espacial no sentido sul-norte, observando-se valores de mediana em torno de $0,60 \text{ mg L}^{-1}$.

A variação vertical de MPS ao longo da coluna d'água seguiu o padrão esperado de declínio da camada biogênica para a camada biolítica, com diminuição média de 25% (medianas em torno de $0,65 \text{ mg L}^{-1}$ para medianas em torno de $0,45 \text{ mg L}^{-1}$; Figuras 10b e 10d). Dentre os parâmetros da fração particulada analisados neste estudo, o MPS foi o único a não apresentar variação temporal significativa (U, $p > 0,05$), apresentando valores de mediana em torno de $0,57 \text{ mg L}^{-1}$ em ambos períodos de amostragem.

Carbono Orgânico Particulado (COP) e Nitrogênio Total Particulado (NTP)

O COP e o NTP apresentaram padrões tanto horizontais quanto verticais e temporais semelhantes. Assim, ambos parâmetros apresentaram uma variação espacial horizontal por isóbatas evidente, com diminuição a medida que estas se afastam da linha de costa. Na região da Plataforma Continental as concentrações de COP e NTP chegam a ser até 200% maiores que aqueles observados na região do Talude. As maiores variações por isóbatas podem ser observadas no período seco, quando os valores de COP alcançaram mediana de $6,18 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ na Plataforma e o NTP $0,64 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Em ambos os períodos de amostragem, as medianas de COP e NTP mantiveram valores em torno de $2,20$ e $0,23 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Já no período seco, as medianas de COP e NTP sobre a Plataforma alcançaram valores de mediana de $4,21$ e $0,44 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Desta forma, a variação temporal entre os períodos de amostragem é evidente, com valores mais elevados de COP e NTP no período seco em relação ao período chuvoso. A variação espacial por transectos mostrou no período chuvoso maiores valores de COP e NTP nos transectos D a G e uma clara tendência de incremento de sul para norte no período seco (Figura 11), quando os valores apresentaram incremento de mais de 100% em ambos os casos ($2,23 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ COP e $0,25 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de NTP no transecto A e $5,74 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ COP e $0,53 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ NTP no transecto I).

A distribuição vertical de COP e NTP, seguindo o padrão de degradação do material particulado em águas profundas, também apresentou uma grande diminuição entre a camada biogênica e biolítica, com redução de até 60 e 70% respectivamente (COP – Biogênica = $3,52$ e $4,16 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, chuvoso e seco, respectivamente e; NTP – Biogênica = $0,36$ e $0,47 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ PPC = $4,21 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; TPC = $2,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; PPS = $6,18 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e; TPS = $2,08 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, chuvoso e seco, respectivamente; Figura 11).

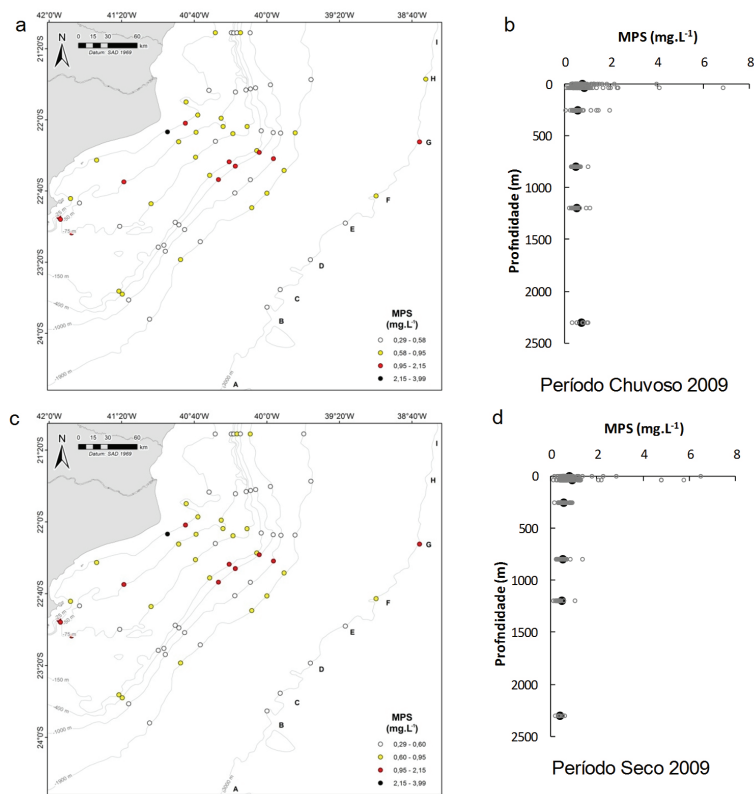


Figura 10 - Distribuição espacial dos valores de Material Particulado em Suspensão (MPS) no ambiente pelágico da Bacia de Campos durante o Período Chuvoso de 2009 (a) mapa da superfície e (b) perfil vertical, e durante o Período Seco de 2009 (c) mapa da superfície e (d) perfil vertical.

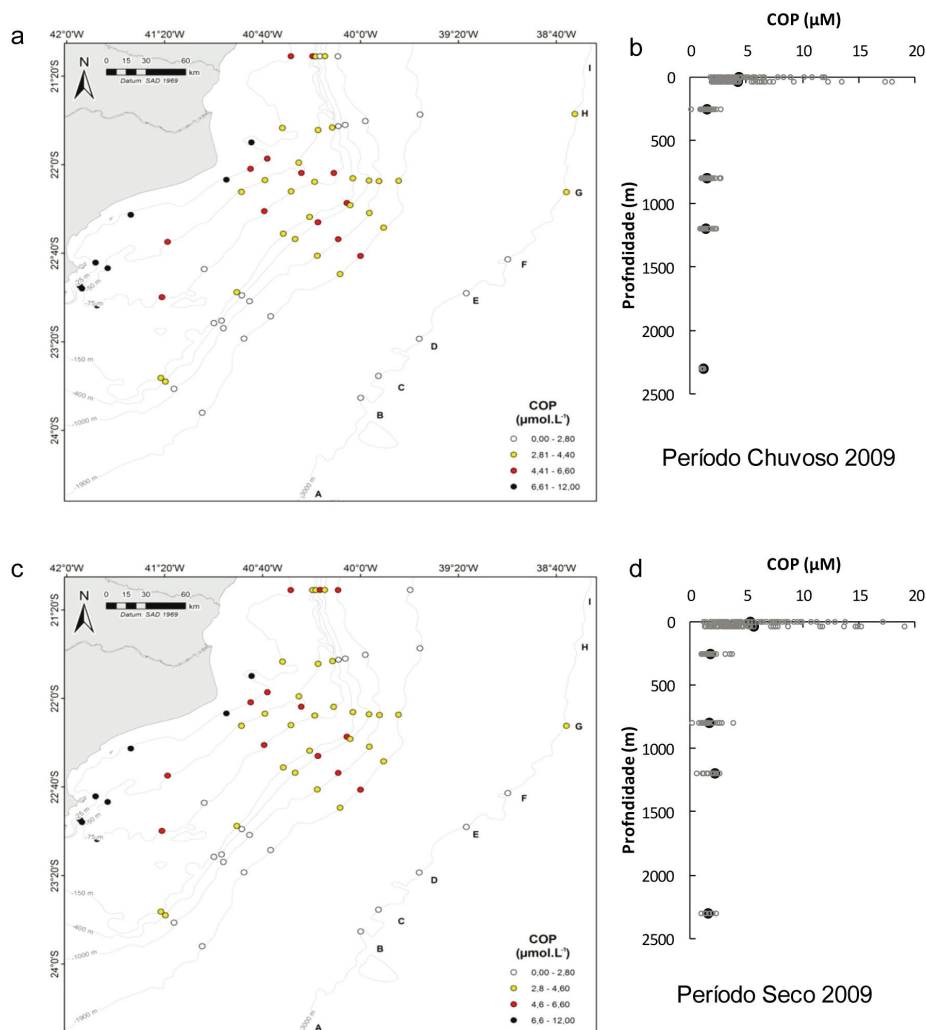


Figura 11 - Distribuição espacial dos valores de Carbono Orgânico Particulado (COP) no ambiente pelágico da Bacia de Campos durante o Período Chuvoso de 2009 (a) mapa da superfície e (b) perfil vertical, e durante o Período Seco de 2009 (c) mapa da superfície e (d) perfil vertical.

Fósforo Particulado (PP) e Enxofre Particulado (SP)

Assim como COP e NTP que apresentaram padrões semelhantes, PP e SP também seguiram padrões semelhantes, sugerindo que distribuições correlacionadas. Entretanto, diferentemente do COP e NTP, PP e SP apresentaram uma distribuição por isóbatas mais homogênea no período chuvoso (valores em torno de 18 nmol L^{-1} e 400 nmol L^{-1} , respectivamente), não apresentando a clássica diminuição de concentrações das isóbatas mais próximas ao continente em direção ao oceano aberto, exceto para PP no período seco. Este apresentou variação de 40,32 nmol L^{-1} na isóbata de 25 m para 7,53 nmol L^{-1} na isóbata de 3000 m. Por transectos, no período chuvoso não se observou padrão espacial, mas pode-se notar valores relativamente elevados

de PP na região de Cabo Frio e valores menores nos transectos H e I, fato que foi seguido por SP. Já no período seco observou-se um claro padrão de diminuição nas concentrações de PP e SP na porção sul da Bacia de Campos (Transecto A = 6,45 PP nmol L⁻¹; 90 SP nmol L⁻¹; Transecto I = 48,4 PP nmol L⁻¹ e 430 SP nmol L⁻¹. Assim, ao contrário de COP e NTP, as maiores concentrações médias foram observadas no período chuvoso.

4. Discussão

Gradiente espacial (costa – oceano)

Os valores de concentração de nutrientes dissolvidos e particulados observados neste estudo são comparáveis àqueles já obtidos em outros desenvolvidos na mesma área (Paranhos e Rezende, 2002 a,b; Pedrosa *et al.*, 2006, Rezende *et al.*, 2007) e corroboram o caráter oligotrófico das águas sobre a Bacia de Campos. A escassez de dados, especialmente sobre o fósforo e enxofre particulados dificulta estudos comparativos, mesmo em outras regiões do globo.

Mas algumas feições geográficas ou morfológicas na região foram notáveis na distribuição das variáveis químicas pela Bacia de Campos. A região em torno de Cabo Frio teve o maior destaque, e em alguns casos sendo o local onde foram observadas as maiores concentrações de oxigênio, ortofosfato, fósforo total, silicato e COP (ver resultados). Nesta área é conhecida a presença da ressurgência de Arraial do Cabo (Valentin, 1984), e sua conseqüente influência na hidrobiologia e na cadeia trófica de uma vasta região (p.e., Sumida *et al.*, 2005; Guenther *et al.*, 2008; Yoshinaga *et al.*, 2010). Outra importante feição territorial foi observada na região do Cabo de São Tome. É uma área propensa a presença de vórtices e meandramentos da corrente do Brasil (Calado *et al.*, 2010), que condicionam eventos de ressurgência e fertilização das camadas superiores com águas enriquecidas de nutrientes com pode ser observado nas figuras 5a,c (nitrito), 6c (nitrato) e 8 (silicato). O reflexo na produção biológica pode ser notado pela maior oxigenação desta região no período seco de 2009 (Figura 2c). Estas regiões da Bacia de Campos podem ser consideradas como as de maior destaque ou importância para a produção biológica nesta área do oceano Atlântico, cuja influência afeta até as características biológicas dos sedimentos da região com a distribuição de bactérias (ver Cabral *et al.*, 2013 – cap de bactérias de sedimento)

Na região da Bacia de Campos, um potencial diferenciador na distribuição horizontal dos Silicatos é o Rio Paraíba do Sul (RPS), cuja carga de água doce transporta maiores teores de sílica que as águas costeiras adjacentes a foz do rio. Porém nas épocas amostradas não foi possível perceber a influência do RPS na plataforma continental, já que a grade amostral não contemplou a região da foz com maior detalhe como foi realizado no projeto mais específico para os sedimentos da Foz do RPS.

Gradiente vertical

Os padrões de distribuição global de nutrientes são caracterizados por reduzidos valores na superfície e maiores concentrações no oceano profundo (Sarmiento e Gruber, 2006), mas em geral as maiores concentrações são observadas em águas intermediárias e associadas a menores teores de oxigênio (Duteil *et al.*, 2012). Neste estudo, o padrão típico de distribuição vertical dos nutrientes dissolvidos e particulados encontrados neste trabalho ao longo das estações sobre a Bacia de Campos apresentou valores muito baixos de nutrientes dissolvidos nas camadas superficiais, sob influência da Água Tropical e valores gradativamente mais elevados na ACAS, AIA, ACS e diminuindo na APAN. No projeto Habitats, as profundidades de coletas foram definidas a partir de um estudo que definiu a profundidade dos núcleos das diferentes massas d'água na Bacia de Campos (Foloni-Neto, 2008, ACAS 250 m; AIA 800 m; ACS 1200 m; e APAN 2300 m).

Este padrão de distribuição vertical é atribuído ao grande consumo de nutrientes por parte dos produtores primários durante a fotossíntese na AT. Por outro lado, o processo fotossintético promove o acúmulo de matéria orgânica particulada nesta camada, que se traduz nos máximos de MPS e COP, e associado a esta matéria orgânica, também os máximos de N e P. Na camada biolítica, o processo degradativo sobre os debrís orgânicos incrementa a concentração de nutrientes dissolvidos remobilizados e diminui a do particulado (Hansel *et al.*, 2009; Jiao *et al.*, 2010).

Os elementos nutrientes na Bacia de Campos, como em quase todo oceano Atlântico Sudoeste, apresentam basicamente o mesmo padrão de distribuição. A maior responsável pela variabilidade destes elementos é a componente vertical. O grande destaque é para o já mencionado esgotamento dos elementos nutrientes no topo da coluna d'água, justamente na zona fótica, onde a luz está disponível para a fotossíntese. A pouca oferta disponível é transitória e em diminutas porções, sendo

originária da decomposição da matéria orgânica na zona fótica. Este processo, que pode ser denominado de produção regenerada, ocorre nestas situações e já foi relatado para o oceano Atlântico sudoeste (Metzler *et al.*, 1997). Portanto, os padrões de distribuições dos nutrientes são influenciados pela escala da circulação oceânica, exportação da produção local e ainda pela remineralização. Como exemplo, uma maior atividade biológica aumenta as taxas de transferência da superfície para profundidades intermediárias, e com isto diminui ainda mais os nutrientes na superfície (Duteil *et al.*, 2012).

Já as medidas de pH vêm ganhando importância conforme o aumento dos chamados gases de efeito estufa, em especial o CO₂ e seu potencial na acidificação do oceanos (Dore *et al.*, 2009) e o conseqüente impacto na biota marinha (Ruttmann, 2007). Devido ao aquecimento global e o potencial aumento das temperaturas dos oceanos, são maiores as preocupação com a diminuição dos teores de oxigênio nos mares. Estudos de séries temporais (Stramma *et al.*, 2008) demonstraram uma expansão vertical da profundidade intermediária de baixa oxigenação no leste do Atlântico tropical e no Pacífico equatorial nos últimos 50 anos. Isto reveste de importância a obtenção de dados de Oxigênio Dissolvido, que atualmente podem ser obtidos em alta frequência e com qualidade a partir de perfilagens de CTD (p.ex. Valentine *et al.*, 2010), maximizando os registros desta variável e seu potencial uso em estudos oceanográficos.

Nas profundidades da ACAS e ACS, os teores médios de oxigênio foram semelhantes em ambas as épocas do ano. Abaixo destas massas, a assinatura da AIA como uma camada menos ventilada e com menores teores do oxigênio (Schmidt *et al.*, 2000) foi claramente observada em ambas as expedições (Figuras 1b,d). Abaixo destas, os níveis de oxigenação são maiores em função da presença da APAN que caracteristicamente é uma massa d'água mais salina e ventilada que a AIA, porém com menores teores de nutrientes (Oudot *et al.*, 1999). Estas características da APAN são usualmente atribuídas às altas taxas de produção biológica (oxigenação e depleção de nutrientes) na região de formação desta massa d'água (Vanicek e Siedler, 2002; Duteil *et al.*, 2012). Os valores de nutrientes observados neste estudo foram comparáveis aos reportados em bancos de dados internacionais para a APAN, por exemplo, o ortofosfato oscilando entre 0,8 e 1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (World Ocean Atlas (WOA) 2005 - Garcia *et al.*, 2006a,b).

Limitação de nutrientes

A maioria dos organismos planctônicos podem absorver tanto nitrato quanto amônia como fontes de N inorgânico para a fotossíntese. Porém, processar amônia para produzir matéria orgânica consome menos energia e, portanto, esta forma química do nitrogênio é a mais utilizada (Kirchman, 2012). Então a meia-vida da amônia nos oceanos é muitíssimo curta, e todo nitrogênio amoniacal disponível na superfície dos mares é aquele que acabou de ser produzido pela remineralização local da matéria orgânica, que é rapidamente captado. Como consequência direta, praticamente não se detecta amônia em amostras oceânicas (Grasshoff *et al.*, 1999).

Usualmente os teores de nitrato são esgotados antes do fosfato, e por esta razão que o nitrato tende a ser considerado como o macronutriente limitante para a oceanografia biológica (Sarmiento e Gruber, 2006). Já os geoquímicos tradicionalmente consideram o fosfato como o mais limitante, já que os organismos são capazes de modificar diretamente o conteúdo total de nitrogênio pelos processos de fixação de nitrogênio e desnitrificação (Kirchman, 2012), enquanto todo o fósforo disponível nos oceanos depende de fontes externas.

Nas camadas superficiais da Bacia de Campos a razão $N/P_{(inorg)}$ foi em média 32 (a 1 m) e 20 (na BCM), muito em função dos reduzidos teores de ortofosfato na zona fótica. Razões $N/P_{(inorg)}$ elevadas e acima de 16 indicam que o fosfato é todo consumido antes do nitrato acabar, em especial na camada de superfície. Ainda deve ser considerado que parte da necessidade de nitrato pode ser suprido via fixação biológica. Então todo este conjunto de fatores pode ser interpretado como limitação por fósforo na zona fótica, sendo este o elemento o mais limitante para a produção biológica. Esta limitação foi mais intensa e crítica na época chuvosa, quando foram registrados baixos teores de ortofosfato ($<0,10 \mu\text{mol L}^{-1}$) em mais da metade da área de estudo (Figura 3a). Este padrão é mais notável na região mais oceânica ou offshore da Bacia de Campos, o que permite inferir que na região mais próxima a costa o suprimento de nitrato possa ser mais crítico que o do ortofosfato. Já na região mais oceânica o cenário seria o oposto, com o ortofosfato sendo o elemento que possa estar limitando o crescimento da cadeia trófica.

Outro cenário foi observado nas camadas mais profundas, já que abaixo da zona fótica a média da razão $N/P_{(inorg)}$ oscilou entre 11 e 15 (Tabela 1). Nas regiões mais profundas não existe fotossíntese, e poderia se esperar que a razão refletisse a composição das células do plâncton, sendo mais próximos ao valor teórico de 16

preconizado por Redfield (1963). Posteriormente foi descrito a matéria orgânica remineralizada abaixo de 400 m de profundidade apresenta razões estequiométricas muito similares às do plâncton (Anderson e Sarmiento, 1994), i.e., N/P 16,1 conforme descrito por Redfield. Os mesmo autores indicam que o oceano Atlântico os dados possam ser mais complexos, e estas razões oscilam. Porém estes desvios da razão teórica esperada parecem ser devidos à desnitrificação que ocorre em águas profundas (Dunne *et al.*, 2005), sendo este consumo de nitrato causado pela respiração de bactérias geralmente em águas e sedimentos pobres em oxigênio. Não foram mensurados processos envolvendo o ciclo do nitrogênio, mas este tipo de processo poderia explicar os menores valores de nitrato nas águas mais profundas da Bacia de Campos. A estimativa de processos relacionados à ciclagem do carbono e elementos nutrientes seria uma importante linha de investigação para o futuro.

Outro composto do nitrogênio com distribuição singular foi o nitrito. Como é comum nos oceanos oligotróficos, também na Bacia de Campos foi observada a presença da nitriclina (Sarmiento e Gruber, 2006; Meeder *et al.*, 2012), ou um máximo subsuperficial de nitrito (Figuras 5b,d), cuja distribuição foi associada à presença do máximo de clorofila. Usualmente este máximo subsuperficial de nitrito tem sido documentado em outras regiões costeiras e oceânicas, e pode ser explicado por dois principais processos. Primeiro pela excreção do fitoplâncton e bactérias devido a incompleta redução do nitrato (Kiefer *et al.*, 1976; Wada e Hattori, 1991; Collos, 1998), mas que aparenta ser mais freqüente em períodos de abundância de nitrato (Meeder *et al.*, 2012). Outra razão é atribuída ao desacoplamento ou desencontro entre a oxidação da amônia à nitrito e a subsequente nitrificação, mediadas por archaeas e bactérias (Karl *et al.*, 1997; Francis *et al.*, 2005; Mordy *et al.*, 2010). Mais recentemente foi demonstrado que ambos processos podem coexistir e a maior influência de um ou outro na formação da nitriclina tem uma variação sazonal (Meeder *et al.*, 2012). Este tipo de anomalia no perfil vertical já havia sido observada na Bacia de Campos, em várias áreas e épocas do ano (Paranhos e Rezende, 2002a,b; Pedrosa *et al.*, 2006, Rezende *et al.*, 2007).

A integração dos resultados abióticos, ou químicos, com os resultados biológicos foi realizada através de análises em componentes principais, que foi aplicada a uma matriz com os coeficientes de correlação entre 8 variáveis e 436 amostras ou observações (Figura 12).

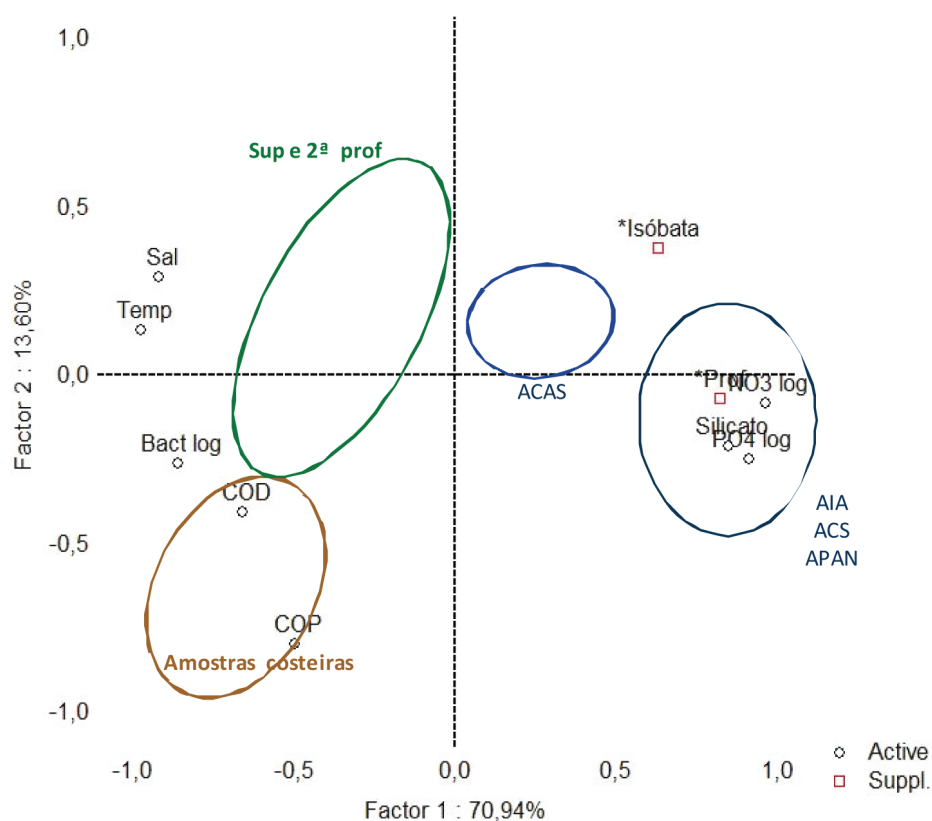


Figura 12 - Análise em Componentes Principais das variáveis químicas adicionais aos dados de bacterioplâncton. Projeção das 8 variáveis principais e 2 suplementares e 436 amostras no plano fatorial 1-2, que explica 84% da variabilidade total dos dados. Símbolos, Temperatura (Temp), Salinidade (Sal), Nitrato (NO₃ log), Ortofosfato (PO₄ log), Silicato (Silicato), Carbono orgânico dissolvido (COD), Carbono orgânico particulado (COP), Abundância de bactérias (Bact log), Os círculos marcam limites dos dados de cada profundidade ou massa d'água

Foram considerados os dois primeiros eixos fatoriais, que corresponderam a 84% da variabilidade total dos dados (Figura 12). O fator 1 (PC1) explica 71% da variabilidade total dos dados, e os nutrientes e profundidade estiveram positiva e significativamente correlacionados ao eixo 1. Já a salinidade e a temperatura estiveram negativa e significativamente correlacionadas ao mesmo eixo. As diferenças entre as massas d'água estão claramente discriminadas neste eixo, e os grupos de amostras de cada um dos diferentes extratos da coluna d'água pouco se misturam. Portanto o eixo 1 foi identificado com o gradiente vertical da distribuição das variáveis ambientais na Bacia de Campos, sendo este gradiente o fator mais importante na variabilidade dos dados. O fator 2 (PC2) explica 14% da variabilidade total dos dados. Apenas o carbono orgânico particulado está fortemente correlacionado (negativamente) a este eixo, indicando que ele possa representar o gradiente entre as áreas costeiras

com maiores teores de nutrientes e carbono até o talude, região onde quase todos os parâmetros analisados apresentaram menores valores.

O particionamento do estoque de nutrientes evidencia a importância da matéria orgânica dissolvida como compartimento armazenador de carbono orgânico, visto que representa mais de 95% deste enquanto o COP representa a menor porcentagem através de toda coluna d'água da Bacia de Campos. O COP, como compartimento armazenador de matéria orgânica particulada, apresenta uma distribuição diferenciada entre a camada biogênica e a biolítica em termos da estocagem de N e P. A camada biogênica apresenta uma matéria orgânica mais enriquecida em N, que representa respectivamente pouco mais de 10% do COP, enquanto na camada biolítica o NTP representa cerca de 8% do COP. Já para o PP observou-se padrão contrário, com maiores percentuais na camada biolítica, sugerindo enriquecimento de P com a profundidade, no particulado. Este enriquecimento pode representar um enriquecimento da matéria orgânica ou um acúmulo de material inorgânico enriquecido em P nas camadas mais profundas, como os "*ballast minerals*". Estes biominerais, compostos especialmente por silicatos e carbonatos, segundo Armstrong *et al.* (2002), compõe a maior parte do material mineral em sedimentação e protege a matéria orgânica dos processos de degradação, haja vista a relação entre a taxa de sedimentação e de degradação da matéria orgânica particulada (COP) e dos "*ballast minerals*". Este processo de proteção explica a presença de uma quantidade relativamente significativa de COP nas massas d'água mais profundas.

Espacialmente, a influência continental é evidente, e as maiores concentrações de nutrientes dissolvidos e particulados na região sobre a Plataforma Continental é explicada não somente pelo aporte continental de materiais, mas também por intensificação de processos advectivos de transporte de materiais do compartimento sedimentar para a coluna d'água, especialmente nas estações de menor profundidade. Além disso, processos de intrusão da ACAS, de água mais fria e enriquecida em nutrientes dissolvidos, nas áreas mais rasas da Plataforma Continental têm sido descritos por Castro e Miranda (1998) e Calado *et al.* (2010), dentre outros para a região da Bacia de Campos, especialmente na região de Cabo Frio e em direção ao Cabo de São Tomé. Nestes eventos de mesoescala (~100 km), a maior disponibilidade de nutrientes, se não houver limitação por luminosidade, favorece a fotossíntese, de forma a incrementar a produção primária (Guenter *et al.*, 2008). Durante as campanhas realizadas neste estudo, possivelmente a ocorrência de intrusões da ACAS tenham

resultado em incremento nas concentrações de nutrientes, tanto dissolvidos quanto particulados, na região de Cabo Frio, na região do transecto A, na primeira e segunda campanhas, e em frente ao Cabo de São Tomé (transectos de D a F) na segunda campanha. A ressurgência induzida pelos meandros ciclônicos semi-estacionários nesta região possivelmente explicam as maiores concentrações de nutrientes encontrados na campanha do período seco, mesmo não sendo esta a estação de maior incidência deste fenômeno (Silveira *et al.*, 2008, Lorenzetti *et al.*, 2009). Estes fenômenos de ressurgência, ao menos na região de Cabo Frio, ocorrem em escala de tempo reduzido (alguns dias) e resultam em rápido incremento na disponibilidade de nutrientes inorgânicos na camada iluminada, fomentando a produção primária, que é rapidamente debelada pela herbivoria (Carbonel e Valentin, 1999).

Para o material particulado, a razão C/N excedeu de forma geral, em ambas campanhas, a razão de Redfield em todas as profundidades (média geral de 13 em ambas campanhas), sendo encontradas razões mais elevadas nas massas d'água mais profundas. Este fato sugere que a biota presente e produzida na camada biogênica apresenta deficiência em nitrogênio, e que o processo de degradação desta matéria orgânica na camada biológica resulta em compostos mais refratários, com menor proporção de N. A produção de compostos refratários por organismos bacterianos marinhos que atuam nos processos degradativos foi demonstrado por Ogawa *et al.* (2001) para a matéria orgânica dissolvida. A campanha do período chuvoso mostrou valores da razão C/N menos variáveis ao longo da área de amostragem, entretanto, a amostragem do período chuvoso corrobora as observações de maior disponibilidade de nutrientes nas regiões de Cabo Frio e o Cabo de São Tomé, onde foram encontrados os valores de razão C/N mais próximas à de Redfield, sugerindo melhor qualidade da matéria orgânica produzida nestas regiões. A razão N/P do particulado, que de forma geral também excedeu a razão de Redfield, apresentou variações mais significativas, alternando valores que denotam deficiência de N ($N/P < 10$) e deficiência de P ($N/P > 20$). É notável no período seco valores de razão N/P que excedem 100, resultados dos baixos valores de PP na porção sul da região amostrada (transectos de A a D), corroborando a deficiência de fósforo inorgânico. Cabe considerar que a regressão entre os valores de COP e NTP resulta em uma reta teórica que passa pela origem, sugerindo que o NTP é basicamente orgânico. Entretanto, ao plotar a regressão entre os valores de COP e PP, o coeficiente linear positivo sugere uma participação significativa de material inorgânico na composição do PP, assim como

foi observado para SP. Desta forma, as grandes variações na razão N/P podem se dever à maior ou menor participação de compostos minerais ricos em P nas massas d'água que passam pela Bacia de Campos.

A variação espacial dos nutrientes dissolvidos e particulados na coluna d'água oceânica depende de um complexo de fatores que se alternam em função da proximidade com o ambiente continental e suas inúmeras influências, profundidade da massa d'água considerada e das resultantes dos processos biológicos de produção na superfície e degradação nas camadas mais profundas, aliada ao processo de sedimentação do material particulado (Buesseler *et al.*, 2001; Lucea *et al.*, 2003; Lutz *et al.*, 2007; Carlson *et al.*, 2010; López-Sandoval *et al.*, 2011). O transporte vertical de material biogênico das camadas superficiais para o oceano profundo e compartimento sedimentar, conhecido como “bomba biológica”, e o balanço dos processos biológicos definem a distribuição vertical dos nutrientes e o potencial do processo de sequestro de Carbono pelos oceanos, interferindo no ciclo geral deste composto na Terra.

5. Conclusão

Variações horizontais relativas à distância com a linha de costa foram encontradas, com maiores valores em isóbatas mais próximas ao continente, confirmando-o como fonte de nutrientes e materiais para o ambiente marinho. Adicionalmente, a variação horizontal corrobora a ocorrência de vórtices sazonais na região de Cabo Frio e do Cabo de São Tomé. Perfis clássicos de distribuição vertical dos nutrientes dissolvidos e particulados nos oceanos também foram observados na Bacia de Campos, relativos à águas oceânicas tropicais permanentemente estratificadas. As variações sazonais ainda não foram completamente entendidas, mas sugerem que a dinâmica das massas d'água que passam pela Bacia de Campos nem sempre segue o padrão esperado de períodos de ressurgência coincidentes com o período chuvoso. O caráter oligotrófico das águas da Bacia de Campos se confirmou neste estudo, mas contrariando os estudos clássicos sobre limitação de nutrientes em águas oceânicas, o fosfato aparece como composto limitante à produção primária, especialmente nas áreas “offshore”. Maior entendimento sobre processos e taxas relacionados aos ciclos dos nutrientes, especialmente do fosfato, torna-se então uma linha de pesquisa importante nesta área. A composição elementar da matéria orgânica dissolvida e particulada {(C/N) e (N/P)} indicam distintos processos degradativos nas massas de água da região considerando-se o gradiente horizontal e vertical.

Agradecimentos

Aos estudantes e técnicos dos (1) Laboratório de Ciências Ambientais da UENF e (2) Laboratório de Hidrobiologia da UFRJ, pela participação no projeto desde os embarques até as análises. Ao Dr. Renato Carreira pelas críticas e sugestões no texto.

Referências

- Anderson, L.A.; Sarmiento, J.L., 1994. Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis. *Global Biogeochem. Cycles* 8, 65-80.
- Andersson, J.H.; Wijsman, J.W.M.; Herman, P.M.J.; Middelburg, J.J.; Soetaert, K.; Heip, C., 2004. Respiration patterns in the deep ocean. *Geophys. Res. Lett.* 31, 4p.
- Armstrong, R.A.; Lee, C.; Hedges, J.; Honjo, S.; Wakeman, S.G., 2002. A new, mechanistic model for organic carbon fluxes in the ocean based on the quantitative association of POC with ballast minerals. *Deep-Sea Res. II* 49, 219-236.
- Buesseler, K.O.; Ball, L.; Andrews, J.; Cochran, J.K.; Hirschberg, D.J.; Bacon, M.P.; Flier, A.; Brzezinski, M., 2001. Upper ocean export of particulate organic carbon and biogenic silica in the Southern Ocean along 170°W. *Deep-Sea Res. II* 48, 4275-4297.
- Calado, L.; Silveira, I.C.A.; Gangopadhyay, A.; Castro, B.M., 2010. Eddy-induced upwelling off Cape São Tomé (22 S, Brazil). *Cont. Shelf Res.* 30, 1181-1188.
- Carbonel, C.A.; Valentin, J.L., 1999. Numerical modelling of phytoplankton bloom in the upwelling ecosystem of Cabo Frio (Brazil). *Ecol. Model.* 116, 135-148.
- Carlson, C.A.; Hansell, D.A.; Nelson, N.B.; Siegel, D.A.; Smethie, W.M.; Khatiwala, S.; Meyers, M.M.; Halewood, E., 2010. Dissolved organic carbon export and subsequent remineralization in the mesopelagic and bathypelagic realms of the North Atlantic basin. *Deep-Sea Res. II* 57, 1433-1445.
- Castro, B.M.; Miranda, L.B., 1998. Physical oceanography of the western Atlantic continental shelf located between 41N and 341S. *In the Sea* 11, 209-251.
- Collos, Y., 1998. Nitrate uptake, nitrite release and uptake, and new production estimates. *Mar. Ecol. - Prog. Ser.* 171, 293-301.
-

-
- Collos, Y.; Slawyk, G., 1983. Ammonium and nitrate in the tropical and equatorial Atlantic, relations with the primary nitrite maximum. *Mar. Biol. Lett.* 4, 295–308.
- Del Giorgio, P.A.; Duarte, C.M., 2002. Respiration in the open ocean. *Nature* 420, 379-384.
- Dore, J.E., Lukas, J., Sadler, D.W., Church, M.J.; Karl, D.M., 2009. Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 106(30), 12.235-12.240.
- Ducklow, H.W.; Carlson, C.A.; Bates, N.R.; Knap, A.H. Michaels, A.F., 1995. Dissolved organic carbon as a component of the biological pump in the North Atlantic Ocean. *Phil. Trans Royal Soc. London b* 348, 161–167.
- Ducklow, H.W.; Steinberg, D.K.; Buesseler, K., 2001. Upper ocean carbon export and the biological pump. *Oceanography* 14, 50-58.
- Dunne, J.P.; Armstrong, R.A.; Gnanadesikan, A.; Sarmiento, J.L., 2005. Empirical and mechanistic models for the particle export ratio. *Global Biogeochem. Cycles* 19, GB4026.
- Duteil, O.; Koeve, W.; Oschlies, A.; Aumont, O.; Bianchi, D.; Bopp, L.; Galbraith, E.; Matear, R.; Moore, J.K.; Sarmiento, J.L.; Segschneider, J., 2012. Preformed and regenerated phosphate in ocean general circulation models, can right total concentrations be wrong? *Biogeosciences* 9, 1797–1807.
- Ekau, W.; Knoppers, B., 1999. An introduction to the pelagic system of the North-East and East Brazilian shelf. *Arch. Fish. Mar Res* 47, 113-132.
- Eppley, R.; Peterson, B., 1979. Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep ocean. *Nature* 282, 677-680.
- Falkowski, P.G.; Raven, J.A., 2007. *Aquatic photosynthesis*, 2nd Ed., Princeton Univ. Press, New Jersey, 484 p.
- Foloni-Neto, H., 2008. Análise multiparamétrica ótima de massas de água na Bacia de Campos – RJ. Dissertação de Mestrado. Instituto de Oceanografia, USP. São Paulo. 69p.
- Francis, C.A.; Roberts, K.J.; Beman, J.M.; Santoro, A.E.; Oakley, B.B., 2005. Ubiquity and diversity of ammonia-oxidizing archaea in water columns and sediments of the ocean. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 102, 14682-14688.
-

-
- Gaeta, S.A.; Lorenzetti, J.A.; Miranda, L.B.; Susini-Ribeiro, S.M.M.; Pompeu, M.; Araújo, C.E.S., 1999. The Victoria Eddy and its relation to the phytoplankton biomass and primary productivity during the austral fall of 1995. *Arch. Fish. Mar. Res.* 47, 253-270.
- Garcia, H.E.; Locarnini, R.A.; Boyer, T.P.; Antonov, J.I., 2006a. World Ocean Atlas 2005, Vol.3, Dissolved Oxygen, Apparent Oxygen Utilization, and Oxygen Saturation, ed: Levitus, S., NOAA Atlas NESDIS 63, US Government Printing Office, Washington, D.C., 342pp.,
- Garcia, H.E.; Locarnini, R.A.; Boyer, T.P.; Antonov, J.I., 2006b. World Ocean Atlas 2005, Vol. 4. Nutrients (Phosphate, Nitrate, Silicate), ed: Levitus, S., NOAA Atlas NESDIS 63, US Government Printing Office, Washington, D.C., 396pp.,
- Guenter, M.; Gonzalez-Rodriguez, E.; Carvalho, W.F.; Rezende, C.E.; Mugerabe, G.; Valentin, J.L., 2008. Plankton trophic structure and particulate organic carbon production during a coastal downwelling-upwelling cycle. *Mar. Ecol. - Prog. Ser.* 363, 109-119.
- Grasshoff, K.; Kremling, K.; Erhardt, M., 1999. *Methods of seawater analysis*. Wiley-VCH Verlag, Germany, 3rd ed., 600 pp.
- Hansell, D.A.; Carlson, C.A., 2001. Marine dissolved organic matter and the carbon cycle. *Oceanography* 14, 41-49.
- Hansell, D. A.; Carlson, C.A.; Repeta, D.J.; Schlitzer, R., 2009. Dissolved organic matter in the ocean. A controversy stimulates new insights. *Oceanography*, 22, 202-211.
- Jiao, N.; Herndl, G.J.; Hansell, D.A.; Benner, R.; Kattner, G.; Wiehelm, S.W.; Kirchman, D.L.; Weinbauer, M. ; Luo, T.; Chen, F.; Azam, F., 2010. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: long-term carbon storage in the global ocean. *Nature Reviews Microbiology* 8, 593-599.
- Karl, D.; Letelier, R.; Tubas, L.; Dore, J.; Christian, J.; Hebel, D., 1997. The role of nitrogen fixation in biogeochemical cycling in the subtropical North Pacific Ocean. *Nature* 388, 533–538.
- Kiefer, D.A.; Olson, D.J.; Holm-Hansen, O., 1976. Another look at the nitrite and chlorophyll maxima in the central North Pacific. *Deep-Sea Res.* 23,1199-1208.
-

-
- Kirchman, D.L., 2012. Processes in Microbial Ecology. Oxford Univ. Press, Oxford, 312pp.
- López-Sandoval, D.C.; Fernandez, A; Marañon, E., 2003. Dissolved and particulated primary production along a longitudinal gradient in the Mediterranean Sea. Biogeosciences 8, 815-825. 2011.
- Lorenzetti, J.A.; Stech, J.L.; Mello Filho, W.L.; Assireu, A.T., 2009. Satellite observation of Brazil Current inshore thermal front in the SW South Atlantic, space/time variability and sea surface temperatures. Cont. Shelf Res. 26, 2061-2068.
- Lucea, A.; Duarte, C.M.; Agusti, S.; Sondegaard, M., 2003. Nutrient (N, P and Si) and carbon partitioning in the stratified NW Mediterranean. J. Sea Res. 49, 157-170.
- Lutz, M.J.; Caldeira, K.; Dunbar, R.B.; Behrenfeld, M.J., 2007. Seasonal rhythms of the net primary production and particulate organic carbon flux describe biological pump efficiency in the global ocean. J. Geophys. Res., 112, C10011.
- Mann, K.H.; Lazier, J. R.N., 1991. Dynamics of marine ecosystems, Biological – Physical interactions in the ocean. Michigan, Blackwell Scientific Publications.
- Meeder, E., Mackey, K.R.M., Paytan, A., Shaked, Y., Iluz, D., Stambler, N., Rivlin, T., Post, A.F.; Lazar, B., 2012. Nitrite dynamics in the open ocean – clues from seasonal and diurnal variations. Mar. Ecol. - Prog. Ser. 453, 11-26.
- Metzler, P.M.; Gilbert, P.M.; Gaeta, S.A.; Ludlam, J.M., 1997. New and regenerated production in the South Atlantic off Brazil. Deep-Sea Res. 44, 363-384.
- Mordy, C.W.; Eisner, L.B.; Proctor, P.; Stabenon, P., 2010. Temporary uncoupling of the marine nitrogen cycle: accumulation of nitrite on the Bering Sea shelf. Mar. Chem. 121:157-166.
- Niencheski, L.F., Baumgarten, M.G.Z., Roso, R.H.; Bastos, L.A.P., 1999. Oceanografia química – levantamento bibliográfico e identificação do estado atual do conhecimento. MMA, CIRM, FEMAR, Rio de Janeiro, 171pp.
- Ogawa, H.; Amagai, Y.; Koike, I.; Kaiser, K.; Benner, R., 2001. Production of refractory dissolved organic matter by bacteria. Science 292, 917-920.
-

-
- Oudot, C.; terson, J. F.; Andrié, C.; Braga, E. S.; Morin, P., 1999. On the crossing of the equator by intermediate water masses in the western Atlantic ocean, Identification and pathways of Antarctic Intermediate Water and Upper Circumpolar Water. *J. Geophys. Res.* 104, 20911-20926.
- Paranhos, R.; Rezende, C.E., 2002a. Hidrobiologia. Capítulo 3, In, PETROBRAS Relatório de dados do monitoramento ambiental no campo de Albacora Leste. Cenpes – PETROBRAS, Rio de Janeiro.
- Paranhos, R.; Rezende C.E., 2002b. Hidrobiologia. Capítulo 5, In, PETROBRAS. Relatório de dados do monitoramento ambiental nos campos de Barracuda e Caratinga. Cenpes – PETROBRAS, Rio de Janeiro.
- Parsons, T.R.; Maita, Y.; Lalli, C.M. 1984. *A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis*. Pergamon Press, Oxford, 173pp.
- Pedrosa, P. ; Paranhos, R.; Suzuki, M. S.; Andrade, L., Silveira, I.C.A., Schmidt, A.C.; Falcão, A.P.; Lavrado, H.P.; Rezende, C.E., 2006. Hidroquímica de massas d'água oceânicas em regiões da margem continental brasileira, Bacia de Campos, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. *Geoch. Bras.* 20, 104-122.
- Redfield, A.C.; Ketchum, B.H.; Richards, F.A., 1963. The influence of organisms on the composition of seawater. In: *The Sea*, vol 2, ed Hill, M.N., Wiley Interscience, New York, 26-77pp.
- Rezende, C.E.; Andrade, L.; Suzuki, M.S.; Faro, B.C.M.T.; Gonzalez, A.S.M.; Paranhos, R., 2007. Hidroquímica. In, Valentin, J. L. Características hidrobiológicas da região central da Zona Econômica Exclusiva brasileira (Salvador, BA, ao Cabo de São Tomé, RJ). Série Documentos REVIZEE/SCORE- Central. Brasília, Ideal gráfica. p. 31-60.
- Ruttman, J., 2007. Sick seas. *Nature* 443, 123-124.
- Sarmiento, J.L.; Gruber, N., 2006. *Ocean Biogeochemical Cycles*. Princeton Univ. Press, 503pp.
- Schmidt, M. W.; Woward, J. S.; Lea, D., 2000. Links between salinity variation in the Caribbean and North Atlantic thermohaline circulation. *Nature* 428, 160-163.
- Sharp, J.H.; Carlson, C.A.; Peltzer, E.T.; Castle_Ward, D.M.; Savidge, K.B.; Rinker, K.R., 2002. Final dissolved organic carbon broad community intercalibration and preliminary use of DOC reference materials. *Marine Chemistry* 77, 239-253.
-

-
- Silveira, I.C.A.; Lima, J.A.M.; Schmidt, A.C.K.; Ceccopieri, W.; Sartori, A.; Francisco, C.P.F.; Fontes, R.F.C., 2008. Is the meandering growth in the Brazil Current system off Southeast Brazil due to baroclinic instability? *Dynamics of Atmosphere and Oceans* 45, 187-207.
- Stramma, L.; Johnson, G.C.; Sprintall, J.; Mohrholz, V., 2008. Expanding oxygen-minimum zones in the tropical oceans. *Nature* 320, 655-658.
- Sumida, P.Y.G; Yoshinaga, M.Y; Ciotti, A.M; Gaeta, S.A., 2005. Benthic response to upwelling events of the SE Brazilian coast. *Mar Ecol. - Prog. Ser.* 291, 35-42.
- Valentin, J.L., 1984. Analyse des paramètres hydrobiologiques dans la remonté de Cabo Frio (Brésil). *Mar. Biol.* 82, 259-276.
- Valentine, D.L., Keesler, J.D.; Redmond, M.C.; Mendes, S.D.; Heintz, M.B.; Farwell, C.; Hu, L.; Kinnaman, F.S.; Lewis, S.Y.; Du, M.; Chan, E.W.; Tigreros, F.G.; Villanueva, C.J., 2010. Propane respiration jump-starts microbial response to a deep oil spill. *Science*, 330, 208-211.
- Vanicek, M.; Siedler, G., 2001. Zonal fluxes in the deep water layers of the western South Atlantic Ocean. *J. Phys. Oceanogr.* 32, 2205-2235.
- Volk, T.; Hoffert, M.I., 1985. Ocean carbon pumps, analysis of relative strengths and efficiencies in ocean-driven atmospheric CO₂ changes. In, *the carbon cycle and atmospheric CO₂, natural variations archean to present*. Eds: Sundquist, E.T. E; Broecker, W.S., AGU, Washington, DC. *Geophy. monog. series* 32, 99-110.
- Wada, E.; Hattori, A., 1991. *Nitrogen in the sea, forms, abundances and rate processes*. Boca Raton, FL, CRC Press.
- Yoshinaga, M.Y; Sumida, P.Y.G; Silveira, I.C.A; Ciotti, A.M.; Gaeta, S.A.; Pacheco, L. F.C.M.; Koettker A.G., 2010. Vertical distribution of benthic invertebrate larvae during an upwelling event along a transect off the tropical Brazilian continental margin. *J. Mar. Syst.* 79, 124-133.
-

IV. ELEMENTOS TRAÇO EM ÁGUAS DE SUPERFÍCIE DO LITORAL DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO, BRASIL

Resumo

Entre os elementos traço em águas marinhas, existem aqueles que têm uma função definida no ecossistema, atuando, por exemplo, como micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn), enquanto outros não apresentam função conhecida e podem representar ameaças por serem potencialmente tóxicos, como o Cd, Hg e Pb. Concentrações acima dos níveis naturais usualmente são causadas pela ação do homem, cujas atividades (industriais e agrícolas, principalmente) podem mobilizar e disponibilizar estes metais para o meio ambiente, e estima-se que em torno de 80% da contaminação de águas costeiras é advinda de atividades antrópicas. Poucos estudos neste âmbito foram realizados em relação à determinação das concentrações de elementos traço em água do mar no litoral do Estado do Rio de Janeiro. Esta área vem sendo incluída em programas de monitoramento de impacto ambiental, principalmente em função da intensificação das atividades petrolíferas na Bacia de Campos, que hoje conta com mais de 40 plataformas em operação, tornando a exploração de petróleo *offshore* a responsável por cerca de 70% das reservas do Brasil. O objetivo do presente trabalho foi a determinação de Al, As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, V e Zn em amostras superficiais de água do mar, coletadas na costa do Estado do Rio de Janeiro. A malha amostral foi composta de 72 estações, divididas em 8 transectos, com 9 pontos em cada transecto. As coletas foram realizadas em dois períodos: o chuvoso (n=72) e o seco (n=62). Optou-se por procedimentos de análise direta ou precedidos somente da diluição da amostra, com vistas à minimização dos riscos de contaminação ou perdas. Assim, as determinações diretas foram realizadas por espectrometria de fluorescência atômica após geração de hidretos (As), por absorção atômica em célula multipasso pela técnica do vapor frio (Hg), por absorção atômica com alta resolução e fonte contínua, no forno de grafite (Al) e por ICP MS após diluição da amostra em 100 (B e Ba) e 10 vezes (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn). Os limites de quantificação encontrados foram todos abaixo dos limites CONAMA, mas para Fe e Pb mostraram-se excessivamente altos para a quantificação dos níveis naturais. A exatidão dos procedimentos para Al, As, B, Ba, Hg, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, V e Zn foi atestada pela excelente concordância entre os valores encontrados e os certificados, na análise de material certificado

de referência de água do mar. Também para estes elementos, assim como para os outros para os quais não havia materiais certificados de referência disponíveis, a exatidão foi avaliada por testes de recuperação, que apresentaram valores sempre próximos de 100%. As análises dos dados levaram em conta os diferentes períodos (seco e chuvoso), e a distância crescente dos pontos de coleta da costa. Todos os elementos estiveram abaixo do limite estipulado na Resolução CONAMA, exceto para o B e Hg em algumas estações. No caso do B é o próprio limite que se encontra dentro dos níveis naturais deste elemento em águas marinhas. No caso do Hg, que apresentou valores mais elevados que a Resolução em algumas amostras próximas à costa, no período chuvoso, trata-se, muito provavelmente de resultado de aporte do Rio Paraíba do Sul. Já o As, Ba, Cr, Mn, Ni e V mostraram valores não só abaixo do proposto pela Resolução, mas também na faixa esperada para águas oceânicas. Na comparação período seco e período chuvoso, as únicas diferenças estatisticamente significativas ocorreram com o Hg e o Ni, que apresentaram valores maiores no período chuvoso. Na mesma tendência, verificou-se para Al, Ni e V as maiores medianas e frequência de valores mais altos no período chuvoso, embora não houvesse diferença estatisticamente significativa entre os períodos. Deve-se notar que a análise período seco x período chuvoso envolvendo os resultados (por elemento) de todas as estações podem de certo modo mascarar diferenças mais sutis, uma vez que várias estações estão fora da área de influência da pluma do Rio Paraíba do Sul, e, portanto, tendem a ter seus resultados menos afetados no período chuvoso. O mesmo ocorreu na análise dos resultados pelas isóbatas, mas, neste caso, não houve correlação dos resultados das concentrações observadas com a distância da costa. Já a análise dos resultados a partir da sua distribuição espacial, deixa mais clara esta diferença entre os períodos, pois indica com mais clareza as áreas sob maior influência de aportes continentais. Tomando o conjunto total de dados obtidos, não foram encontradas correlações estatísticas envolvendo os metais entre si ou com outros parâmetros tais como salinidade, nutrientes e distância em relação à costa. Os procedimentos laboratoriais mostraram-se adequados às determinações da maioria dos elementos estudados, contudo existe a necessidade de novos desenvolvimentos metodológicos para Fe e Pb, visando a melhoria dos limites de detecção. Os procedimentos de coleta e estocagem devem ser revistos, objetivando minimizar os riscos de contaminação, pois os valores de Cd, Cu e Zn indicaram a possibilidade de contaminação durante a coleta.

Abstract

Among trace elements in marine waters, some have a defined role in the ecosystems, acting, for example, as micronutrients (Cu, Fe, Mn and Zn), while others have no known function and may pose a threat since they are potentially toxic, such as Cd, Hg and Pb. Concentrations above natural levels are usually caused by humans, whose activities (industrial and agricultural mainly) can mobilize and deliver these metals to the environment, and it is estimated that around 80% of the contamination of coastal waters arises from anthropogenic activities. Few studies have been conducted in this context in relation to the determination of the concentrations of trace elements in seawater on the coast of the State of Rio de Janeiro. This area has been included in environmental impact monitoring programs, mainly due to the intensification of oil extraction in the Campos Basin, which now has over 40 platforms in operation, thus making offshore oil extraction responsible for about 70% of Brazil's oil reserves. The aim of this work was the determination of Al, As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, V and Zn in surface seawater collected off the coast of the State of Rio de Janeiro. The sampling grid consisted of 72 stations, divided into 8 transects, with 9 points in each transect. Samples were collected in two periods: the rainy season (n=72) and the dry season (n=62). Direct analyses or only sample dilution were conducted, in order to minimize the risk of contamination or loss. Thus, the direct determinations were performed by atomic fluorescence spectrometry after hydride generation (As), by atomic absorption using a multistep cell with the cold vapor (Hg) technique, high resolution and continuous source atomic absorption, graphite furnace (Al) and ICP-MS after sample dilution by 100 (B and Ba) and 10 times (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V and Zn). The limits of quantification were all below the established CONAMA limits, but for Fe and Pb these limits were too high for the quantification of natural levels. The accuracy of the procedures for Al, As, B, Ba, Hg, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, V and Zn was attested by the excellent agreement between the found and certified values, in the analysis of sea water certified reference material. Also for these elements, as well as for others for which no certified reference material was available, the accuracy was assessed through recovery tests, which showed values always close to 100%. The data analysis took into account the different periods (dry and rainy), and the increasing distance of the sampling points from the coast. All elements were below the limit stipulated in CONAMA Re-

solution, except for B and Hg in some seasons. In the case of B, this element was at the very limit that is within the natural levels of this element in seawater. Hg was significantly higher than the CONAMA resolution in some samples near the coast, in the rainy season, most likely a result of the contribution of the Paraíba do Sul river. As, Ba, Cr, Mn, Ni and V showed values below the CONAMA resolution but also in the expected range for oceanic waters. When comparing the dry and rainy seasons, the only statistically significant differences were observed for Hg and Ni, which were higher in the rainy season. The same trend was found for Al, Ni and V where higher median frequencies and higher values were observed in the rainy season, although there was no statistically significant difference between the seasons. It should be noted that the analysis regarding the dry and rainy seasons involving the results (per element) of all stations may somehow mask more subtle differences, since many stations are outside the area of influence of the plume of the Paraíba do Sul River, and therefore tend to show results less affected during the rainy season. The same occurred regarding the analysis of the results by the isobaths, but in this case, there was no correlation between the concentrations observed and the distance from the coast. The analysis of the spatial distribution results shows a clearer difference between the periods, indicating more clearly the areas under greater influence of continental input. Regarding the total set of data, there were no statistical correlations between the metal concentrations themselves or with other parameters such as salinity, nutrients and distance from the coast. Laboratory procedures were adequate for the determination of most of the studied elements, however there is a need for new methodological developments for Fe and Pb in order to improve the limits of detection. The collection and storage procedures should be reviewed, in order to minimize the risk of contamination, since Cd, Cu and Zn values indicated the possibility of contamination during sample collection.

Introdução

Elementos traço nos oceanos

Águas marinhas contêm praticamente todos os elementos estáveis, tendo, alguns deles, concentrações extremamente baixas, sendo que estes elementos podem ocorrer na forma dissolvida, como colóides ou associados ao material particulado em suspensão. Entre os elementos traço, existem aqueles que têm uma função definida nos ecossistemas marinhos, atuando, por exemplo, como micronutrientes (caso do Cu, Fe, Mn e Zn), enquanto outros não apresentam função, ou, pelo menos, esta não é conhecida. Em concentrações acima de determinados níveis (que podem ser bem baixos), alguns elementos traço podem representar ameaças, por serem potencialmente tóxicos, sendo exemplos o Cd, Hg e Pb. Tais concentrações acima dos níveis naturais usualmente são causadas pela ação do homem, cujas atividades (industriais e agrícolas, principalmente) podem mobilizar e disponibilizar estes metais para o meio ambiente. Os elementos do primeiro grupo são normalmente investigados para a obtenção de informações sobre os fatores controladores das atividades biológicas, enquanto que os elementos do segundo grupo são medidos por questões de controle ambiental. Evidentemente, os elementos do primeiro grupo também podem se tornar críticos, quando acima de determinadas concentrações (SCOR working group, 2007).

Os níveis naturais dos elementos traço em água do mar são determinados pelos processos de erosão da crosta terrestre, vulcanismo/deposição atmosférica, solubilização e mistura. Quando há liberação dos elementos para o meio ambiente, por meio de processos naturais, estes ocorrem em uma escala de tempo geológica apropriada à adaptação dos organismos às novas condições. Já os processos determinados pelo homem ocorrem em uma escala de tempo muito menor, e de modo mais intenso, impedindo a adaptação gradativa do ecossistema. Tais ações causam transformações radicais ao meio que são, na maioria das vezes, prejudiciais às suas espécies e ao próprio homem.

Outra forma de se perceber a importância do monitoramento de elementos traço em água do mar é na sua caracterização geoquímica e geofísica, pois diversos elementos fazem parte de importantes processos biogeoquímicos nos oceanos. A fixação do carbono, por exemplo, envolve o Fe e o Mn, além do Cd, Co, Cu, Mn e Zn. Já a fixação de N₂ depende do Fe, Mo e V, enquanto a desnitrificação e nitri-

cação utilizam extensivamente o Cu, Fe e Mo. O B pode ser utilizado como um traçador de massas de água, enquanto o Fe associa-se a processos fotossintéticos. Certos elementos traço podem também ser úteis neste contexto como traçadores: Al, Mn e a composição isotópica do Pb, por exemplo, atuam como traçadores de deposição atmosférica de Fe e outros elementos litogênicos. De grande interesse também, neste contexto, é o Mn, que possui o papel de traçador de fontes hidrotermais, podendo levar a descobertas de novas fontes de minerais e de novos organismos (SCOR working group, 2007).

O estudo das mudanças climáticas globais atuais também pode se beneficiar da investigação de certos elementos traço nos oceanos, como Cd, Ba e Zn, pois estes auxiliam na reconstrução de condições ambientais do passado, como, por exemplo, a produtividade dos oceanos, os padrões e taxas da circulação oceânica e diversas mudanças ocorridas no ecossistema ao longo do tempo. Assim, elementos traço podem também fornecer informações valiosas a respeito de mudanças globais passadas, levando a um melhor entendimento das mudanças atuais e subsidiando debates em relação às mudanças globais futuras (Pohl, *et al*, 2011).

Um exemplo desta importância em médio prazo é o Pb, que até o início da década de 90 fazia parte dos combustíveis utilizados por veículos em quase todo o mundo, tomando também parte de muitos processos industriais. Porém, quando seus efeitos tóxicos na saúde humana e ambiental foram reconhecidos, seu uso foi em grande parte abolido. Os níveis de Pb no mar medidos há três décadas refletiam esse uso intenso, pois as concentrações em águas superficiais eram significativamente mais altas do que as concentrações atuais. Hoje, este elemento, em diversos oceanos, estabilizou-se em níveis mais baixos, indicando sua volta às concentrações naturais no ambiente oceânico, compatíveis com o período anterior ao processo de industrialização (SCOR working group, 2007; Pohl, *et al*, 2011).

Informações a respeito da distribuição dos metais traço nos oceanos, ao longo da coluna d'água, podem indicar o seu aproveitamento biológico, como, por exemplo, é o caso do Fe, Cd, Mn e Zn, permitindo a obtenção de informações biológicas valiosas em larga escala. As relações entre os metais traço e suas interações com diversos organismos têm se mostrado de grande importância, sendo exemplo a interação de Fe, Cu e Mn com o plâncton oceânico. Fe é um nutriente essencial para o crescimento do fitoplâncton, que por sua vez é limitado pela escassez deste elemento em mais de 40% dos oceanos, indicando assim, seu papel em regular,

Elementos traço na região da Bacia de Campos

Poucos estudos foram realizados em relação à determinação das concentrações de elementos traço em água do mar na região estudada ou mesmo no litoral brasileiro, de um modo geral. O litoral norte do Estado do Rio de Janeiro vem sendo incluído em programas/propostas de monitoramento de impacto ambiental, principalmente em função da intensificação das atividades petrolíferas na Bacia de Campos, que hoje conta com mais de 40 plataformas em operação, tornando a exploração de petróleo *offshore* a responsável por cerca de 70% das reservas do Brasil (Santos, 2001). A atividade petrolífera *offshore* descarta efluente líquido composto majoritariamente por água de formação, que, para esta atividade, é a principal fonte potencial de metais traço para o ambiente marinho. Esta água, que tem estado em contato com as formações geológicas durante milhões de anos, contém uma ampla variedade de sais inorgânicos dissolvidos e substâncias orgânicas, característicos da formação geológica de onde a água estava retida.

A concentração total de sais dissolvidos nas águas produzidas do Mar do Norte, por exemplo, vai de 3 g L⁻¹ até próxima à saturação, mas é, normalmente, mais alta que na água de mar. Embora se assemelhe a uma água do mar concentrada, a água produzida tem uma composição iônica relativa ligeiramente diferente, mesmo tendo o sódio e o cloreto como os íons mais abundantes. Assim como a água do mar, a água produzida também contém elementos traço, em geral semelhantes em natureza aos da água do mar. O efeito da água do mar injetada nos poços para a manutenção da pressão no reservatório é uma progressiva diluição da água de formação que, com o tempo, fará com que a água produzida fique cada vez mais próxima à água do mar em composição e características (The E&P Forum, 1994). Vários metais, como o Ag, Ba, Cr Ni, Pb e Zn estão presentes na água produzida em concentrações substancialmente mais altas que na água do mar. Os metais mais comumente estudados são o Ag, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn e suas concentrações são consideravelmente variáveis, o que pode ser atribuído, em parte, às diferentes características geológicas dos reservatórios. Outros fatores também podem ser relevantes como, por exemplo, a corrosão da tubulação e o equipamento galvanizado que poderiam ser fonte de Zn e Pb na água produzida. É importante destacar que alguns metais, como Ni e V, são constituintes de porfirinas presentes em concentrações significativas no óleo disperso na água produzida (The E&P Forum, 1994).

É sabido que as atividades *off-shore* modificam também o perfil de elementos traço em sedimentos sob influência destas atividades (Breuer *et al.*, 2004). Especificamente na região da Bacia de Campos, estudos recentes relataram alterações nos níveis de metais pesados no sedimento durante operações de perfuração realizadas pela indústria petrolífera (Rezende *et al.*, 2002; Pozebon *et al.*, 2005). Por exemplo, o Ba aumentou significativamente em sedimentos sob influência das atividades de perfuração, enquanto As, Cr, Cd e Cu aumentaram e depois de um ano voltaram às suas concentrações iniciais antes destas atividades de perfuração. Com relação à influência potencial do aporte continental sobre a plataforma desta região, Lacerda *et al.* (1993) demonstraram que a influência da descarga do Rio Paraíba do Sul sobre as concentrações de Hg em sedimentos na Bacia de Campos, pode atingir até 1.000 m de profundidade, em distâncias da ordem de 60 milhas da costa. Por outro lado, outros estudos realizados na região mostraram não ocorrer alterações estatisticamente significativas na concentração de metais pesados quando comparados os teores desses metais em amostras de sedimentos coletadas próximas (< 500 m) e em áreas controle afastadas (> 3.000 m) de plataformas em operação (Lacerda *et al.*, 2004a), concordando com estudos em outros países (Windom e Crammer, 1998). Portanto, estes resultados refletem as cargas relativamente pequenas emitidas pela atividade de exploração, como também a sua grande diluição, embora se registrem as alterações verificadas na região, anteriormente citadas (Lacerda e Marins, 2006).

Portanto, variações nas concentrações de elementos traço em sedimentos da plataforma continental podem ser, na verdade, devidas à forte influência exercida pela carga de metais exportados por bacias fluviais, particularmente quando tais bacias apresentam contaminação de origem antrópica, como é o caso do Rio Paraíba do Sul (Lacerda *et al.*, 1993, Carvalho *et al.*, 2002). Por exemplo, o input continental claramente afeta a distribuição de Hg em sedimentos da plataforma continental da Bacia de Campos, como verificado por Lacerda *et al.* (2004), onde as concentrações medidas na plataforma interna, portanto fora da área de influência da exploração petrolífera, apresentam-se, em média, maiores que nas áreas de influência das plataformas de exploração. As características da matriz sedimentar na região (particularmente os teores de Al e Fe) sugerem que a influência das emissões originadas nos rios alcança facilmente a região de exploração petrolífera, dificultando a detecção de eventuais alterações nas concentrações de

metais pesados nos sedimentos e eventualmente na biota devido a esta atividade. E, certamente, esta influência fluvial poderá ser notada na concentração de elementos traço não só em sedimentos, mas também nas águas da região, na fase solúvel ou não, pelos equilíbrios de troca existentes.

Vergueira (2002) realizou um detalhado estudo, em que duas regiões representativas da atividade petrolífera desenvolvida pela Petrobrás na Bacia de Campos foram avaliadas: a região sob a influência do emissário submarino da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) de Cabiúnas e a região oceânica das plataformas de produção de petróleo *offshore*, exemplificada por duas plataformas fixas (Pampo e Pargo). Na água do mar foram determinados As, Ba, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, V e U, constatando-se que as concentrações destes são similares nas duas regiões de estudo, tanto na parte solúvel como no material particulado, apenas com maior variabilidade na água do mar da região sob influência da ETE, em relação àqueles observados em Pampo e Pargo. Os valores encontrados mostraram-se em concordância com os dados da literatura para regiões não impactadas, estando, inclusive, abaixo dos limites estabelecidos pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 357 de 17 de março de 2005, estipulado para águas salinas (artigo 18, § II) (CONAMA). Assim sendo, este estudo concluiu que, para as duas regiões pesquisa das, apesar dos grandes volumes de efluentes descartados no mar, as concentrações de metais na água do mar estão próximas aos níveis naturais, indicando que a diluição e a dispersão pelas correntes locais minimiza o impacto ambiental.

Objetivos e metodologia

O objetivo do presente trabalho foi a determinação de Al, As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, V e Zn em amostras superficiais de água do mar, coletadas na costa do Estado do Rio de Janeiro. A malha amostral foi composta de 72 estações, compreendidas no sul entre latitude -22,911528, longitude -41,910705 até latitude -24,489053 e longitude -40,390962 e no norte latitude -21,183943, longitude -40,473879 até latitude -21,187755, longitude -38,448769, divididas em 8 transectos, com 9 pontos em cada transecto. As coletas foram realizadas em dois períodos: o chuvoso, quando foram coletadas 72 amostras, e o seco, quando foram coletadas 62 amostras, sendo que 10 pontos deixaram de ser amostrados por imprevistos no trabalho de campo.

As amostras foram coletadas com garrafa GO-FLO (General Oceanics®) de 2,5 L de capacidade, revestida internamente com teflon. Esta garrafa foi inicialmente lavada com água e detergente, em seguida rinsada com água deionizada, HNO₃ subdestilado 10% v/v e água ultrapura. Entre cada estação, a garrafa foi descontaminada com HNO₃ subdestilado 1 mol L⁻¹ e água ultrapura.

Para a determinação de As, 40 mL de amostra foram transferidos para frascos de 50 mL de polipropileno, preservando-se em HCl ultrapuro 1,5 mol L⁻¹, conservando-se a 4°C, a bordo e, no laboratório, congelando-se até a análise. Para a determinação de Hg, foram coletados 500 mL de amostra, transferidos para frascos PET, preservando-se a pH=1 (Snyder-Conn, 1997) atingido pela adição de suficiente HNO₃ subdestilado 1+1 e congelando-se a bordo, e assim mantendo-se até a análise instrumental.

Para a determinação de B e Ba, as amostras (40 mL) foram transferidas para frascos de 50 mL, de polipropileno e preservadas a pH=2, pela adição de HNO₃ subdestilado conservando-se a bordo a 4 °C, e assim mantendo-se até a análise instrumental. No caso do Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn, as amostras (40 mL) foram transferidas para frascos de 50 mL, de polipropileno e aciduladas a pH=1 (Snyder-Conn, 1997) com HNO₃, mantidas a 4 °C, a bordo, e congeladas no laboratório, até o momento da análise.

Optou-se por procedimentos de análise direta ou precedidos tão somente da diluição da amostra, com vistas à minimização dos riscos de contaminação ou perdas. Deste modo, as determinações diretas foram realizadas por espectrometria de fluorescência atômica após geração de hidretos (As) (Correia *et al.*, 2010), por absorção atômica em célula multipasso pela técnica do vapor frio (Hg), por absorção atômica com alta resolução e fonte contínua, no forno de grafite (Al) (Gonçalves, *et al.*, 2010) e por ICP MS após diluição da amostra em 100 (B e Ba) e 10 vezes (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn) (Leonhard *et al.*, 2002). Os limites de quantificação encontrados foram todos confortavelmente abaixo dos limites CONAMA, mas para Fe e Pb mostraram-se excessivamente altos para a quantificação dos níveis naturais. A exatidão dos procedimentos para Al, As, B, Ba, Hg, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, V e Zn foi atestada pela excelente concordância entre os valores encontrados e os certificados, na análise de material certificado de referência de água do mar. Também para estes elementos, assim como para os outros para os quais não havia materiais certificados de referência disponíveis, a exatidão foi

avaliada por testes de recuperação, que apresentaram valores sempre próximos de 100%.

As análises dos dados levaram em conta os diferentes períodos (seco e chuvoso), e a distância crescente dos pontos de coleta da costa.

Resultados e Discussões

Avaliação geral dos resultados

Em praticamente todas as amostras analisadas, as concentrações dos elementos estudados encontram-se abaixo dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA, à exceção de algumas amostras para B e poucas para Hg (Tabela 2).

Tabela 2 - Valores médios, mínimos e máximos ($\mu\text{g L}^{-1}$), assim como desvio padrão das concentrações encontradas dos elementos estudados, em comparação com os valores da Resolução CONAMA 3e níveis encontrados em águas oceânicas (Pohl *et al.*, 2011).

Metais dissolvidos	Al	As	B	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Mínimo	< 1,8	0,18	407	3,37	0,01	0,03	0,08	< 13	<0,0001	0,12	0,09	< 1	1,38	< 0,07
Máximo	91	1,09	10900	8,71	0,23	0,40	0,66	< 13	0,264	0,91	0,36	< 1	3,61	45,07
LOQ	1,8	0,12	400	3	0,01	0,03	0,04	40	0,0003	0,07	0,06	3	0,8	2
CONAMA	1500	10	5000	1000	5	50	5	300	0,2	100	25	10	-	90
Águas Oceânicas (Pohl <i>et al.</i> , 2011)	0,008-2	1	5000	40*	0,001	0,2 – 0,6**	0,0300	0,05	0,0006	0,15	0,1500	0,0020-0,03**	-	0,0600
Média	13,7	0,57	3200	5,05	0,082	0,06	0,29	-	0,022	0,41	0,14	-	2,40	6,5
Desvio Padrão	18,6***	0,15	2300	0,732	0,042	0,05	0,14	-	0,040	0,18	0,042	-	0,300	8,673

LOQ - Limite de Quantificação

* (McCauley e Washington, 1983)

** (Solai, Suresh e Sriram, 2010)

*** Para o cálculo da média e do desvio padrão os valores menores que o LD foram descartados

No caso do B, apesar de algumas amostras excederem o limite CONAMA, de 5 mg.L^{-1} , há referências na literatura de que as concentrações em águas costeiras brasileiras eram próximas a este valor (4,5 mg L^{-1}) (Horta e Curtius, 1978), indicando que dados recentes possam ultrapassar este limite. Já para o Hg, estes valores podem ser explicados pelo aporte deste elemento pelo Rio Paraíba do Sul como será discutido mais adiante, em maior detalhe.

Fe e Pb apresentam, em água do mar oceânica, distante da influência costeira, valores variando entre 0,001-0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Fe) e 0,002 - 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Pb) (Solai, Suresh e Sriram, 2010; Pohl *et al.*, 2011). Estes valores, extremamente baixos, não puderam ser determinados pelo procedimento adotado, com o qual os limites de detecção foram, respectivamente, 13 e 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Efetivamente, nenhuma das amostras analisadas, in-

clusive as mais próximas da costa apresentaram sinal significativamente diferentes do branco para estes dois elementos. Tendo em vista que estes dois elementos não foram detectados nas amostras e também se encontram bem abaixo dos limites CONAMA em questão, os mesmos não foram considerados nas discussões posteriores.

Conforme relato na literatura (Sohrin *et al*, 2008), os elementos Cd, Cu, e Zn apresentam, em água do mar oceânica, faixas de concentração extremamente baixas, variando entre 0,0001-0,1 (Cd), 0,03-0,3 (Cu), e 0,003-0,6 (Zn), em $\mu\text{g L}^{-1}$). Entretanto, estes valores podem se encontrar em níveis muito maiores em águas costeiras, por força da influência continental ou ação antrópica, o que poderia justificar os resultados do presente estudo, cujos valores atingiram até cerca de 10 vezes os relatos de Pohl, *et al* (2011) para águas oceânicas. Este comportamento foi observado inclusive nas amostras coletadas na região mais profunda, não tendo sido observada uma diminuição destas concentrações com o distanciamento da costa, o que descaracteriza uma hipótese de que os níveis mais altos encontrados para estes elementos poderiam ser atribuídos ao aporte continental. Ao mesmo tempo, os brancos de campo e de laboratório apresentaram valores esperados, e significativamente abaixo daqueles observados para as amostras. Assim, os resultados podem indicar um processo de contaminação durante coleta, apesar dos cuidados adotados. Por serem os níveis basais destes metais em água do mar extremamente baixos (Pohl, *et al*, 2011), mesmo a mais diminuta fonte pode contaminar a amostra significativamente. Cruzeiros científicos com fins de determinação destes níveis têm empregado estratégias de amostragem e manipulação diferenciadas, realizadas em containers “limpos” (SCOR Working Group, 2007), que não puderam ser utilizadas no presente trabalho.

Nas estações mais próximas à costa, os valores encontrados para Al foram consistentes com os níveis esperados (em torno de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$), refletindo o aporte continental, principalmente no período chuvoso (Brown e Bruland, 2009). Entretanto, nas estações mais longínquas da costa, onde seriam esperados valores da ordem daqueles relatados para águas oceânicas (em torno de $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$), os teores encontrados foram mais altos, sugerindo a possibilidade de contaminação na etapa de amostragem, como relatado por Hydes e Liss (1977).

Já o As, Ba, Cr, Mn, Ni, V (assim como o B e o Hg) apresentaram valores dentro do esperado para águas costeiras e oceânicas (Pohl, *et al*, 2011), e seus comportamentos estão discutidos em mais detalhe nos tópicos a seguir.

Comparação período seco x período chuvoso

O Rio Paraíba do Sul é, certamente, o maior responsável pelo aporte continental na região estudada. Sua vazão varia sazonalmente, sendo menor na estação seca, de aproximadamente $180 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, passando a $4380 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ na estação chuvosa (Salomão, 2001). Este rio corta uma região densamente povoada, e de intensa atividade industrial, havendo, inclusive, relatos de mineração artesanal de ouro, com o uso de mercúrio. Recebe rejeitos urbanos dos 37 municípios que corta, além daqueles relativos a atividades industriais, agrícolas e pecuárias. Além disso, seus tributários também estão altamente afetados pelas atividades humanas contribuindo para o aumento de sua carga de material particulado e eventuais poluentes. Sua pluma se estende por uma área de dezenas de quilômetros quadrados, alcançando distâncias da costa de até 32 km (Souza, 2008) (ver figura 1).



Figura 1 - Vista de satélite da pluma do Rio Paraíba do Sul.

Outro ponto de aporte que se destaca é a região de Cabo Frio, onde há uma densa população urbana, que se multiplica com o turismo de alta estação, além da saída da Lagoa de Araruama, que recebe rejeitos urbanos de uma série de municípios do seu entorno. É de se esperar, portanto, que uma diferença significativa de aporte continental ocorra entre as duas estações, que deve se refletir em maiores valores no período chu-

vosu, se comparado ao período seco.

Influenciam também nos valores a serem encontrados os regimes de correntes e ventos na região estudada e deve-se considerar que, como as amostras não foram coletadas ao mesmo tempo, possíveis correlações podem ser parcialmente falhas, por se tratar de apenas uma campanha por período e os fatores citados não atuarem de forma constante ou linearmente.

Entretanto, conforme mostra a Figura 2, para elementos como As, B, Ba e Mn não foram observadas diferenças significativas nas medianas entre o período chuvoso e o período seco, como a tendência esperada em caso de aporte continental significativo.

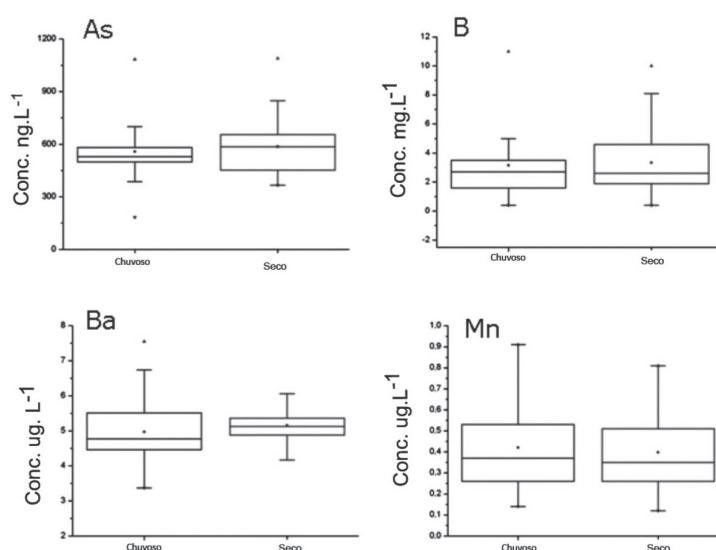


Figura 2 - Comparação entre período seco e período chuvoso para As, B, Ba e Mn.

Os valores para As mostraram-se dentro do esperado para águas oceânicas não poluídas, que apresentam concentrações entre 1 e 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Pohl *et al.*, 2011). Estes teores podem alcançar valores maiores em águas costeiras, em função da atividade humana ou das características geoquímicas da região (Petropulu, Varsamis e Pariassakis, 1997; Le e Ma, 1997), o que não se verificou no presente trabalho, pois mesmo os valores extremos mostraram-se dentro desta faixa. Isto indica que o aporte continental para este elemento não tem expressão significativa.

Para o B e o Ba não são esperadas diferenças significativas, de modo que valores próximos daqueles encontrados em águas oceânicas são os esperados. Observe-se que estes elementos, principalmente o B, já apresentam concentrações naturais relativamente altas em relação aos níveis naturais de outros elementos, cujas concentrações estão na ordem de ng.L^{-1} . Para estes dois elementos (B e Ba), a sensibilidade a aportes é muito

maior, e, ao contrário, para outros elementos, as suas maiores concentrações levam a um efeito tamponante, tornando possíveis variações devidas a aportes imperceptíveis.

Os níveis de Mn também não são significativamente diferentes nos dois períodos (seco e chuvoso), confirmando trabalhos anteriores que avaliaram o impacto do Rio Paraíba do Sul no teor deste elemento nas águas oceânicas próximas à sua foz (Rezende e colaboradores, 2002).

A Figura 3 traz os resultados de período seco x período chuvoso para elementos onde a mediana e os valores máximos no período chuvoso são evidentemente maiores do que para o período seco, indicando maior influência do aporte continental.

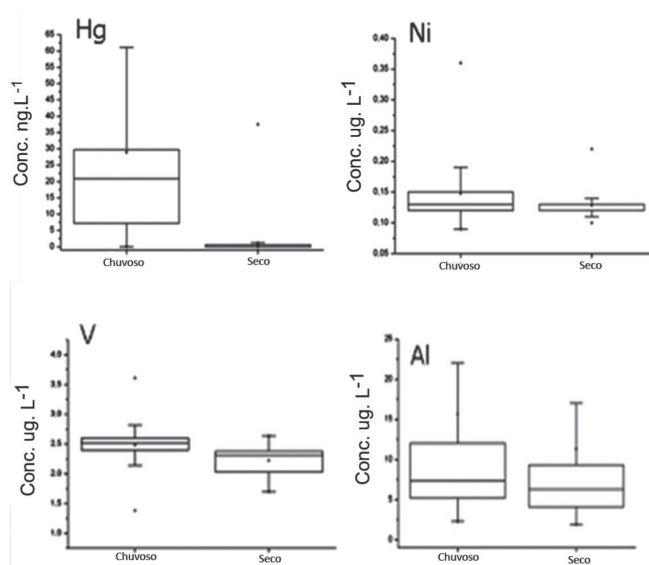


Figura 3 - Comparação entre período seco e período chuvoso para Hg, Ni, V e Al.

O Hg é, nitidamente, o elemento para o qual a diferença entre período seco e chuvoso foi a mais acentuada. Este elemento usualmente apresenta valores entre 0,16 e 4,5 ng L⁻¹ em águas do mar oceânicas (Pohl *et al.*, 2011), mas valores muito maiores podem ser encontrados em águas costeiras, o que foi o caso no presente estudo. Os valores mais altos deste elemento ocorreram no período chuvoso, relativamente próximo à foz do Rio Paraíba do Sul. Alguns valores observados em 4 estações, não mostrados na escala do box-plot da Figura 3 apresentaram-se acima de 0,200 µg L⁻¹, estabelecido como máximo pelo CONAMA para esta classe de água. Com relação ao Hg, existem diversos estudos na região da Bacia de Campos. A literatura aponta a existência de duas principais entradas potenciais deste elemento no ambiente marinho: uma fonte representada pelas atividades de exploração e produção de petróleo e uma fonte a partir do Rio Paraíba do Sul (Lacerda *et al.*, 1993). A fonte difusa representada pelas atividades de exploração e produção

de petróleo tem o potencial de introduzir nos ecossistemas costeiros efluentes enriquecidos em substâncias orgânicas e inorgânicas, entre elas o mercúrio, uma vez que este elemento tem sido detectado na composição das águas de produção (Azevedo, 2003, Ellrich *et al.*, 1984). Entretanto, no presente caso, e de acordo com a literatura (Lacerda, 1993, 2004; Souza, 2008), os aportes de Hg são indiferenciáveis, podendo o Rio Paraíba do Sul influenciar na composição dos sedimentos em distâncias tão grandes quanto 32 km de sua foz (Souza, 2008), e qualquer avaliação do impacto ambiental das atividades petrolíferas na região deve levar este ponto em consideração. Vale ressaltar que a região do Norte Fluminense, principalmente no município de Campos, banhada pelo Paraíba, na sua atividade de plantio de cana de açúcar fez uso intenso de fungicidas mercuriais durante longos anos, até sua proibição na década de 80 (Almeida e Souza, 2008). Embora tais fungicidas não sejam mais utilizados, atualmente, após o plantio, ainda ocorre a queima da cana no período seco na região. Consequentemente, pode haver liberação de Hg retido nos solos, o que se soma à lixiviação do solo no período chuvoso (Souza *et al.*, 2004). A atividade de garimpo de ouro na bacia do Rio Paraíba do Sul também contribuiu para a liberação de Hg no ambiente, sendo observados níveis elevados de Hg em sedimentos de rios da bacia do Paraíba do Sul além de indícios de contaminação na biota (Souza, 1994). Além disso, Lacerda *et al.* (1993) em um estudo realizado na plataforma continental em frente à desembocadura do Rio Paraíba do Sul encontraram concentrações de Hg no sedimento de até 550 ng.g⁻¹, acima do limite considerado prejudicial para áreas tropicais não impactadas, que é de 50 ng.g⁻¹ (Rezende *et al.*, 2002). Alguns estudos mostraram um nítido enriquecimento dos sedimentos marinhos superficiais sob influência da pluma fluvial e nas partículas finas e fração coloidal de sedimentos do Rio Paraíba do Sul (Lacerda *et al.*, 1993, Almeida *et al.*, 2007, Almeida e Souza, 2008), sinalizando que o transporte deste elemento para o oceano se processa principalmente na forma particulada, associado a diferentes suportes geoquímicos. A lixiviação do Hg é, portanto, um processo provável.

O Ni apresenta diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre os valores do período seco e chuvoso, com os valores mais altos sendo observados no período chuvoso, além da maior frequência destes valores mais altos neste período. O elemento V, embora não apresente diferença estatisticamente significativa para seus valores nestes dois períodos, também mostra, a mesma tendência e maior frequência de valores mais altos com maior mediana no período chuvoso. Este comportamento provavelmente está ligado ao aporte pelo Rio Paraíba do Sul, seja pelas atividades industriais desenvolvidas em sua bacia, ou mesmo por processos de lixiviação, como já mencionado. O fato dos

valores encontrados se encontrarem dentro da faixa esperada para estes elementos em águas oceânicas confirma, de qualquer modo, a baixa influência continental.

Os dados relativos ao Al devem ser tratados com cautela, pois os valores encontrados, nas estações mais distantes da costa estão superiores ao que é esperado para águas oceânicas. Entretanto, estes valores alinham-se com aqueles encontrados para águas do mar costeiras (Brown e Bruland, 2009), uma vez que o Al encontra-se entre os elementos que podem ser fortemente afetados pelo transporte litogênico, o que está de acordo com os maiores valores de mediana encontrados no período chuvoso. Observa-se, no presente estudo, maior frequência de valores mais altos, o que está também de acordo com a influência continental (Moreira, 2009).

A comparação entre período seco e chuvoso na avaliação dos demais elementos traço estudados pode ser observada na Figura 4. Para o Cr, embora a mediana seja ligeiramente maior no período chuvoso, há maior variabilidade dos resultados e maior frequência de valores extremos (maior dispersão dos resultados) no período seco. Para Cd e Cu, os comportamentos nos períodos chuvoso e seco são indiferenciáveis. Deve-se lembrar que o resultado destes elementos podem expressar um processo de contaminação durante a amostragem. Como a contaminação pode mascarar as diferenças esperadas, esta hipótese (contaminação) pode ser justificada por estes resultados.

Já o Zn apresenta medianas próximas (a mediana do período seco se encontra no limite superior da caixa), mas maior dispersão dos resultados e frequência de valores mais altos no período chuvoso, o que está de acordo como esperado em termos de influência litogênica (Moreira, 2009).

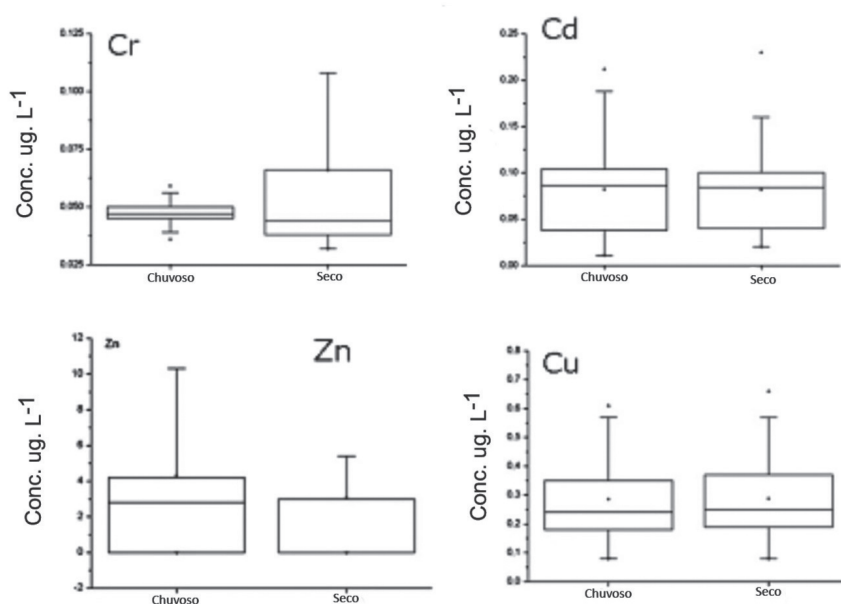


Figura 4 - Comparação entre período seco e período chuvoso para Cd, Cr, Cu e Zn.

Análise dos transectos

De um modo geral, em regiões costeiras, para aqueles elementos cujos teores são afetados pelo aporte continental, é de se esperar uma diminuição destes teores à medida que os pontos de coleta se afastam da costa. Entretanto, no presente trabalho, não foi possível encontrar correlações estatisticamente significativas entre concentração e distância da costa para nenhum dos elementos estudados quando considerados todos os resultados. Isto fica claro nas Figuras 5 e 6 uma vez que, a partir das estações compreendidas na segunda ou terceira isóbatas, praticamente não há variação nas medianas dos resultados, assim como na sua dispersão. Deve-se considerar que os valores de cada ponto, conforme Figuras 5 e 6, são relativos a todas as estações dos diferentes transectos em uma mesma isóbata, sendo que cada isóbata não está sempre à mesma distância da costa ou da foz, o que contribui para a dispersão dos resultados, principalmente daqueles relativos às isóbatas mais próximas a costa. O maior ou menor alcance da influência do Rio Paraíba do Sul vai depender da concentração dos elementos estudados em suas águas, seja na forma dissolvida, ou associada ao material particulado, além das próprias características deste material particulado e da vazão do rio, ao que se soma, naturalmente, o regime de ventos e de correntes superficiais das águas marinhas afetadas. Por outro lado, a influência do Rio Paraíba do Sul no período chuvoso não é contínua ou linear, dado que o regime de chuvas (que influencia no processo de lixiviação das superfícies drenadas, na vazão, etc.) também não o é. Ressalta-se que, em cada uma das campanhas, foi realizada apenas uma amostragem por estação de coleta, tratando-se de resultados pontuais, ou seja, um retrato instantâneo, e não de valores médios obtidos ao longo de um determinado tempo. Todos estes fatores dificultam as correlações entre os níveis dos elementos estudados, a dinâmica da região e a distância da região costeira.

Entretanto, nota-se que alguns elementos apresentam um perfil de distribuição compatível com a influência do aporte continental, tal como o Al e o Ni, que apresentam, no período chuvoso, maiores medianas, dispersão de resultados e frequência de maiores valores na isóbata mais próxima à costa. O Hg e o Mn, embora não apresentem as maiores medianas próximas à costa, apresentam maior frequência de valores mais altos e maior dispersão dos resultados, o que também pode ser interpretado como influência do Rio Paraíba do Sul. Para os outros elementos, não se observam variações importantes ao se distanciar da costa, seja no período chuvoso ou seco.

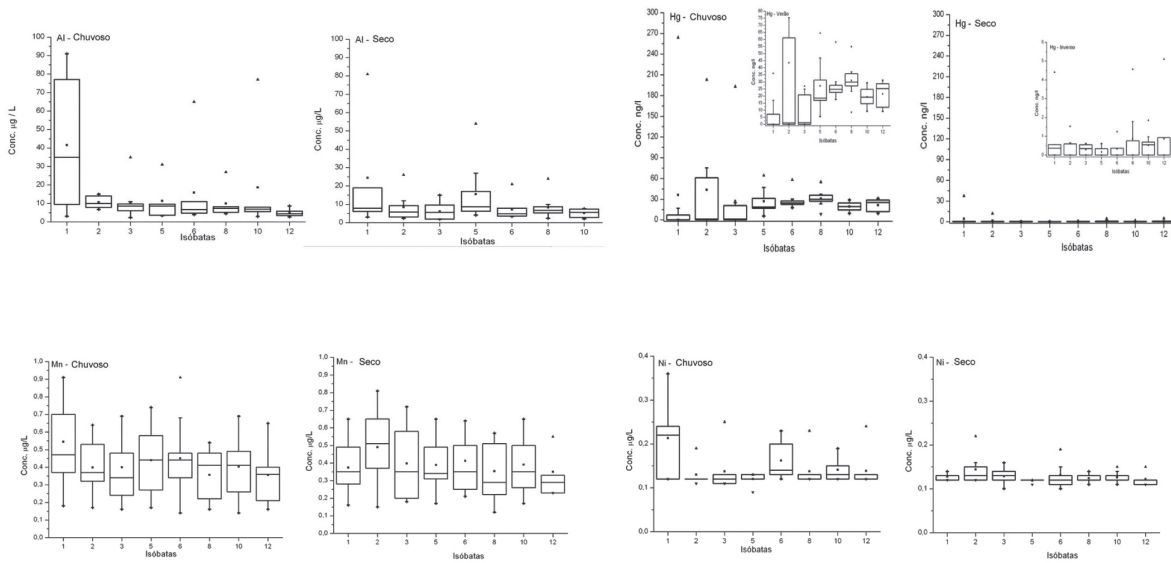


Figura 5 - Distribuição de Al, Hg, Mn e Ni pelas isóbatas

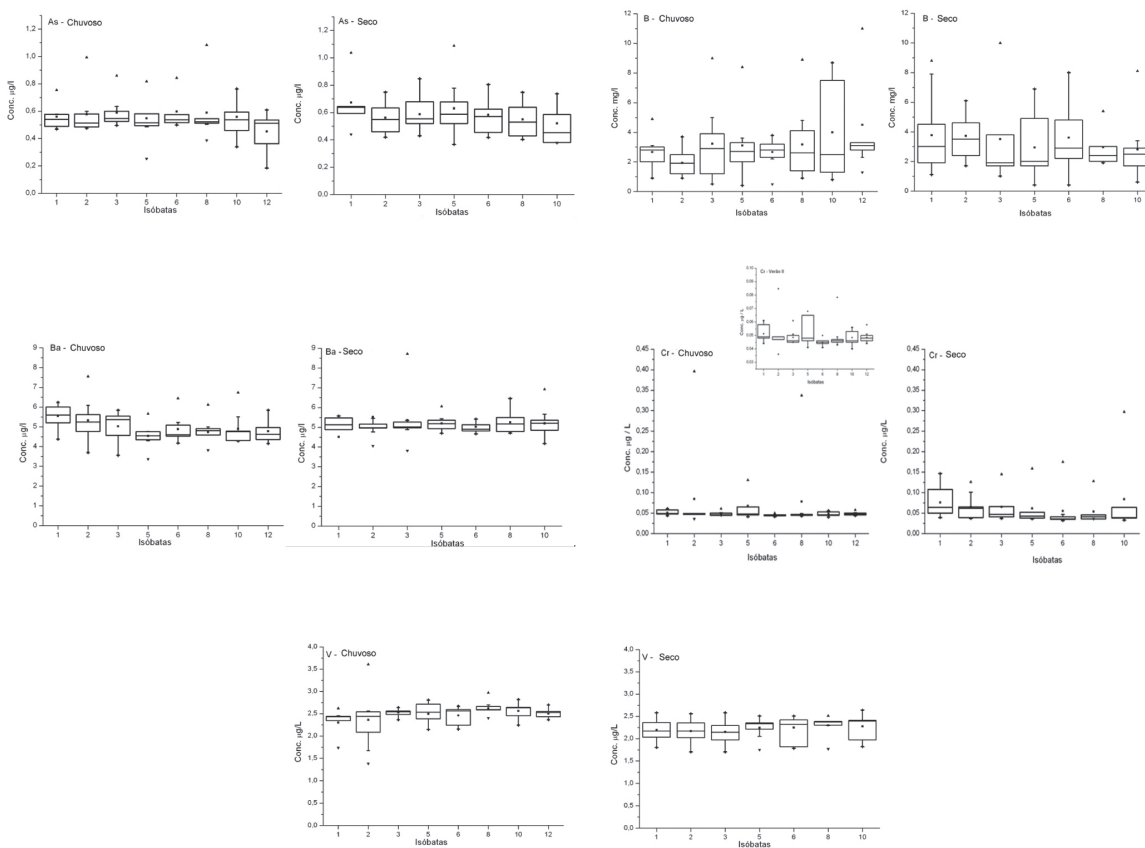


Figura 6 - Distribuição de B, Ba, Cr e V pelas isóbatas.

Os elementos Cd, Cu e Zn foram desconsiderados nesta discussão em função da suspeita de contaminação das amostras.

Distribuição espacial dos resultados

As figuras 7 a 15 representam a distribuição espacial a partir dos resultados do período seco e chuvoso para cada um dos elementos estudados. Os resultados estão distribuídos em tercils, sendo que para sua divisão nestes tercils, os resultados foram agrupados automaticamente pelo software, que fez uma divisão ponderada, chamada de “quebra natural”.

A figura 7 mostra a distribuição dos resultados de Al que, em águas oceânicas, varia de 0,008 a 2 $\mu\text{g L}^{-1}$. Entretanto, em águas costeiras, o Al pode alcançar valores mais elevados, sendo um elemento representativo do aporte continental. Os valores no presente estudo indicam um acúmulo de concentrações mais altas deste elemento na área de influência (pluma) do Paraíba do Sul, tanto no período seco como no chuvoso, embora a frequência de valores dentro do tercil mais alto seja maior neste último, em consonância com origem continental. Ocorreu também o mesmo em alguns pontos próximos à Cabo Frio, embora estes tenham sido afetados menos intensamente. É interessante notar que, no período chuvoso, todos os valores na isóbata mais distante da costa estão no tercil de valores inferiores, o que está de acordo com o esperado já que as concentrações são significativamente influenciadas pelo aporte continental. Mesmo assim, são valores superiores ao esperado para águas oceânicas.

No caso do As (Figura 8), não há diferenças significativas entre a distribuição no período seco e chuvoso, sendo que o Rio Paraíba do Sul não parece influenciar na localização dos pontos com valores dentro do tercil mais alto, o que significa que, para este elemento, o Rio Paraíba do Sul não exerce influência notável. Há frequência de maiores valores ao longo dos transectos B e C, tanto no período chuvoso como seco, indicando, talvez, uma fonte de aporte deste elemento, mas isso deve ser melhor avaliado. Deve-se lembrar que todos os valores para o As estão de acordo com os níveis esperados para águas oceânicas, inclusive aqueles dentro do tercil mais alto.

O elemento B (Figura 9) não apresenta diferenças significativas na distribuição dos valores de concentração encontrados entre os tercils, entre período seco e chuvoso, apresentando os dois períodos padrões de distribuição muito semelhantes. Ou seja, não se pode apontar uma influência de aporte continental para este elemento, nem mesmo pelo Rio Paraíba do Sul. Interessantemente, no período seco, foram observados alguns valores no tercil mais elevado próximo à Cabo Frio, uma região de ressurgência.

O Ba, conforme mostrado na figura 10, apresenta mais que o dobro de valores no tercil mais alto no período chuvoso em relação ao período seco, com tendência de acumulação junto à foz do Rio Paraíba do Sul e, em menor frequência, próximo à Cabo Frio. Isto significa que este elemento pode estar significativamente correlacionado ao aporte continental, apesar disto não ser evidenciado nas comparações feitas anteriormente entre os períodos seco e chuvoso (Fig. 2 e 6). Esta observação é importante no contexto do presente trabalho, por ser o Ba um dos elementos rastreadores da atividade petrolífera, e este rastreamento, na região, deve levar em consideração este aspecto, tal como apontado por Lacerda para o caso do Hg (1993; 2004). Corroborar esta observação o fato de que, no período seco, há uma menor dispersão dos resultados, com 60% dos valores de concentração no tercil intermediário.

Os níveis de Cr (figura 11) indicam distribuições muito semelhantes entre os períodos seco e chuvoso, com muito maior frequência de valores no tercil mais baixo nos dois casos (mais que 70%), o que é indicativo de influência litogênica limitada. No período seco há maior frequência de valores do tercil intermediário na área mais próxima à foz do Rio Paraíba do Sul (RPS), e apenas um valor do tercil mais alto. Já no período chuvoso, há apenas duas estações com valores no tercil mais alto e 1 no tercil intermediário, também advindos de estações próximas à foz do RPS. Ou seja, há alguma influência do RPS, mas considerando a pouca diferença entre período seco e período chuvoso, a fonte provável não deve estar relacionada à lixiviação de solos, mas a outro tipo de fonte, um aspecto interessante a ser avaliado em estudos posteriores. Vale notar uma estação com valor no tercil intermediário próxima à região de Cabo Frio.

O Hg (Figura 12), como já observado na comparação entre período seco e chuvoso e da análise dos box plots dos transectos, apresenta maior frequência de valores no tercil mais alto no período chuvoso, acumulados na área de influência do RPS, confirmando sua importância no aporte deste elemento, tal como outros autores relatam (Lacerda *et al.*, 1993; 2004). Vale notar um valor no tercil mais alto próximo à Cabo Frio, no período chuvoso, e que todos os valores relativos à isóbata mais afastada da costa, no período chuvoso, apresentam valores no tercil intermediário (período chuvoso) ou no tercil dos valores mais baixos (período seco).

Para o Mn (Figura 13), observa-se, em ambos os períodos, maior frequência de resultados com valores no tercil mais alto, junto a foz do Rio Paraíba do Sul. Valores no tercil mais baixo foram apenas cerca de 20% no período chuvoso, contra cerca de

60% no período seco, o que está de acordo com influência continental. Entretanto, quanto ao tercil dos valores mais altos, a frequência destes no período chuvoso 50% maior, tendo vários destes valores sido encontrados mesmo na isóbata mais distante da costa. Ressaltar que uma estação próxima à Cabo Frio, no período seco, apresentou um dos valores mais altos para manganês.

O Ni foi um dos elementos para o qual a análise dos box plots das isóbatas mostrou uma clara influência da proximidade da costa. A análise da Figura 14 permite uma visualização mais apurada deste comportamento, onde se verifica que, no período chuvoso, há uma frequência de valores nos tercís mais alto e intermediário nitidamente maior do que no período seco, ao mesmo tempo em que estes valores mais altos aparecem com maior frequência próximo à área de influência do Rio Paraíba do Sul. Há também uma estação, próxima à Cabo Frio (período seco) com valor no tercil mais alto. Para a isóbata mais distante da costa, no período chuvoso, todos os valores estão no tercil mais baixo, como esperado para um elemento que cuja concentração pode ser influenciada pelo aporte continental.

Para o V (Figura 15) observa-se apenas uma estação no período seco com valor no tercil mais ao sul da desembocadura do Rio Paraíba do Sul. Os valores restantes estão no tercís de valores intermediários e inferiores, igualmente distribuídos entre eles. Interessantemente, ainda no período seco, observa-se que todos os valores relativos ao transecto I, ao Norte da Foz do Rio Paraíba do Sul, estão no tercil mais alto. Isto poderia parecer contaminação, caso estas amostras tivessem sido coletadas em sequencia, mas o fato é que, também no período chuvoso este mesmo transecto apresenta valores no tercil mais alto, mostrando que este comportamento não pode ser atribuído a uma contaminação e seria interessante uma nova avaliação em estudos posteriores. Os valores no tercil mais alto são muito mais frequentes no período chuvoso (cerca de 60% dos valores), como esperado por influência continental.

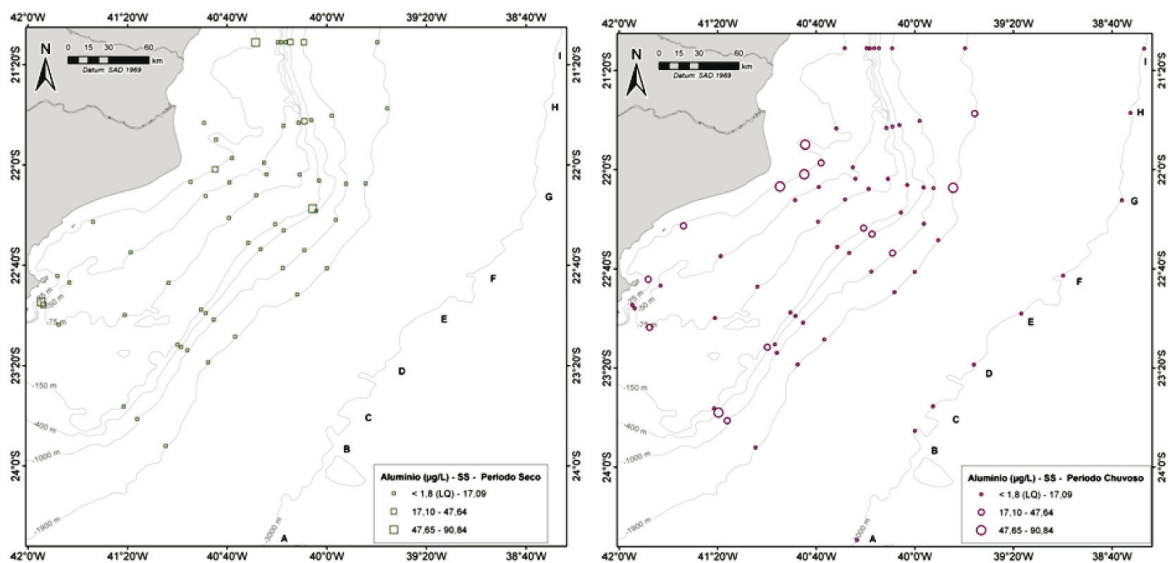


Figura 7 - Distribuição da concentração de Al nas amostras de água, expressas em $\mu\text{g L}^{-1}$, coletadas nos períodos seco e chuvoso.

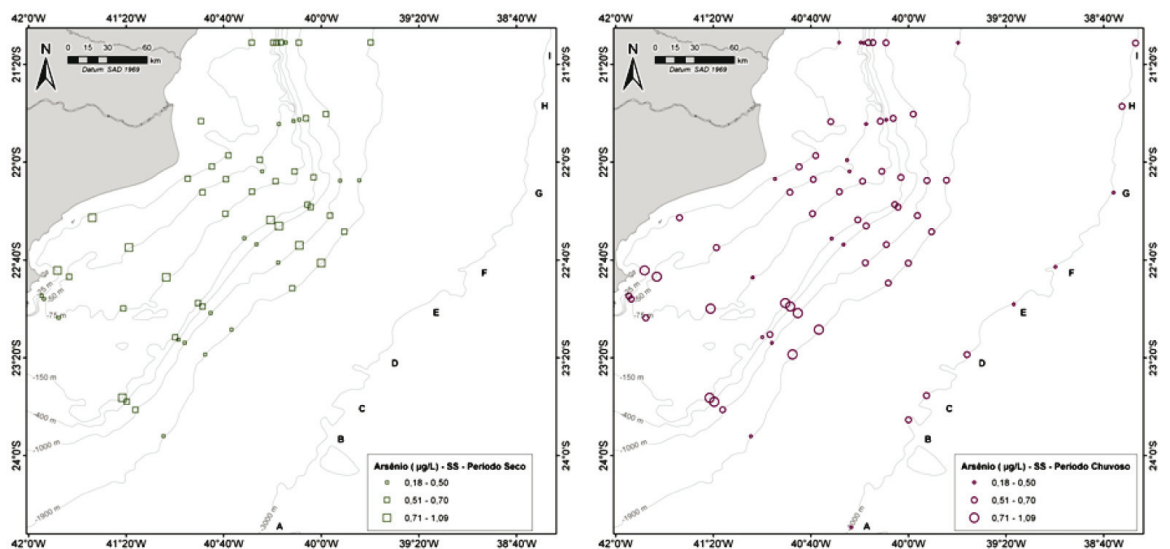


Figura 8 - Distribuição da concentração de As nas amostras de água, expressas em $\mu\text{g L}^{-1}$, coletadas nos períodos seco e chuvoso.

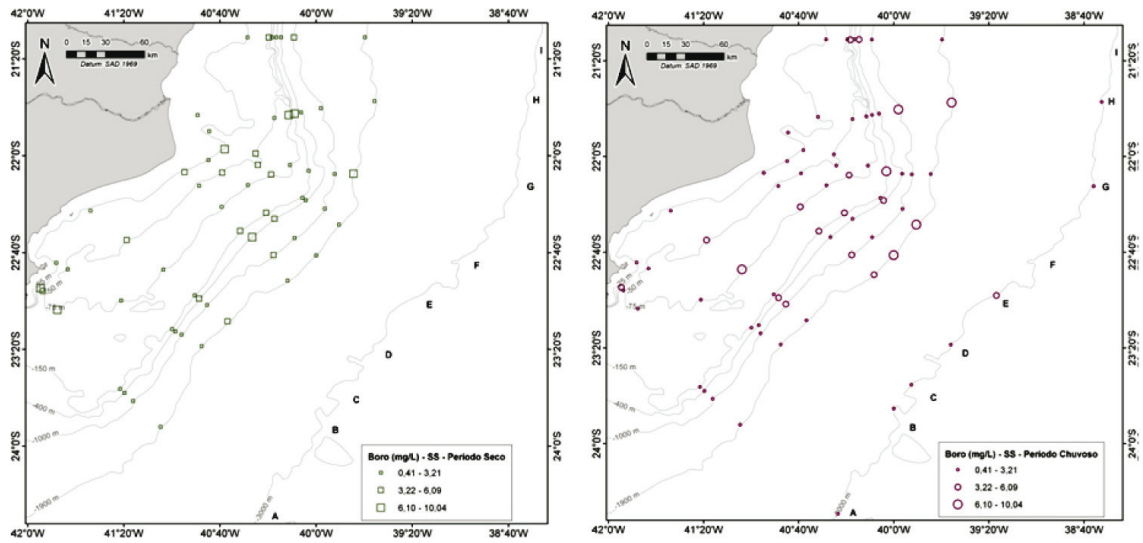


Figura 9 - Distribuição da concentração de B nas amostras de água, expressas em mg L⁻¹, coletadas nos períodos seco e chuvoso.

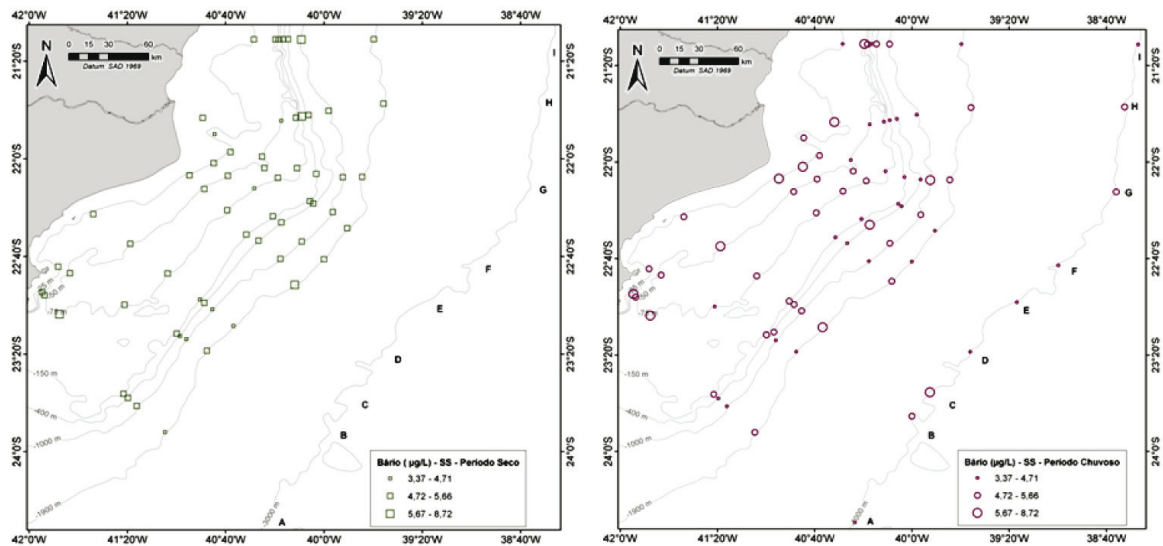


Figura 10 - Distribuição da concentração de Ba nas amostras de água, expressas em µg L⁻¹, coletadas nos períodos seco e chuvoso.

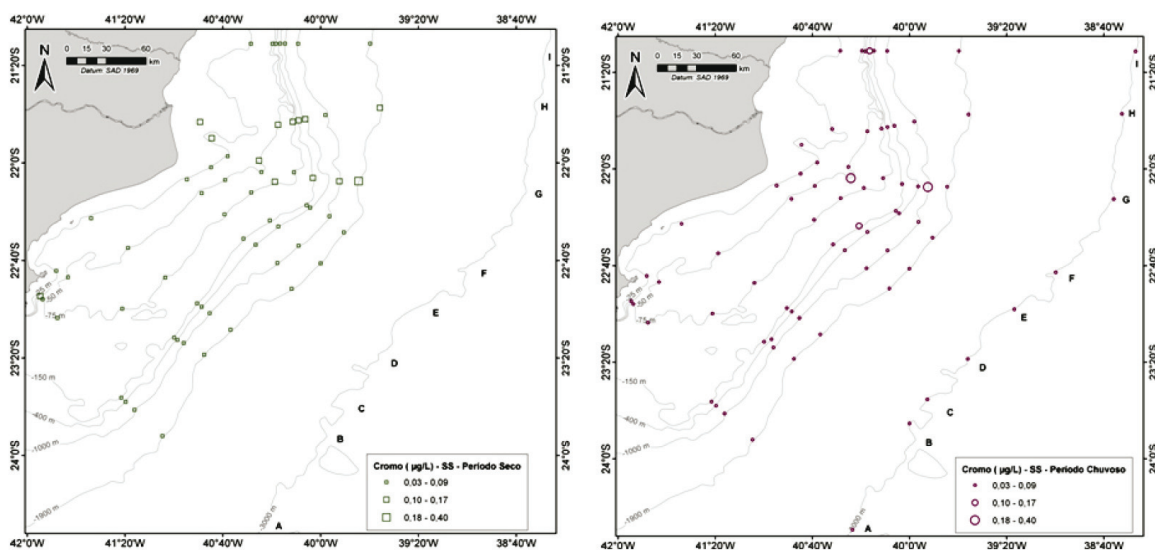


Figura 11 - Distribuição da concentração de Cr nas amostras de água, expressas em $\mu\text{g L}^{-1}$, coletadas nos períodos seco e chuvoso.

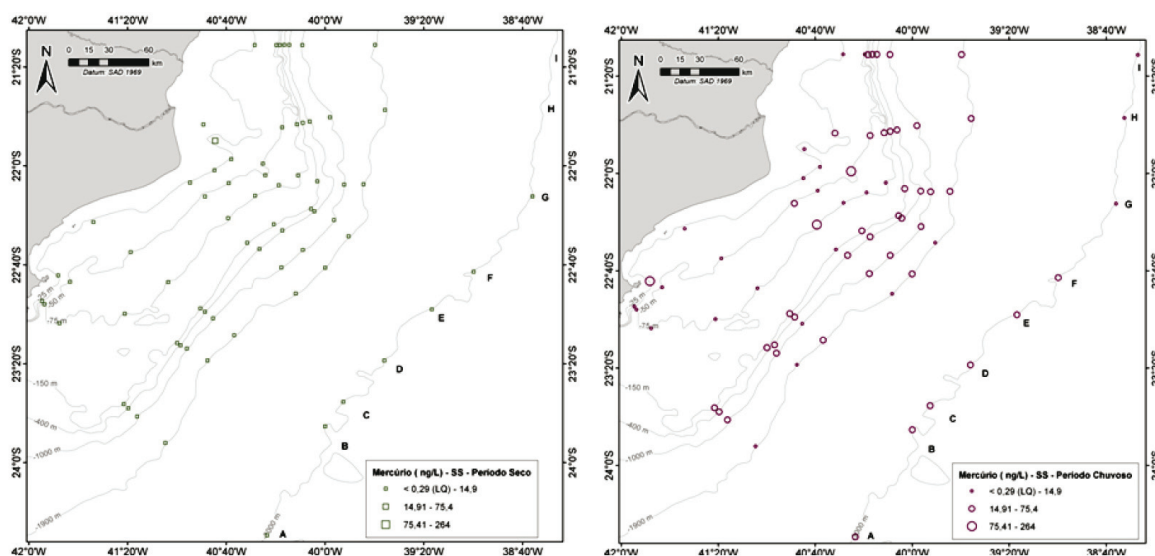


Figura 12 - Distribuição da concentração de Hg nas amostras de água, expressas em ng L^{-1} , coletadas nos períodos seco e chuvoso.

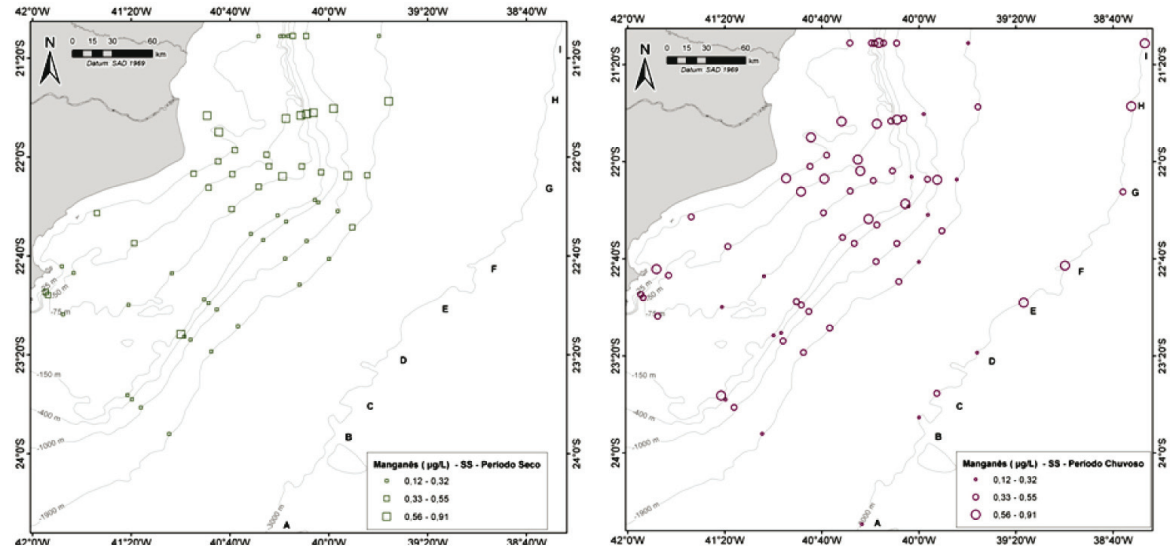


Figura 13 - Distribuição da concentração de Mn nas amostras de água, expressas em $\mu\text{g L}^{-1}$, coletadas nos períodos seco e chuvoso.

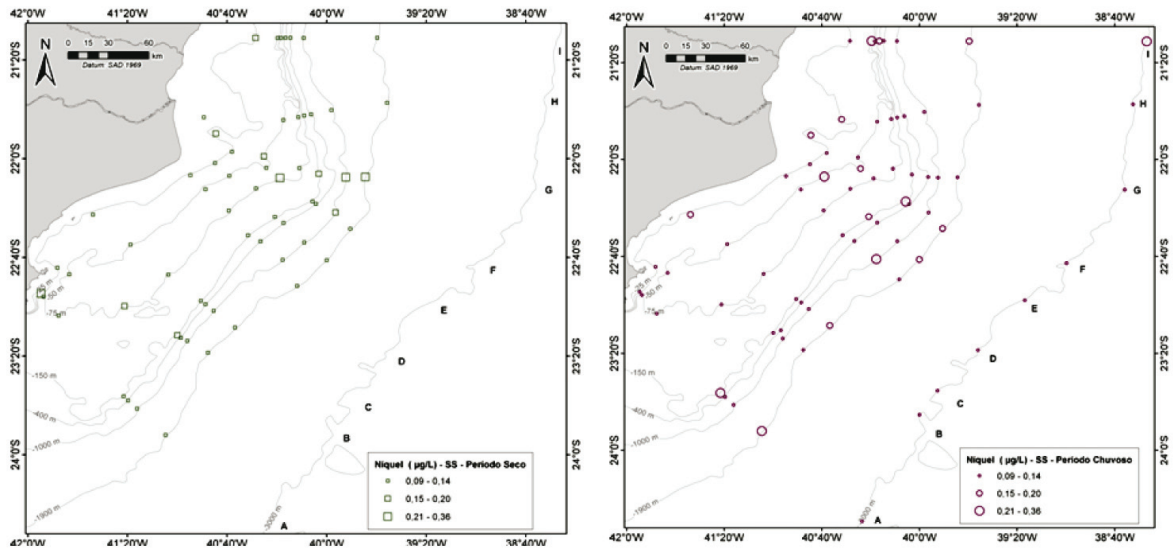


Figura 14 - Distribuição da concentração de Ni nas amostras de água, expressas em $\mu\text{g L}^{-1}$, coletadas nos períodos seco e chuvoso.

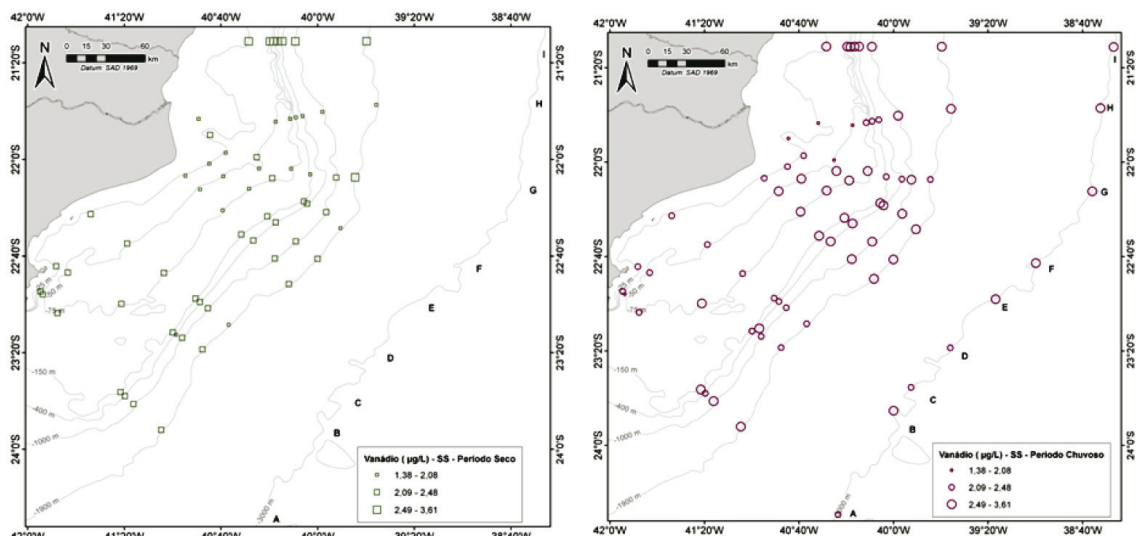


Figura 15 - Distribuição da concentração de V nas amostras de água, expressas em $\mu\text{g L}^{-1}$, coletadas nos períodos seco e chuvoso.

Discussão geral e conclusões

Dada à proximidade da Foz do Rio Paraíba do Sul e de suas características na região estudada, é natural que considerações relativas a aportes continentais considerem a sua influência. Entretanto, existem outras origens potenciais de aportes, que podem influenciar a concentração de elementos traço em águas superficiais, inclusive atmosférica (Lacerda *et al.*, 2003). Neste sentido, uma possível fonte de deposição atmosférica poderia estar relacionada às queimadas da cana de açúcar, que ainda ocorrem na região, no período seco. Entretanto, deve-se observar que os ventos predominantes nesta época são do quadrante Nordeste (Oliveira, J.F. 2009), na direção do mar para o continente, não se devendo atribuir a este processo maior importância na composição em elementos traço nas águas marinhas de superfície estudadas. Outro aspecto interessante de ser destacado foi uma certa frequência de concentrações dentro do tercil mais alto na Região de Cabo Frio, para alguns elementos, normalmente no período chuvoso. No caso do Hg, poder-se-ia levantar a hipótese de alguma influência residual das atividades industriais pretéritas da Cia Nacional de Álcalis, que operou na região de Arraial do Cabo até 2006, produzindo barrilha, utilizando eletrodos de Hg em seu processo. Entretanto, deve-se assinalar que a Empresa localizava-se ao sul da malha amostral, e as correntes locais predominantes vão de Norte para Sul, o que leva a hipótese mais provável de outra fonte de contaminação na região de Cabo Frio, a ser investigada. Deve-se lembrar que

a região experimentou um expressivo crescimento populacional nos últimos anos (IBGE, 2012), assim como de sua atividade turística, o que aumenta a pressão ambiental no seu entorno, inclusive sobre a Lagoa de Araruama, cujo canal de ligação com o mar foi ampliado recentemente, favorecendo as trocas das massas de água (Lima-Green, 2008).

Em relação ao Rio Paraíba do Sul, existem poucos estudos com relação à determinação de elementos traço em suas águas, sendo a maioria feita nos seus sedimentos. Um destes poucos estudos (Gomes, 2010), analisou amostras de água superficiais, e observou valores de Al, Co, Fe, Pb e Zn acima do limite máximo permitido de acordo com a resolução CONAMA 357/2005, em 2 pontos diferentes do rio, à montante e à jusante da área urbana do Município de Três Rios. Os autores observaram que as concentrações de Al, Fe e Ni diminuíram após passar pela Cidade, permitindo a interpretação de que suas disponibilidades nas cargas dissolvidas estão correlacionadas, podendo ser indicativo de uma mesma fonte. Já chumbo, cobre, antimônio e zinco aumentaram consideravelmente depois que Rio Paraíba do Sul passa pela cidade de Três Rios, indicando um provável impacto antrópico associado às suas atividades urbanas. Com relação ao Fe, foram observados níveis extremamente elevados deste elemento nas águas superficiais do Rio Paraíba do Sul ($> 400 \mu\text{g L}^{-1}$). Os níveis de ferro dissolvido geralmente aumentam devido ao carreamento de solos, produto de processos de erosão das margens dos rios (Gomes, 2010) e, portanto o intenso processo de degradação do Rio Paraíba do Sul, incluindo as erosões em suas margens, causadas pelo intenso desmatamento ocorrido, intensificando o processo de lixiviação. Esta poderia ser uma das causas dos valores elevados encontrados nesse estudo. Estes resultados se coadunam com a hipótese levantada várias vezes, ao longo de presente estudo, de ser o aporte do Rio Paraíba do Sul a causa mais provável dos níveis mais altos observados para alguns elementos traço, como Al, Ba, Mn, Ni e Hg, nas águas marinhas superficiais mais próximas à influência de sua pluma, principalmente no período chuvoso.

Em relação à ausência de correlação entre a distância da costa e os níveis de elementos traços provavelmente influenciados pelo aporte continental, observada no presente trabalho, e que poderia descaracterizar a hipótese de aporte pelo Rio Paraíba do Sul, deve-se observar que, em um estudo recente, Moreira (2009) encontrou o mesmo comportamento, na determinação das concentrações de Al, Cr, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Sr e Zn em águas marinhas superficiais, durante o período chuvoso, em 4

estações localizadas ao longo de um transecto que se distanciava da costa na altura de Atafona. Deve-se considerar que, em se tratando de águas superficiais costeiras, muitas variáveis estão envolvidas, além do processo de diluição e precipitação: correntes, regimes de ventos e, inclusive, a inconstância da taxa de aporte, das fontes para o rio e do rio para o mar, sendo esta dependente do regime de chuvas que, também não é constante. Deve-se levar em conta também que o desenho amostral do presente trabalho não foi planejado apenas para a tomada de amostras de água, e, assim, as distâncias entre as estações são variáveis em um mesmo transecto, obedecendo à batimetria, e as estações da primeira isóbata já distavam de 5 a 10 km da costa.

Como já observado, em contraste com os poucos estudos existentes em águas, há diversos outros que envolvem a determinação de elementos traço em sedimentos da região. Destaca-se um estudo conduzido exatamente na região da Bacia de Campos (Araújo *et al*, 2010), em que o primeiro ponto de coleta estava localizado bem próximo ao delta do Rio Paraíba do Sul e os 3 outros pontos distribuídos ao longo de um gradiente com uma distância de aproximadamente 5km entre eles, se afastando da costa. Este estudo determinou Cr, Pb, Zn, Sr, Fe e Ti em diferentes frações de sedimento e verificou que o comportamento dos metais está diretamente relacionado ao tamanho das partículas, e que os maiores valores ocorreram nos pontos mais próximos à Foz do Rio Paraíba do Sul, onde os sedimentos apresentam maior proporção de partículas mais finas que, por possuírem maior área superficial, possibilitam maior adsorção e atração iônica dos elementos traço no sedimento. Com o distanciamento da costa, os autores verificaram que há uma diminuição da fração mais fina nos sedimentos e, também, da concentração dos elementos traço estudados, o que confirma a influência do Rio Paraíba do Sul no aporte destes elementos na região. Vale notar que sedimentos mostram menor variabilidade frente às variações temporais, pois integram o comportamento ao longo de um período maior, e fazem notar as tendências gerais do ecossistema que, muitas vezes, não podem ser observadas nas águas, pois este compartimento é mais sensível à estas variações temporais.

Outro estudo interessante (Machado, Ferreira e Zalmon, 2003) analisou elementos traço (Cr, Cu, Fe, Mn e Zn) em macroalgas marinhas na costa Norte do Estado do Rio de Janeiro, nas praias de Barra do Furado, cidade de Quissamã, e Ponta do Retiro, Cidade de São Francisco de Itabapoana, que também fazem parte da Bacia de Campos. Com relação à variação espacial, as concentrações de cromo, cobre e

manganês foram superiores na praia de Barra do Furado, mais próxima de Cabo Frio e da influência da pluma do Rio Paraíba do Sul, enquanto as concentrações de ferro e zinco foram mais elevadas em Ponta do Retiro, mais longe da influência do mesmo. Os autores classificaram os dois locais de coleta como naturais ou levemente poluídos, de acordo com os valores de elementos traço encontrados nas macroalgas estudadas (a rodófito *Gymnogongrus* sp e a clorófito *Ulva fasciata*). Estes resultados apontam para a influência do Rio Paraíba do Sul na área estudada, sendo que, evidentemente, a água é o meio de transporte dos elementos traço a essas distâncias, embora, como já discutido, dificilmente seria possível esperar a mesma continuidade de tendências que aquelas encontradas em sedimentos.

De qualquer modo, pode-se afirmar que todos os elementos estiveram abaixo do limite estipulado na Resolução CONAMA, exceto para o B e Hg em algumas estações. No caso do B é o próprio limite que se encontra dentro dos níveis naturais deste elemento em águas marinhas, não sendo de se estranhar, então, estes resultados. No caso do Hg, que apresentou valores mais elevados que a Resolução em algumas amostras próximas à costa, no período chuvoso, trata-se, muito provavelmente de resultado de aporte do Rio Paraíba do Sul. Já o As, Ba, Cr, Mn, Ni e V mostraram valores não só abaixo do proposto pela Resolução mas também na faixa esperada para águas oceânicas.

Na comparação período seco e período chuvoso, as únicas diferenças estatisticamente significativas ocorreram com o Hg e o Ni, que apresentaram valores maiores no período chuvoso. Na mesma tendência, verificou-se para Al, Ni e V as maiores medianas e frequência de valores mais altos no período chuvoso, embora não houvesse diferença estatisticamente significativa entre período seco e chuvoso. Deve-se notar que a análise período seco x período chuvoso envolvendo os resultados (por elemento) de todas as estações, de certo modo mascara diferenças mais sutis, uma vez que várias estações estão fora da área de influência da pluma do Rio Paraíba do Sul, e portanto, tendem a ter seus resultados menos afetados no período chuvoso, levando a mediana do conjunto para menores valores. O mesmo acontece na análise dos resultados pelas isóbatas (Figuras 5 e 6), mas, neste caso, não há mesmo correlação dos resultados com a distância da costa, conforme já discutido. Já a análise dos resultados a partir da sua distribuição espacial, deixa mais clara esta diferença entre os períodos, pois indica com mais clareza as áreas sob maior influência de aportes continentais, tal, como observado na discussão das Figuras 7 a 15.

Outros estudos encontrados na literatura, envolvendo a determinação de elementos traço em água, sedimento e biota, também evidenciam a influência do Rio Paraíba do Sul na frequência de valores mais elevados, além de alguns casos em estações próximas à área de Cabo Frio, indicando que as ações antrópicas possuem considerável influência nas concentrações de elementos traço nas águas costeiras da região. Tomando o conjunto total de dados obtidos, não foram encontradas correlações estatísticas envolvendo os metais entre si ou com outros parâmetros tais como salinidade, nutrientes e distância em relação à costa (já discutida), o que pode ser explicado, exatamente, por esta influência, que altera a dinâmica encontrada em águas oceânicas (Lacerda *et al.*, 2003).

Os procedimentos laboratoriais mostraram-se adequados às determinações da maioria dos elementos estudados, contudo existe a necessidade de novos desenvolvimentos metodológicos para Fe e Pb, visando a melhoria dos limites de detecção. Os procedimentos de coleta e estocagem devem ser revistos, objetivando minimizar os riscos de contaminação, pois os valores de Cd, Cu e Zn indicaram a possibilidade de contaminação durante a coleta.

Referências

- Ahumada, R., Gerli, L., Sánchez, I., Fernández, E. 2008. Trace metals in the coastal waters and organisms of the austral Chilean channels and fjords. In: Progress in the oceanographic knowledge of Chilean interior waters, from Puerto Montt to Cape Horn. N. Silva & S. Palma (eds.). Comité Oceanográfico Nacional - Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, pp. 45-49.
- Almeida, M.G., Souza C.M.M. 2008. Distribuição espacial de mercúrio total e elementar e suas interações com carbono orgânico, área superficial e distribuição granulométrica em sedimentos superficiais da bacia inferior do rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 22 (3) 140-158.
- Araújo, F. J. G, Rangel, T. P., Araújo, B. F., Almeida M. G., Rezende, C. E. 2010. Geoquímica de metais no estuário externo do Rio Paraíba do Sul sob a plataforma continental da Bacia De Campos /RJ. III Congresso Brasileiro de Oceanografia – CBO’2010 Rio Grande (RS).
- Azevedo, F.A. 2003. Toxicologia do mercúrio. São Carlos Rima, 292 p.
- Boran, M. e Altnok, I. 2010. A review of heavy metals in water, sediment and living organisms in the Black Sea. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 10, 565-572.
- Boyle, E., Husted, S. and Jones, S., 1981. On the distribution of copper, nickel, and cadmium in the surface waters of the North Atlantic and North Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 86: 8048-8066.
- Breuer, E., Stevenson, A.G., Howe, J.A., Carrol, J., Schimmield, G.B. 2004. Drill cutting accumulations in the Northern and Central North Sea: a review of environmental interactions and chemical fate. *Marine Pollution Bulletin*, 48, 12-25.
- Brown, M.T and Bruland, K.W. 2009. Dissolved and particulate aluminum in the Columbia River and coastal waters of Oregon and Washington: Behavior in near-field and far-field plumes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 84 (2) 171-185.
- Bruland, K. W.; Franks, R. P. In Trace Metals in Sea Water; Wong, C. S., Boyle, E., Bruland, K. W., Burton, J. D., Goldberg, E., Eds.; Plenum: New York, 1983; pp 395-414.
-

-
- Carvalho, C.E.V., Salomão, M.S.M.B., Molisani, M.M., Rezende, C.E., Lacerda, L.D. 2002. Contribution of a medium-size tropical river to the particulate heavy-metal load for the South Atlantic Ocean. *Science of the Total Environment*, 284, 85-93.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 357, de 17 de março de 2005. Diário oficial, Brasília.
- Correia, C.L.T., Gonçalves, Rodrigo A., Azevedo, M.S., Vieira, M.A., Campos, R.C. 2010. Determination of total arsenic in seawater by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Microchemical Journal*, 96, 157-160.
- Ellrich, J. Hirner, A., Stark, H. 1984. Distribution of trace metals in crude oils from southern Germany. *Chemical Geology*. 48, 313-323.
- Flegal, A. R., Smitit, G. J., Gill, G. A., Sanudo-Wilhelmy, S., Anderson, E. L. C. D. 1991. Dissolved trace element cycles in the San Francisco Bay Estuary. *Marine Chemistry* 36, 329- 363.
- Gomes, O.V.O, Cruz, J.B., Filho, E.V.S. 2010. Valores anômalos de metais dissolvidos nos rios da bacia do médio Paraíba Do Sul, Três Rios – RJ. I Congresso Brasileiro De Gestão Ambiental.
- Gonçalves, R.A, de Oliveira, D.F.C., Campos, M.G., Campos, R.C. 2010. Direct aluminum determination in seawater by high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry - HR-CS GF AAS. Resumo XXVII Colloquium Spectroscopicum Internationale, Búzios, Rio de Janeiro, Brazil.
- Horta, A.M.T.C. and Curtius, A.J. 1978. Rapid extraction—atomic absorption determination of boron in sea water. *Analytica Chimica Acta*, 96 (1) 207-210.
- Hydes, D.J. and Liss, P.S. 1977. The behaviour of dissolved aluminium in estuarine and coastal waters. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 5 (6) 755-769.
- IBGE 2012. Acessado em 25 de maio de 2012. Endereço eletrônico: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/painel/painel.php?codmun=330070>.
- Juliana Ribeiro Da Costa. 2007. Distribuição de metais em peixes marinhos ao longo do litoral sudeste do Brasil. Monografia - Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense. UENF, 32 p.
- Kremling, K. The distribution of cadmium, copper, nickel, manganese, and aluminium in surface waters of the open Atlantic and European shelf area. 1985. *Deep-Sea Research*, 32, 531-555.
-

-
- Lacerda, L.D., Marins, R.V. 2006. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. *Geochemica Brasiliensis*, 20, (1), 123-135,
- Lacerda, L.D., Rezende, C.E., Carvalho, C.E., Ovalle, A.R.C., Pfeiffer, W.C. 1993. Mercury distribution in sediments of the Paraíba do Sul River Estuary, SE Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 20, 93-96.
- Lacerda, L.D., Rezende, C.E., Ovalle, A.R., Carvalho, C.E. 2004a. Mercury distribution in continental shelf sediments from two offshore oil fields in southeastern Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 72, 178-185.
- Lacerda, L.D., Souza, M., Ribeiro, M. 2004b. The effects of land use change on mercury distribution in soils of Alta Floresta, southern Amazon. *Environmental Pollution*, 129, 247-255.
- Le, XC, Ma M. Speciation of arsenic compounds using ion pair chromatography with atomic spectrometry and mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography A*, 1997, 764, 55-64.
- Lee, K., Kim, T.W., Byrne, R.H., Millero, F.J., Feely, R. A., Liu, Y.M. 2010. The universal ratio of boron to chlorinity for the North Pacific and North Atlantic oceans. *Geochimica Acta*, 74, (6), 1801-1811.
- Leonhard, P., Pepelnik, R., Prange, A., Yamada, N, Yamada, T. 2002. Analysis of diluted sea-water at the ng L⁻¹ level using an ICP-MS with an octopole reaction cell. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 189-196
- Lima-Green, A.P. 2008. Análise político-institucional da gestão das águas na Bacia Lagos São João, RJ. Dissertação de mestrado, UERJ. 131p.
- Machado, A.L. S., Ferreira, A.G., Zalmon, I.R. 2003. Metais pesados em macroalgas marinhas na costa norte do estado do Rio De Janeiro, Brasil. *Tropical Oceanography*, Recife: 31, (1), 71-80.
- McCauley, P.T. and Washington, I.S., 1983. Barium bioavailability as the chloride, sulfate or carbonate salt in the rat. *Drug and Chem. Toxicol.*, 6, 209 - 217.
- Micha, J.A. and Rijkenberg, M.J.A. 2011. Cruise Report JC057 on RRS James Cook, GEOTRACES West Atlantic leg 3.
- Ministério da Saúde (1977). Decreto no 55871 de 26 de março de 1965. Legislação Federal do Setor de Saúde, Editora Brasília, Consultoria Jurídica, Vol. 2, 498 – 545 pp.
-

-
- Moreira, D.A.C 2009. Concentração e transformações de elementos traço nas frações particulada, coloidal e verdadeiramente dissolvida de dois estuários do Rio De Janeiro, Brasil. Dissertação - Geociências (Geoquímica Ambiental), UFF. 145 p.
- Morel, F.M.M.; Milligan, A.J. and Saito, M.A. 2003. Marine bioinorganic chemistry: the role of trace metals in the oceanic cycles of major nutrients. In: Treatise on Geochemistry, 6; 113–143. Princeton University, NJ, USA.
- Oliveira, J. F., Bulhões, E.M.R. 2009. A Poluição por Efluentes Domésticos nas Praias Oceânicas da Cidade do Rio de Janeiro: A Participação das Ondas e dos Ventos no Comprometimento da Balneabilidade. XIII SBGFA - Simpósio Brasileiro de Geografia Física e Aplicada, 2009, Viçosa (MG).
- Petrobrás/CENPES. Programa de pré-monitoramento ambiental da Bacia de Campos e Cabiúnas. Rio de Janeiro, 1995.
- Petropulu, M, Varsamis, J. e Parissakis, G. Speciation of arsenobetaine in marine organisms using a selective leaching/digestion procedure and hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analitica Chimica Acta*, 1997, 337, 323-327.
- Pickard, G. 1971. Some physical oceanographic features of inlets of Chile. *Journal of Fish Research Board of Canada*, 28, 1077-1106
- Pohl, C., Croot, P.L., Hennings, U., Daberkow, T., Budeus, G., Rutgers, C. and Loeff, V.D. 2011. Synoptic transects on the distribution of trace elements (Hg, Pb, Cd, Cu, Ni, Zn, Co, Mn, Fe, and Al) in surface waters of the Northern- and Southern East Atlantic. *Journal of Marine Systems*, 84, 28–41.
- Pozebon, D., Lima, E.C., Maia, S.M., Fachel, J.M.G. 2005. Heavy metals contribution of non-aqueous fluids used in offshore oil drilling. *Fuel*, 84, 53-61.
- The State of Nova Scotia's Coast: Technical Report. 2009. Chapter 8 – Coastal Water Quality. 187-199.
- Rezende, C.E., Lacerda, L.D. Ovalle, A.R.C., Souza, C.M.M., Gobo, A.A.R., Santos, D.O. 2002. The effect of an oil drilling operation on the trace metal distribution in bottom sediments from the Brazilian continental platform. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 680-684.
-

-
- Rijkenberg, M.J.A., Powell, C.F., Dall'Osto, M., Nielsdottir, M.C., Patey, M.D., Hill, P.G., 2008. Changes in iron speciation following a Saharan dust event in the tropical North Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* 110, 56–67.
- Salomão, M. S. M. B., Molisani, M. M., Ovalle, A.R.C., Rezende, C. E., Lacerda, L. D., Carvalho, C.E.V. Particulate heavy metal transport in the lower Paraíba do Sul river basin, southeastern, Brazil. 2001. *Hydrological Processes*. 15, 587–593.
- Santos, D. O. 2001. Distribuição de elementos maiores e menores e traços na fração potencialmente biodisponível ao redor de duas plataformas de produção de petróleo, Pampo e Pargo, na Bacia de Campos, Rio de Janeiro Monografia, 86 p. Universidade Estadual do Norte Fluminense.
- SCOR Working Group. 2007. GEOTRACES – An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes. *Chemie der Erde*, 67, 85–131.
- Sohrin, Y., Urushihara, S., Nakatsuka, S., Kono, T., Higo, E., Minami, T., Norisuye, K. and Umetani, S. 2008. Multielemental determination of GEOTRACES key trace metals in seawater by ICP-MS after preconcentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin. *Analytical Chemistry*, 80, 6267-6273.
- Souza, C.M.M. 1994. Avaliação ambiental dos riscos do mercúrio em áreas de garimpo do Brasil. Tese de Doutorado, UFRJ. Rio de Janeiro. 127p
- Souza, T.A. 2008. Isótopos de rádio como uma ferramenta para o estudo de mistura de águas no estuário do Rio Paraíba do Sul. Dissertação de Mestrado, PUC-RJ. Rio de Janeiro, 92p.
- Souza, W.P., Carvalho, C.E.V., Carvalho, C.C.V., Suzuki, M.S. 2004. Mercury and organic carbon distribution in six lakes from the north of Rio de Janeiro State, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 47, (1), 139-145.
- Snyder-Conn, E., Garbarino, J.R., Hoffman, G.L., Oelker, A. 1997. Soluble trace elements and total mercury in Arctic Alaskan snow. *Arctic*, 50, (3), 201-215.
- The E&P Forum - Oil Industry International Exploration & Production Forum. 1994. North Sea Produced water: fate and effects in the marine environment, Report No. 2.62/204. London.
- The State of Nova Scotia's Coast: Technical Report. Coastal Water Quality Chapter 8. 2009. 177-199.
-

Van Geen, A. Trace metals (Cd, Cu, Ni and Zn) and nutrients in coastal waters adjacent to San Francisco Bay, Califórnia. *Estuaries*, 16 (3A), p. 559-566, 1993.

Vergueira, S.F.J. Estudo da emissão de metais traço e radionuclídeos relacionados à produção de petróleo na bacia de Campos. 2002. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). 165p.

Windom, H.L., Crammer, G. 1998. Lack of observed impacts of gas production of Bangkok Field, Thailand on marine biota. *Marine Pollution Bulletin*, 36, 799-804.

V. AVALIAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM ÁGUAS SUBSUPERFICIAIS DA BACIA DE CAMPOS

Resumo

Hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos foram determinados em amostras de água do mar subsuperficial coletadas na área da Bacia de Campos compreendida entre o Cabo de São Tomé e Cabo Frio e as isóbatas de 25 m e 3000 m (8 isóbatas e 9 perfis perpendiculares à costa), totalizando 72 estações de coleta visitadas em dois períodos aqui denominados chuvoso e seco. As amostras para determinação de hidrocarbonetos foram extraídas segundo método EPA 3510. Os hidrocarbonetos alifáticos e HTP, HPAs e fenóis, e BTEX foram determinados segundo os métodos EPA 8015D, EPA 8270 e EPA 502.2, respectivamente. As concentrações de todos os compostos mostraram-se baixas nas duas campanhas de amostragem. Fenóis e BTEX mostraram-se abaixo do limite de quantificação do método. Porém, no período seco encontrou-se em aproximadamente 58% das amostras a presença de n-alcenos e de mistura complexa não resolvida com feições características de resíduos de óleo, degradado ou não. A presença de resíduos de óleo nas águas superficiais numa ampla área pode originar-se das atividades de exploração na bacia, mas informações complementares são requeridas para confirmação desta procedência.

Abstract

Aromatic and aliphatic hydrocarbons were determined in sub-surface seawater samples from the Campos Basin. Sampling occurred in the area extending from São Tomé Cape to Frio Cape and from the isobaths of 25 m to 3000 m (8 isobaths and 9 transects perpendicular to the coast) totalizing 72 sampling stations visited in two occasions here denominated dry and rain periods.

Hydrocarbon extraction followed the EPA 3510 method while determination of the aliphatic hydrocarbons and TPH, PAHs and phenols, and BTEX was performed according to the EPA 8015D, EPA 8270 e EPA 502.2 methods, respectively. Concentrations of all targeted compounds were in general low and close to quantification limits, as for instance, in the case of BTEX and phenols. However, in the dry period about 58% of the samples showed n-alkane distribution and UCM typical of oil

residues. The wide spread presence of oil residues may derive directly or indirectly from the activities related to oil exploration in the area, yet more specific information is needed to conclude as for the oil source.

INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos importantes encontrados na água do mar. Eles estão presentes em diversas formas, como cadeias alifáticas (n-alcenos, isoalcenos e cicloalcenos, entre outros) e aromáticas (contendo entre 2 e 6 anéis). Os hidrocarbonetos apresentam baixa solubilidade na água, assim a sua distribuição está associada preferencialmente ao material particulado em suspensão.

Pode-se citar como fontes naturais de hidrocarbonetos no oceano a síntese biogênica de organismos marinhos e/ou terrestres, a erosão continental, incêndios florestais e a exsudação de petróleo através de falhas no assoalho oceânico (GESAMP, 1993).

As fontes antropogênicas de hidrocarbonetos são o escoamento urbano, de efluentes industriais e domésticos, atividades de embarcações, transporte, produção em áreas *offshore*, além de acidentes. Outra fonte potencial é a queima de petróleo, seus derivados e de matéria orgânica não fóssil, que produz emissões de hidrocarbonetos, as quais são transportadas ao oceano através da atmosfera (NRC, 1985; GESAMP, 1993; Bouloubassi *et al.*, 2001; Readman *et al.*, 2002; Lipiatou *et al.*, 1993; Dachs *et al.*, 1999).

As atividades de exploração e produção de petróleo *offshore* representam diretamente um pequeno percentual no cenário de fontes antropogênicas para o ambiente, principalmente como fonte de contaminação crônica. Porém, acidentes como o do Deep Horizon no Golfo do México são fontes de contaminação aguda. Portanto, não se pode descartar a possibilidade de contaminação do ambiente marinho por tal atividade.

No presente trabalho, são apresentados e discutidos os resultados obtidos para hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH), BTEX e Fenóis em amostras de água coletadas na Bacia de Campos, em 9 transectos perpendiculares à costa. Em cada transecto foram definidas 8 estações de coleta, a qual foi realizada em duas ocasiões aqui identificadas como coleta de período chuvoso e de período seco.

METODOLOGIA

Os analitos que compuseram o conjunto de substâncias estudadas foram: 38 HPA (16 prioritários da USEPA e as cinco séries dos HPA alquilados); os n-alcenos entre C_{12} e C_{40} ; a Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR); os isoprenóides pristano e fitano; a soma dos picos resolvidos; os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP); fenóis e BTEX.

Foram coletadas 144 amostras da superfície (cerca de 1 m de profundidade) da água do mar. Para determinação de hidrocarbonetos, às amostras de 8 L, coletadas em frascos de vidro âmbar descontaminado, foi aplicado o método EPA 3510 para a extração dos analitos, adicionando-se dos seguintes padrões subrogados para avaliação da recuperação de todo procedimento analítico: p-terfenil-d14 para HPAs (EPA-8270D) e $nC_{30}-d_{62}$ para alifáticos (EPA-8015D). O limite de quantificação foi de $0,25 \text{ ng L}^{-1}$ para HPA, $0,03 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para os alifáticos e $0,52 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para o HTP. Para análise dos fenóis, 1L de amostra foi usado para extração, segundo método EPA 3510, e a determinação se deu por CG/EM (EPA-8270D). As amostras foram acidificadas a pH 2 seguindo-se adição de fenol-d5 como padrão subrogado usado para avaliar a recuperação de todo procedimento analítico. O limite de quantificação foi de $5,0 \text{ ng L}^{-1}$. A determinação de BTEX seguiu o método EPA 502.2, usando-se 15 mL de amostra, concentrador de amostra tipo "purge and trap" e detecção em CG/PID. O limite de quantificação foi de $0,4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

Paralelamente foram analisados bancos de campo com o intuito de verificar possível interferência das condições de amostragem, estocagem e preservação da amostra na embarcação até a chegada ao laboratório.

A avaliação dos resultados incluiu o exame detalhado de cada cromatograma da fração alifática e a aplicação de testes estatísticos não paramétricos.

RESULTADOS

CONTAMINANTES ORGÂNICOS (HIDROCARBONETOS)

Hidrocarbonetos Alifáticos Totais

Os hidrocarbonetos alifáticos ocorrem naturalmente na água do mar na faixa de <1 a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Sicre *et al.*, 1993; Bouloubassi *et al.*, 1997). Essas concentrações são superiores por ordens de grandeza a dos HPA, em função da produção biogênica significativa dos alifáticos.

As medianas das concentrações de n-alcenos, alifáticos totais, BTEX, fenóis, TPH e HPA em cada isóbata, para as duas campanhas realizadas (período chuvoso e seco), estão listadas nas Tabelas 1 e 2.

A mediana para n-alcenos (n-C₁₂ a n-C₄₀) variou de $0,15$ a $1,06 \mu\text{g L}^{-1}$ no período chuvoso (PC), e de $2,28$ a $3,24 \mu\text{g L}^{-1}$ no período seco (PS).

De uma forma geral, as concentrações de n-alcenos nas amostras de água coletadas no período chuvoso foram baixas, apresentando um valor mediano de $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$. A maioria dos compostos individuais mostrou concentração inferior ao limite de quantificação da metodologia empregada. Na faixa de menor peso molecular, quando os compostos foram detectados, observou-se o predomínio do n-C₁₇, que tipicamente se origina da produção fitoplanctônica e é utilizado como marcador da mesma. Dentre as 72 amostras do período chuvoso, apenas 16 apresentaram MCNR detectável, com valor mediano de $27,3 \mu\text{g L}^{-1}$.

No período seco, os n-alcenos foram detectados na maioria das amostras, inclusive verificou-se a presença de mistura complexa não resolvida (MCNR) em 58 % das amostras, na faixa de $0,04$ a $12,9 \mu\text{g L}^{-1}$ e a maioria no intervalo entre n-C₁₉ e n-C₃₅.

A Figura 1 mostra a distribuição espacial dos hidrocarbonetos alifáticos totais nos dois períodos de amostragem e observa-se a incidência de concentrações mais altas no período seco. As medianas são relativamente baixas, repetindo-se o padrão de concentrações mais elevadas no período seco já relatado para n-alcenos: $0,10$ e $3,15 \mu\text{g L}^{-1}$, no período chuvoso, e $2,53$ e $28,0 \mu\text{g L}^{-1}$, no período seco. Os máximos de concentração de alifáticos totais, que chegaram a alcançar 288 e $553 \mu\text{g L}^{-1}$ nos períodos seco e chuvoso, respectivamente, aparecem principalmente na região de quebra de plataforma e talude, com apenas uma concentração elevada na plataforma, em B02, período seco.

Concentrações próximas às obtidas neste trabalho foram reportadas para a Bacia do Ceará por Wagener *et al.* (2006). Grassman e Pocklington (1984) encontraram concentrações próximas de $0,46 \mu\text{g L}^{-1}$ de alifáticos totais no Atlântico Noroeste, as quais se comparam àquelas da faixa mais baixa obtida para a Bacia de Campo.

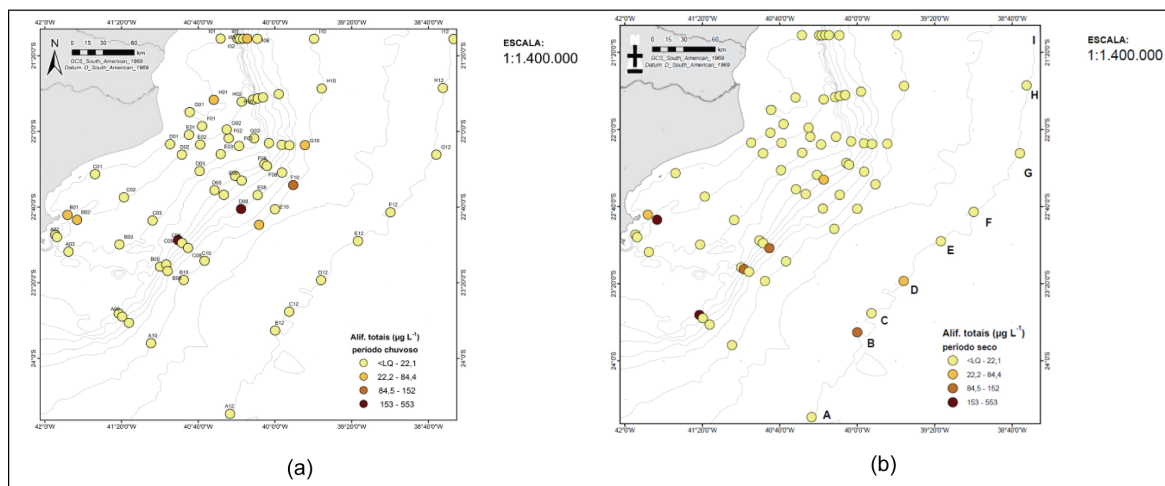


Figura 1 - Distribuição das concentrações de alifáticos totais, expressas em $\mu\text{g L}^{-1}$, nas amostras de água coletadas no período chuvoso (a) e no período seco (b).

HTP (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo)

A determinação de HTP não inclui a quantificação de compostos individuais, mas é realizada por cromatografia em fase gasosa após junção das frações F1 e F2, que contêm os hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos. Assim, não é possível distinguir ou estimar a interferência de compostos biogênicos na concentração obtida e, portanto, o HTP representa o conjunto de substâncias derivadas da atividade biológica e do petróleo (Yunker *et al.*, 1995).

De uma forma geral, os valores de HTP foram mais elevados no período seco, variando de $0,6$ a $812 \mu\text{g L}^{-1}$. A mediana e a faixa de variação obtidas nas duas campanhas encontram-se nas Tabelas 1 e 2.

As concentrações do HTP foram, em geral, baixas nas duas campanhas, embora em algumas estações máximos de até $170 \mu\text{g L}^{-1}$ tenham sido observados (Figura 2).

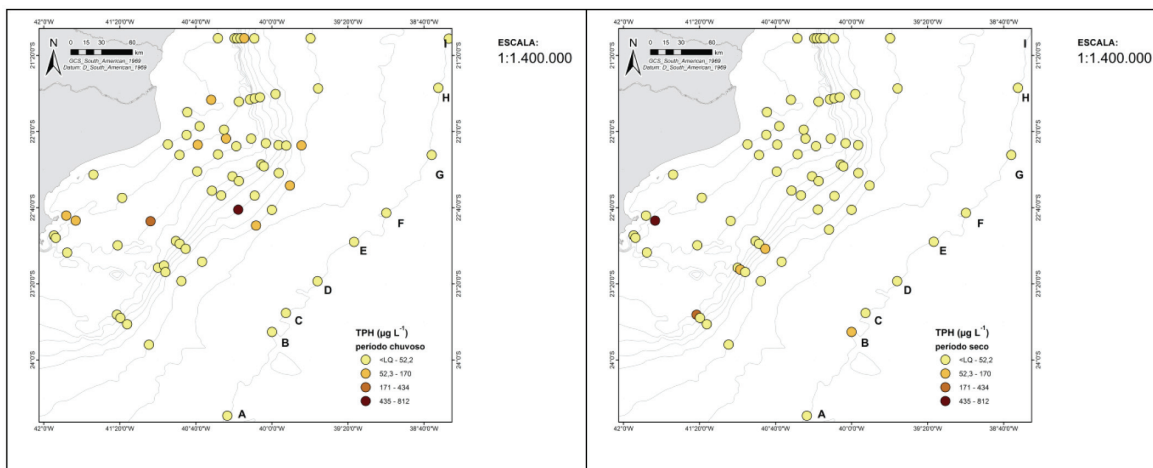


Figura 2 - Distribuição das concentrações de TPH, expressas em $\mu\text{g L}^{-1}$, nas amostras de água coletadas no período chuvoso e no período seco.

Apesar da influência de compostos em TPH que não estão presentes no conjunto dos alifáticos totais, há coincidência de máximos que podem ser notadas ao se comparar as Figuras 1 e 2. Por exemplo, os máximos em B1, B2, D8 e D10 no período chuvoso e em B2 e B12 no período seco. Possivelmente estas amostras continham substâncias derivadas de óleo em proporção mais elevada relativa a outras de origem de biomassa recente.

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

As medianas das concentrações dos 16 HPAs USEPA (16 compostos prioritários da USEPA devido às suas propriedades carcinogênicas) e do total de HPA (38 compostos) obtidas para os transectos foram mais elevadas no período seco, variando de 0,3 a 7,8 ng L⁻¹ para os 16 HPA e de 0,9 a 20,1 ng L⁻¹ para o total de HPA. Mas, ao se observar as Figuras 3 e 4, nota-se maior variação nas concentrações durante o período chuvoso, no qual destaca-se a estação F03 (transecto F, isóbata 75 m), que apresentou os maiores teores. A maior proximidade com a Foz do Rio Paraíba do Sul sugere uma possível influência nas concentrações das águas na região.

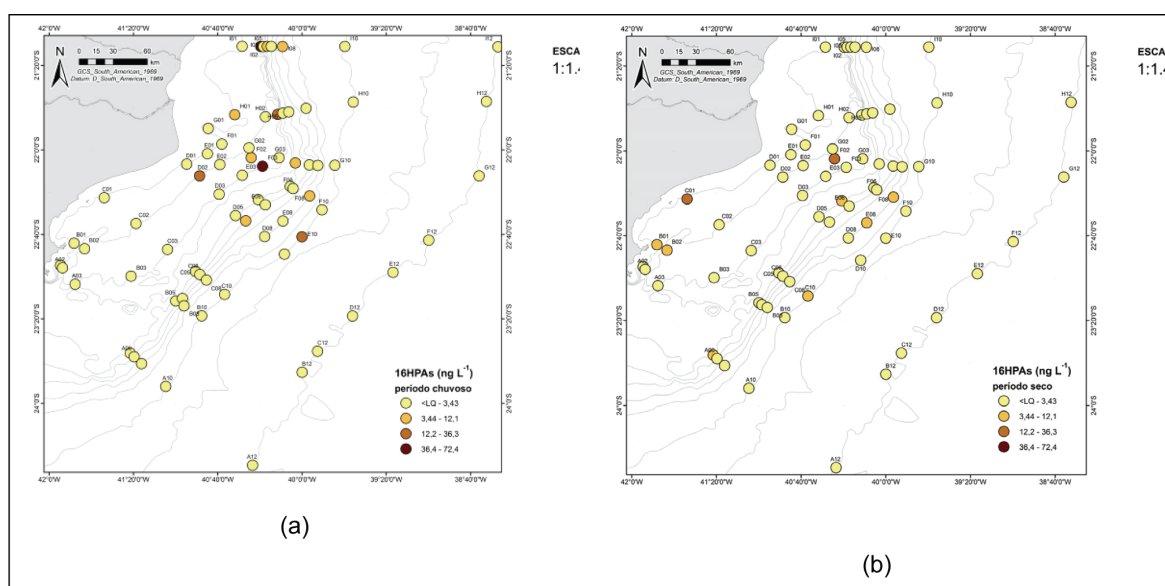


Figura 3 - Distribuição das concentrações dos 16 HPAs USEPA, expressas em ng L⁻¹, nas amostras de água coletadas no período chuvoso (a) e no período seco (b).

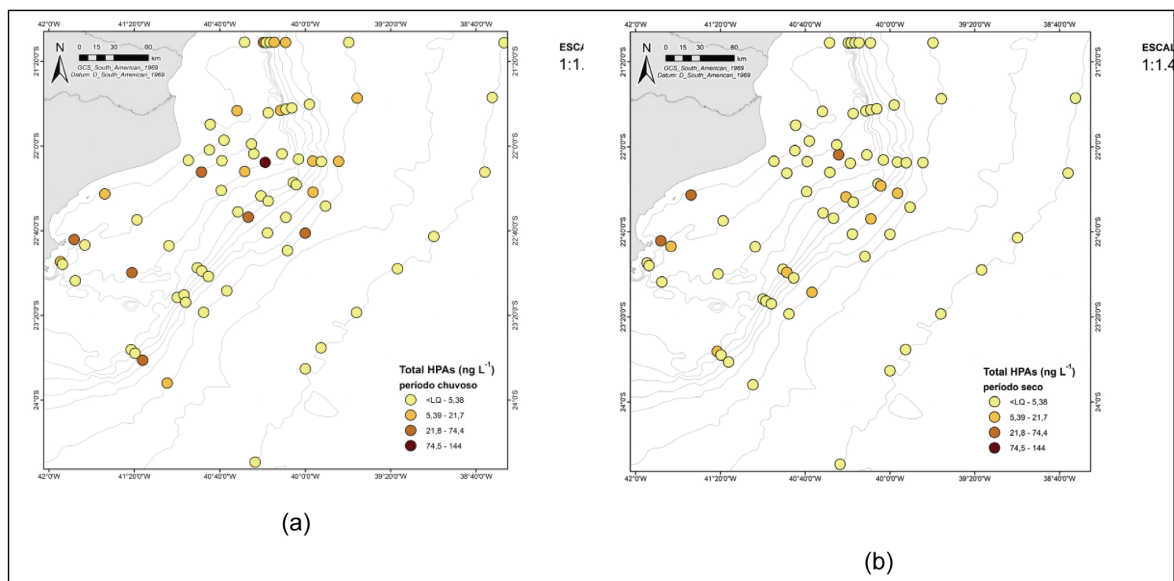


Figura 4 - Distribuição das concentrações do Total de HPAs, expressas em ng L^{-1} , nas amostras de água coletadas no período chuvoso (a) e no período seco (b).

BTEX

Os compostos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) são moderadamente solúveis na água do mar e altamente voláteis. A constante de partição octanol-água ($\log K_{ow}$) varia entre 2,13 e 3,20 (Johnsen *et al.*, 2004), o que indica uma tendência moderada de partição para os tecidos lipídicos de organismos aquáticos e de sorção à matéria orgânica. Porém, devido às demais propriedades físico-químicas, os compostos deste grupo não são persistentes na água do mar, ligam-se apenas fracamente à matéria orgânica e não apresentam bioacumulação em altas concentrações nos organismos (Johnsen *et al.*, 2004).

Segundo Neff (2002), embora as concentrações totais de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos apareçam na ordem de mg L^{-1} na água produzida, as concentrações reduzem-se abruptamente após o lançamento do efluente na água do mar, devido às altas diluição e dispersão, e à volatilização (Neff, 2002).

Nesse estudo, todas as amostras apresentaram concentrações de BTEX, em ambas as campanhas, abaixo do limite de detecção do método que foi de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tabelas 1 e 2).

Fenóis

Os fenóis são compostos formados por um anel benzênico no qual um hidrogênio ligado a um átomo de carbono é substituído por um grupamento hidroxila. Os demais 5 átomos de carbono do anel aromático reagem facilmente com radicais alquila, para formar os fenóis alquilados, ou com halogênios, para formar fenóis halogenados. São compostos naturais em sistemas aquáticos, pois são sintetizados por uma variedade de bactérias, fungos, plantas e animais. Ligninas de plantas superiores e as substâncias húmicas são compostas por uma variedade de compostos fenólicos.

A legislação vigente reporta limites para fenóis totais, que reagem com 4-ami-noantipirina, e para poucos fenóis individuais analisados por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas, o 2,4 – diclorofenol e o 2-clorofenol.

Nesse estudo foram analisados 17 compostos fenólicos individuais, a saber: fenol, 2-clorofenol, o-metilfenol, m/p-metilfenol, 2,4-dimetilfenol, 2-nitrofenol, 2,5-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol, 2,4-diclorofenol, 2,3-dimetilfenol, 3,4-dimetilfenol, 2,6-dimetilfenol, 2,4,6-trimetilfenol, 2,3,6-trimetilfenol, 2,3,5-trimetilfenol, 4-Cl-3-metilfenol, 3,4,5-trimetilfenol.

Dentre todos os compostos analisados, apenas o fenol e o m/p-fenol apresentaram concentrações detectáveis: 42,3 ng L⁻¹ para o fenol e 25,3 ng L⁻¹ para m/p-fenol nas amostras E01 e A12, respectivamente, ambas coletadas no período seco.

DISCUSSÃO

CONTAMINANTES ORGÂNICOS (HIDROCARBONETOS)

Hidrocarbonetos Alifáticos Totais

O teste estatístico de Kruskal-Wallis ($p < 0,05$) mostrou haver diferenças significativas nas concentrações de hidrocarbonetos alifáticos observadas nos dois períodos de amostragens. A mediana da concentração para as amostras do período seco foi uma ordem de grandeza superior à do período chuvoso e houve maior dispersão dos dados. Em relação às isóbatas, as diferenças das medianas dos n-alcanos não foram significativas. Estudos realizados por Wagener et. al. (2011) na região costeira do nordeste brasileiro sob influência da produção de petróleo reportam concentrações para o total de n-alcanos (n-C₁₄ a n-C₃₄) situadas entre 0,01 e 16 µg L⁻¹. Os autores sugerem que concentrações destas grandezas indicam pequena e/ou ausência da influência antrópica na região.

As Figuras 5 e 6 mostram cromatogramas da fração saturada referente às amostras A05 (transecto A, isóbata de 150m) e B01 (transecto B, isóbata de 25m) coletadas no período seco, onde a presença de uma MCNR acentuada é indicativa de resíduos de óleo degradado (Bouloubassi & Saliot, 1993; Readman *et al.*, 2002; Tolosa *et al.*, 2005). A presença de série homóloga de n-alcenos e de MCNR sugere a contaminação por óleo em mais de 80% das amostras do período seco, embora, como já mencionado acima, poucas no período chuvoso também tenham apresentado esta feição, como exemplifica a amostra F10 na Figura 7 (transecto F, isóbata de 1900 m).

Para confirmação dessas indicações de presença de óleo, foram selecionadas 3 amostras (A05, A06 e B01) para investigação por CG/EM da presença de hopanos. Porém, devido às baixas concentrações não foi possível utilizar estes grupo de compostos marcadores para confirmar a presença de resíduos de óleo.

Existem alguns eventos que poderiam originar a contaminação petrogênica observada: um vazamento a partir de poços, liberação a partir de navios ou plataforma, liberação de água produzida. Processos de percolação, que são comuns em bacias petrolíferas, parecem não ocorrer na Bacia de Campos, segundo informação do setor AMA da Petrobras. A hipótese de ter ocorrido contaminação na coleta de mais de 80% das amostras também parece improvável, ainda mais que os brancos de campo foram excelentes, conforme exemplifica a Figura 8. Além do mais, uma contaminação de óleo a partir da embarcação deveria gerar série homóloga de n-alcenos na ausência de MCNR.

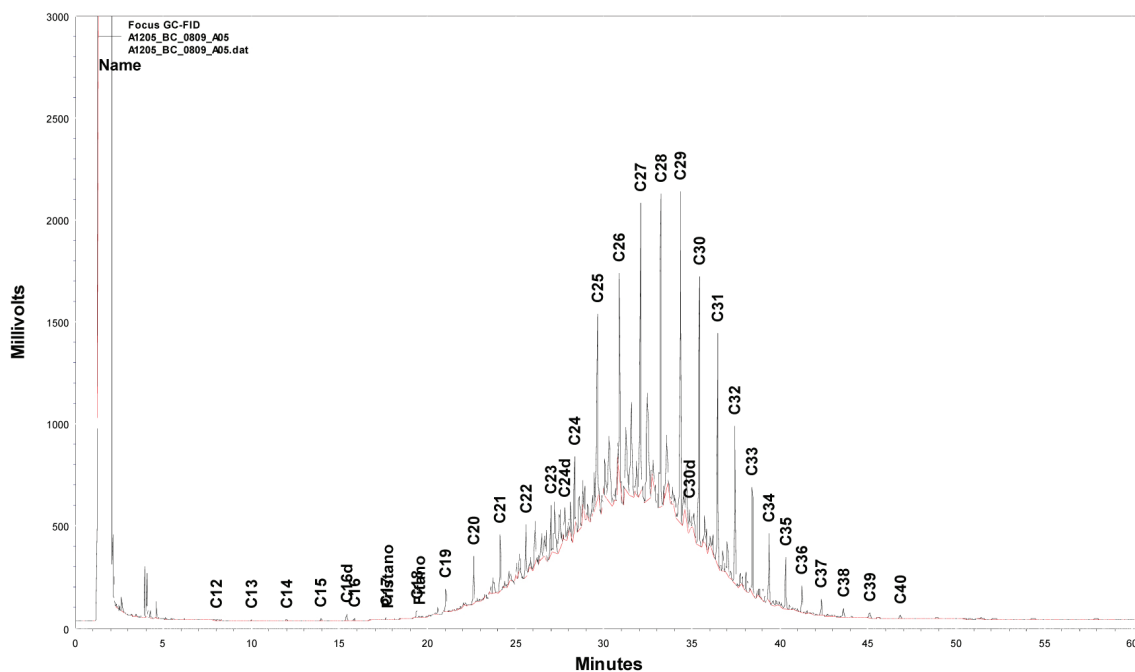


Figura 5 - Cromatograma da fração alifática da amostra de água coletada no transecto A, isóbata 150 m, no período seco – A05.

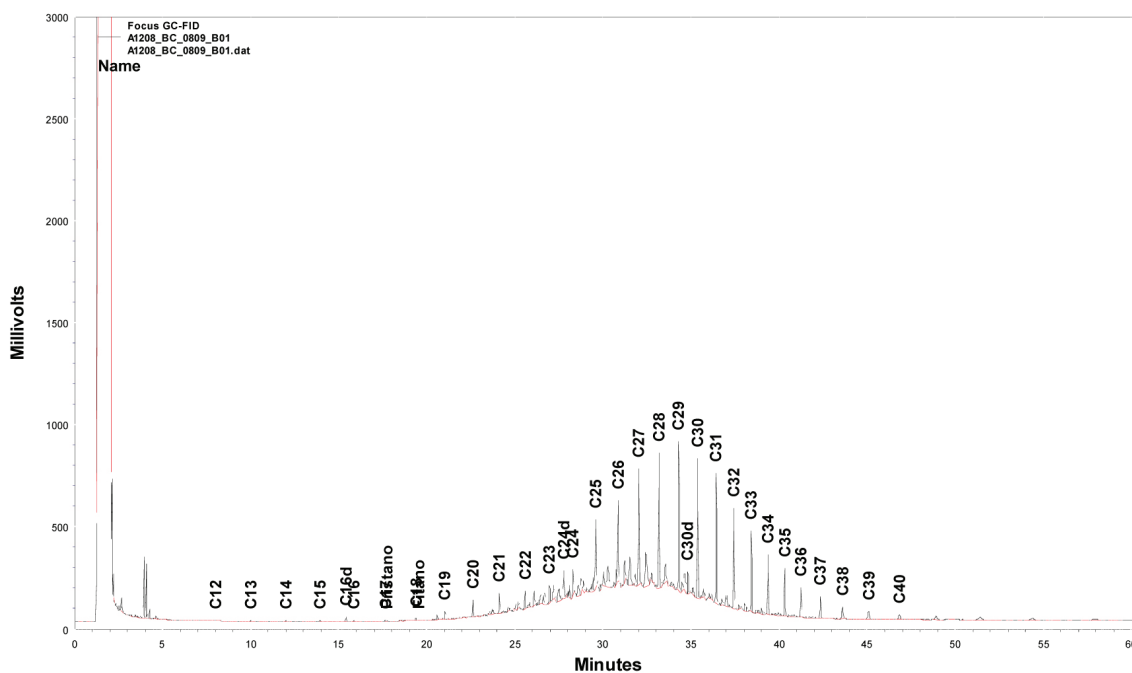


Figura 6 - Cromatograma da fração alifática da amostra de água coletada no transecto B, isóbata 25 m, no período seco – B01.

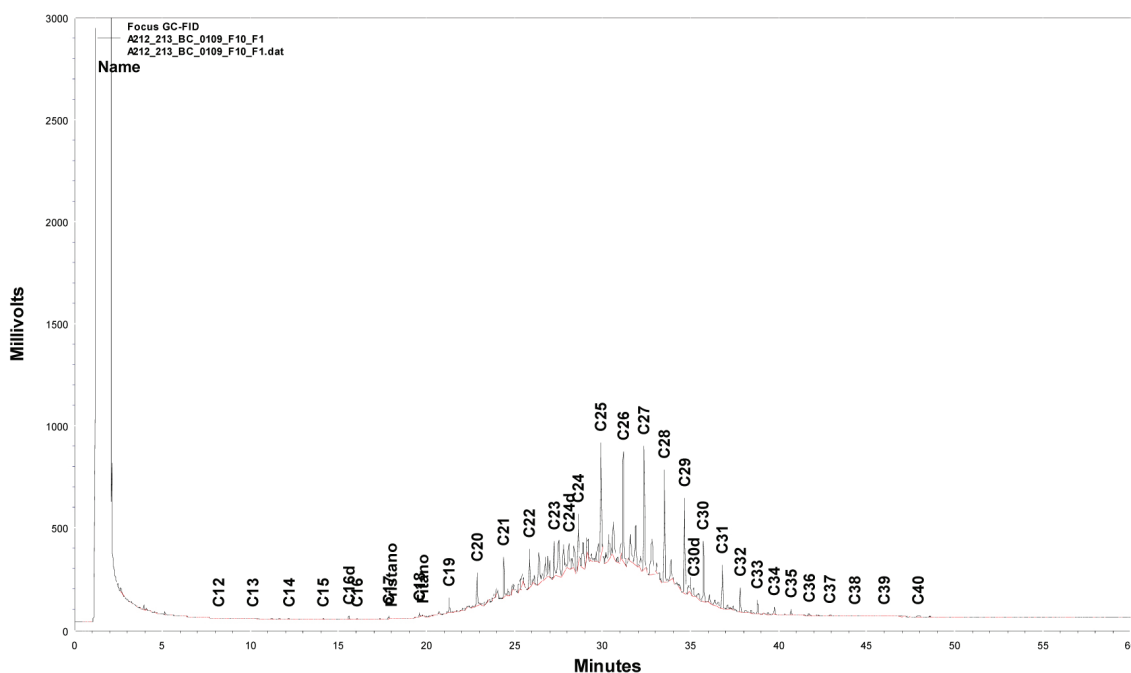


Figura 7 - Cromatograma da fração alifática da amostra de água coletada no transecto F, isóbata 1900 m, no período chuvoso – F10.

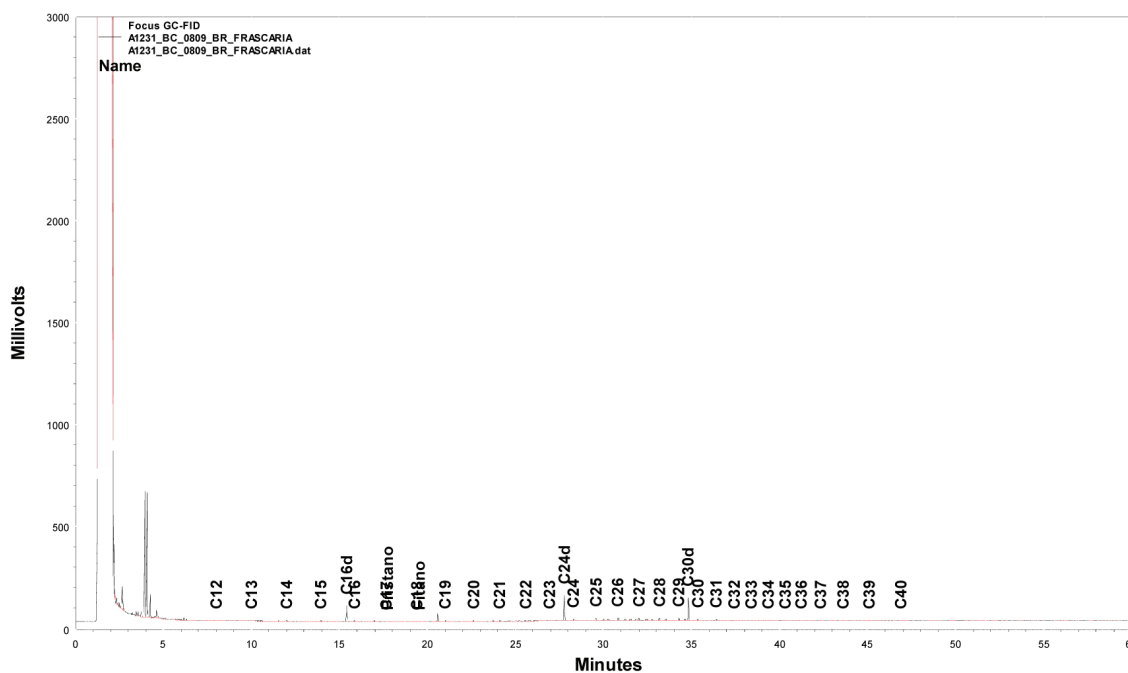


Figura 8 - Cromatograma da fração alifática do branco de campo.

Deve-se ressaltar que em 29 amostras do período seco há série homóloga de n-alcanos, mas a MCNR não está presente, o que é típico de óleo não intemperizado, como pode ser observado no cromatograma abaixo (Figura 9).

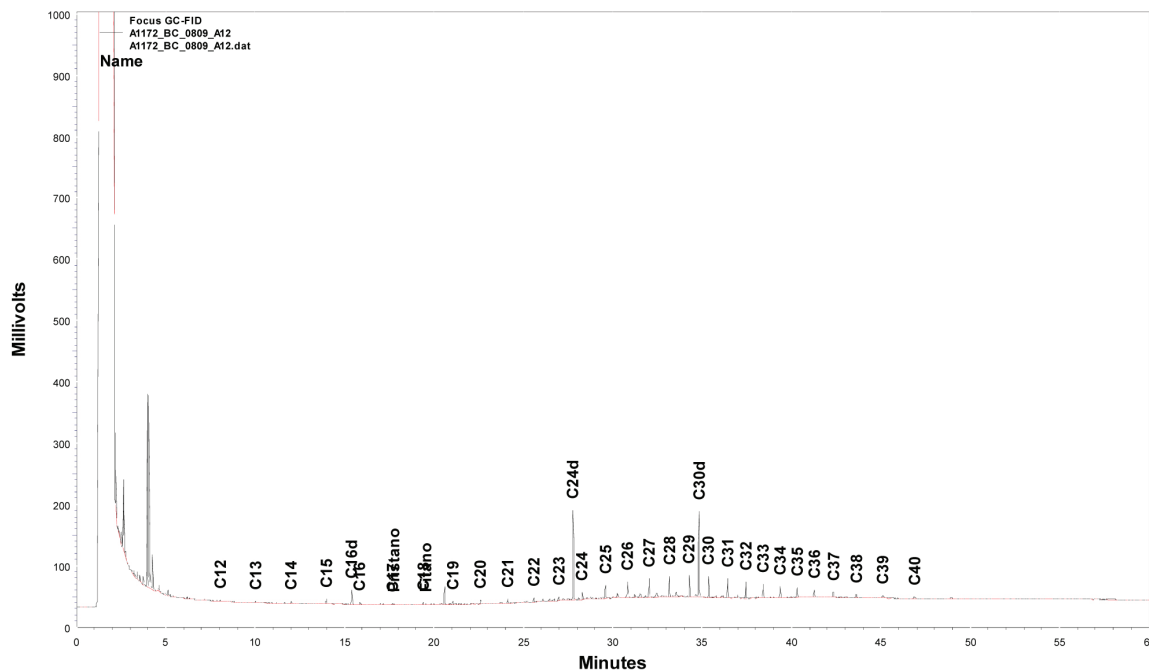


Figura 9 - Cromatograma da fração alifática da amostra de água coletada no transecto A, isóbata 2300 m, no período seco – A12.

Em estudo realizado por Wagener *et al.* (2005a) na Bacia de Campos, não houve registro de MCNR em amostras de água. Como o compartimento água está sujeito a uma dinâmica de circulação e de mistura, suas propriedades não conservativas podem alterar-se em curto espaço de tempo. Portanto, não é surpreendente que ocorram grandes variações do estado de contaminação, mormente quando a fonte é ocasional e esporádica.

A relação mistura complexa não resolvida/picos resolvidos (MCNR/Res) tem sido utilizada como indicadora da ocorrência de resíduos de óleo degradado em sedimentos, quando assume valores iguais ou superiores a 4. Na maioria das amostras do período chuvoso não foi possível aplicar essa razão, pois não se detectou MCNR. Somente 8 amostras do período chuvoso (B01, B02, C05, D08, D10, F06, F10 e H01) apresentaram MCNR acima de $15 \mu\text{g L}^{-1}$, 6 resultados apresentaram valores da razão acima de 4, que seriam característicos de contaminação por material petrogênico degradado (Simoneit & Mazurek, 1982; Simoneit, 1984), usando-se o limite dado na literatura para sedimentos (Readman *et al.*,

2002). As amostras do período seco apresentaram MCNR, mas a relação MCNR/Res ficou abaixo de 4, o que sugere a presença de óleo recentemente liberado. A própria presença de n-alcenos de baixa massa molecular, mesmo que em pequenas concentrações, confirma este fato.

Os aportes continentais naturais de hidrocarbonetos alifáticos são constituídos basicamente de ceras cuticulares de plantas vasculares, caracterizadas por cadeias carbônicas longas e de número ímpar de átomos de carbono, com claro predomínio dos compostos n-C₂₇, n-C₂₉ ou n-C₃₁ (Eglinton *et al.*, 1962; Eglinton & Hamilton, 1967). Os n-alcenos de cadeias carbônicas ímpares também são sintetizados prioritariamente pela biota marinha, porém, neste caso, as cadeias carbônicas são mais curtas e se apresentam na faixa de n-C₁₅ a n-C₂₁. Alguns compostos de cadeias mais longas, independente de número ímpar ou par de átomos de carbono, são sintetizados por diversos organismos marinhos, porém em menores quantidades do que a fonte fitoplanctônica (Blumer *et al.*, 1971; Volkman *et al.*, 1980).

O Índice de Preferência de Carbono (IPC) é utilizado para indicar o grau de diagênese de geolipídeos de cadeia reta e representa numericamente o grau de preservação do comprimento original da cadeia carbônica biológica (Meyers e Ishinatri, 1991). Segundo Mazurek e Simoneit (1984) o IPC é útil na determinação da presença relativa de compostos biogênicos e petrogênicos em uma amostra (próximo de 1 indica material petrogênico e superior a 4, material biogênico). Como os compostos mais abundantes nas amostras estudadas aparecem na faixa de mais alta massa molecular, calculou-se o IPC para a faixa de n-C₂₄ a n-C₃₅, usando a equação proposta por Bray e Evans (1961). O valor médio obtido foi de $1,1 \pm 0,22$, que inclui as amostras de ambos os períodos amostrados. A maior parte das amostras, portanto, apresenta IPC próximo de 1 que é considerado mais um indicativo da presença de material petrogênico.

HTP (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo)

No período chuvoso, 41 amostras dentre as 72 coletadas apresentaram concentrações de HTP abaixo do limite de quantificação ($0,52 \mu\text{g L}^{-1}$). Já no período seco, apenas uma amostra, dentre as 72 coletadas, apresentou concentração abaixo desse limite. Os testes de Kruskal-Wallis e F (ANOVA) mostraram haver diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as medianas para os dois períodos (Figura

10). Conforme as Tabelas 1 e 2, os valores mais elevados encontram-se na região da Plataforma Continental, nas isóbatas de 25, 50 e 75m, mas também, no período seco há concentrações mais elevadas na região do Talude e Sopé. No entanto, as medianas calculadas tomando em consideração as isóbatas não apresentam diferenças significativas de acordo com o teste de Kruskal-Wallis ($p < 0,05$).

Concentrações de HTP próximas a $2 \mu\text{g L}^{-1}$ são consideradas típicas de região não contaminada (Burns & Codi, 1999). Em estudos realizados a 1 km de uma plataforma de produção de petróleo na Austrália, estes autores encontraram concentrações de HTP entre 1,3 e $8,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Portanto, de acordo com o critério acima mencionado, a maioria das amostras do período seco, as quais apresentaram concentração de HTP superiores a $2 \mu\text{g L}^{-1}$, estaria contaminada com resíduos de petróleo. Este resultado confirma as indicações obtidas através dos n-alcenos e da presença de MCNR.

Dachs *et al.* (1999) reportam para o Mediterrâneo concentrações de HTP bem inferiores ($0,07$ e $0,65 \mu\text{g L}^{-1}$) às observadas no atual trabalho. Reddy & Quinn (2001) relatam concentração média de HTP de $483 \pm 648 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas afetadas pelo vazamento de óleo do navio *North Cape*. Estes autores citam concentrações de HTP para LC50 (dose letal 50) de 96 horas que variam entre 500 e $5000 \mu\text{g L}^{-1}$.

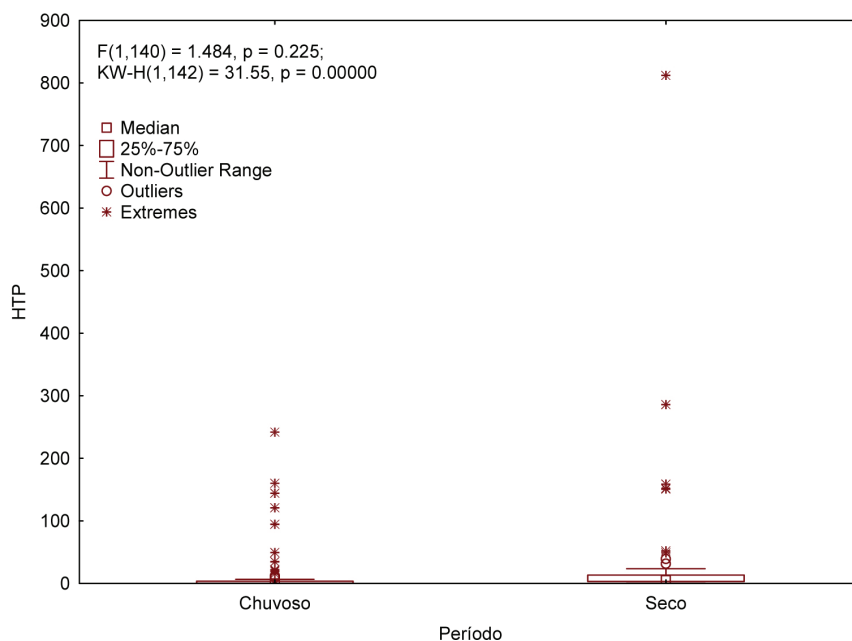


Figura 10 - Box-plot e resultados dos testes F (ANOVA) e de Kruskal-Wallis para HTP, expresso em $\mu\text{g L}^{-1}$; comparação entre as amostras de água coletadas nos períodos chuvoso e seco.

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

O teste de Kruskal-Wallis ($p < 0,05$) mostrou que as concentrações dos 16 HPA e Total HPA em amostras coletadas na região da plataforma, no período seco e nas amostras coletadas na região do talude, no período chuvoso e seco, não apresentam diferenças significativas. Também não foram observadas diferenças significativas entre os transectos.

A Tabela 3 apresenta concentrações de HPAs em várias regiões do mundo. A comparação das concentrações de HPAs obtidas neste projeto com os demais estudos já realizados na mesma região é de limitado significado, em virtude das diferenças metodológicas. Observam-se valores semelhantes aos encontrados na Bacia do Ceará. Existem estudos mais antigos realizados na Bacia de Campos (GEOMAP/FUNDESPA, 1994; Wagener *et al.*, 2005b), porém é inviável a comparação dos resultados porque as análises foram realizadas por fluorescência.

Em estudos realizados por Wagener *et al.*, (2005a) e Wagener *et al.*, (2006) nas bacias de Campos e Potiguar, as concentrações medianas para 16 HPAs apresentaram-se entre 2 e 4 ng L⁻¹ e para o total de HPA (incluindo os HPAs alquilados) entre 6 e 24 ng.L⁻¹. Observa-se, também, que a concentração de 15 HPA (16 USE-PA HPA excluindo naftaleno) reportadas por Mitra e Bianchi (2003) no Golfo do México apresenta uma variação de 0,07 a 85 ng L⁻¹, com resultados mais elevados do que os obtidos nesse estudo. Para o Mar Ross na Antártica, Cincinelli *et al* (2008) encontraram concentração para 13 HPAs da mesma ordem de grandeza dos 16 HPA obtidos na Bacia de Campos. Neste estudo, os autores caracterizam a região como não contaminada, apresentando, portanto, o que consideraram como níveis de *background*.

Tabela 3 - Distribuição de HPA e alifáticos em diversas regiões do mundo.

Local	Alifáticos ($\mu\text{g L}^{-1}$)	HPA (ng L^{-1})	No. de compostos analisados	Referência
Mar Mediterrâneo	-	1,78		Dachs <i>et al</i> , 1997
Mar Negro	-	0,05 – 0,8		Maldonado <i>et al</i> , 1999
Atlântico Norte	-	0,02		Schulz-Bull <i>et al</i> , 1998
Mar do Norte	-	0,6 – 3,5 ¹	15 HPA (16 HPA USEPA, excluindo naftaleno)	Witt, 1995
Mar Baltico	-	16,6 ¹	15 HPA (16 HPA USEPA, excluindo naftaleno)	Witt <i>et al</i> , 2002
Mar Ross (Antártica)	-	1,21 – 3,96 ⁶	Somatório de 13 HPA (16 HPA USEPA, excluindo naftaleno, acenafeno e acenafileno).	Cincinelli <i>et al</i> , 2008
Cabiúnas	-	< 10 – 240 ⁴	Total de HPA pelo método UV fluorescência (referência crisenó)	BIO-RIO, 1993
Golfo do México	-	0,07 - 85 ¹	15 HPA (16 HPA USEPA, excluindo naftaleno)	Mitra e Bianchi, 2003
Ilha Grande, RJ	-	< 400 – 2200 ⁴	Total de HPA pelo método UV fluorescência (referência crisenó)	Melges-Figueiredo <i>et al</i> ., 1992
Plataforma Continental de SP	-	460 -14340 ⁵	de HPA pelo método UV fluorescência (referência óleo Carmópolis)	Bícego, 1988
Arraial do Cabo, RJ	-	1370 – 4390 ⁵	de HPA pelo método UV fluorescência (referência óleo Carmópolis)	IEAPM, 1997
Mar Mediterrâneo	-	30 – 6404	Total de HPA pelo método UV fluorescência (referência crisenó)	Ehrhardt <i>et al</i> , 1989
Santa Lúcia, Caribe	-	100 – 3400 ⁴	Total de HPA pelo método UV fluorescência (referência crisenó)	Corbin, 1993
Costa da Turquia	-	90 – 1920 ⁴	Total de HPA pelo método UV fluorescência (referência crisenó)	Balci, 1993
Oceano Atlântico Noroeste	0,25 – 0,46	-		Grassman e Pocklington, 1984
Bacia de Campos: Projeto Oceano profundo II (norte)	1,43	5,5 ²	Total HPA: 16 HPA prioritários + alquilados por CG/EM	Wagener <i>et al</i> , 2005a
Bacia Potiguar	1,42	4,0 ³	somatório 16 HPA prioritários	Wagener <i>et al</i> , 2006
Bacia Ceará	6,23	< 1 – 36 ²	Total HPA: 16 HPA prioritários + alquilados por CG/EM	Wagener <i>et al</i> , 2005b
Bacia de Campos (Plataforma Continental)		0,64 – 6,9 ³	somatório 16 HPA prioritários	Este estudo
Bacia de Campos (Talude)		0,37 – 6,3 ³	somatório 16 HPA prioritários	Este estudo
Bacia de Campos (Plataforma Continental)	< 0,006 – 314	< 0,25 – 143 ²	Total HPA: 16 HPA prioritários + alquilados por CG/EM	Este estudo
Bacia de Campos (Talude)	< 0,006 – 465	< 0,25 – 40 ²	Total HPA: 16 HPA prioritários + alquilados por CG/EM	Este estudo

As baixas concentrações de vários dos HPA impossibilitam a aplicação das principais razões diagnósticas utilizadas como indicadores de fontes de HPA (petrogênica, pirolíticas ou de fontes mistas). A Tabela 4 mostra algumas destas razões e os seus respectivos limites.

Tabela 4 - Razões diagnósticas calculadas e seus limites. Onde: FI = fluoranteno; Pi = Pireno; C1Pi = C1 pirenos; Fen = Fenantreno; C1Fen = C1 fenantrenos; Ant = Antraceno; BaA = Benzo(a)antraceno; Cri = Criseno; IP = Indeno(1,2,3-cd)pireno; BghiPe = Benzo(ghi)perileno.

Razões Diagnósticas	Petróleo	Combustão	Combustão de petróleo	Combustão de biomassa	Mistura de Fontes	Referências
FI/FI+Pi	< 0,4		0,4 – 0,5	> 0,5		Sicre <i>et al</i> (1987)
FI+Pi/ (FI+Pi+C1Pi)	< 0,5	> 0,5				Yunker <i>et al</i> (2002)
Fen+Ant/ (Fen+Ant+C1Fen)		> 0,5			< 0,5	Yunker <i>et al</i> (2002)
Ant/Ant+Fen	< 0,1	> 0,1				Yunker <i>et al</i> (2002)
BaA/ BaA+Cri	< 0,2	> 0,35			0,2 – 0,35	Yunker <i>et al</i> (2002)
IP/ IP+BghiPe	< 0,2		0,2 – 0,5	> 0,5		Yunker <i>et al</i> (2002)
Σ 3-6anéis/ Σ 5 séries alquil	< 0,05		> 0,8		0,05 – 0,8	Wang <i>et al</i> (1999)

Para melhor visualização, a Figura 11 apresenta o resultado obtido para o diagnóstico na forma de um gráfico cruzado de duas das razões. Observa-se que há um número reduzido de resultados em virtude de muitos dos compostos que compõem estas razões se encontrarem abaixo do limite de detecção. De modo geral predomina o indicativo de HPA provenientes de mistura de fontes (petrogênica e pirogênica) e de combustão incompleta, o que tem sido uma constante quando se utiliza estas razões em ambientes marinhos da costa brasileira.

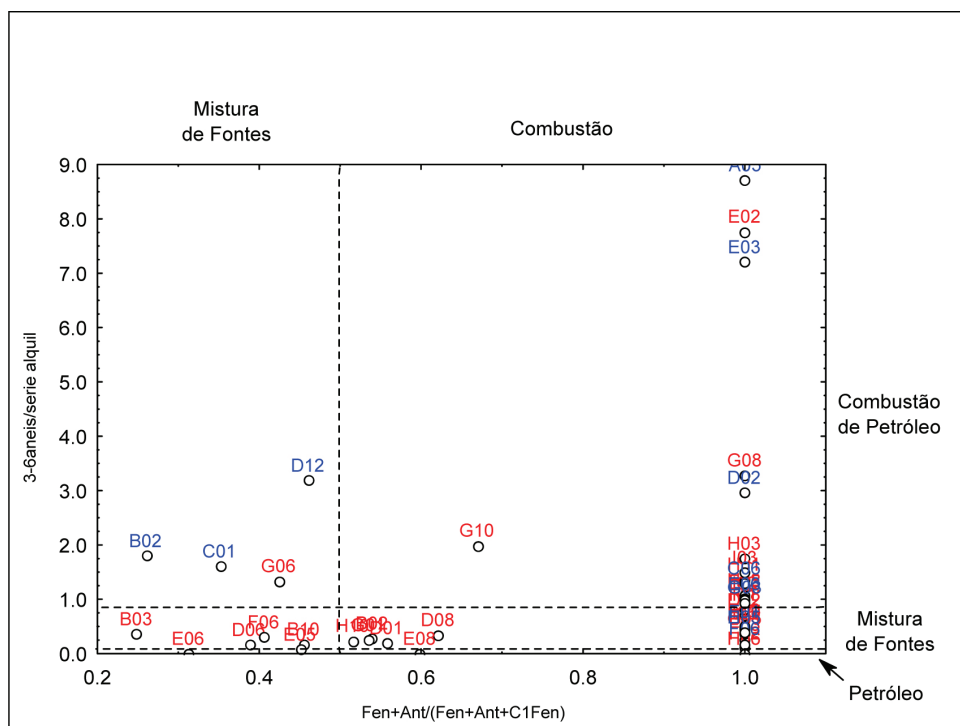


Figura 11 - Gráficos cruzados de razões diagnósticas de origem de HPA's, onde vermelho = período chuvoso e azul = período seco.

Fenóis

É justificada a observação do presente trabalho relativa à presença de fenóis em águas do mar da Bacia de Campos, pois Gabardo (2007) reporta não ter detectado nitro-fenóis e cloro-fenóis em água produzida no Brasil. Nas amostras de água coletadas na região da Bacia de Campos estes compostos também não foram observados.

Harman et. al. (2009) reportaram concentrações entre 5,9 e 17,4 ng L⁻¹ e 3,6 e 70,7 ng L⁻¹ para o fenol e m/p-fenol, respectivamente, numa região de plataforma de petróleo na Noruega. Os menores valores foram encontrados numa área de referência e, os maiores próximos ao ponto de descarte de água de produção. Os autores consideram que os níveis das concentrações encontradas são baixos, assim como o risco de algum dano à biota local.

Tabela 5 - Comparação dos resultados obtidos com os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05.

Parâmetro	Este estudo	CONAMA 357/05
Benzeno	< 0,2 µg L ⁻¹	51 µg L ⁻¹
Tolueno	< 0,2 µg L ⁻¹	215 µg L ⁻¹
Etilbenzeno	< 0,2 µg L ⁻¹	25 µg L ⁻¹
2,4,6 – Triclorofenol	< 0,7 ng L ⁻¹	2,4 µg L ⁻¹
2-Clorofenol	< 0,7 ng L ⁻¹	150 µg L ⁻¹
2,4 - Diclorofenol	< 0,7 ng L ⁻¹	290 µg L ⁻¹
Criseno	1,02 ng L ⁻¹	0,018 µg L ⁻¹ (18 ng L ⁻¹)
Dibenzo(ah)antraceno	2,84 ng L ⁻¹	0,018 µg L ⁻¹ (18 ng L ⁻¹)
indeno(1,2,3-cd)pireno	0,32 ng L ⁻¹	0,018 µg L ⁻¹ (18 ng L ⁻¹)
Benzo(a)antraceno	< 0,09 ng L ⁻¹	0,018 µg L ⁻¹ (18 ng L ⁻¹)
Benzo(a)pireno	0,64 ng L ⁻¹	0,018 µg L ⁻¹ (18 ng L ⁻¹)
Benzo(b)fluoranteno	1,27 ng L ⁻¹	0,018 µg L ⁻¹ (18 ng L ⁻¹)
Benzo(k)fluoranteno	0,48 ng L ⁻¹	0,018 µg L ⁻¹ (18 ng L ⁻¹)

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Foi observada a série homóloga de n-alcanos de n-C₁₂ a n-C₄₀ em cerca de 90 % das amostras de água do mar coletadas na campanha do período seco. O IPC próximo a 1 para estas amostras e o aparecimento de MCNR em várias sugere a presença de óleo. Apesar da limitação do uso de HTP, seus resultados corroboram as indicações de presença de resíduos oleosos, principalmente no período seco.

Em relação aos HPA, as concentrações foram extremamente baixas, em sua maioria abaixo do limite de detecção. A avaliação sobre a origem dos HPAs, com base nos compostos quantificados e em razões diagnósticas, mostra que em algumas das amostras há influência de combustão incompleta e em outras da combinação de fonte pirolítica e petrogênica.

Como o patamar de concentração dos HPAs é algumas ordens de grandeza inferior ao dos alifáticos, em monitoramentos futuros é recomendado aumentar o volume de amostra de água amostrado para permitir a detecção dos compostos poliaromáticos e a avaliação de sua origem, o que é de grande importância para prognósticos quanto à bioacumulação e para gestão ambiental.

Em termos de qualidade ambiental, pode-se, diante dos resultados obtidos, concluir que não existe evidência da presença de níveis críticos de resíduos de óleo ou de hidrocarbonetos poliaromáticos. A região estudada, no que tange as águas superficiais, tomadas a 1 m de profundidade, ainda se encontra prístina.

Os resultados obtidos mostram concentrações abaixo do limite de detecção (LD) para fenóis e BTEX em todas as amostras de água para as duas campanhas. Na ausência de um evento de derrame, estas substâncias não estarão presentes na água do mar e sua avaliação pode ser dispensada.

Os níveis de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, BTEX e Fenóis observados no presente trabalho são, em geral, muito baixos. A maioria dos compostos encontra-se abaixo do limite de quantificação do método analítico. Em todas as amostras de água coletadas, nos dois períodos, as concentrações dos HPA, BTEX e Fenóis estão abaixo dos limites máximos permitidos em águas salinas, conforme definidos na Resolução N° 357 de 2005, Art 18, §3 como pode ser observado na Tabela 5. As concentrações nas amostras de água são típicas de áreas não contaminadas.

No entanto, foi importante a avaliação da fração alifática nas amostras, pois permitiu a identificação da presença de resíduo de óleo intemperizado ou recentemente liberado. Para avaliação da origem deste óleo é recomendada também neste caso a amostragem de maiores volumes de água, por exemplo, através de dispositivo para pré-concentração *in situ*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Balci, A.; 1993. Dissolved and dispersed petroleum hydrocarbons in the Eastern Aegean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 26, n.4, p. 222-223.
- Bícego, M.C.; 1988. Contribuição ao estudo de hidrocarbonetos biogênicos e do petróleo no ambiente marinho. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. Tese de Mestrado, 156 p.
- BIO-RIO; 1993. Projeto Cabiúnas: relatório final. Fundação BIO-RIO. Contrato 824.2.580.93-1, Rio de Janeiro, 169 p.
- Blumer, M.; Guillard, R.R.L.; Chase, T. 1971. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Marine Biology*, 8: 183-189.
- Bouloubassi, I., Fillaux, J. & Saliot, A. 2001. Hydrocarbons in sediments from the Changjiang (Yangtze River) estuary, East China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 42(12): 1335-1346.

-
- Bouloubassi, I.; Lipiatou, E.; Saliot, A.; Tolosa, I.; Bayona, J.M.; Albaigés, J. 1997. Carbon sources and cycle in the western Mediterranean—the use of molecular markers to determine the origin of organic matter. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44 (3-4): 781-799.
- Bouloubassi, I. & Saliot, A. 1993. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta*, 16(2): 145-161.
- Bray, E.E. & Evans, E.D. 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22: 2-15.
- Burns, K.A. & Codi, S. 1999. Non-volatile Hydrocarbon Chemistry Studies around a production platform on Australia's Northwest Shelf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 49: 853-876.
- Cincinelli, A.; Martellini, T.; Bittoni, L.; Russo, A.; Gambaro, A.; Lepri, L. 2008. Natural and anthropogenic hydrocarbons in the water column of the Ross Sea (Antarctica). *Journal of Marine Systems*, 73: 208–220.
- CONAMA 357/2005. Resolução CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005. Publicado no Diário Oficial da União de 18 de março de 2005.
- Corbin, C.J.; 1993. Petroleum contamination of the coastal environment of St. Lucia. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 26, n.10, p. 579-580.
- Dachs, J.; Bayona, J.M.; Raoux, C. & Albaigés, J. 1997. Spatial, vertical distribution and budget of polycyclic aromatic hydrocarbons in Western Mediterranean seawater. *Environmental Science & Technology*, 31: 682-688.
- Dachs, J., Bayona, J.M., Fillaux, J., Saliot, A. & Albaiges, J. 1999. Evaluation of anthropogenic and biogenic inputs into the western Mediterranean using molecular markers. *Marine Chemistry*, 65: 195-210.
- Durell, G.; Utvik, T.R.; Johnsen, S.; Frost, T.; Neff, J. 2066. Oil well produced water discharges to the North Sea. Part I: Comparison of deployed mussels (*Mytilus edulis*), semi-permeable membrane devices, and the DREAM model predictions to estimate the dispersion of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Marine Environmental Research*, 62: 194–223.
- Eglinton, G. & Hamilton, R.J. 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156: 1322-1334.
-

-
- Eglinton, G.; Hamilton, R.J.; Raphael, R.A.; Gonzalez, A.G. 1962. Hydrocarbon constituents of the wax coating of plant leaves: a taxonomic survey. *Nature*, 193: 739-742.
- Ehrhardt, M. & Petrick, G.; 1989. Relative concentrations of dissolved/dispersed fossil fuel residues in Mediterranean surface waters as measured by UV Fluorescence. *Marine Pollution Bulletin*, v.20, n.11, p.560-565.
- EPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1986) SW-846 Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods; Method 8270C - Semivolatile organic compounds by gas chromatography / massspectrometry – CD-ROM Internet Edition, www.epa.gov/SW-846/main.htm.
- EPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1986) SW-846 Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods; Method 3510C: Separatory funnel liquid-liquid extraction – CD-ROM Internet Edition, www.epa.gov.
- EPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1986) SW-846 Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods; Method 3630C: Silica gel Cleanup - – CD-ROM Internet Edition, www.epa.gov/SW-846/main.htm.
- EPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1986) SW-846 Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods; Method 8015B - Nonhalogenated Organics Using GC/FID – CD-ROM Internet Edition, www.epa.gov/SW-846/main.htm.
- EPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1986) SW-846 Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods; Method 502.2 - Volatile Organic Compounds In Water By Purge And Trap Capillary Column Gas Chromatography With Photoionization And Electrolytic Conductivity Detectors In Series - CD-ROM Internet Edition, www.epa.gov/SW-846/main.htm.
- Gabardo, I.T. 2007. Caracterização química e toxicológica da água produzida gerada em plataformas de óleo e gás e seu comportamento após o descarte em mar na costa brasileira. (Tese de Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 235 p.
- GEOMAP/FUNDESPA 1994. Programa de Monitoramento Ambiental Oceânico da Bacia de Campos, RJ - Relatório Final. São Paulo.
-

-
- GESAMP, 1993. Impact of oil and related chemicals and wastes on the marine environment. Report and Studies n.50, 180 pp.
- HARMAN, C.; THOMAS, K.V.; TOLLEFSEN, K.E.; MEIER, S.; BØYUM, O.; GRUNG, M. 2009. Monitoring the freely dissolved concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and alkylphenols (AP) around a Norwegian oil platform by holistic passive sampling. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 1671–1679.
- IEAPM 1997. Monitoramento do Meio Ambiente Marinho - Relatório sobre as análises dos poluentes realizadas em 1996/1997. Ministério da Marinha - Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira, Arraial do Cabo.
- Johnsen, J.; Utvik, T.I.R.; Garland, E.; De Vals, B. & Campbell, J. 2004. Environmental fate of contaminants in produced water. The Swedish SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production. Society of Petroleum Engineers, Calgary, SPE 86708, 9p.
- Lipiatou, E., Martym, C. & Saliot, A. 1993. Sediment trap fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the mediterranean sea. *Marine Chemistry*, 44: 43-54.
- Maldonado, C.; Bayona, J.M.; Bodineau, L. 1999. Sources, distribution, and water column processes of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Northwestern Black Sea Water. *Environmental Science & Technology*, 33, 2693-2702. of *Organic Pollutants in Air*, Keith, L.H. (Ed), Ann Arbor Science, Woburn, M.A., 353-370.
- Mazurek, M.A. & Simoneit, B.R.T. 1984. Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote, rural, and urban áreas. Em: *Identification and Analysis*
- Melges-Figueiredo, L.H.; Herms, F.; Pereira, S.D.; Hamacher, C.; Meniconi, M. F. G.; Carreira, R.S.; Costa, L.; Lima, A. L.; Araujo-Guerra, L.A.; Cunha, A.A.S. & Almeida-Filho, A.X.A. 1992. Hydrocarbon distribution in coastal environment of Ilha Grande bay under influence of a maritime petroleum terminal. III Latin American Congress on Organic Geochemistry, Manaus.
- Meyers, P.A. & Ishiwatari, R. 1995. Organic matter accumulation records in lake sediments. Em: *Physics and Chemistry of Lakes*, Lerman, A., Imboden, D.M., Gat, J.R. (Eds), Berlin, Springer, 279-328.
-

-
- Mitra, S., Bianchi, T.S., 2003. A preliminary assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in the lower Mississippi River and Gulf of Mexico. *Marine Chemistry* 82, 273–288.
- Neff, J. M. 2002. Bioaccumulation in Marine Organisms. Effects of Contaminants from Oil Well Produced Water. Elsevier Science Publishers, Amsterdam. 452 p.
- NRC 1985. Oil in the Sea - inputs, fates and effects. National Academy Press, Washington, 601 pp.
- Readman, J.W., Fillman, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.-P., Catinni, C. & Mee, L.D. 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 44: 48-62.
- Reddy, C.M. & Quinn, J.G. 2001. The North Cape oil spill: hydrocarbons in Rhode Island coastal waters and Point Judith Pool. *Marine Environmental Research*, 52: 445-461.
- Sicre, M-A., Broyellw, I.; Lorre, A.; Saliot, A. 1993. Sources and Transport of Particulate Hydrocarbons in the Meso-tidal Changjiang Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 37(6): 557-573.
- Sicre, M-A., Marty, J.C.; Saliot, A; Aparício, X.; Grimalt, J.; Albaiges, J. 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin. *Atmospheric Environment* 21(10): 2247-2259.
- Simoneit, B. R. T. 1984. Organic matter of the troposphere. III Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. *Atmospheric Environment*, 18: 51-67.
- Simoneit, B.R.T. & Mazurik, M.A. 1982. Organic matter in the troposphere II: Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmospheric Environment*, 16: 2139-2159.
- Schulz-Bull, D.E.; Petrick, G.; Bruhn, R.; Duinker, J.C. 1998. Chlorobiphenyls (PCB) and PAHs in water masses of the northern North Atlantic. Original Research Article *Marine Chemistry*, Volume 61, Issues 1-2, Pages 101-114.
- Tolosa, I.; De Mora, S. J.; Fowler, S. W.; Villeneuve, J. P.; Bartocci, J. & Cattini, C. 2005. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine biota and coastal sediments from the Gulf and the Gulf of Oman. *Marine Pollution Bulletin*, 50(12): 1619-1623.
-

-
- Volkman, J.K. and Maxwell, J.R. 1980. Acyclic isoprenoids as biological markers. In: Biological Markers in the Sedimentary Record (R. B. Johns, ed.), Elsevier, Amsterdam. P. 1-42.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Veltkamp, D.J., Cretney, W.J. 1995. Terrestrial and marine biomarkers in a seasonally ice-covered Arctic estuary – integration of multivariate and biomarker approaches. *Marine Chemistry*, 49: 1-50.
- Yunker, M.B., Backus, S.M.; Graf Pannatier, E.; Jeffries, D.S.; Macdonald, R.W. 2002. Sources and significance of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian Rivers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55(1): 1-31.
- Wagener, A. L. R.; Carreira, R. S.; Hamacher, C.; Scofield, A. L.; Kalas, F. A.; Luz, L. G.; Costa, R. L.; Cordeiro, L. M. S.; Pires, L. C. M. & Severino, A. 2005a. Avaliação das condições físico-químicas da água - hidrocarbonetos. Em: Relatório Integrador do Projeto de Caracterização Ambiental das Águas Profundas na Bacia de Campos. PUC-Rio e UERJ, Rio de Janeiro, 56p.
- Wagener, A. D. L. R.; Carreira, R. S.; Hamacher, C.; Scofield, A. D. L.; Luz, L. G. & Pires, L. C. M. 2005b. Avaliação das condições físico-químicas da água - hidrocarbonetos. Relatório Integrador do Projeto de Monitoramento da Bacia do Ceará. PETROBRAS, Rio de Janeiro, cap. 4, 64p.
- Wagener, A. L. R.; Carreira, R. S.; Hamacher, C.; Scofield, A. L.; Kalas, F. A.; Farias, C. O.; Pires, L. C. M.; Luz, L. G.; Cordeiro, L. M. S.; Costa, R. L.; Poletto, T. V.; Lopes, T. V.; Lopes, M. B.; Belligotti, F. M. & Jasmim, L. N. 2006. Hidrocarbonetos na água. Em: Relatório Integrado do Programa de Monitoramento Ambiental da Bacia Potiguar. PUC-Rio e UERJ, Rio de Janeiro, 94p.
- Wang, Z.; Fingas, M.; Page, D.S. 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A*, 843: 369-411.
- Witt, G. 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 31(4-12): 237-248.
- Witt, G. 2002. Occurrence and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water bodies of the Baltic Sea. *Marine Chemistry*, 79: 49-66.
-

VI. ORIGEM E DISTRIBUIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR USANDO INDICADORES GEOQUÍMICOS

Resumo

Lipídios biomarcadores [ácidos graxos (FA), esteróis e alcoóis], isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$), aminoácidos totais hidrolisáveis (THAA) e carbon orgânico total (TOC) foram quantificados em 215 amostras de sedimentos superficiais coletadas em dois períodos (seco e úmido de 2008/2009) entre 25 e 3000 m de profundidade ao longo de 9 transectos transversais à margem continental. Também foram analisadas amostras de sedimento superficial em 2 cânions (Grussaí e Almirante Câmara) para os mesmos indicadores, com exceção de isótopos. O objetivo foi investigar os processos relacionados com a origem, transporte e acumulação de matéria orgânica (MO) na região de estudo. Nas amostras dos transectos, a composição de lipídios biomarcadores sugeriram a predominância de MO derivada de produtores primários e secundários na coluna d'água, mas foram observados gradientes espaciais significativos da qualidade e quantidade da MO sedimentar. As menores concentrações de lipídios, com predominância de compostos lábeis, foram medidas na plataforma continental (<150 m), exceto nas áreas influenciadas por ressurgência costeira e/ou por intrusão sub-superficial de água costeira, onde foram medidas altas concentrações de TOC e lipídios. O talude superior e médio (400 a 1300 m) exibiram as maiores concentrações de TOC e lipídios, mas com um maior influência de lipídios já alterados pela atividade bacteriana. Isto sugeriu que há exportação de materiais de áreas rasas para o talude, possivelmente devido à ação de vórtices e meandros da Corrente do Brasil e por correntes de fundo. No talude inferior (1900 a 3000 m), apenas os compostos mais recalcitrantes foram medidos acima dos limites de detecção. Em relação aos cânions, a distribuição dos lipídios biomarcadores sugeriram que eles são locais efetivos de acúmulo e transporte de MO lábil para porções mais profundas da margem continental. No geral, os isótopos e os THAA proveram informações que foram consistentes e corroboraram as observações feitas com base nos lipídios biomarcadores.

Abstract

Lipid biomarkers [fatty acids (FA), sterols and alcohols], stable isotopes ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$), total hydrolysable amino acids (THAA) and total organic carbon (TOC)

were quantified in 215 surface sediment samples collected in two periods (dry and rainy seasons of 2008/2009) at depths ranging from 25 m to 3000 m along 9 cross-margin transects. Surface sediment samples from two canyons (Grussaí and Almirante Câmara) were also analyzed for the same indicators, except for isotopes. The objective was to investigate the processes related to the origin, transport and accumulation of organic matter (OM) in the studied region. In the sediment from the cross-shelf transects, the lipid biomarker composition suggested predominance of OM derived from primary and secondary producers in the water column, but significant spatial gradients in the quality and quantity of the sedimentary OM were observed. Lower concentrations with predominance of labile lipids were measured at the continental shelf (<150 m), except near areas influenced by coastal upwelling and/or sub-surface water intrusion, where high concentrations of both TOC and lipids were measured. The upper and middle slope (400 to 1300 m), exhibited the highest concentrations of TOC and lipids, but with a greater influence of lipids altered by bacterial activity. This suggested the export of materials from shallow areas, possibly due to the action of eddies and meanders of the Brazil Current and bottom currents operating in the region. In the lower slope (1900 to 3000 m), only the more recalcitrant compounds were above detection limits. The presence of labile lipids in significant amount in the shelf and slope suggested the presence of bioavailable OM in the sediment, which in turn may have a major influence on the ecology of benthic communities. Regarding the canyons, the lipid biomarkers distribution suggested they represent sites of effective accumulation and transport of labile OM to deeper portions of the continental margin. In general, the isotopes and THAA provided complementary information which were consistent and corroborated the observations about the geochemistry of OM based on the lipid biomarkers.

1. INTRODUÇÃO

As margens continentais ocupam apenas 7 % da área total dos oceanos, mas desempenham um papel significativo no ciclo biogeoquímico da matéria orgânica (MO) (Gattuso *et al.*, 1998; Liu *et al.*, 2010; Ver *et al.*, 1999), pois respondem, por exemplo, por 14-30 % da produção primária global e quase 90 % da produção pesqueira (Fasham, 2003; Gattuso *et al.*, 1998). Além disso, uma parte significativa da MO total dos oceanos é soterrada nas margens continentais (Hedges and Keil, 1995), e, assim, estas regiões do oceano possuem elevado potencial para esto-

cagem do excesso de CO₂ atmosférico produzido pela queima de combustíveis fósseis (Chen, 2004; Frankignoulle and Borges, 2001).

Neste contexto, há grande interesse em saber a origem, a composição e a distribuição da MO nas margens continentais. No entanto, existem incertezas sobre o balanço entre produção, importação, reciclagem e exportação/acúmulo de MO dissolvida e particulada nestas regiões (Hopkinson Jr. *et al.*, 2001). Em particular, pouco se sabe como estas regiões respondem à variabilidade em fatores físicos, químicos e biológicos que direcionam o metabolismo ecossistêmico e à influência de fatores antrópicos na interface continente-oceano (Boyd and Trull, 2007; Gattuso *et al.*, 1998; Griffith *et al.*, 2009; Mackenzie *et al.*, 1993; Ver *et al.*, 1999). Outro aspecto relevante é que a compreensão da ecologia pelágica e bêntica nos sistemas aquáticos depende mais da qualidade do que da quantidade da MO que está disponível para os produtores primários e secundários (Pusceddu *et al.*, 2009 e referências citadas no texto).

Diversos indicadores geoquímicos, divididos, genericamente, entre razões elementares, composição isotópica e marcadores moleculares, podem ser considerados no estudo da geoquímica da MO em ambientes aquáticos (Bianchi and Canuel, 2011).

Muitos elementos que compõem a MO possuem mais de um isótopo estável, que por sua vez são encontrados na natureza em abundâncias distintas. Para o carbono, temos o ¹²C e o ¹³C, com 98,93% e 1,07% de abundância relativa e, para o nitrogênio, ¹⁴N e ¹⁵N, respectivamente representando 99,63% e 0,37% do total desse elemento (Rosman and Taylor, 1998). A assinatura (ou proporção) isotópica de elementos estáveis na MO é distinta daquela encontrada na natureza, pois em função da diferença de massa entre os isótopos há fracionamento isotópico (com segregação do isótopo mais pesado) durante os processos biológicos de produção e transformação de MO e, também, em função de fatores ambientais, tais como temperatura, pH e concentração dos elementos (Hoefs, 2009). No caso do carbono, há diferenças significativas nas razões ¹³C/¹²C dependendo do metabolismo de síntese de carbono das plantas superiores (vias C3, C4 e CAM), de fatores ambientais e da composição isotópica distinta do CO₂ utilizado pelas plantas terrestres (ar atmosférico) ou aquáticas (gás dissolvido) (Cerling *et al.*, 1997; Laws *et al.*, 1997; Popp *et al.*, 1998). Com isto, os isótopos estáveis de C são ferramentas úteis para distinguir fontes terrestres e marinhas de MO no sedimento (Carreira *et*

al., 2002; Macko *et al.*, 1993; Schmidt *et al.*, 2010; Westerhausen *et al.*, 1993). Para o nitrogênio, em função de ter um ciclo mais complexo, as assinaturas isotópicas desse elemento na MO são mais utilizadas para compreender processos biogeoquímicos do que para diferenciar fontes de MO, uma vez que dão informação sobre as diferentes fontes, naturais e antrópicas, do N que podem ser assimiladas pelo fitoplâncton (Möbius, 2013; Ogrinc *et al.*, 2005; Sachs *et al.*, 1999; Seitzinger and Giblin, 1996).

Os marcadores moleculares podem ser definidos como compostos (ou classe de compostos) cuja estrutura, ou o seu nível de transformação diagenética, podem ser relacionados a uma origem específica (Eglinton and Murphy, 1969; Killops and Killops, 1993). Diversas classes de compostos têm sido usadas como marcadores moleculares, incluindo aminoácidos, lipídios (ácidos graxos, esteróis, álcoois, hidrocarbonetos), ligninas, entre outros. A escolha por determinado tipo de marcador molecular depende da especificidade de cada composto em relação a uma determinada origem e, também, da resistência do composto à degradação bacteriana.

Em função da grande diversidade de fontes e da complexidade dos processos biogeoquímicos envolvidos, o estudo da biogeoquímica da MO usualmente requer informações derivadas de um conjunto amplo de indicadores geoquímicos. Assim, pela escolha apropriada destes indicadores, é possível caracterizar as contribuições relativas de fontes autóctones e alóctones, identificar os principais processos responsáveis pelo transporte, transformação e acúmulo de MO em ambientes aquáticos, assim como avaliar a sua biodisponibilidade como fonte de energia para os organismos heterotróficos (revisões em Bianchi and Canuel, 2011; Volkman, 2006).

Na margem continental sudeste do Brasil (23°00' - 28°30'S), uma das principais características oceanográficas é a ocorrência de eventos de ressurgência das Águas Centrais do Atlântico Sul (ACAS), que é fria e rica em nutrientes. Esses eventos são frequentemente observados na altura de Cabo Frio (23°S) durante os meses de primavera-verão, mas podem se estender por centenas de km na plataforma (Campos *et al.*, 2000; Lorenzetti and Gaeta, 1996; Silveira ., 2000; Valentin *et al.*, 1987). A ressurgência exerce grande influência sobre a produção pelágica e bentônica, tanto de organismos autotróficos quanto heterotróficos (De Leo and Pires-Vanin, 2006; Gonzalez-Rodriguez *et al.*, 1992; Guenther *et al.*, 2008; McManus *et al.*, 2007; Sumida *et al.*, 2005; Valentin *et al.*, 1986; Yoshinaga *et al.*, 2008). No entanto, informações sobre como a ressurgência influencia na qualidade e na

quantidade da MO que acumula nos sedimentos da margem continental são relativamente escassas e de resolução limitada no espaço e no tempo (Carreira *et al.*, 2010; Mahiques *et al.*, 2005; Mahiques *et al.*, 2004; Sumida *et al.*, 2005; Yoshinaga *et al.*, 2008).

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo central fazer uma investigação detalhada dos processos relacionados com a origem, o transporte e o acúmulo de MO nos sedimentos superficiais depositados na Bacia de Campos em escala regional, de forma a dar subsídios para a compreensão das relações ecológicas entre a natureza e composição da matéria orgânica e a estrutura da cadeia trófica bentônica na região. Para alcançar esse objetivo, será considerado um amplo conjunto de indicadores geoquímicos – teor de carbono orgânico, composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) e marcadores moleculares (lipídios, aminoácidos) – em 215 amostras de sedimento, coletadas em 9 transectos e abrangendo as isóbatas de 25 m a 3000 m.

2. METODOLOGIA

As determinações dos indicadores geoquímicos foram feitas em amostras compostas das três réplicas coletadas em cada estação. Detalhes sobre a amostragem e a metodologia analítica é no Capítulo 2 e aqui é feita uma breve descrição dos procedimentos. Os lipídios foram extraídos da amostra (~5g sedimento seco) em aparelho Soxhlet com solventes orgânicos e saponificados para separação dos compostos neutros e ácidos (KOH 3 M em metanol aquoso 20 % a 85 °C / 2 h), Os compostos neutros foram purificados em coluna de sílica e eluentes com polaridade crescente, derivados para sua volatilização (BSTFA a 85 °C / 30 min.) e determinados por CG/EM (ThermoFinnigan Focus/DSQ: coluna VF-5MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm , splitless, fullscan). Os compostos ácidos foram metilados após a saponificação (BF3 em metanol a 85 °C / 1 h) e determinados por CG/DIC (HP modelo 6890: mesmo modelo de coluna, splitless).

Os aminoácidos foram determinados por HPLC/UV com padronização interna, em fase reversa (C18), a 254 nm em alíquotas (~500 mg) desengorduradas e submetidas a hidrólise ácida sob aquecimento (1 mL de HCl 6 M, a 150°C / 90 min.) e a derivação (fenilisotiocianato – PITC). Padrões Internos (Metionona sulfona e nitrotirosina) foram adicionados previamente à hidrólise.

Os isótopos estáveis de C e N (razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) foram determinados por espectrometria de massa isotópica acoplado a analisador elementar (IRMS, ThermoFinnigan Delta Plus) em amostras descarbonatadas (~5 mg de sedimento seco, HCl 1M / 12 h). Foram usados dois padrões de razões isotópicas distintas para carbono e nitrogênio para calibração do equipamento e garantia da exatidão. As amostras foram analisadas em no mínimo duplicata. Os resultados finais estão reportados como deslocamento isotópico (‰) relativo ao PDB para carbono e para ao N_2 atmosférico para o nitrogênio.

O carbono orgânico total foi determinado por analisador elementar (Carlo Erba EA1110), em amostras descarbonatadas (HCl 1M/pH ~2).

3. RESULTADOS AMOSTRAS NOS TRANSECTOS

3.1. Lipídios

Os lipídios foram caracterizados em relação às classes de ácidos graxos, esteróis e álcoois (lineares e ramificados). Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 1 e 2 (período seco ou PS – talude amostrado em 2008 e plataforma em 2009) e nas Tabelas 3 e 4 (período chuvoso ou PC – 2009).

Lipídios totais

A concentração de lipídios totais (soma de 38 ácidos graxos (FA), 16 n-álcoois, fitol e 17 esteróis), considerando todas as 215 amostras nos 9 transectos coletados em duas amostragens, variaram de 0,10 a 36,61 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabelas 1 a 4), com uma mediana geral de 6,47 $\mu\text{g g}^{-1}$. A amostra H01 (25 m) no período chuvoso apresentou o valor máximo de 66,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabela 3), que foi considerado discrepante dos demais e, por isso, retirado do tratamento estatístico.

A comparação entre as medianas de concentração de lipídios totais (teste de Mann-Whitney – M-W, $p < 0,05$) mostraram que não há diferença de concentração para o conjunto de amostras coletadas em cada campanha (M-W $p = 0,72$). Por outro lado, há diferença significativa (teste de Kruskal-Wallis – K-W, $p < 0,05$) nas concentrações de lipídios totais entre os transectos (K-W, $p = 0,0012$) e entre as isóbatas (K-W, $p = 0,0000$), considerando-se as duas campanhas em conjunto. Isto ocorre em função das concentrações divididas em praticamente dois grupos: mais altas nos transectos A, B, C, H e I (entre 7,15 e 13,79 $\mu\text{g g}^{-1}$) e mais baixas

nos transectos D, E, F e G (entre 4,57 e 6,41 $\mu\text{g g}^{-1}$). As concentrações também se agruparam em três faixas distintas em relação às isóbatas: mais altas no talude superior (400 a 1000 m) e nas isóbatas de 25 e 75 m da plataforma (entre 9,67 e 14,27 $\mu\text{g g}^{-1}$); intermediárias nas demais isóbatas da plataforma (50, 100 e 150 m) e em 1300 e 1900 m (entre 4,52 e 8,97 $\mu\text{g g}^{-1}$); e mais baixas no talude inferior (3000 e 2500 m) (1,73 e 2,64 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente).

Embora não haja diferença estatística entre as campanhas, destaca-se que as concentrações de lipídios totais são sensivelmente mais altas na amostragem do período chuvoso para a mediana dos transectos (8,04 $\mu\text{g g}^{-1}$, contra 6,24 $\mu\text{g g}^{-1}$ na amostragem do período seco) e das isóbatas (8,92 $\mu\text{g g}^{-1}$, contra 6,97 $\mu\text{g g}^{-1}$ no período seco). Entretanto, no transecto B a mediana de concentração foi bem mais elevada no período seco (18,73 $\mu\text{g g}^{-1}$, contra 8,85 $\mu\text{g g}^{-1}$ no período chuvoso). Também no período seco, concentrações mais altas de lipídios totais foram medidas em quase todo o talude (isóbatas de 400, 700, 1900, 2500 e 3000 m).

Distribuição e composição das classes de lipídios

Todas as classes de lipídios (ácidos graxos, esteróis e álcoois) seguiram, de forma geral, a mesma distribuição espaço-temporal observada para os lipídios totais. Também não houve diferença estatística entre as duas amostragens, mas sim entre os transectos e as isóbatas.

Os ácidos graxos (FA) ocorreram na faixa entre 14 e 30 átomos de carbono ($\text{C}_{14} - \text{C}_{30}$) e foram a classe de lipídios mais abundante, com uma mediana global de concentração (i.e., para todas as amostras coletadas nas duas campanhas) de 4,84 $\mu\text{g g}^{-1}$ e variação entre 0,09 e 26,14 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabelas 1 a 4). Estas concentrações correspondem a 73 % (faixa de 27 a 99 %) dos lipídios totais. Os FA saturados e de cadeia curta (SCFA, $< \text{C}_{20}$) contribuíram com 40 % (faixa de 4 a 94 %) do total de FA, sendo os compostos saturados e monoinsaturados de C_{16} e C_{18} os mais abundantes (medianas de 7 a 25 %). Houve forte predomínio de compostos com número par de carbonos. Os ácidos graxos monoinsaturados (MUFA) com cadeias contendo C_{16} , C_{18} e C_{20} representaram, respectivamente, 12, 14 e 0,3 % do total de FA (faixa de <LQ a 60 %).

Os ácidos saturados de cadeia longa (LCFA; $\geq \text{C}_{22} - \text{C}_{30}$) ocorreram com forte predomínio de compostos com número par de carbonos na cadeia e representaram entre 0,6 a 59 % (mediana de 10 %) do total de FA, com destaque para o $\text{C}_{24}:0$ (mediana = 5 %; faixa de 0,4 a 20 %). A razão LCFA/SCFA variou entre 0,01 e 4,35 (mediana de

0,25), com valores sensivelmente mais altos no gradiente plataforma – talude inferior.

Os ácidos graxos poliinsaturados (PUFA; 2 a 6 insaturações nos compostos com C_{18} , C_{20} e C_{22}) representaram 6 % do total de FA (faixa de 0,6 a 26 %). Por outro lado, teores de PUFA acima de 10 % do total de ácidos graxos ocorreram em diversas estações da Bacia de Campos, mas principalmente na amostragem do período seco e na plataforma. Exceções foram a amostra G12 (PUFA = 64 % dos ácidos) no período chuvoso, mas com uma concentração muito baixa de lipídios totais, e a amostra D07 no período chuvoso, no talude (700 m), onde o PUFA representou 19 % dos ácidos totais.

Por fim, os FA ramificados (BRANCH; saturados e ramificados iso- e anteiso- C_{15} e C_{17} e 10-metil- C_{16}) contribuíram com 5 % para o total desta classe (entre 1,2 e 22 %). Contribuíram com mais de 10 % para o total de ácidos graxos em E01 e no talude dos transectos A, B, G, H e I no período seco; e em E01, G01 e H07 no período chuvoso. O transecto H foi o mais enriquecido em BRANCH, nos dois períodos, assim como a isóbata de 1000 m, em praticamente todos os transectos do período seco.

Os esteróis ocorreram entre C_{26} e C_{30} , abrangendo compostos saturados e insaturados. A mediana de concentração global de esteróis foi de $1,3 \mu\text{g g}^{-1}$ (faixa de <LQ a $16,7 \mu\text{g g}^{-1}$), o que corresponde a 6 % (faixa de <LQ a 43 %) do total de lipídios (Tabelas 1 a 4). As amostras do talude superior (400 m a 1000 m) apresentaram as concentrações mais altas do total de esteróis, variando entre $2,53$ a $2,93 \mu\text{g g}^{-1}$. Na plataforma, as concentrações mais altas foram encontradas a 75 m e a 100 m ($2,66$ e $2,00 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). A 2500 m e a 3000 m de profundidade, muitos esteróis estiveram em concentrações abaixo do limite de quantificação da metodologia e apresentaram as menores concentrações medianas ($0,21$ e $0,13 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). Nas amostras F12 e G12 do período seco e G12 e H12 do período chuvoso, não ocorreram esteróis quantificáveis.

Na amostragem do período seco, o transecto B apresentou as maiores concentrações do total de esteróis (mediana de $3,93 \mu\text{g g}^{-1}$), mas na do período chuvoso isto foi observado no transecto I (mediana de $1,93 \mu\text{g g}^{-1}$). Apesar de não haver diferença estatística entre as duas coletas, as concentrações de esteróis totais foram ligeiramente maiores no período chuvoso do que no período seco, tanto na plataforma ($1,57 \mu\text{g g}^{-1}$ contra $1,31 \mu\text{g g}^{-1}$) quanto no talude ($1,71 \mu\text{g g}^{-1}$ contra $1,47 \mu\text{g g}^{-1}$).

O colest-5-en- 3β -ol (colesterol; $27\Delta^5$) e o 24-etilcolest-5-en- 3β -ol (sitosterol; $29\Delta^5$) foram os esteróis mais abundantes, representando 26 % (faixa de 0,8 a 100 %) e 22 % (faixa de 2,6 a 100 %), respectivamente, do total de esteróis. É interessante observar

que o $27\Delta^5$ foi mais abundante nas estações da plataforma (até 150 m de profundidade) em comparação com as demais estações do transecto (400 m a 3000 m de profundidade), onde o esterol mais abundante foi o $29\Delta^5$. A razão $29\Delta^5/27\Delta^5$ passa de um valor mediano de 0,42 na plataforma para a mediana de 1,36 no talude. Quando $29\Delta^5$ e $27\Delta^5$ ocorreram em concentrações quantificáveis nas estações do talude inferior (2500 e 3000 m), a razão entre eles foi mais elevada que nas demais estações.

Outros esteróis relativamente abundantes, com as respectivas medianas de contribuição para o total de esteróis, foram: 24-metilcolesta-5,22E-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,22}$; 10 %); 24-etilcolesta-5,22E-dien-3 β -ol ($29\Delta^{5,22}$, estigmasterol; 8 %); colest-5,22-dien-3 β -ol ($27\Delta^{5,22}$, diidrocolesterol; 5 %); e 4 α ,23,24-trimetilcolest-22-en-3 β -ol ($30\Delta^{22}$, dinosterol; 4 %). Apesar de o talude ser mais enriquecido que a plataforma em todos os esteróis, da mesma forma que para todos os lipídios, os padrões de distribuição espacial do $28\Delta^{5,22}$ e do $27\Delta^{5,22}$ foram mais similares aos do $27\Delta^5$; ou seja, as concentrações mais elevadas ocorreram na plataforma. Já os esteróis $29\Delta^{5,22}$ e $30\Delta^{22}$ apresentaram distribuição parecida à do $29\Delta^5$, ou seja, com concentrações mais elevadas no talude.

Os esteróis $28\Delta^{5,22}$ e $30\Delta^{22}$ apresentaram correlação significativa ($r = 0,57$ a $0,93$, $p < 0,01$, Spearman) com os demais esteróis mais representativos (i.e., $27\Delta^5$, $29\Delta^5$ e $29\Delta^{5,22}$), assim como com os PUFA ($r = 0,36$ a $0,73$, $p < 0,01$, Spearman) e com o fitol ($r = 0,52$ a $0,74$, $p < 0,01$, Spearman). Os demais esteróis insaturados – 24-nor-colesta-5,22E-dien-3 β -ol ($26\Delta^{5,22}$), 27-nor-24-metilcolesta-5,22E-dien-3 β -ol ($27nor\Delta^{5,22}$), 5 α -colest-22E-en-3 β -ol ($27\Delta^{22}$), colesta-5,22E-dien-3 β -ol ($27\Delta^{5,22}$), 24-metil-5 α -colest-22E-en-3 β -ol ($28\Delta^{22}$), 24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,24(28)}$), 24-metilcolest-5-en-3 β -ol ($28\Delta^5$, campesterol) e 24-etil-5 α -colest-22-en-3 β -ol ($29\Delta^{22}$, estigmastanol) – contribuíram conjuntamente com 17 % (mediana) para o total de esteróis. Os esteróis saturados – 5 α -colestan-3 β -ol ($27\Delta^0$, colestanol), 24-metil-5 α -colestan-3 β -ol ($28\Delta^0$, campestanol) e 24-etil-5 α -colestan-3 β -ol ($29\Delta^0$, sitostanol) – representaram 4 %, 1 % e 3 % do total desta classe, respectivamente. O 5 β -colestan-3 β -ol (coprostanol) foi o esterol de menor ocorrência nos sedimentos estudados e respondeu por somente 0,4 % (mediana) para o total de esteróis.

Os álcoois ocorreram na faixa entre C_{14} e C_{30} , com mediana de concentração de $0,37 \mu\text{g g}^{-1}$ (faixa de $<LQ$ a $3,33 \mu\text{g g}^{-1}$) (Tabelas 1 a 4), contribuindo com a mediana global de 6 % para o total de lipídios. Embora também não tenha havido diferença estatística entre os dois períodos amostrais, os álcoois se diferenciaram dos ácidos graxos, esteróis e dos lipídios totais por terem apresentado concentrações sensivelmente

maiores no período seco ($0,39 \mu\text{g g}^{-1}$) em comparação ao período chuvoso ($0,35 \mu\text{g g}^{-1}$). Dentre os *n*-álcoois (sem considerar o fitol), os *n*-álcoois saturados de cadeia longa com número par de carbonos (LCOH; $\geq C_{22}$), foram o grupo mais abundante, com a mediana global (considerando todas as amostras nas duas coletas) de $0,14 \mu\text{g g}^{-1}$ (faixa de <LQ a $1,08 \mu\text{g g}^{-1}$) e contribuindo com a mediana de 42 % (faixa de <LQ a 100 %) para o total de *n*-álcoois. O C_{22} (mediana = 12 % do total) e o C_{20} (mediana = 8 %) e C_{28} (mediana = 7 %) foram os LCOH individuais mais abundantes. De uma forma geral, as maiores concentrações de LCOH foram medidas no talude superior e nos transectos B, C e I, também ligeiramente maiores no período seco.

Os *n*-álcoois saturados e de cadeia curta (SCOH; $< C_{20}$), também com um forte predomínio de compostos com cadeia par de carbonos, apresentaram mediana global de $0,06 \mu\text{g g}^{-1}$ (faixa de <LQ a $1,30 \mu\text{g g}^{-1}$), o que corresponde a 19 % (faixa de <LQ a 100 %) do total de álcoois. Embora em concentrações reduzidas em relação ao total de lipídios, o *n*-alcoool com C_{16} foi o SCOH mais abundante, com aproximadamente 6% do total de álcoois. Teores um pouco mais elevados de SCOH foram observados no talude dos transectos A, B e C, principalmente do período seco, nas amostras E01 (período seco) e G07 e G08 (período chuvoso). A razão LCOH/SCOH é expressivamente maior (de 4 a 10) nas isóbatas próximas à quebra de plataforma e talude superior (400 m a 1000 m), apresentando picos de valores no transectos I e na amostra F10 do período chuvoso.

Da mesma forma que o ácido graxo C_{20} , o *n*-alcoool C_{20} mostrou correlação significativa tanto com compostos de cadeia curta como de cadeia longa e por isso, não foi incluído em nenhuma das duas categorias. Este composto foi relativamente abundante nos sedimentos da bacia, contribuindo com a mediana de 5 % e valor máximo de 48 % para o total de álcoois, sem contar com as amostras D10 no período seco e I12 no período chuvoso, onde foi o único composto quantificado para esta classe.

O fitol (3,7,11,15-tetrametil-2-hexadeceno-1-ol), que incluiu a soma de compostos livres e ligados (uma vez que o protocolo analítico inclui uma etapa de saponificação) foi o composto mais abundante dentre os álcoois e teve mediana de concentração de $0,06 \mu\text{g g}^{-1}$ (<LQ a $0,91 \mu\text{g g}^{-1}$), o que corresponde ao valor mediano de 16 % (<LQ a 100 %) do total desta classe. Concentrações mais altas de fitol foram medidas no talude dos transectos B e C, nas amostras B01 (período seco) e D01, D03 e G08 (período chuvoso).

Tabela 1 - Concentrações (mediana, mínimo e máximo; $\mu\text{g g}^{-1}$) das classes de lipídios avaliadas (ácidos graxos, álcoois e esteróis) em sedimentos superficiais (0-2 cm) distribuídos em cinco isóbatas na plataforma continental da Bacia de Campos durante a amostragem do Período Seco (2009).

Legenda: ^aCOT: Carbono Orgânico Total; ^bLipídios totais: somatório dos compostos quantificados para ácidos graxos, álcoois e esteróis; ^cÁcidos graxos: SCFA (saturados pares de cadeia curta: C₁₄-C₁₉); LCFA (saturados pares de cadeia longa: C₂₂-C₃₀); Branch (ramificados: iso e anteiso C₁₅, C₁₇ e 10-metil-C₁₆ mais 15:0 e 17:0); MUFA (monoinsaturados de C₁₆, C₁₈ e C₂₀); PUFA (poliinsaturados de C₁₈, C₂₀ e C₂₂). ^dÁlcoois: SCOH (saturados pares de cadeia curta: C₁₄-C₁₈); LCOH (saturados pares de cadeia longa: C₂₂-C₃₂). ^eEsteróis a Δ b,c: a = número de átomos de C; b,c = posição da insaturação. <LQ: valores menores que o limite de quantificação metodológico (valor médio de LQ para lipídios = 0,03 $\mu\text{g g}^{-1}$); fn: número de determinações (quando n = 1, o valor apresentado refere-se ao valor absoluto da amostra).

Isóbata (m)	25	50	75	100	150
^a COT (mg g ⁻¹)	0,92 (<LQ-12,24)	0,85 (<LQ-3,19)	2,79 (1,47-10,59)	3,11 (0,84-12,92)	2,92 (<LQ-5,60)
^b Lipídios totais ($\mu\text{g g}^{-1}$)	7,00 (1,51-25,71)	2,81 (1,85-8,24)	11,32 (2,44-26,61)	8,37 (3,96-20,27)	4,27 (0,93-14,29)
^c Ácidos graxos ($\mu\text{g g}^{-1}$)					
Total	6,21 (0,53-14,74)	2,70 (1,20-6,54)	7,46 (1,91-20,56)	7,03 (1,87-14,23)	2,89 (0,74-7,27)
SCFA	2,40 (0,24-7,43)	1,01 (0,44-3,05)	4,00 (0,63-11,69)	3,13 (0,87-7,04)	1,35 (0,43-3,39)
LCFA	0,20 (0,04-1,91)	0,13 (0,03-0,45)	0,50 (0,11-3,05)	0,41 (0,15-3,12)	0,25 (0,05-0,84)
MUFA	1,84 (0,17-3,83)	0,74 (0,29-1,76)	2,20 (0,66-4,43)	1,80 (0,43-4,09)	0,79 (0,03-1,67)
PUFA	0,40 (<LQ-0,91)	0,18 (0,08-0,71)	0,78 (0,10-5,05)	0,64 (0,14-2,28)	0,31 (0,04-0,75)
Branch	0,42 (0,04-1,17)	0,14 (0,04-0,40)	0,46 (0,14-0,85)	0,29 (0,10-0,95)	0,16 (0,04-0,49)
^d Álcoois ($\mu\text{g g}^{-1}$)					
Total	0,32 (0,05-2,76)	0,09 (<LQ-0,99)	0,32 (0,99-1,13)	0,35 (0,05-0,95)	0,17 (<LQ-0,97)
SCOH	0,07 (<LQ-0,91)	2x10 ⁻⁵ (<LQ-0,44)	0,07 (<LQ-0,24)	2x10 ⁻⁵ (<LQ-0,52)	2x10 ⁻⁵ (<LQ-0,46)
LCOH	0,06 (<LQ-1,08)	6x10 ⁻⁵ (<LQ-0,27)	0,09 (<LQ-0,41)	0,04 (<LQ-0,45)	0,04 (<LQ-0,48)
Fitol	0,07 (0,05-0,52)	0,05 (<LQ-0,13)	0,11 (0,04-0,27)	0,12 (0,05-0,26)	0,05 (<LQ-0,17)
^e Esteróis ($\mu\text{g g}^{-1}$)					
Total	0,26 (0,10-8,22)	0,30 (0,07-2,58)	2,46 (0,43-5,74)	2,19 (0,65-6,51)	1,31 (0,03-6,06)
26 Δ ^{5,22}	0,001 (<LQ-0,16)	0,07 (n = 1)	0,001 (<LQ-0,12)	0,001 (<LQ-0,16)	0,001 (<LQ-0,08)
27nor Δ ^{5,22}	0,10 (n = 1)	0,05 (n = 1)	0,001 (<LQ-0,06)	0,001 (<LQ-0,09)	0,001 (<LQ-0,10)
Coprostanol	0,06 (n = 1)	<LQ	0,001 (<LQ-0,05)	<LQ	0,06 (n = 1)
27 Δ ²²	0,001 (<LQ-0,17)	0,01 (<LQ-0,07)	0,001 (<LQ-0,11)	0,03 (<LQ-0,11)	0,04 (<LQ-0,07)
27 Δ ⁵	0,13 (<LQ-2,00)	0,04 (<LQ-0,89)	1,07 (0,18-3,60)	1,15 (0,34-3,29)	0,42 (<LQ-2,16)
27 Δ ^{5,22}	0,001 (<LQ-0,49)	0,01 (<LQ-0,14)	0,11 (<LQ-0,34)	0,001 (<LQ-0,38)	0,08 (<LQ-0,31)
28 Δ ^{5,22}	0,06 (<LQ-0,78)	0,05 (<LQ-0,24)	0,18 (0,06-0,50)	0,23 (0,07-0,58)	0,12 (<LQ-0,66)
28 Δ ²²	0,001 (<LQ-0,21)	0,08 (n = 1)	0,05 (<LQ-0,08)	0,04 (<LQ-0,13)	0,001 (<LQ-0,15)
28 Δ ^{5,24(28)}	0,001 (<LQ-0,27)	0,07 (n = 1)	0,03 (<LQ-0,16)	0,03 (<LQ-0,17)	0,001 (<LQ-0,13)
28 Δ ⁵	0,001 (<LQ-0,41)	0,001 (<LQ-0,11)	0,06 (<LQ-0,23)	0,08 (<LQ-0,24)	0,001 (<LQ-0,15)
29 Δ ^{5,22}	0,001 (<LQ-0,52)	0,001 (<LQ-0,14)	0,12 (<LQ-0,28)	0,12 (0,06-0,40)	0,12 (<LQ-0,36)
29 Δ ²²	<LQ	<LQ	<LQ	0,06 (n = 1)	0,001 (<LQ-0,06)
29 Δ ⁵	0,05 (<LQ-1,18)	0,07 (<LQ-0,30)	0,30 (0,08-0,79)	0,29 (0,12-1,02)	0,26 (<LQ-1,29)
27 Δ ⁰	0,04 (<LQ-0,72)	0,001 (<LQ-0,15)	0,09 (0,03-0,27)	0,09 (0,04-0,27)	0,06 (<LQ-0,34)
28 Δ ⁰	0,001 (<LQ-0,21)	0,05 (n = 1)	0,001 (<LQ-0,09)	0,001 (<LQ-0,12)	0,001 (<LQ-0,09)
29 Δ ⁰	0,001 (<LQ-0,40)	0,001 (<LQ-0,11)	0,001 (<LQ-0,18)	0,04 (<LQ-0,22)	0,001 (<LQ-0,21)
30 Δ ²²	0,001 (<LQ-0,54)	0,001 (<LQ-0,13)	0,001 (<LQ-0,32)	0,001 (<LQ-0,31)	0,01 (<LQ-0,34)

Tabela 2 - Concentrações (mediana, mínimo e máximo; $\mu\text{g g}^{-1}$) das classes de lipídios avaliadas (ácidos graxos, álcoois e esteróis) em sedimentos superficiais (0-2 cm) distribuídos em sete isóbatas no talude continental da Bacia de Campos durante a amostragem do Período Seco (2008).

Isóbata (m)	400	700	1000	1300	1900	2500	3000
^a COT (mg g ⁻¹)	6,29 (4,99-16,15)	12,62 (3,77-17,99)	9,29 (6,39-16,23)	8,25 (3,51-14,18)	5,93 (5,14-8,14)	3,12 (2,24-4,74)	2,74 (1,24-3,52)
^b Lipídios totais ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10,71 (7,25-30,31)	16,60 (4,58-36,61)	9,66 (5,87-31,06)	6,95 (4,51-20,45)	5,04 (2,74-19,89)	3,67 (1,38-6,43)	2,24 (0,72-5,27)
^c Ácidos graxos ($\mu\text{g g}^{-1}$)							
Total	6,60 (3,59-19,18)	10,87 (2,20-23,77)	7,14 (4,00-11,95)	5,12 (1,75-11,22)	3,89 (1,35-18,17)	2,28 (0,51-6,01)	1,64 (0,72-5,27)
SCFA	2,42 (1,46-8,30)	3,53 (0,59-7,64)	2,64 (1,17-5,62)	2,17 (0,91-4,14)	1,51 (0,37-7,29)	0,64 (0,03-3,58)	0,70 (0,25-4,55)
LCFA	1,03 (0,41-2,17)	1,46 (0,18-4,33)	0,86 (0,44-2,14)	0,40 (0,03-1,78)	0,36 (0,14-2,05)	0,23 (0,15-0,59)	0,19 (<LQ-0,33)
MUFA	2,00 (1,03-4,88)	3,17 (0,74-6,01)	1,65 (1,07-2,87)	1,19 (0,58-3,18)	0,66 (0,55-5,82)	0,51 (0,14-1,01)	0,33 (0,03-0,47)
PUFA	0,49 (0,11-1,17)	0,58 (0,19-1,14)	0,21 (0,05-0,57)	0,12 (0,03-0,32)	0,10 (<LQ-1,05)	0,07 (<LQ-0,13)	0,07 (<LQ-0,10)
Branch	0,48 (0,17-1,20)	0,51 (0,11-2,72)	1,09 (0,16-2,18)	0,63 (0,11-2,05)	0,21 (0,07-0,85)	0,09 (0,02-0,20)	0,07 (0,03-0,14)
^d Álcoois ($\mu\text{g g}^{-1}$)							
Total	1,24 (0,53-2,76)	1,07 (0,12-3,00)	0,69 (0,10-3,33)	0,36 (<LQ-1,53)	0,44 (<LQ-1,73)	0,32 (0,10-1,54)	0,38 (<LQ-0,57)
SCOH	0,25 (0,07-0,58)	0,17 (<LQ-0,78)	0,09 (<LQ-1,16)	1x10 ⁻⁵ (<LQ-0,44)	1x10 ⁻⁵ (<LQ-0,62)	0,06 (<LQ-1,30)	0,08 (<LQ-0,13)
LCOH	0,55 (0,29-1,00)	0,56 (0,06-0,98)	0,32 (0,05-0,91)	0,21 (<LQ-0,56)	0,15 (<LQ-0,44)	0,19 (0,05-0,29)	0,16 (<LQ-0,29)
Fitol	0,13 (0,09-0,85)	0,20 (<LQ-0,91)	0,07 (<LQ-0,83)	0,06 (<LQ-0,22)	3x10 ⁻⁶ (<LQ-0,51)	0,05 (<LQ-0,28)	4x10 ⁻⁶ (<LQ-0,16)
^e Esteróis ($\mu\text{g g}^{-1}$)							
Total	3,10 (1,13-10,51)	4,36 (1,41-9,84)	1,89 (0,78-16,74)	1,47 (0,40-7,71)	0,48 (0,21-0,90)	0,29 (0,09-0,60)	0,18 (<LQ-0,41)
26 Δ ²²	0,18 (n = 1)	<LQ	<LQ	0,06 (n = 1)	<LQ	0,04 (n = 1)	<LQ
27nor Δ ^{5,22}	0,06 (<LQ-0,16)	0,06 (<LQ-0,16)	0,14 (n = 1)	0,05 (n = 1)	<LQ	<LQ	<LQ
Coprostanol	0,10 (n = 1)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
27 Δ ²²	0,06 (<LQ-0,17)	0,05 (<LQ-0,15)	0,001 (<LQ-0,14)	0,001 (<LQ-0,10)	<LQ	0,04 (n = 1)	<LQ
27 Δ ⁵	0,68 (0,20-2,13)	1,31 (0,37-3,26)	0,37 (0,15-2,92)	0,25 (0,07-1,36)	0,12 (0,04-0,16)	0,001 (<LQ-0,10)	0,001 (<LQ-0,15)
27 Δ ^{5,22}	0,16 (0,07-0,62)	0,18 (0,06-0,66)	0,10 (<LQ-0,92)	0,07 (<LQ-0,41)	0,001 (<LQ-0,05)	<LQ	<LQ
28 Δ ^{5,22}	0,32 (0,12-1,38)	0,32 (0,16-1,20)	0,23 (0,07-2,14)	0,15 (0,05-1,00)	0,06 (<LQ-0,07)	0,001 (<LQ-0,05)	<LQ
28 Δ ²²	0,08 (<LQ-0,24)	0,07 (<LQ-0,18)	0,02 (<LQ-0,23)	0,001 (<LQ-0,06)	0,001 (<LQ-0,04)	0,001 (<LQ-0,05)	<LQ
28 Δ ^{5,24(28)}	0,09 (<LQ-0,41)	0,11 (0,03-0,30)	0,05 (<LQ-0,47)	0,05 (<LQ-0,23)	<LQ	0,04 (n = 1)	<LQ
28 Δ ⁵	0,10 (0,04-0,37)	0,11 (0,04-0,32)	0,06 (0,03-0,47)	0,05 (<LQ-0,23)	0,001 (<LQ-0,04)	0,03 (n = 1)	<LQ
29 Δ ^{5,22}	0,26 (0,10-0,84)	0,28 (0,14-0,90)	0,16 (0,07-1,50)	0,17 (0,05-0,67)	0,04 (<LQ-0,07)	0,001 (<LQ-0,05)	0,02 (<LQ-0,05)
29 Δ ²²	0,07 (<LQ-0,21)	0,07 (<LQ-0,18)	0,02 (<LQ-0,60)	0,05 (n = 1)	0,001 (<LQ-0,04)	0,03 (n = 1)	<LQ
29 Δ ⁵	0,67 (0,21-2,43)	0,85 (0,42-2,22)	0,58 (0,20-4,03)	0,40 (0,16-2,15)	0,19 (0,08-0,26)	0,11 (0,05-0,22)	0,08 (<LQ-0,12)
27 Δ ⁰	0,16 (0,08-0,50)	0,12 (0,06-0,40)	0,09 (0,05-0,49)	0,09 (0,03-0,28)	0,05 (0,03-0,06)	0,001 (<LQ-0,04)	0,02 (<LQ-0,05)
28 Δ ⁰	0,06 (<LQ-0,18)	0,06 (<LQ-0,13)	0,04 (<LQ-0,19)	0,08 (n = 1)	0,04 (n = 1)	<LQ	<LQ
29 Δ ⁰	0,19 (0,07-0,48)	0,12 (0,06-0,28)	0,11 (0,05-0,82)	0,07 (0,03-0,36)	0,05 (<LQ-0,09)	0,001 (<LQ-0,05)	0,045 (<LQ-0,051)
30 Δ ²²	0,18 (0,13-0,93)	0,23 (0,04-0,63)	0,21 (<LQ-1,80)	0,06 (<LQ-0,78)	0,04 (<LQ-0,07)	0,001 (<LQ-0,09)	<LQ

Legenda: ^aCOT: Carbono Orgânico Total; ^bLipídios totais: somatório dos compostos quantificados para ácidos graxos, álcoois e esteróis; ^cÁcidos graxos: SCFA (saturados pares de cadeia curta: C₁₄-C₁₈); LCFA (saturados pares de cadeia longa: C₂₀-C₃₀); Branch (ramificados: iso e anteiso C₁₅, C₁₇ e 10-metil-C₁₆ mais 15:0 e 17:0); MUFA (monoin-saturados de C₁₆, C₁₈ e C₂₀); PUFA (poliinsaturados de C₁₈, C₂₀ e C₂₂); ^dÁlcoois: SCOH (saturados pares de cadeia curta: C₁₄-C₁₈); LCOH (saturados pares de cadeia longa: C₂₂-C₃₂); ^eEsteróis a^{b,c}: a = número de átomos de C; b,c = posição da insaturação. <LQ: valores menores que o limite de quantificação metodológico (valor médio de LQ para lipídios = 0,03 $\mu\text{g g}^{-1}$); fn: número de determinações (quando n = 1, o valor apresentado refere-se ao valor absoluto da amostra).

Tabela 3 - Concentrações (mediana, mínimo e máximo; $\mu\text{g g}^{-1}$) das classes de lipídios avaliadas (ácidos graxos, álcoois e esteróis) em sedimentos superficiais (0-2 cm) distribuídos em cinco isóbatas na plataforma continental da Bacia de Campos durante a amostragem do Período Chuvoso (2009).

Legenda: ^aCOT: Carbono Orgânico Total; ^bLipídios totais: somatório dos compostos quantificados para ácidos graxos, álcoois e esteróis; ^cÁcidos graxos: SCFA (saturados pares de cadeia curta: C_{14} - C_{19}); LCFA (saturados pares de cadeia longa: C_{22} - C_{30}); Branch (ramificados: iso e anteiso C_{15} , C_{17} e 10-metil- C_{16} mais 15:0 e 17:0); MUFA (monoinsaturados de C_{16} , C_{18} e C_{20}); PUFA (poliinsaturados de C_{18} , C_{20} e C_{22}). ^dÁlcoois: SCOH (saturados pares de cadeia curta: C_{14} - C_{19}); LCOH (saturados pares de cadeia longa: C_{22} - C_{32}). ^eEsteróis $a\Delta^{b,c}$: a = número de átomos de C; b, c = posição da insaturação. <LQ: valores menores que o limite de quantificação metodológico (valor médio de LQ para lipídios = $0,03 \mu\text{g g}^{-1}$); 'n: número de determinações (quando n = 1, o valor apresentado refere-se ao valor absoluto da amostra).

Isóбата (m)	25	50	75	100	150
^a COT (mg g^{-1})	0,54 (<LQ-12,61)	0,64 (<LQ-3,36)	2,62 (<LQ-13,10)	3,79 (0,66-13,64)	3,24 (<LQ-6,11)
^b Lipídios totais ($\mu\text{g g}^{-1}$)	13,87 (8,00-66,83)	6,51 (4,04-16,52)	14,32 (2,45-31,66)	9,58 (1,89-17,08)	5,56 (0,57-9,45)
^c Ácidos graxos ($\mu\text{g g}^{-1}$)					
Total	12,56 (5,01-66,46)	5,25 (2,98-9,07)	10,92 (1,65-23,62)	7,26 (1,50-10,18)	3,94 (0,41-6,70)
SCFA	5,92 (2,35-30,07)	2,07 (0,52-3,42)	4,90 (0,59-12,35)	3,20 (0,57-4,34)	1,94 (0,24-3,20)
LCFA	0,34 (0,08-1,77)	0,21 (0,11-0,41)	0,51 (0,12-1,73)	0,54 (0,13-1,81)	0,26 (0,02-1,54)
MUFA	4,13 (1,50-26,58)	1,80 (1,07-6,53)	2,61 (0,62-5,00)	1,59 (0,51-2,90)	0,74 (0,12-1,62)
PUFA	0,82 (0,22-2,78)	0,54 (0,19-1,11)	0,82 (0,12-4,48)	0,56 (0,13-1,10)	0,25 (0,02-0,48)
Branch	0,57 (0,20-4,90)	0,27 (0,16-0,35)	0,45 (0,11-0,82)	0,36 (0,08-0,58)	0,18 (0,01-0,46)
^d Álcoois ($\mu\text{g g}^{-1}$)					
Total	0,35 (0,13-1,40)	0,09 (0,06-0,68)	0,30 (0,13-0,92)	0,29 (<LQ-1,21)	0,20 (<LQ-0,81)
SCOH	0,15 (<LQ-0,49)	1×10^{-5} (<LQ-0,22)	1×10^{-5} (<LQ-0,18)	1×10^{-5} (<LQ-0,30)	2×10^{-5} (<LQ-0,16)
LCOH	0,09 (<LQ-0,35)	2×10^{-5} (<LQ-0,16)	0,05 (<LQ-0,21)	0,09 (<LQ-0,48)	0,05 (<LQ-0,38)
Fitol	0,10 (0,05-0,66)	0,06 (0,04-0,28)	0,14 (<LQ-0,62)	0,08 (<LQ-0,30)	0,07 (<LQ-0,11)
^e Esteróis ($\mu\text{g g}^{-1}$)					
Total	1,54 (0,24-9,15)	0,83 (0,32-6,77)	2,87 (0,62-7,28)	1,80 (0,39-5,69)	0,87 (0,16-2,53)
26 Δ^5 ,22	0,001 (<LQ-0,16)	0,001 (<LQ-0,06)	0,001 (<LQ-0,11)	0,001 (<LQ-0,16)	0,001 (<LQ-0,04)
27nor Δ^5 ,22	0,001 (<LQ-0,09)	0,001 (<LQ-0,05)	0,04 (<LQ-0,07)	0,02 (<LQ-0,13)	0,001 (<LQ-0,06)
Coprostanol	0,001 (<LQ-0,050)	<LQ	<LQ	0,04 (n = 1)	0,04 (n = 1)
27 Δ^{22}	0,001 (<LQ-0,11)	0,001 (<LQ-0,05)	0,001 (<LQ-0,09)	0,04 (<LQ-0,08)	0,05 (<LQ-0,05)
27 Δ^5	0,39 (0,04-3,39)	0,31 (0,11-4,46)	0,96 (0,14-4,90)	0,064 (0,11-1,53)	0,32 (0,06-1,90)
27 $\Delta^{5,22}$	0,09 (<LQ-0,54)	0,05 (0,04-0,17)	0,11 (0,05-0,35)	0,09 (<LQ-0,40)	0,06 (<LQ-0,16)
28 $\Delta^{5,22}$	0,18 (0,07-0,96)	0,09 (0,06-0,37)	0,30 (0,06-0,53)	0,18 (0,05-0,69)	0,08 (<LQ-0,26)
28 Δ^{22}	0,001 (<LQ-0,17)	0,001 (<LQ-0,06)	0,05 (<LQ-0,10)	0,04 (<LQ-0,13)	0,001 (<LQ-0,08)
28 $\Delta^{5,24(28)}$	0,05 (<LQ-0,21)	0,001 (<LQ-0,07)	0,06 (<LQ-0,16)	0,06 (<LQ-0,19)	0,001 (<LQ-0,05)
28 Δ^5	0,06 (<LQ-0,59)	0,05 (<LQ-0,15)	0,07 (<LQ-0,21)	0,07 (<LQ-0,22)	0,06 (<LQ-0,11)
29 $\Delta^{5,22}$	0,09 (<LQ-0,70)	0,06 (<LQ-0,31)	0,18 (<LQ-0,31)	0,14 (0,04-0,32)	0,09 (<LQ-0,20)
29 Δ^{22}	<LQ	0,04 (n = 1)	0,001 (<LQ-0,07)	0,001 (<LQ-0,039)	0,001 (<LQ-0,07)
29 Δ^5	0,12 (0,04-1,39)	0,11 (0,06-0,81)	0,42 (0,09-0,72)	0,31 (0,06-1,01)	0,13 (0,04-0,40)
27 Δ^0	0,04 (<LQ-0,82)	0,06 (<LQ-0,22)	0,10 (<LQ-0,37)	0,07 (0,04-0,29)	0,04 (<LQ-0,14)
28 Δ^0	0,001 (<LQ-0,22)	0,04 (n = 1)	0,02 (<LQ-0,11)	0,001 (<LQ-0,12)	0,06 (n = 1)
29 Δ^0	0,001 (<LQ-0,34)	0,001 (<LQ-0,08)	0,02 (<LQ-0,14)	0,04 (<LQ-0,19)	0,001 (<LQ-0,08)
30 Δ^{22}	0,03 (<LQ-0,32)	0,001 (<LQ-0,08)	0,06 (<LQ-0,18)	0,07 (<LQ-0,23)	0,05 (<LQ-0,10)

Tabela 4 - Concentrações (mediana, mínimo e máximo: $\mu\text{g g}^{-1}$) das classes de lipídios avaliadas (ácidos graxos, álcoois e esteróis) em sedimentos superficiais (0-2 cm) distribuídos em sete isóbatas no talude continental da Bacia de Campos durante a amostragem do Período Chuvoso (2009).

Isóbata (m)	400	700	1000	1300	1900	2500	3000
^a COT (mg g ⁻¹)	6,88 (4,24-16,36)	9,19 (3,33-17,38)	9,82 (4,32-16,34)	7,55 (2,73-12,23)	6,40 (4,58-7,30)	3,18 (2,44-4,53)	1,77 (0,79-3,55)
^b Lipídios totais ($\mu\text{g g}^{-1}$)	8,63 (6,50-19,60)	11,93 (6,02-27,17)	12,68 (6,15-19,63)	9,21 (3,28-14,01)	3,99 (0,91-6,44)	1,61 (0,85-3,96)	1,23 (0,10-1,35)
^c Ácidos graxos ($\mu\text{g g}^{-1}$)							
Total	5,46 (3,83-11,62)	8,73 (3,97-14,90)	8,13 (4,55-13,36)	5,26 (2,08-11,06)	2,98 (0,87-5,12)	1,04 (0,49-3,61)	0,99 (0,10-1,24)
SCFA	1,96 (1,16-4,78)	3,01 (1,31-5,45)	2,52 (1,62-7,53)	1,53 (0,62-6,35)	0,86 (0,28-3,55)	0,40 (<LQ-1,59)	0,29 (<LQ-0,59)
LCFA	0,70 (0,46-1,93)	1,00 (0,31-2,01)	0,84 (0,38-2,01)	0,49 (0,25-1,40)	0,23 (0,10-0,44)	0,21 (0,13-0,60)	0,13 (0,03-0,23)
MUFA	1,83 (1,26-3,74)	2,33 (1,12-5,29)	2,73 (1,43-3,87)	1,75 (0,74-3,37)	0,94 (0,22-1,25)	0,40 (0,04-0,85)	0,25 (<LQ-0,39)
PUFA	0,26 (0,18-0,55)	0,32 (0,14-1,00)	0,48 (0,28-0,90)	0,24 (0,08-0,41)	0,08 (0,05-0,21)	0,04 (0,02-0,30)	0,06 (0,01-0,09)
Branch	0,29 (0,17-0,60)	0,32 (0,11-1,65)	0,32 (0,19-0,63)	0,21 (0,09-0,47)	0,14 (0,04-0,17)	0,05 (<LQ-0,21)	0,04 (<LQ-0,08)
^d Álcoois ($\mu\text{g g}^{-1}$)							
Total	0,83 (0,36-1,42)	0,91 (0,39-1,39)	0,84 (0,33-2,17)	0,48 (0,21-0,96)	0,49 (<LQ-0,84)	0,13 (0,05-0,33)	0,03 (<LQ-0,27)
SCOH	0,16 (<LQ-0,35)	0,17 (<LQ-0,80)	0,15 (<LQ-0,96)	0,11 (<LQ-0,27)	0,09 (<LQ-0,69)	1x10 ⁻⁵ (<LQ-0,12)	1x10 ⁻⁵ (<LQ-0,11)
LCOH	0,30 (0,13-0,57)	0,31 (0,13-0,56)	0,33 (0,08-0,48)	0,29 (0,06-0,50)	0,15 (<LQ-0,40)	0,09 (<LQ-0,23)	3x10 ⁻⁵ (<LQ-0,10)
Fitol	0,10 (<LQ-0,34)	0,08 (<LQ-0,29)	0,08 (0,04-0,74)	0,06 (<LQ-0,14)	0,037 (<LQ-0,056)	2x10 ⁻⁶ (<LQ-0,043)	0,04 (n = 1)
^e Esteróis ($\mu\text{g g}^{-1}$)							
Total	2,77 (1,37-7,68)	2,80 (1,15-11,17)	3,16 (1,06-7,48)	1,71 (0,67-4,34)	0,51 (0,04-1,50)	0,13 (0,05-0,39)	0,09 (<LQ-0,15)
26 Δ ²²	0,06 (<LQ-0,11)	0,04 (<LQ-0,11)	0,001 (<LQ-0,10)	0,02 (<LQ-0,05)	0,001 (<LQ-0,038)	<LQ	<LQ
27nor Δ ^{5,22}	0,05 (<LQ-0,11)	0,04 (<LQ-0,12)	0,06 (<LQ-0,12)	0,05 (n = 1)	<LQ	<LQ	<LQ
Coprostanol	0,05 (n = 1)	0,04 (n = 1)	0,08 (n = 1)	0,05 (n = 1)	0,001 (<LQ-0,04)	0,03 (n = 1)	<LQ
27 Δ ²²	0,06 (<LQ-0,11)	0,05 (<LQ-0,12)	0,05 (<LQ-0,11)	0,001 (<LQ-0,05)	0,04 (n = 1)	0,05 (n = 1)	0,04 (n = 1)
27 Δ ⁵	0,61 (0,26-1,20)	0,73 (0,23-3,30)	0,58 (0,27-1,21)	0,28 (0,14-0,80)	0,11 (0,03-0,40)	0,04 (<LQ-0,08)	0,02 (<LQ-0,05)
27 Δ ^{5,22}	0,18 (0,08-0,38)	0,11 (0,04-0,47)	0,19 (0,07-0,37)	0,11 (0,03-0,18)	0,04 (<LQ-0,09)	0,001 (<LQ-0,04)	<LQ
28 Δ ^{5,22}	0,41 (0,16-0,89)	0,27 (0,13-0,18)	0,40 (0,11-0,85)	0,19 (0,06-0,54)	0,05 (<LQ-0,12)	0,001 (<LQ-0,05)	<LQ
28 Δ ²²	0,07 (<LQ-0,18)	0,05 (<LQ-0,21)	0,04 (<LQ-0,16)	0,001 (<LQ-0,05)	0,001 (<LQ-0,05)	0,04 (n = 1)	<LQ
28 Δ ^{5,24(28)}	0,09 (<LQ-0,19)	0,09 (<LQ-0,24)	0,06 (<LQ-0,16)	0,05 (<LQ-0,08)	0,04 (n = 1)	0,04 (n = 1)	<LQ
28 Δ ⁵	0,11 (0,04-0,33)	0,08 (0,04-0,52)	0,08 (0,04-0,30)	0,06 (<LQ-0,14)	0,001 (<LQ-0,08)	<LQ	<LQ
29 Δ ^{5,22}	0,26 (0,14-0,86)	0,22 (0,05-1,17)	0,29 (0,06-0,77)	0,15 (0,03-0,50)	0,06 (<LQ-0,10)	0,001 (<LQ-0,05)	0,001 (<LQ-0,04)
29 Δ ²²	0,08 (n = 1)	<LQ	0,08 (n = 1)	<LQ	0,03 (n = 1)	<LQ	0,001 (<LQ-0,03)
29 Δ ⁵	0,07 (0,29-1,82)	0,80 (0,26-2,09)	0,98 (0,31-1,97)	0,53 (0,14-1,63)	0,14 (<LQ-0,39)	0,06 (<LQ-0,10)	0,001 (<LQ-0,07)
27 Δ ⁰	0,15 (0,08-0,40)	0,12 (0,05-0,56)	0,09 (<LQ-0,39)	0,07 (<LQ-0,15)	0,036 (<LQ-0,044)	0,04 (n = 1)	<LQ
28 Δ ⁰	0,04 (<LQ-0,17)	0,04 (<LQ-1,17)	0,03 (<LQ-0,15)	0,001 (<LQ-0,06)	<LQ	<LQ	<LQ
29 Δ ⁰	0,12 (0,06-0,39)	0,13 (0,05-0,42)	0,10 (<LQ-0,35)	0,08 (0,03-0,13)	0,001 (<LQ-0,08)	<LQ	0,04 (n = 1)
30 Δ ²²	0,13 (<LQ-0,76)	0,18 (<LQ-0,49)	0,16 (<LQ-0,49)	0,08 (<LQ-0,18)	0,001 (<LQ-0,11)	0,001 (<LQ-0,06)	0,001 (<LQ-0,04)

Legenda: ^aCOT: Carbono Orgânico Total; ^bLipídios totais: somatório dos compostos quantificados para ácidos graxos, álcoois e esteróis; ^cÁcidos graxos: SCFA (saturados) pares de cadeia curta: C₁₄-C₁₈; LCFA (saturados) pares de cadeia longa: C₂₂-C₃₀; Branch (ramificação): iso e anteiso C₁₅, C₁₇ e 10-metil-C₁₆, mais 15:0 e 17:0; MUFA (monoinsaturados de C₁₆, C₁₈ e C₂₀); PUFA (poliinsaturados de C₁₈, C₂₀ e C₂₂); Álcoois: SCOH (saturados) pares de cadeia curta: C₁₄-C₁₉; LCOH (saturados) pares de cadeia longa: C₂₂-C₃₂; ^eEsteróis a^b:c: a = número de átomos de C; b, c = posição da insaturação. <LQ: valores menores que o limite de quantificação metodológico (valor médio de LQ para lipídios = 0,03 $\mu\text{g g}^{-1}$); fn: número de determinações (quando n = 1, o valor apresentado refere-se ao valor absoluto da amostra).

3.2. Aminoácidos nas amostras dos transectos

Os aminoácidos (AA) foram caracterizados em relação à composição detalhada de 17 compostos protéicos na fração denominada total de aminoácidos hidrolizáveis (THAA).

Aminoácidos totais

A concentração de aminoácidos totais (soma de 17 compostos quantificados), considerando todas as amostras, variou de <LQ a 358,6 $\mu\text{g g}^{-1}$, com valor mediano global de 75,48 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabelas 5 e 6). Não houve diferença estatística de concentração para o conjunto de amostras coletadas em cada campanha (M-W $p = 0,19$). Por outro lado, houve diferença significativa nas concentrações de lipídios totais entre os transectos (K-W, $p = 0,04$) e entre as isóbatas (K-W, $p = 0,0000$), considerando-se as duas campanhas em conjunto. Isto ocorre principalmente devido à diferença entre a plataforma (mediana geral = 126,67 $\mu\text{g g}^{-1}$) e o talude (mediana geral = 66,13 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Relação entre aminoácidos nos sedimentos coletados nos transectos de A a I

Os compostos de aminoácidos individuais são comparados em termos de percentual molar (%mol), cujas medianas variaram pouco entre as amostragens do período seco e chuvoso. E como não houve diferença estatística entre elas, os valores medianos dos AA apresentados consideraram as duas coletas conjuntamente. Glicina (mediana 23,13 %mol, faixa de 4,24 a 59,76 %mol) e ácido aspártico (mediana = 12,75 %mol, faixa de 3,11 a 32,41 %mol) foram os AA individuais mais abundantes. Arginina (mediana = 11,50 %mol) – apesar de só ter ocorrido em 27 % das amostras –, ácido glutâmico (10,07 %mol), alanina (9,95 %mol), prolina (8,98 %mol) e serina (8,18 %mol) também apresentaram concentrações relativamente altas. Valina, apesar de não apresentar concentrações tão elevadas (mediana = 6,46 %mol), foi o aminoácido mais comum nas amostras da malha regional da Bacia de Campos (92 % de ocorrência). Cisteína e histidina apresentaram as menores ocorrências e as menores concentrações nos sedimentos estudados (abaixo de 20 % de ocorrência e medianas de concentração < 2 %mol). Arginina, treonina, metionina e fenilalanina apresentaram valores maiores que o LQ em menos de 35 % das amostras. Lisina ocorreu em baixas concentrações (4,13 %mol) e em 60 % das amostras.

Tabela 5 - Concentrações (mediana, mínimo e máximo; $\mu\text{g g}^{-1}$) dos 17 aminoácidos avaliados em sedimentos superficiais (0-2 cm) distribuídos em doze isóbatas na margem continental da Bacia de Campos durante a amostragem do Período Seco (2009).

Legenda: ^aTotal: somatório dos compostos de aminoácidos identificados; <LD: valores menores que o limite de detecção (valor médio de LD para aminoácidos = 0,25 $\mu\text{g g}^{-1}$); ^{bn}: número de determinações (quando n = 1, o valor apresentado refere-se ao valor absoluto da amostra).

Isóbata (m)	25	50	75	100	150	400
^a Total ($\mu\text{g g}^{-1}$)	19,59 (<LD-117,61)	52,56 (<LD-140,04)	121,28 (<LD-251,73)	130,33 (23,59-205,73)	120,35 (14,62-154,54)	132,22 (<LD-154,40)
Ácido aspártico	4,75 (<LD-16,18)	9,88 (<LD-23,92)	9,63 (<LD-34,04)	15,28 (3,91-32,96)	18,28 (1,27-27,92)	13,01 (<LD-18,87)
Serina	1,41 (<LD-9,29)	3,23 (<LD-8,63)	8,64 (<LD-13,81)	8,66 (1,80-11,84)	5,61 (<LD-11,63)	8,75 (<LD-11,74)
Ácido glutâmico	3,64 (<LD-14,53)	8,09 (<LD-16,22)	9,11 (<LD-27,66)	15,62 (3,39-23,61)	14,02 (2,25-25,26)	13,76 (<LD-18,31)
Glicina	3,02 (<LD-21,14)	7,53 (<LD-23,67)	10,05 (<LD-32,61)	17,77 (<LD-27,72)	14,50 (<LD-29,88)	20,18 (<LD-25,87)
Histidina	2,00 (bn = 1)	0,27 (<LD-2,05)	0,27 (<LD-4,17)	0,27 (<LD-3,22)	0,27 (<LD-2,82)	0,27 (<LD-2,80)
Arginina	0,25 (<LD-11,09)	0,25 (<LD-13,84)	0,25 (<LD-29,89)	0,25 (<LD-29,43)	0,25 (<LD-18,04)	0,25 (<LD-28,65)
Treonina	0,25 (<LD-4,96)	0,25 (<LD-3,88)	0,25 (<LD-12,53)	0,25 (<LD-11,93)	0,25 (<LD-6,70)	0,25 (<LD-9,36)
Alanina	1,57 (<LD-10,49)	3,13 (<LD-8,07)	5,45 (<LD-19,94)	9,30 (1,90-12,90)	7,56 (1,16-12,34)	8,07 (<LD-11,78)
Prolina	0,50 (<LD-7,04)	2,70 (<LD-9,21)	10,14 (<LD-25,14)	11,44 (1,91-15,39)	7,29 (<LD-8,99)	3,67 (<LD-12,63)
Cisteína	<LD	0,40 (<LD-3,21)	0,40 (<LD-7,73)	0,40 (<LD-2,37)	<LD	0,40 (<LD-3,95)
Tirosina	1,63 (<LD-5,65)	2,61 (<LD-7,75)	4,99 (<LD-12,61)	5,14 (1,34-10,75)	3,03 (<LD-5,56)	4,65 (<LD-8,87)
Valina	1,68 (<LD-7,83)	3,21 (<LD-10,15)	7,29 (<LD-17,44)	10,02 (1,66-12,73)	6,72 (1,20-10,66)	7,69 (<LD-9,29)
Metionina	<LD	0,18 (<LD-1,30)	0,18 (<LD-3,14)	0,18 (<LD-3,95)	0,18 (<LD-1,26)	1,01 (<LD-4,33)
Lisina	1,09 (<LD-6,12)	2,64 (<LD-7,26)	3,91 (<LD-14,07)	6,56 (<LD-9,76)	4,71 (0,90-8,03)	4,75 (<LD-7,27)
Isoleucina	1,82 (<LD-5,79)	2,80 (<LD-7,04)	5,39 (<LD-12,05)	7,11 (1,96-9,34)	4,85 (1,08-8,33)	5,80 (<LD-7,50)
Leucina	2,07 (<LD-7,71)	3,47 (<LD-8,24)	5,60 (<LD-14,71)	8,18 (1,95-10,47)	5,92 (1,24-9,19)	7,24 (<LD-8,40)
Fenilalanina	0,56 (<LD-4,24)	2,60 (<LD-6,53)	5,77 (<LD-13,31)	2,28 (<LD-10,26)	4,13 (<LD-7,73)	0,56 (<LD-10,59)
Isóbata (m)	700	1000	1300	1900	2500	3000
^a Total ($\mu\text{g g}^{-1}$)	74,86 (44,37-166,29)	73,46 (11,66-144,53)	46,52 (<LD-142,98)	50,07 (<LD-156,18)	71,48 (64,30-128,83)	51,11 (30,59-76,43)
Ácido aspártico	6,96 (<LD-12,65)	5,51 (<LD-22,42)	4,36 (<LD-35,27)	5,00 (<LD-25,08)	9,97 (6,42-35,24)	4,74 (2,13-11,69)
Serina	6,05 (4,11-15,74)	5,44 (1,76-11,25)	3,74 (<LD-11,10)	5,01 (<LD-10,00)	5,03 (4,16-6,81)	3,81 (2,25-5,23)
Ácido glutâmico	7,93 (2,15-14,39)	5,71 (<LD-20,11)	3,17 (<LD-16,71)	5,47 (<LD-18,53)	10,22 (7,50-12,98)	5,68 (4,03-9,08)
Glicina	15,70 (8,24-30,46)	16,41 (2,73-23,20)	10,48 (<LD-21,21)	11,28 (<LD-24,40)	11,24 (8,19-15,05)	7,86 (2,63-10,54)
Histidina	1,67 (<LD-2,43)	1,42 (n = 1)	<LD	<LD	<LD	<LD
Arginina	10,49 (<LD-34,42)	12,86 (<LD-26,89)	3,35 (<LD-25,70)	0,25 (<LD-20,51)	11,35 (<LD-15,01)	8,05 (<LD-13,75)
Treonina	3,78 (<LD-9,54)	2,70 (<LD-9,53)	0,25 (<LD-6,09)	0,25 (<LD-9,41)	0,25 (<LD-5,20)	2,56 (<LD-5,86)
Alanina	4,43 (1,34-8,84)	3,34 (<LD-13,10)	1,99 (<LD-10,76)	3,40 (<LD-11,83)	5,66 (4,13-9,82)	4,03 (2,26-4,92)
Prolina	8,06 (<LD-15,29)	5,07 (<LD-11,74)	0,50 (<LD-17,98)	0,50 (<LD-18,49)	5,19 (<LD-11,31)	4,02 (<LD-6,60)
Cisteína	<LD	2,19 (n = 1)	<LD	<LD	2,54 (n = 1)	<LD
Tirosina	4,17 (1,95-6,32)	3,30 (<LD-6,48)	2,30 (<LD-4,71)	1,15 (<LD-5,13)	1,13 (<LD-3,84)	1,02 (<LD-2,23)
Valina	5,37 (2,81-8,65)	4,16 (1,39-10,42)	2,59 (<LD-7,92)	3,62 (<LD-10,77)	4,38 (3,52-6,90)	3,31 (1,69-4,10)
Metionina	1,43 (<LD-4,51)	0,88 (<LD-1,97)	1,69 (<LD-4,07)	0,91 (<LD-3,67)	0,18 (<LD-1,74)	0,88 (n = 1)
Lisina	0,20 (<LD-5,39)	0,20 (<LD-9,50)	5,18 (<LD-8,03)	1,16 (<LD-8,03)	2,62 (<LD-6,07)	2,19 (1,78-3,03)
Isoleucina	3,37 (<LD-5,46)	3,70 (1,65-9,47)	2,42 (<LD-6,85)	2,68 (<LD-8,67)	2,95 (2,35-5,93)	2,30 (2,02-2,81)
Leucina	4,68 (2,36-8,62)	3,83 (1,23-9,88)	2,07 (<LD-7,29)	2,84 (<LD-8,63)	3,63 (2,97-6,64)	2,77 (2,54-3,68)
Fenilalanina	<LD	0,56 (<LD-8,49)	6,45 (n = 1)	7,75 (n = 1)	7,00 (n = 1)	0,56 (<LD-3,56)

Tabela 6 - Concentrações (mediana, mínimo e máximo; $\mu\text{g g}^{-1}$) dos 17 aminoácidos avaliados em sedimentos superficiais (0-2 cm) distribuídos em doze isóbatas na margem continental da Bacia de Campos durante a amostragem do Período Chuvoso (2009).

Legenda: ^aTotal: somatório dos compostos de aminoácidos identificados; <LD: valores menores que o limite de detecção (valor médio de LD para aminoácidos = 0,25 $\mu\text{g g}^{-1}$); ^{bn}: número de determinações (quando n = 1, o valor apresentado refere-se ao valor absoluto da amostra).

Isóбата (m)	25	50	75	100	150	400
^a Total	52,95 (<LD-194,89)	120,15 (45,33-279,77)	158,84 (72,04-358,57)	148,90 (78,21-295,00)	132,99 (27,98-336,04)	136,23 (8,11-222,04)
Ácido aspártico	0,25 (<LD-28,51)	26,06 (<LD-41,08)	23,97 (<LD-52,65)	21,93 (<LD-41,78)	23,72 (<LD-48,07)	15,79 (<LD-32,22)
Serina	0,27 (<LD-20,27)	9,68 (<LD-17,52)	10,22 (<LD-29,22)	10,20 (<LD-27,49)	8,13 (<LD-26,83)	9,39 (<LD-20,17)
Ácido glutâmico	0,40 (<LD-30,29)	24,84 (<LD-35,67)	21,68 (<LD-50,19)	22,37 (<LD-48,34)	18,46 (<LD-58,06)	14,71 (<LD-33,78)
Glicina	7,07 (<LD-26,33)	11,41 (<LD-30,02)	15,76 (<LD-45,26)	17,57 (<LD-41,56)	17,78 (<LD-44,56)	22,28 (<LD-33,29)
Histidina	<LD	7,08 (bn = 1)	1,42 (n = 1)	2,22 (n = 1)	0,27 (<LD-2,01)	0,27 (<LD-2,27)
Arginina	<LD	<LD	8,32 (n = 1)	<LD	0,25 (<LD-22,83)	0,25 (<LD-21,14)
Treonina	<LD	6,16 (n = 1)	0,25 (<LD-17,69)	13,00 (n = 1)	0,25 (<LD-14,30)	0,25 (<LD-9,42)
Alanina	6,29 (<LD-19,05)	11,00 (5,68-20,71)	15,76 (4,76-21,94)	12,66 (<LD-20,22)	10,20 (<LD-22,57)	9,74 (<LD-17,03)
Prolina	5,94 (<LD-22,99)	12,98 (2,23-31,83)	19,06 (3,54-45,70)	14,26 (<LD-34,30)	9,82 (<LD-26,45)	12,62 (<LD-23,32)
Cisteína	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Tirosina	2,30 (<LD-7,73)	3,16 (1,65-12,83)	7,94 (1,94-10,59)	4,92 (1,47-9,34)	3,94 (<LD-6,99)	4,69 (<LD-9,25)
Valina	5,23 (<LD-15,84)	9,35 (3,66-21,13)	14,60 (4,15-21,40)	12,49 (5,63-18,70)	10,53 (3,63-18,98)	8,76 (<LD-15,19)
Metionina	<LD	<LD	3,55 (n = 1)	0,18 (<LD-4,01)	1,71 (n = 1)	0,18 (<LD-6,01)
Lisina	5,91 (<LD-17,14)	8,11 (<LD-27,93)	10,49 (<LD-23,81)	9,04 (<LD-21,49)	7,10 (<LD-19,84)	1,49 (<LD-19,83)
Isoleucina	3,92 (<LD-11,73)	7,06 (3,15-19,24)	13,41 (3,01-17,13)	10,06 (7,44-20,10)	9,14 (3,21-15,74)	7,01 (2,68-12,56)
Leucina	6,51 (<LD-16,43)	9,80 (3,66-21,46)	14,69 (3,77-21,80)	12,52 (7,41-19,93)	9,41 (5,27-25,07)	8,73 (2,15-13,91)
Fenilalanina	0,56 (<LD-8,91)	1,77 (<LD-8,60)	1,37 (<LD-15,90)	0,56 (<LD-16,14)	3,04 (<LD-8,57)	4,22 (n = 1)
Isóбата (m)	700	1000	1300	1900	2500	3000
^a Total	99,47 (<LD-171,42)	32,40 (<LD-166,83)	60,78 (18,57-179,10)	54,43 (<LD-115,91)	99,21 (<LD-139,61)	54,55 (<LD-130,28)
Ácido aspártico	13,13 (<LD-32,18)	0,25 (<LD-33,55)	2,26 (<LD-24,78)	4,42 (<LD-17,98)	19,47 (<LD-28,89)	10,05 (<LD-33,77)
Serina	4,14 (<LD-17,57)	0,27 (<LD-12,04)	4,27 (<LD-18,41)	5,13 (<LD-10,10)	4,27 (<LD-11,72)	4,43 (<LD-14,14)
Ácido glutâmico	10,57 (<LD-29,22)	0,40 (<LD-23,63)	4,67 (<LD-25,84)	5,39 (<LD-20,23)	11,03 (<LD-25,10)	5,00 (<LD-16,24)
Glicina	14,24 (<LD-33,76)	0,30 (<LD-22,67)	13,12 (<LD-35,59)	10,52 (<LD-14,70)	13,21 (<LD-18,66)	7,12 (<LD-17,77)
Histidina	0,27 (<LD-2,69)	<LD	0,27 (<LD-5,05)	<LD	<LD	<LD
Arginina	0,25 (<LD-9,76)	0,25 (<LD-9,19)	0,25 (<LD-12,51)	12,69 (n = 1)	14,09 (n = 1)	0,25 (<LD-7,54)
Treonina	0,25 (<LD-10,76)	0,25 (<LD-3,26)	0,25 (<LD-5,35)	0,25 (<LD-6,17)	0,25 (<LD-3,79)	0,25 (<LD-4,20)
Alanina	8,11 (<LD-12,03)	1,28 (<LD-15,36)	7,69 (1,13-13,53)	4,60 (<LD-11,52)	8,26 (<LD-15,55)	5,63 (<LD-13,96)
Prolina	3,48 (<LD-16,92)	0,50 (<LD-16,17)	8,90 (<LD-12,86)	7,41 (<LD-17,02)	9,93 (<LD-16,91)	6,21 (<LD-15,03)
Cisteína	2,17 (n = 1)	2,37 (n = 1)	2,78 (n = 1)	<LD	1,32 (n = 1)	<LD
Tirosina	2,54 (<LD-4,77)	0,24 (<LD-5,30)	1,72 (<LD-8,15)	1,59 (<LD-1,89)	0,24 (<LD-2,06)	0,24 (<LD-1,04)
Valina	5,76 (<LD-10,16)	2,13 (<LD-11,89)	5,21 (<LD-11,43)	4,83 (<LD-6,68)	5,13 (<LD-8,32)	3,83 (<LD-8,33)
Metionina	0,18 (<LD-3,36)	0,18 (<LD-4,32)	0,18 (<LD-1,49)	0,18 (<LD-1,67)	0,18 (<LD-1,46)	<LD
Lisina	0,20 (<LD-10,57)	11,84 (n = 1)	8,14 (n = 1)	0,20 (<LD-7,84)	5,71 (<LD-8,13)	1,01 (<LD-9,02)
Isoleucina	4,35 (<LD-9,67)	1,62 (<LD-8,14)	4,71 (1,32-12,91)	4,10 (<LD-6,31)	4,64 (<LD-6,79)	3,45 (<LD-7,25)
Leucina	4,54 (<LD-10,17)	1,22 (<LD-11,56)	6,07 (0,75-15,29)	5,80 (<LD-7,85)	6,40 (<LD-8,21)	2,88 (<LD-8,77)
Fenilalanina	0,56 (<LD-4,09)	0,56 (<LD-10,55)	0,56 (<LD-10,32)	0,56 (<LD-5,84)	2,45 (dn = 1)	2,24 (n = 1)

3.3. Isótopos

As Figuras 1 e 2 mostram a variação espacial dos resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, respectivamente, em relação às isóbatas de amostragem ao longo dos transectos. e a distribuição espacial, respectivamente. Em função da concentração de carbono orgânico e nitrogênio total nos sedimentos ser, em geral, baixa, a determinação isotópica em algumas das amostras não foi possível.

As avaliações estatísticas incluindo os isótopos, o carbono orgânico e o nitrogênio total mostraram ausência de correlações significativas, quer tomando-se isoladamente os dados por transecto, por isóбата ou por período amostrado.

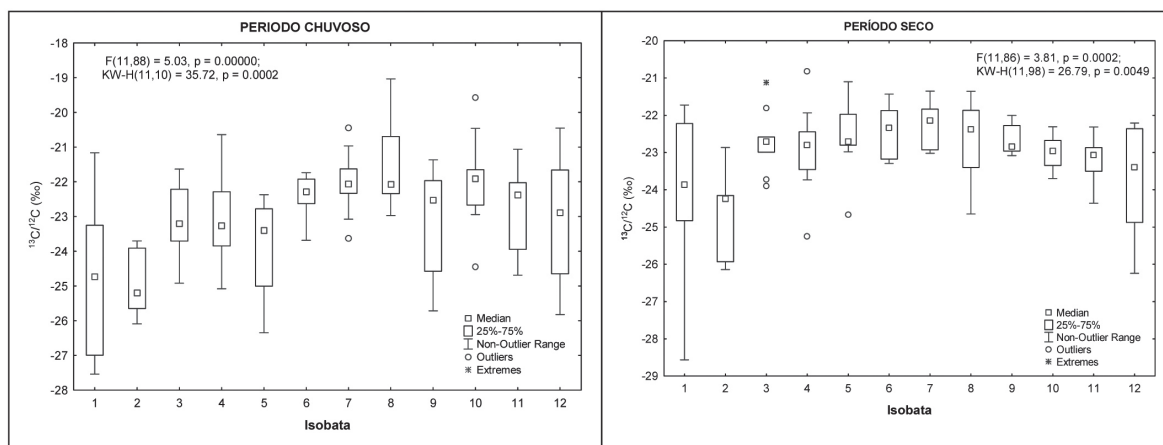


Figura 1 - Variações das medianas de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) em sedimentos de isóbatas da Bacia de Campos no período chuvoso e seco. Códigos das isóbatas: 1 = 25 m, 2 = 50 m, 3 = 75 m, 4 = 100 m, 5 = 150 m, 6 = 400 m, 7 = 700 m, 8 = 1000 m, 9 = 1300 m, 10 = 1900 m, 11 = 2500 m e 12 = 3000 m.

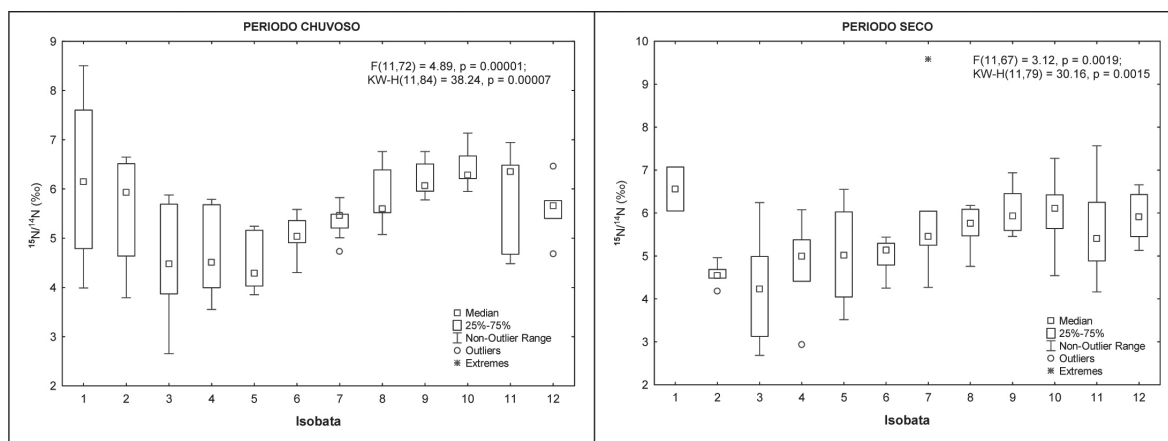


Figura 2 - Variações da mediana de $\delta^{15}\text{N}$ (‰) em sedimentos de isóbatas da Bacia de Campos no período chuvoso e seco. Códigos das isóbatas: 1 = 25 m, 2 = 50 m, 3 = 75 m, 4 = 100 m, 5 = 150 m, 6 = 400 m, 7 = 700 m, 8 = 1000 m, 9 = 1300 m, 10 = 1900 m, 11 = 2500 m e 12 = 3000 m.

No período chuvoso, há tendências claras de variação estatisticamente significativa da mediana de ambas as relações isotópicas obtidas para cada isóбата. Para o $\delta^{13}\text{C}$ notam-se valores crescentemente enriquecidos em ^{13}C desde a isóбата de 25 m(1) até a de 1000 m (8), após o que a mediana se estabiliza entre -22‰ e -23‰ (Figura 1). É provável que esta tendência se deva a um crescente predomínio de matéria de origem autóctone nesta região. As tendências para $\delta^{15}\text{N}$ mostram valores nas isóbatas de 25 e 50 m e de 1900 a 2500 m que parecem indicar elevada utilização de nitrato, enquanto nas isóbatas de 75 a 150 m os deslocamentos isotópicos próximos de 5‰ coadunam com a formação de material orgânico a partir de águas de ressurgência. Não há indicativos de material oriundo da fixação de N_2 .

No período seco, as tendências permanecem, mas de forma mais suave. Note-se que para o carbono há um deslocamento geral no sentido de enriquecimento em ^{13}C , possivelmente indicativo de incremento da fração de material autóctone.

As Figuras 3 e 4 mostram as tendências das medianas tomadas por transecto. Os testes F e de Kruskal-Wallis revelam medianas que não são significativamente diferentes, embora fique claro que no transecto F no período chuvoso há um componente mais importante de material alóctone, talvez por influência do escoamento do rio Paraíba do Sul.

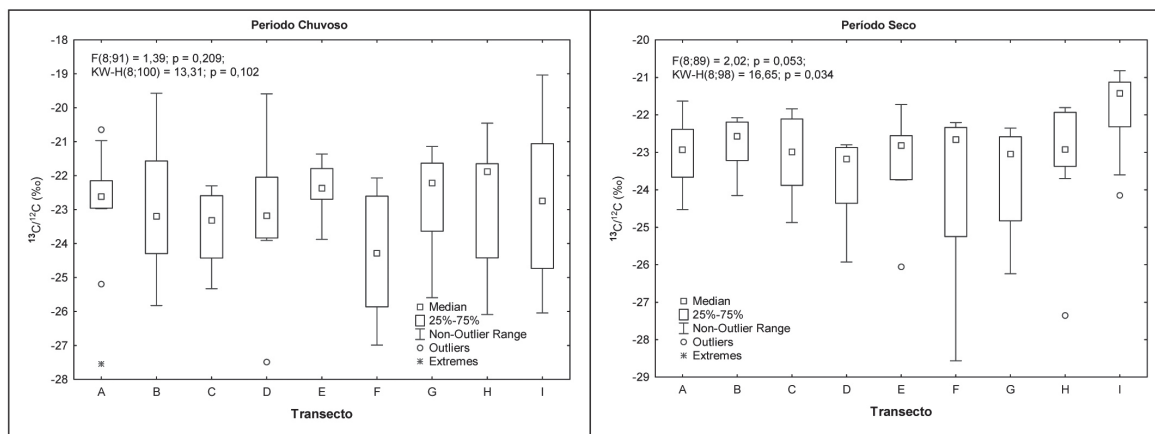


Figura 3 - Variações das medianas de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) em sedimentos de transectos da Bacia de Campos no período chuvoso e seco.

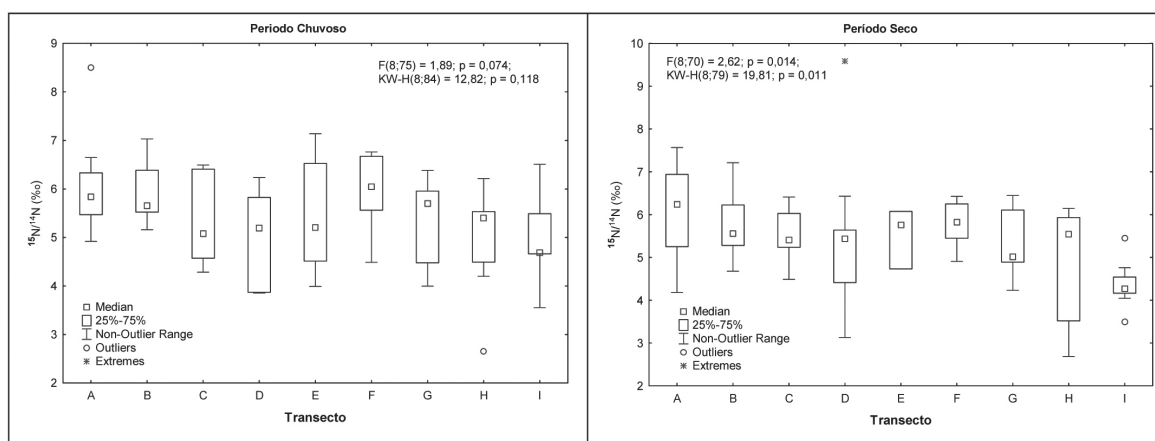


Figura 4 - Variações da mediana de $\delta^{15}\text{N}$ (‰) em sedimentos de transectos da Bacia de Campos no período chuvoso e seco.

4. RESULTADOS CÂNIONS

4.1. Lipídios

Os lipídios nas amostras de sedimento dos cânions e de dois transectos adjacentes (G e H) foram caracterizados em relação à composição detalhada das classes de ácidos graxos, esteróis e álcoois (lineares e ramificado). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7 (período seco/2008 ou PS) e na Tabela 8 (período chuvoso/2009 ou PC).

Lipídios totais

As concentrações de lipídios totais (somatório de 38 ácidos graxos, 16 *n*-álcoois, fitol e 17 esteróis) variaram entre 4,51 e 22,73 $\mu\text{g g}^{-1}$, com valor mediano de 10,46 $\mu\text{g g}^{-1}$. Este grupo de amostras não apresentou diferença estatística significativa entre si (K-W $p = 0,07$; por transecto – G, H, CANG e CANAC –; e K-W $p = 0,40$ por isóbata) e nem entre os dois períodos amostrais (M-W $p = 0,14$). Entretanto, algumas tendências foram observadas.

De forma geral, o período chuvoso (mediana = 11,87 $\mu\text{g g}^{-1}$) mostrou-se ligeiramente mais enriquecido que o período seco (mediana = 7,94 $\mu\text{g g}^{-1}$). As maiores concentrações de lipídios totais foram obtidas em CANG (mediana = 15,80 $\mu\text{g g}^{-1}$; faixa de 7,04 a 21,48 $\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 6$) seguidas por CANAC (mediana = 13,58 $\mu\text{g g}^{-1}$; faixa de 7,79 a 22,73 $\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 8$) e pelo transecto G (mediana = 10,46 $\mu\text{g g}^{-1}$; faixa de 4,51 a 16,04 $\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 5$). As menores concentrações foram medidas no transecto H (mediana = 7,83 $\mu\text{g g}^{-1}$; faixa de 6,50 a 11,93 $\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 8$).

Em relação às isóbatas coletadas nos cânions e nos transectos G e H, temos que, em geral, as maiores concentrações de lipídios totais foram medidas a 1000 m (mediana = 15,69 $\mu\text{g g}^{-1}$; faixa de 7,48 a 21,48 $\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 8$) e a 400 m (mediana = 15,19 $\mu\text{g g}^{-1}$; faixa de 6,50 a 22,73 $\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 4$ – onde ocorreram os valores máximos nos dois períodos) (Tabelas 7 e 8). Valores intermediários foram observados na isóbata de 700 m (mediana = 11,42 $\mu\text{g g}^{-1}$; faixa de 7,04 a 15,55 $\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 7$). As menores concentrações de lipídios totais foram medidas a 1300 m (mediana = 8,43 $\mu\text{g g}^{-1}$; faixa de 4,51 a 16,06 $\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 8$).

Distribuição e composição das classes de lipídios

Os ácidos graxos foram a classe de lipídios mais abundante. A concentração mediana dos ácidos graxos totais (soma dos compostos quantificados de ácidos graxos) foi de 6,02 $\mu\text{g g}^{-1}$ (faixa entre 3,87 e 12,40 $\mu\text{g g}^{-1}$), o que corresponde ao valor mediano de 66 % dos lipídios totais (faixa de 35 a 91 %). Não houve diferença estatística para ácidos graxos totais entre os transectos e cânions (K-W, $p = 0,25$) e nem entre os períodos amostrais (M-W, $p = 0,20$), mas sim entre as isóbatas (K-W, $p = 0,03$).

A distribuição das concentrações absolutas (em $\mu\text{g g}^{-1}$) de ácidos graxos totais mostrou-se similar a de lipídios totais tanto para os transectos e cânions como para as isóbatas. Contudo, a distribuição da contribuição relativa de ácidos graxos para o

total de lipídios foi maior nos transectos do que nos cânions (medianas de 76, 71, 67 e 50 % em G, H, CANG e CANAC, respectivamente) e maior a 700 m (72 %) e menor a 400 m (58 %).

Na classe dos ácidos foi observado amplo predomínio dos compostos saturados, de cadeia curta (SCFA; $< C_{20}$) e com número par de carbonos. Os SCFA representaram um valor mediano de 30 % do total de ácidos graxos (faixa de 21 a 61 %), com o $C_{16:0}$ e $C_{18:0}$ (medianas de 19 e 9 % do total de ácidos graxos, respectivamente) como os mais abundantes. Os MUFA também estiveram bastante abundantes (mediana = 28 %; faixa de 9 a 43 %), particularmente $C_{16:1}$ e $C_{18:1}$, representando 13 e 14 %, respectivamente, dos ácidos totais (medianas). O ácido $C_{20:1}$ foi encontrado em menor proporção em comparação aos outros MUFA, mediana = 0,4 %.

Os ácidos graxos saturados de cadeia ímpar com C_{15} e C_{17} , além dos saturados e ramificados iso e anteiso de C_{15} , C_{17} e o 10-metil- C_{16} , são chamados coletivamente de BRANCH. Este grupo de ácidos contribuiu com 4 a 22 % (mediana de 17 %) dos ácidos graxos totais e apresentou as maiores contribuições no transecto H no período seco (mediana = 20 %), principalmente a 400 e 700 m, seguidos pelos cânions de forma geral (medianas de 16 % em CANG e 18 % em CANAC). O transecto G, no período chuvoso, apresentou as menores contribuições de BRANCH para o total de ácidos (mediana = 4 %) – já no período seco esta contribuição foi de 15 %.

Os ácidos saturados de cadeia longa (LCFA; $\geq C_{22}$ - C_{30}) ocorreram com forte predomínio de compostos com número par de carbonos na cadeia e representaram entre 5 e 19 % (mediana de 12 %) dos ácidos graxos totais. Os LCFA mais abundantes foram o $C_{24:0}$ e o $C_{26:0}$, representando, respectivamente, 5 e 4 % do total de ácidos. A razão LCFA/SCFA variou entre 0,09 e 0,80 (mediana de 0,40) e mostrou valores relativamente mais altos nos cânions em comparação aos transectos nas duas amostragens, com exceção da amostra H06 do período seco, onde a contribuição dos LCFA também foi mais significativa (0,70). Os valores desta razão abaixo de 1 indicam que há maior contribuição de MO de fontes marinhas do que terrestres para os sedimentos estudados.

As concentrações mais baixas de ácidos graxos foram medidas entre os compostos poliinsaturados (PUFA; 2 a 6 insaturações nos compostos com C_{18} , C_{20} e C_{22}). A mediana de concentração dos PUFA foi de 0,28 $\mu\text{g g}^{-1}$, faixa de 0,03 a 1,19 $\mu\text{g g}^{-1}$, o que representou apenas 4 % (faixa de 0,5 a 15 %) dos ácidos graxos totais.

Os esteróis ocorreram na faixa entre C_{26} e C_{30} , abrangendo compostos sa-

turados e insaturados. As concentrações de esteróis totais (soma dos compostos quantificados de esteróis) variaram entre 0,40 e 13,57 $\mu\text{g g}^{-1}$, com mediana de concentração de 2,83 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabelas 7 e 8), o que representa 27 % (faixa de 9 a 60 %) dos lipídios totais. Não foi observada diferença estatística para esteróis totais entre os períodos amostrais (M-W, $p = 0,49$) ou entre as isóbatas (K-W, $p = 0,63$), mas sim entre transectos (K-W, $p = 0,008$). De modo geral, foram maiores nas amostras dentro dos cânions do que nos transectos G e H; e nas isóbatas de 400 m e 1000 m, da mesma forma que os lipídios totais.

O esteroide mais abundante foi o 24-etilcolest-5-en-3 β -ol ($29\Delta^5$, sitosterol), com mediana de 30 % (faixa de 20 a 40 %) do total de esteróis. No presente trabalho, o colest-5-en-3 β -ol ($27\Delta^5$; colesterol) teve uma mediana de contribuição em relação aos esteróis totais de 19 % (faixa de 13 a 32 %). O colesterol só esteve em concentrações mais elevadas que o sitosterol nas amostras CANAC06 e CANAC07 do período seco; e em G07 e CANG07 do período chuvoso, onde os valores da razão $29\Delta^5/27\Delta^5$ foram menores que 1. Esta razão variou de 0,69 a 2,82 e apresentou maiores valores em CANG09 e G09, no período seco.

Outros esteróis relativamente abundantes, com as respectivas medianas de contribuição para o total de esteróis, foram: 24-metilcolesta-5,22E-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,22}$; 11 %); 24-etilcolesta-5,22E-dien-3 β -ol ($29\Delta^{5,22}$, estigmasterol; 9 %); 4 α ,23,24-trimetilcolest-22-en-3 β -ol ($30\Delta^{22}$, dinosterol; 8 %). Da mesma forma que o $29\Delta^5$ e o $27\Delta^5$, a distribuição das concentrações desses esteróis seguiu o mesmo comportamento da dos esteróis totais. Os esteróis $28\Delta^{5,22}$ e $30\Delta^{22}$ apresentaram alta correlação entre si (Spearman, $r = 0,83$, $p < 0,01$) e com os demais esteróis mais representativos (i.e., $27\Delta^5$, $29\Delta^5$ e $29\Delta^{5,22}$; Spearman, $r = 0,82$ a $0,97$, $p < 0,01$), assim como com o fitol (Spearman, $r = 0,70$ a $0,81$, $p < 0,01$) e com os PUFA (Spearman, $r = 0,60$ a $0,76$, $p < 0,01$).

Os demais esteróis insaturados – 24-nor-colesta-5,22E-dien-3 β -ol ($26\Delta^{5,22}$), 27-nor-24-metilcolesta-5,22E-dien-3 β -ol ($27\text{nor}\Delta^{5,22}$), 5 α -colest-22E-en-3 β -ol ($27\Delta^{22}$), colesta-5,22E-dien-3 β -ol ($27\Delta^{5,22}$), 24-metil-5 α -colest-22E-en-3 β -ol ($28\Delta^{22}$), 24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,24(28)}$), 24-metilcolest-5-en-3 β -ol ($28\Delta^5$, campesterol) e 24-etil-5 α -colest-22-en-3 β -ol ($29\Delta^{22}$, estigmastanol) – contribuíram conjuntamente com 11 % (mediana) para o total de esteróis. Os esteróis saturados – 5 α -colestan-3 β -ol ($27\Delta^0$, colestanol), 24-metil-5 α -colestan-3 β -ol ($28\Delta^0$, campestanol) e 24-etil-5 α -colestan-3 β -ol ($29\Delta^0$, sitostanol) – representaram 4 %, 1 % e 5 % do total desta classe,

respectivamente. O 5 β -colestano-3 β -ol (coprostanol) só foi encontrado em concentrações acima do LQ na amostra CANAC06, nos dois períodos, na mesma concentração (0,05 $\mu\text{g g}^{-1}$) e na amostra H08 (período seco), com 0,08 $\mu\text{g g}^{-1}$, o que representou apenas 0,5 % do total de esteróis.

Os álcoois totais (somatório dos compostos quantificados de *n*-álcoois mais o fitol) variaram de <LQ a 2,17 $\mu\text{g g}^{-1}$, com valor mediano de 0,56 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabelas 7 e 8), representando somente 6 % (faixa de <LQ a 22 %) do total de lipídios, o que os caracteriza como a classe menos abundante. Esta classe não apresentou diferença estatística significativa entre os transectos (K-W, $p = 0,25$) ou entre as isóbatas (K-W, $p = 0,48$), mas sim entre os períodos amostrais (M-W, $p = 0,046$). As concentrações medianas de álcoois totais estiveram mais elevadas no período chuvoso (0,73 $\mu\text{g g}^{-1}$; contra 0,30 $\mu\text{g g}^{-1}$ no período seco).

O fitol (3,7,11,15-tetrametil-2-hexadeceno-1-ol), que incluiu a soma de compostos livres e ligados (uma vez que o protocolo analítico inclui uma etapa de saponificação), teve mediana de concentração de 0,08 $\mu\text{g g}^{-1}$ e correspondeu, sozinho, a 14 % do total de álcoois.

Os *n*-álcoois ocorreram de C₁₄-C₃₂, com forte predomínio de compostos com cadeia carbônica par. A mediana de concentração da soma dos *n*-álcoois (que não inclui o fitol) foi de 0,63 $\mu\text{g g}^{-1}$ (faixa de <LQ a 1,58 $\mu\text{g g}^{-1}$). Os *n*-álcoois individuais com as maiores concentrações para este grupo foram o C₁₈ e o C₂₂, representando 19 % e 20 %, respectivamente (medianas). Os SCOH (saturados pares de cadeia carbônica curta, C₁₄-C₁₈) apresentaram concentrações medianas de 0,07 $\mu\text{g g}^{-1}$ (faixa de <LQ a 0,96 $\mu\text{g g}^{-1}$) e contribuição relativa para o total de *n*-álcoois menos significativas (mediana = 15 %, faixa de <LQ a 75 %). Os LCOH (saturados pares de cadeia carbônica longa, C₂₂-C₃₂) foram encontrados, no geral, em concentrações maiores do que os SCOH. Os LCOH apresentaram mediana de concentração de 0,33 $\mu\text{g g}^{-1}$ (faixa de <LQ a 0,72 $\mu\text{g g}^{-1}$), o que representou 55 % (faixa de <LQ a 81 %) do total de *n*-álcoois. Os LCOH também apresentaram forte predomínio de compostos com cadeia par de carbonos. A razão LCOH/SCOH apresentou valor mediano de 0,75 (<LQ-1,72) e foi maior que 1 nas amostras CANAC08 e CANAC09 coletadas no período seco, assim como nas amostras CANAC06 e CANAC07 e em todas as estações de CANG no período chuvoso.

4.2. Aminoácidos

Os aminoácidos (AA) foram caracterizados em relação à composição detalhada de 17 compostos protéicos na fração denominada total de aminoácidos hidrolisáveis (THAA). As concentrações dos aminoácidos totais nos cânions e nos transectos G e H variaram de <LQ a 280 $\mu\text{g g}^{-1}$. De uma forma geral, maiores concentrações de AA totais foram medidas na amostragem do período seco em comparação com a do período chuvoso. Houve diferença estatística entre as duas coletas para aminoácidos totais (M-W, $p = 0,005$) e para a maioria dos individuais. Os cânions estiveram mais enriquecidos que os transectos adjacentes (Tabela 9). As amostras G09 nas duas coletas e as amostras de CANG do período chuvoso não apresentaram valores quantificáveis de aminoácidos. Os aminoácidos individuais apresentaram a mesma tendência de abundância e concentrações em percentual molar (%mol) muito similares aos dos encontrados na malha regional da Bacia de Campos, com valores medianos variando de 1,05 %mol para a histidina a 25,46 %mol para a glicina.

Tabela 7 - Concentrações das classes de lipídios avaliadas (ácidos graxos, álcoois e esteróis) em sedimentos superficiais (0-2 cm) distribuídos em quatro isóbatas nos cânions submarinos Almirante Câmara (CANAC) e Grussaí (CANG) e em dois transectos adjacentes (G e H), a NE da Bacia de Campos, durante a amostragem do Período Seco (2008).

Legenda: ^aCOT: Carbono Orgânico Total determinado em amostras compostas; ^bLipídios totais: somatório dos compostos quantificados para ácidos graxos, álcoois e esteróis; ^cÁcidos graxos: SCFA (saturados pares de cadeia curta: C₁₄-C₁₈); LCFA (saturados pares de cadeia longa: C₂₂-C₃₀); Branch (ramificados: iso e anteiso C15, C17 e 10-metil-C16 mais 15:0 e 17:0); MUFA (monoinsaturados de C₁₆, C₁₈ e C₂₀); PUFA (poliinsaturados de C18, C20 e C22). ^dÁlcoois: SCOH (saturados pares de cadeia curta: C₁₄-C₁₈); LCOH (saturados pares de cadeia longa: C₂₂-C₃₂). ^eEsteróis aΔ^{b,c}: a = número de átomos de C; b,c = posição da insaturação. <LQ: valores menores que o limite de quantificação metodológico (valor médio de LQ para lipídios = 0,03 µg g⁻¹).

Isóбата (m)	G		CANG			CANAC				H			
	1000	1300	700	1000	1300	400	700	1000	1300	400	700	1000	1300
^a COT (mg g ⁻¹)	7,40	5,63	8,24	11,89	9,52	11,22	9,34	12,07	10,12	6,29	8,33	9,18	8,78
^b Lipídios totais (µg g ⁻¹)	10,46	4,51	7,04	21,48	10,40	22,46	7,79	20,70	7,94	7,92	8,15	7,74	6,95
^c Ácidos graxos (µg g ⁻¹)													
Total	7,98	4,11	5,08	12,18	5,81	7,82	3,87	12,40	4,06	5,44	6,61	6,02	5,12
SCFA	4,51	2,11	2,37	5,50	2,06	3,71	1,21	4,31	1,61	1,88	2,37	3,23	2,48
LCFA	0,66	0,37	0,62	1,39	0,69	1,11	0,66	2,23	0,67	1,03	1,08	0,78	0,47
MUFA	1,68	1,01	1,29	4,59	1,89	0,77	1,28	3,75	1,14	1,42	1,76	1,20	1,35
PUFA	0,19	0,11	0,14	0,61	0,22	1,19	0,16	0,46	0,07	0,09	0,23	0,03	0,05
Branch	1,20	0,63	0,80	0,51	1,13	1,36	0,68	2,02	0,69	1,20	1,39	0,98	0,92
^d Álcoois (µg g ⁻¹)													
Total	0,10	<LQ	0,10	1,40	0,24	1,06	1,70	1,31	0,69	0,53	0,12	0,45	0,36
SCOH	0,10	<LQ	0,10	0,86	0,17	0,45	1,04	0,56	0,26	0,24	0,12	0,26	0,16
LCOH	<LQ	<LQ	<LQ	0,31	<LQ	0,35	0,55	0,57	0,35	0,20	<LQ	0,12	0,13
Fitol	<LQ	<LQ	<LQ	0,23	0,07	0,26	0,12	0,18	0,08	0,09	<LQ	0,07	0,07
^e Esteróis (µg g ⁻¹)													
Total	2,38	0,40	1,85	7,89	4,34	13,57	2,22	6,99	3,18	1,95	1,41	1,27	1,47
26Δ ^{5,22}	<LQ	<LQ	<LQ	0,09	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
27norΔ ^{5,22}	<LQ	<LQ	<LQ	0,17	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Coprostanol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
27Δ ²²	<LQ	<LQ	<LQ	0,05	<LQ	0,17	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
27Δ ⁵	0,44	0,07	0,35	1,42	0,58	2,98	0,62	1,10	0,57	0,37	0,37	0,30	0,25
27Δ ^{5,22}	0,11	<LQ	0,07	0,35	0,18	0,79	0,14	0,37	0,14	0,11	0,06	<LQ	0,07
28Δ ^{5,22}	0,31	0,05	0,19	0,88	0,45	1,83	0,26	0,82	0,36	0,26	0,16	0,12	0,15
28Δ ²²	<LQ	<LQ	<LQ	0,05	0,06	0,44	<LQ	0,09	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
28Δ ^{5,24(28)}	0,04	<LQ	0,03	0,20	0,09	0,42	0,06	0,20	0,08	0,07	0,03	0,04	0,04
28Δ ⁵	0,06	<LQ	0,05	0,28	0,13	0,44	0,07	0,21	0,12	0,06	0,04	0,06	0,08
29Δ ^{5,22}	0,16	0,05	0,18	0,78	0,38	0,85	0,17	0,60	0,27	0,18	0,14	0,15	0,17
29Δ ²²	<LQ	<LQ	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
29Δ ⁵	0,77	0,16	0,56	2,57	1,64	2,76	0,58	2,07	1,08	0,44	0,42	0,38	0,42
27Δ ⁰	0,08	0,03	0,07	0,23	0,13	0,55	0,07	0,22	0,13	0,13	0,09	0,09	0,09
28Δ ⁰	<LQ	<LQ	<LQ	0,07	0,05	0,17	0,03	0,10	0,06	<LQ	<LQ	0,06	<LQ
29Δ ⁰	0,14	0,03	0,10	0,27	0,20	0,59	0,08	0,33	0,15	0,19	0,06	0,08	0,13
30Δ ²²	0,28	<LQ	0,19	0,47	0,46	1,50	0,17	0,87	0,23	0,13	0,04	<LQ	0,06

Tabela 8 - Concentrações das classes de lipídios avaliadas (ácidos graxos, álcoois e esteróis) em sedimentos superficiais (0-2 cm) distribuídos em quatro isóbatas nos cânions submarinos Almirante Câmara (CANAC) e Grussaí (CANG) e em dois transectos adjacentes (G e H), a NE da Bacia de Campos, durante a amostragem do Período Chuvoso (2009).

Legenda: ^aCOT: Carbono Orgânico Total determinado em amostras compostas; ^bLipídios totais: somatório dos compostos quantificados para ácidos graxos, álcoois e esteróis; ^cÁcidos graxos: SCFA (saturados pares de cadeia curta: C₁₄-C₁₈); LCFA (saturados pares de cadeia longa: C₂₂-C₃₀); Branch (ramificados: iso e anteiso C₁₅, C₁₇ e 10-metil-C₁₆ mais 15:0 e 17:0); MUFA (monoinsaturados de C₁₆, C₁₈ e C₂₀); PUFA (poliinsaturados de C₁₈, C₂₀ e C₂₂). ^dÁlcoois: SCOH (saturados pares de cadeia curta: C₁₄-C₁₈); LCOH (saturados pares de cadeia longa: C₂₂-C₃₂). ^eEsteróis aΔ^{b,c}: a = número de átomos de C; b,c = posição da insaturação. <LQ: valores menores que o limite de quantificação metodológico (valor médio de LQ para lipídios = 0,03 µg g⁻¹).

Isóбата (m)	G			CANG			CANC				H			
	700	1000	1300	700	1000	1300	400	700	1000	1300	400	700	1000	1300
^a COT (mg g ⁻¹)	3,41	7,91	5,69	8,04	11,46	8,84	11,33	9,14	11,08	6,92	6,58	9,19	9,82	8,78
^b Lipídios totais (µg g ⁻¹)	11,42	16,04	8,04	15,55	18,26	16,06	22,73	11,81	15,35	8,82	6,50	11,93	7,48	10,69
^c Ácidos graxos (µg g ⁻¹)														
Total	8,88	9,39	4,91	11,79	11,90	11,07	10,77	5,63	10,07	5,45	4,48	8,16	5,80	5,61
SCFA	6,05	5,08	1,90	6,74	3,73	3,91	4,12	1,57	2,75	1,56	2,31	2,79	2,13	2,04
LCFA	0,43	0,71	0,48	1,26	1,94	1,42	1,34	0,58	1,77	0,66	0,42	1,15	0,54	0,61
MUFA	1,98	3,07	2,15	2,36	4,06	3,65	3,03	2,26	3,55	2,12	1,57	2,51	2,75	2,61
PUFA	0,36	0,48	0,33	0,24	0,44	0,42	0,54	0,35	0,42	0,13	0,18	0,31	0,38	0,28
Branch	0,32	0,34	0,20	1,58	2,04	1,85	2,20	1,03	1,86	1,15	0,16	1,65	0,27	0,21
^d Álcoois (µg g ⁻¹)														
Total	1,39	2,17	0,96	0,59	0,90	0,72	1,38	0,73	0,85	0,54	0,65	0,97	0,40	0,73
SCOH	1,05	1,25	0,53	0,20	0,37	0,29	0,53	0,23	0,45	0,24	0,47	0,67	0,17	0,35
LCOH	0,34	0,19	0,38	0,30	0,40	0,34	0,61	0,40	0,29	0,21	0,19	0,22	0,17	0,32
Fitol	<LQ	0,74	0,05	0,09	0,13	0,10	0,25	0,10	0,12	0,09	<LQ	0,08	0,05	0,07
^e Esteróis (µg g ⁻¹)														
Total	1,15	4,48	2,17	3,16	5,46	4,26	10,58	5,45	4,43	2,83	1,37	2,80	1,28	4,34
26Δ ^{5,22}	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
27norΔ ^{5,22}	<LQ	0,08	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,04	<LQ	<LQ	<LQ
Coprostanol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,08	<LQ
27Δ ²²	<LQ	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	0,04	0,20	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
27Δ ⁵	0,37	0,98	0,42	0,88	0,76	0,84	1,66	1,07	0,73	0,57	0,26	0,73	0,29	0,80
27Δ ^{5,22}	0,08	0,23	0,14	0,13	0,27	0,17	0,49	0,22	0,18	0,11	0,08	0,11	0,07	0,18
28Δ ^{5,22}	0,13	0,57	0,32	0,29	0,61	0,43	1,37	0,62	0,43	0,31	0,16	0,27	0,14	0,54
28Δ ²²	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,05	<LQ	0,47	0,03	<LQ	<LQ	0,04	<LQ	0,04	0,05
28Δ ^{5,24(28)}	<LQ	<LQ	0,08	0,06	0,12	0,13	0,30	0,10	0,11	0,14	<LQ	0,09	<LQ	<LQ
28Δ ⁵	0,04	0,13	0,08	0,10	0,18	0,11	0,31	0,19	0,14	0,08	0,04	0,08	0,04	0,14
29Δ ^{5,22}	0,05	0,48	0,17	0,26	0,57	0,35	0,94	0,53	0,55	0,18	0,14	0,22	0,11	0,50
29Δ ²²	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,05	0,09	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
29Δ ⁵	0,26	1,46	0,73	0,81	1,67	1,39	2,19	1,69	1,26	0,86	0,29	0,80	0,46	1,63
27Δ ⁰	0,08	0,15	0,08	0,12	0,19	0,15	0,57	0,19	0,16	0,14	0,08	0,12	<LQ	0,15
28Δ ⁰	<LQ	<LQ	<LQ	0,06	0,08	<LQ	0,18	0,09	0,09	0,07	0,04	0,07	<LQ	0,06
29Δ ⁰	0,07	0,17	0,08	0,17	0,29	0,17	0,70	0,24	0,19	0,13	0,09	0,13	0,05	0,10
30Δ ²²	0,07	0,19	0,07	0,28	0,61	0,38	1,15	0,47	0,57	0,23	0,11	0,18	<LQ	0,16

Tabela 9 - Concentrações dos aminoácidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) avaliados em sedimentos superficiais (0-2 cm) distribuídos em quatro isóbatas nos cânions submarinos Almirante Câmara (CANAC) e Grussaí (CANG) e em dois transectos adjacentes (G e H), no NE da Bacia de Campos, durante as amostragens dos Períodos **Seco (2008) e **Chuvoso** (2009).**

Legenda: ^aTotal: somatório dos compostos de aminoácidos quantificados; <LD: valores menores que o limite de detecção (valor médio de LD para AA = $0,25 \mu\text{g g}^{-1}$).

PERÍODO SECO		G			CANG			CANC				H			
Isóbata (m)		1000	1300		700	1000	1300	400	700	1000	1300	400	700	1000	1300
^a Total ($\mu\text{g g}^{-1}$)		144,53	142,98		252,18	277,49	95,84	279,87	310,36	297,97	251,33	113,59	74,86	46,64	77,25
Ácido aspártico	ASP	22,42	35,27		31,22	40,55	9,97	33,30	59,04	50,24	43,78	13,01	6,96	6,53	8,09
Serina	SER	10,19	7,79		20,39	20,94	8,36	21,90	21,42	19,69	17,05	8,35	6,05	2,96	5,45
Ácido glutâmico	GLU	20,11	13,86		52,99	34,01	9,93	29,60	46,39	37,30	35,72	13,76	7,73	5,56	7,63
Glicina	GLY	23,20	18,22		41,57	44,44	15,74	51,88	45,76	43,46	34,88	18,67	11,90	2,73	10,75
Histidina	HIS	<LD	<LD		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Arginina	ARG	11,27	15,39		<LD	<LD	<LD	<LD	25,02	22,41	21,09	<LD	<LD	<LD	<LD
Treonina	THR	<LD	<LD		<LD	<LD	<LD	<LD	7,37	11,48	12,89	<LD	<LD	<LD	<LD
Alanina	ALA	13,10	10,76		22,17	22,55	7,20	26,47	24,93	20,58	20,59	8,07	4,41	2,95	3,81
Prolina	PRO	<LD	<LD		39,55	18,14	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	11,57	11,74	17,98
Cisteína	CYS	<LD	<LD		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Tirosina	TYR	4,98	4,37		<LD	8,93	6,22	14,80	10,32	10,57	7,27	7,69	5,65	3,62	4,71
Valina	VAL	10,42	7,92		<LD	21,37	7,03	23,96	19,20	18,99	15,91	8,47	5,37	2,90	4,60
Metionina	MET	<LD	1,96		<LD	<LD	4,48	<LD	<LD	<LD	<LD	4,33	4,51	<LD	4,07
Lisina	LYS	9,50	6,85		16,72	19,66	2,46	20,07	17,98	16,38	14,62	4,75	<LD	<LD	<LD
Isoleucina	ILE	9,47	6,85		<LD	14,42	6,67	16,69	15,28	14,60	12,98	7,50	5,46	3,68	5,09
Leucina	LEU	9,88	7,29		14,02	16,58	7,45	19,56	17,65	16,90	14,54	8,40	5,25	3,98	5,08
Fenilalanina	PHE	<LD	6,45		13,55	15,91	10,33	21,64	<LD	15,38	<LD	10,59	<LD	<LD	<LD
PERÍODO CHUVOSO		G			CANG			CANC				H			
Isóbata (m)		700	1000	1300	700	1000	1300	400	700	1000	1300	400	700	1000	1300
^a Total ($\mu\text{g g}^{-1}$)		99,47	32,40	62,14	<LD	<LD	<LD	186,97	106,71	115,07	6,72	145,36	38,45	28,51	18,57
Ácido aspártico	ASP	13,87	<LD	3,29	<LD	<LD	<LD	22,00	9,95	8,70	<LD	10,65	4,97	3,77	1,24
Serina	SER	4,14	2,90	4,02	<LD	<LD	<LD	15,84	8,05	7,41	<LD	10,13	1,98	1,50	1,36
Ácido glutâmico	GLU	10,57	1,71	4,53	<LD	<LD	<LD	18,60	9,49	7,76	<LD	11,58	2,08	<LD	<LD
Glicina	GLY	15,29	7,51	13,59	<LD	<LD	<LD	<LD	24,54	25,72	1,75	30,96	7,67	5,31	3,11
Histidina	HIS	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,76	<LD	1,91	<LD	<LD	<LD
Arginina	ARG	9,76	7,38	12,51	<LD	<LD	<LD	35,39	20,71	17,85	<LD	21,14	6,44	5,09	4,36
Treonina	THR	5,78	3,26	5,35	<LD	<LD	<LD	15,09	8,45	9,12	<LD	9,42	3,17	2,51	2,09
Alanina	ALA	8,11	1,28	3,47	<LD	<LD	<LD	11,48	4,50	4,46	<LD	6,07	1,16	1,14	1,13
Prolina	PRO	3,48	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9,62	<LD	<LD	<LD	11,19	<LD	<LD	<LD
Cisteína	CYS	<LD	<LD	2,78	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,17	2,37	<LD
Tirosina	TYR	3,02	2,02	2,29	<LD	<LD	<LD	12,83	6,15	5,08	<LD	6,59	2,35	1,93	1,16
Valina	VAL	5,97	2,13	3,47	<LD	<LD	<LD	13,68	6,50	6,10	1,60	8,13	1,98	1,51	1,19
Metionina	MET	1,56	1,43	1,49	<LD	<LD	<LD	4,73	2,02	2,37	1,24	2,92	0,93	0,75	0,88
Lisina	LYS	5,41	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	6,53	1,57	1,54	<LD	2,77	<LD	<LD	<LD
Isoleucina	ILE	4,35	1,62	2,74	<LD	<LD	<LD	9,99	4,79	4,99	1,20	5,80	1,81	1,41	1,32
Leucina	LEU	4,54	1,15	2,60	<LD	<LD	<LD	11,20	<LD	5,12	0,94	6,10	1,76	1,22	0,75
Fenilalanina	PHE	3,63	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	7,09	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

5. DISCUSSÃO

Na margem continental sul-sudeste do Brasil, particularmente na porção onde se encontra a Bacia de Campos (20-24°S; 39-42°W), informações sobre a caracterização da MO sedimentar, no que se refere à sua origem, distribuição e composição detalhada, são relativamente escassas e, em muitos casos, baseadas em malha amostral restrita, tanto espacialmente quanto temporalmente. Alguns estudos recentes, baseados em dados isotópicos e sedimentológicos (Mahiques *et al.*, 2005; Mahiques *et al.*, 2004) e lipídios biomarcadores (Carreira *et al.*, 2010; Yoshinaga *et al.*, 2008) indicam que na margem continental, de forma geral, a MO sedimentar é principalmente derivada da produção autóctone, com pequena ou nenhuma influência de aportes continentais, uma vez que apenas rios de pequeno ou médio porte desaguam nesta região (Ekau and Knoppers, 1999). Nesses estudos, destaca-se a importância dos eventos de ressurgência, tanto próximo à costa como na quebra de plataforma, da Água Central do Atlântico Sul (ACAS), caracterizada por baixas temperaturas e altas concentrações de nutrientes (Gonzalez-Rodriguez *et al.*, 1992). Os eventos de ressurgência são mais frequentes nos meses de primavera e verão e, embora com maior intensidade registrada na altura de Cabo Frio (23 °S), a sua influência se estende por centenas de km na plataforma (Campos *et al.*, 2000; Lorenzetti and Gaeta, 1996; Silveira *et al.*, 2000; Valentin *et al.*, 1987) e tem efeito significativo sobre a produção pelágica e bentônica em escalas espacial e temporal (De Leo and Pires-Vanin, 2006; Gonzalez-Rodriguez *et al.*, 1992; Guenther *et al.*, 2008; McManus *et al.*, 2007; Sumida *et al.*, 2005; Valentin *et al.*, 1986; Yoshinaga *et al.*, 2008).

Diante do cenário exposto, as informações obtidas no Projeto Habitats, como discutido a seguir, representam uma contribuição significativa para o conhecimento sobre a geoquímica da MO sedimentar na margem continental sudeste do Brasil. Isto porque foi considerado, pela primeira vez no país, um amplo conjunto de indicadores geoquímicos obtidos em um número significativo de amostras coletadas em escala regional, tanto em relação à variação latitudinal quanto às faixas batimétricas (25 m a 3000 m).

5.1. Caracterização da matéria orgânica a partir de marcadores geoquímicos (lipídios, aminoácidos e isótopos) nas amostras dos transectos

Lipídios nas amostras dos transectos

As concentrações de lipídios totais, considerando os dados obtidos nas duas campanhas, apresentaram mediana de $6,47 \mu\text{g g}^{-1}$, com variação entre $0,10$ e $36,6 \mu\text{g g}^{-1}$. Como já foi anteriormente destacado (item Resultados), não há variação significativa no teor de lipídios totais entre as campanhas realizadas. Os valores observados estão dentro das faixas de concentração de lipídios totais encontrados em trabalhos anteriores pontuais na plataforma e talude da porção sul da Bacia de Campos (Yoshinaga *et al.*, 2008), assim como para sedimentos do talude externo das porções central e norte da bacia (Carreira *et al.*, 2010). Por outro lado, os teores de lipídios totais são, de uma forma geral, inferiores aos observados em outras margens continentais, como no NE do Atlântico (Mejanelle and Laureillard, 2008), no oeste do Oceano Ártico (Belicka *et al.*, 2009) e NE da margem Ibérica (Schmidt *et al.*, 2010). Estes resultados são consistentes com o predomínio geral de condições meso- a oligotróficas na margem continental SE brasileira (Rossi-Wongtschowski and Madureira, 2006 e referências citadas).

Considerando-se a distribuição espacial nas concentrações de lipídios totais, observou-se, nas duas campanhas, que as maiores concentrações se localizaram nas amostras do talude (400 m a 1300 m) dos transectos A, B e C, na porção sul da Bacia de Campos, e dos transectos H e I, no limite norte da bacia (Figura 5).

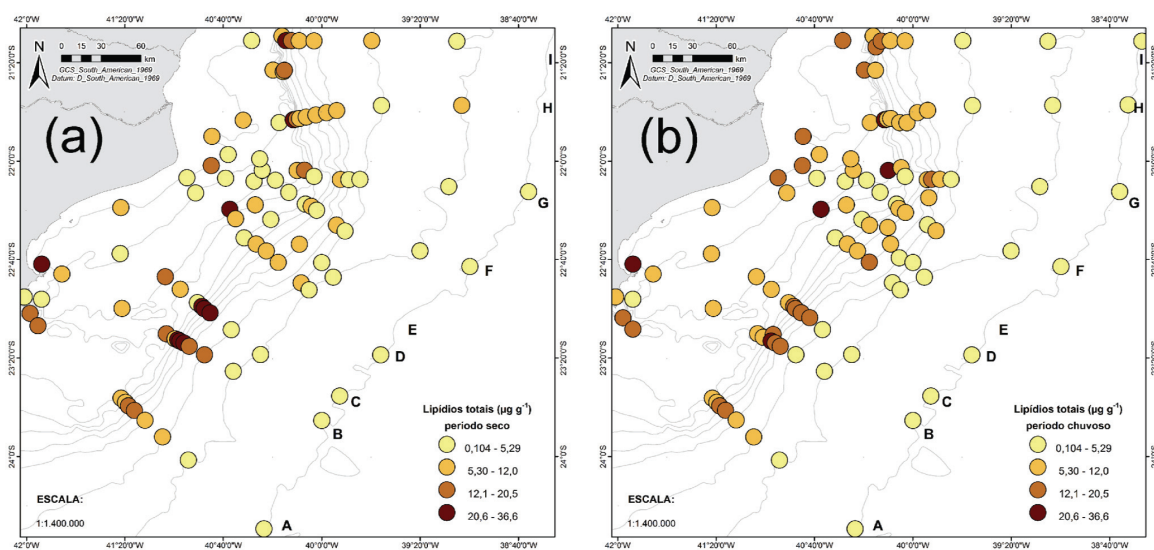


Figura 5 - Distribuição espacial das concentrações de lipídios totais (soma de ácidos graxos, esteróis e álcoois) nos transectos de amostragem de sedimento na Bacia de Campos, no (a) período seco e (b) período chuvoso.

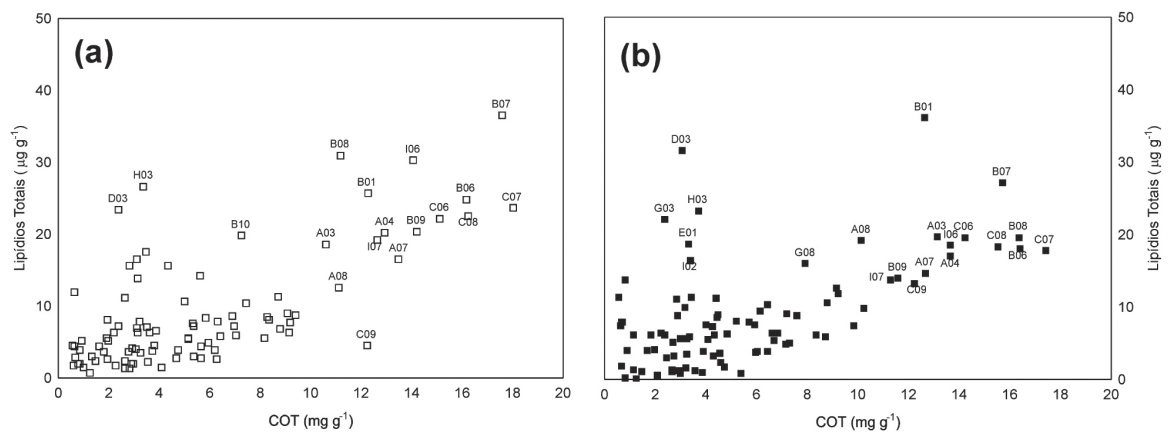


Figura 6 - Relação entre lipídios totais ($\mu\text{g g}^{-1}$) e carbono orgânico total (COT; mg g^{-1}) nos transectos de amostragem de sedimento na Bacia de Campos, no (a) período seco e (b) período chuvoso.

Houve correlação alta e significativa ($r = 0,7$, $p < 0,01$; Spearman) entre os teores de lipídios totais e o COT, para todas as amostras das duas campanhas (Figura 6). É interessante observar que algumas amostras apresentaram valores mais altos para os dois parâmetros nas duas campanhas, como é o caso das estações A03, A04, A08, B01, B06, B07, B08, B09, C06, C07, C08, C09, I06 e I07. Por outro lado, observou-se um conjunto de estações localizadas em áreas rasas da plataforma continental que apresentaram teores relativamente altos de lipídios totais, mas concentrações baixas de COT, como as estações D03 e H03 (nas duas campanhas) e as estações E01, G03 e I02 na campanha do período chuvoso.

A correlação entre lipídios totais e teor de sedimentos finos não foi significativa ($r = 0,09$, $p < 0,01$; Spearman). A relação só se mostrou direta, ou seja, maiores concentrações de lipídios onde há maiores teores de finos, nas amostras B01, B06, B07, B08, C06, C07, C08 e I06, nas duas campanhas. De acordo com um mapa faciológico construído para a Bacia de Campos (A. Figueiredo, comunicação pessoal), a maioria das estações de coleta sobre a plataforma apresenta fundo arenoso e litoclástico ($\text{CaCO}_3 < 30\%$), com bancos de cascalho, nos transectos D, E e I, e sedimentos bioclásticos ($\text{CaCO}_3 > 30\%$) distribuídos ao longo das isóbatas de 75 a 150 m em quase todos os transectos e também nas isóbatas mais rasas na região do transecto I. O talude apresenta fundo lamoso, assim como em todo o transecto A, com afloramentos rochosos e falhas geológicas nas regiões mais profundas dos transectos do norte da bacia (transectos F, G, H e I). Os sedimentos do talude superior (400 m a 1000 m) são caracteristicamente litoclásticos, os do talude médio (1300 m e 1900 m) são litobioclásticos (30 %

< CaCO₃ < 50 %) e os dos talude inferior (2500 m e 3000 m) são biolitoclásticos (50 % < CaCO₃ < 70%). As estações que apresentaram melhor relação entre teores de finos e lipídios totais estiveram localizadas quase todas no talude superior, ou seja, apresentam sedimentos lamosos litoclásticos. A estação B01 foi a exceção na plataforma, com as mesmas características faciológicas.

Em função do grande número de compostos individuais analisados nas diferentes classes de lipídios (38 ácidos, 17 esteróis e 17 álcoois), a avaliação qualitativa da MO com base em lipídios marcadores foi realizada através da análise estatística de componentes principais (PCA). A PCA permite identificar os fatores dominantes que contribuem para a variância no conjunto de dados, no caso, para discernir sobre as diferentes fontes autóctones e alóctones da MO, assim como para avaliar os efeitos da degradação sobre a sua composição inicial (Canuel, 2001; Yunker *et al.*, 2005). Foram consideradas todas as 200 amostras (observações) disponíveis para as duas campanhas realizadas e as seguintes variáveis: (i) ácidos graxos: branch (soma de *iso* e *anteiso* C₁₅ e C₁₇, 10-metil-C₁₆, C_{15:0} e C_{17:0}), C_{14:0}, C_{16:1}, C_{17:1}, C_{18:1}, C_{20:1}, C_{22:1}, C₂₀ PUFA (C_{20:4}, C_{20:5}), C_{22:6} e LCFA (C₂₂-C₃₀, compostos de cadeia par); (ii) esteróis: 27Δ^{5,22}, 27Δ⁵, 28Δ^{5,22}, 28Δ⁵, 29Δ^{5,22}, 29Δ⁵, 30Δ²²; (iii) álcoois: fitol e LCOH (C₂₂-C₃₂). Apenas foram consideradas as variáveis quantificadas em frequência superior a 60 % das observações. Da mesma forma, foram excluídas as variáveis que não são específicas para indicar uma determinada fonte da MO. É o caso dos FA C_{16:0} e C_{18:0}, que foram o conjunto de compostos mais abundantes dentro dos ácidos, mas que são compostos ubíquos e produzidos por diferentes classes de organismos, não sendo marcadores específicos (Bianchi and Canuel, 2011). Inicialmente, as concentrações de lipídios em relação ao peso seco do sedimento (µg g⁻¹) foram normalizadas dividindo-se cada observação para uma determinada variável pelo somatório das observações daquela variável, seguida pela subtração do valor calculado pela média e dividindo-se pelo desvio-padrão, ambos calculados para uma determinada variável. A rotação Varimax foi selecionada para representar a projeção planar das variáveis (loadings) e das amostras (scores).

A PCA explicou um total de 36% na variância dos dados e mostrou o agrupamento dos lipídios em setores distintos, de acordo com a origem de cada composto e /ou o seu nível de transformação diagenética (Figura 7). Apesar de a variância total explicada ser baixa, os grupos identificados na PCA permitiram inferir sobre os fatores que mais contribuíram para a distribuição da MO, assim como revelaram

os setores da bacia onde o acúmulo de determinado tipo de MO foi predominante. Desta forma, com valores positivos para o fator 1 e negativos para o fator 2 encontraram-se a maioria dos PUFAs ($C_{18:2}$, $C_{20:4}$ e $C_{20:5}$) e o MUFA $C_{16:1}$. O PUFA $C_{22:6}$ e o fitol, embora um pouco mais distantes, também puderam ser incluídos neste grupo. Os PUFAs foram pouco abundantes nos sedimentos estudados – em geral, menos de 10 % dos ácidos totais –, o que reflete a alta labilidade desta classe de compostos (Wakeham and Canuel, 2006). Mas o agrupamento dos PUFAs indica a presença de matéria orgânica recentemente produzida pelo fitoplâncton marinho e que ainda se encontra no sedimento em um estado pouco alterado. A presença do ácido monoinsaturado $C_{16:1}$ neste grupo reforça a influência da produção fitoplânctônica sobre a MO sedimentar, uma vez que este ácido é geralmente associado à produção por diatomáceas (Volkman, 2006). Outros MUFAs (i.e., $C_{17:1}$, $C_{18:1}$, $C_{20:1}$ e $C_{22:1}$) não se agruparam com o 16:1 na PCA, o que pode ser explicado pela origem diversa destes compostos, que inclui diferentes grupos de algas, zooplâncton, outros invertebrados marinhos e bactérias (Bianchi and Canuel, 2011; Volkman, 2006; Yoshinaga *et al.*, 2008).

Um segundo grupo de compostos identificado na PCA foi formado por todos os esteróis, caracterizado por valores negativos para o fator 1, enquanto para o fator 2 há variação entre valores positivos e negativos (Figura 7). Os esteróis têm origem em fontes autóctones e/ou alóctones. Por exemplo, o $29\Delta^5$, esterol mais abundante encontrado no presente trabalho, pode ser derivado de vegetais superiores ou do fitoplâncton marinho (Volkman, 2006). O $27\Delta^5$, segundo esterol mais abundante no presente trabalho, é comum em ambientes aquáticos por ser produzido por diversos grupos de espécies fito- e zooplânctônicas (Volkman, 2006). O agrupamento destes dois esteróis com o $28\Delta^{5,22}$ e o $30\Delta^{22}$, esteróis comumente associados à contribuição, respectivamente, de diatomáceas e dinoflagelados (Bianchi and Canuel, 2011; Volkman, 2006), confirma que o $29\Delta^5$ (assim como o $29\Delta^{5,22}$), têm ambos origem autóctone na região de estudo. Estes dados são condizentes com informações anteriores para sedimentos da margem continental sul-sudeste brasileira (Carreira *et al.*, 2010; Yoshinaga *et al.*, 2008). Portanto, embora os esteróis indiquem contribuição planctônica, eles diferem dos PUFAs por serem mais resistentes à degradação bacteriana (Wakeham and Canuel, 2006). Assim, o agrupamento dos esteróis numa posição isolada na PCA sugere a presença de MO autóctone, mas com algum nível de degradação bacteriana. Este grupo foi chamado de MO alterada.

Um terceiro grupo da PCA, caracterizado por valores positivos para o fator 2 (Figura 7), foi formado pelos LCOH (álcoois de cadeia longa, $\geq C_{22}$) e pelos ácidos de cadeia longa 24:0 e 30:0. Esses compostos são tipicamente associados ao aporte de MO produzida por vegetais superiores, de origem continental (Bianchi and Canuel, 2011; Volkman, 2006). Portanto, esse grupo da PCA caracteriza o aporte de MO alóctone. Por fim, houve um conjunto de marcadores que se situaram na posição central da PCA, formado por ácidos de cadeia longa (i.e., $C_{22:0}$, $C_{26:0}$ e $C_{28:0}$), ácidos mono ($C_{20:1}$) e poliinsaturado ($C_{20:2}$), assim como pelos ácidos derivados de atividade bacteriana (BRANCH). Como foram reunidos marcadores de origem autóctone e alóctone, assim como aqueles indicadores de atividade bacteriana, foi considerado que este grupo reflete uma mistura de fontes e processos, sem definição de qual fator é mais relevante para explicar a composição da MO sedimentar.

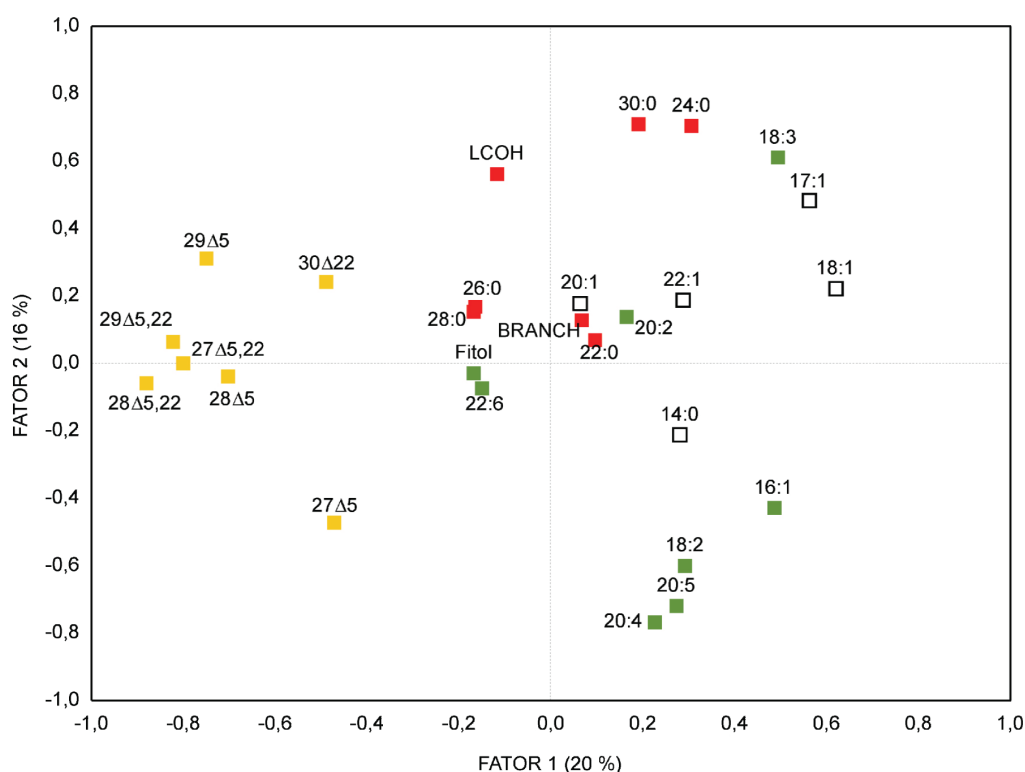


Figura 7 - Projeções (rotação Varimax) dos fatores 1 e 2 obtidos na análise por componentes principais (PCA) a partir das variáveis consideradas entre as classes de lipídios para 200 amostras de sedimento superficial (0-2 cm) analisadas nas duas campanhas da Bacia de Campos. Os lipídios se distribuem em 4 grupos, sendo classificados de acordo com a origem de cada um em cores distintas: (i) verde: lipídios associados a MO lábil; (ii) laranja: lipídios associados a MO alterada pela atividade bacteriana; (iii) vermelho: lipídios associados a MO de origem alóctone e/ou refratária.

Os resultados da PCA para todas as amostras dos dois períodos (*scores*) foram tratados estatisticamente visando associar a influência de determinado tipo de MO, conforme descrito acima, com as diversas estações nos transectos. Para isto, os resultados da PCA (*scores*) para os fatores 1 e 2 foram considerados numa análise de agrupamento (método de Ward, distância Euclidiana), mas neste caso considerando cada campanha em separado. Foram identificados quatro grupos de estações, semelhantes nas duas campanhas de amostragem (dados não mostrados). Esses grupos de estações foram identificadas por cores distintas no plano bidimensional representado pelos resultados dos *scores* dos fatores 1 e 2 da PCA (Figura 8).

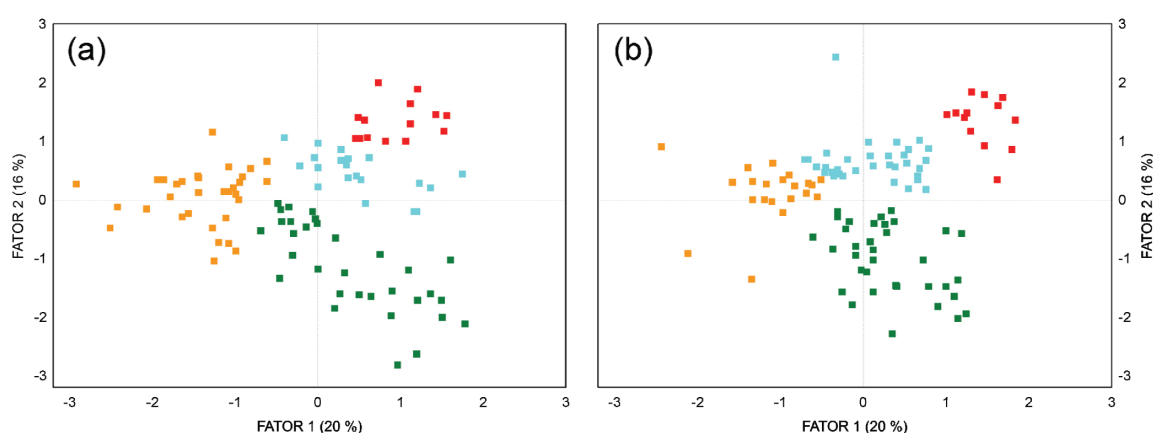


Figura 8 - Projeções (rotação Varimax) dos *scores* (amostras) para os fatores 1 e 2 obtidos na análise por componentes principais (PCA) a partir das variáveis consideradas entre as classes de lipídios (ver texto para detalhes) e para 200 amostras de sedimento superficial (0-2 cm) analisadas na campanha do período seco (a) e na do período chuvoso (b) na Bacia de Campos. Os conjuntos de amostras identificados por análise de agrupamento foram classificados por cores distintas, segundo o resultado da PCA, da seguinte forma: (i) verde: MO lábil; (ii) laranja: MO alterada pela atividade bacteriana; (iii) vermelho: MO de origem alóctone e/ou refratária; (iv) azul: MO com mistura de fontes autóctones e alóctones.

Para visualizar a distribuição espacial do resultado do modelo estatístico com base na PCA e na análise de agrupamento, os quatro grupos identificados, separados pelas cores específicas para cada tipo de MO, foram plotados em mapas regionais para cada campanha (Figura 9). Nestes mapas, além do resultado do modelo estatístico, foi também considerado o teor de lipídio total de cada estação, de forma a ser uma visão integrada, sob o aspecto qualitativo e quantitativo das principais províncias deposicionais de MO na Bacia de Campos.

Podemos observar na Figura 5 que, nas duas campanhas realizadas, o grupo caracterizado como MO lábil ocorre somente nas amostras de plataforma continental (i.e., entre as isóbatas de 25 m e 150 m). Provavelmente, a presença de MO lábil nos sedimentos da plataforma reflete a rápida sedimentação da MO produzida na coluna d'água, favorecida pelas profundidades relativamente baixas dessa região da margem continental. Esta tendência ocorre independente dos teores de lipídios totais, cujos fatores que explicam a sua variabilidade espacial já foram discutidos anteriormente.

Deve-se considerar, também, que a maior produção primária observada na plataforma, e em algumas áreas em particular, decorre do complexo sistema hidrodinâmico da Bacia de Campos. Este sistema é influenciado por fatores como (i) a ressurgência costeira e de quebra de plataforma da ACAS (Água Central do Atlântico Sul), rica em nutrientes, na altura de Cabo Frio e do Cabo de São Tomé, (ii) a intrusão da ACAS na base da zona fótica em escala regional, e (iii) pela ocorrência de vórtices e meandros na Corrente do Brasil e os efeitos associados com o transporte de materiais e de massas d'água na margem continental da região de estudo (Calado *et al.*, 2010; Silveira *et al.*, 2008) (Mahiques *et al.*, 2004; Marone *et al.*, 2010) (Rossi-Wongtschowski and Madureira, 2006). Além disso, ressalta-se que há pequena variabilidade no grupo de MO lábil – assim como para os outros grupos de MO – em função das campanhas amostrais, o que mostra que há no sedimento uma tendência geral na sedimentação quali-quantitativa da MO, independente da grande variabilidade hidrodinâmica na região, que por sua vez é função do regime de ventos e das condições climáticas (i.e., passagem de sistemas frontais na região).

Uma segunda tendência que se observa pelo modelo estatístico é que no talude há predomínio de MO já alterada pela degradação bacteriana, mesmo nas áreas onde há maior acúmulo de lipídios totais, como nas isóbatas de 400 m, 700 m e 1000 m dos transectos A, B, C e I. Este grupo de MO é influenciado pela presença de esteróis, que são associados com a produção planctônica. Portanto, a presença de MO autóctone no talude, mas com um grau mais acentuado de degradação, sugere que a MO ali presente foi produzida em áreas mais rasas – na plataforma ou no talude superior – e foi transportada para o talude médio, onde se acumula. Outra hipótese possível seria a produção autóctone da MO na coluna d'água da região do talude e posterior alteração durante o transporte na coluna d'água até o sedimento. No entanto, esta segunda hipótese não tem suporte nas características hidrológicas

da região, que é dominada pelo fluxo da Corrente do Brasil, que transporta águas quentes e oligotróficas, caracterizando baixos níveis de produção primária na coluna d'água na altura do talude continental (Marone *et al.*, 2010; Rossi-Wongtschowski and Madureira, 2006; Silveira *et al.*, 2000).

Com base nas evidências apresentadas acima, consideramos que a caracterização da MO que acumula no talude superior e médio da Bacia de Campos é uma evidência direta de um processo de exportação de materiais de áreas rasas para áreas mais profundas, confirmando especulações recentes (Marone *et al.*, 2010). Interessante também notar que a MO do talude superior e médio, além de estar em níveis relativamente elevados, em função da presença de fitoesteróis ela ainda apresenta um potencial significativo de biodisponibilidade para os produtores bentônicos secundários (Pusceddu *et al.*, 2010; Pusceddu *et al.*, 2009).

O terceiro grupo de MO, caracterizado pela presença de mistura de fontes, ocorre preferencialmente nas estações mais profundas do talude (1300 m a 1900 m) (Figura 9). Esse resultado reflete que a MO sofre progressivamente um processo de degradação com o aumento da profundidade no talude, de forma que não é mais possível identificar uma fonte preferencial – autóctone ou alóctone – da MO. Por outro lado, merece destaque as amostras do período chuvoso nas estações do talude dos transectos D, E e F, todas marcadas pela presença de MO derivada de mistura de fontes, sem o gradiente batimétrico observado nos outros transectos. É possível que a mistura de fontes neste local esteja relacionada com o declive menos acentuado no talude dos transectos D, E e F e à ação de correntes intensas próximo ao fundo, com fluxo no sentido N (Viana *et al.*, 2002). Estes fatores poderiam contribuir para o maior retrabalhamento da MO e a sua deposição de forma mais homogênea, sem um padrão típico de variação com a profundidade. Resultados semelhantes foram observados em amostras coletadas em 2003 (Carreira *et al.*, 2010), o que corrobora a hipótese da existência de uma região distinta de sedimentação da MO no talude da porção central (transectos D, E e F), em comparação com os demais transectos ao sul e ao norte da bacia. No entanto, o cenário na campanha do período seco se assemelha ao observado no talude dos outros transectos, mostrando que a sedimentação da MO na porção central da Bacia de Campos apresenta uma variabilidade temporal que ainda não é totalmente compreendida.

Por fim, o grupo de MO alóctone e/ou refratária ocorreu quase exclusivamente nas amostras localizadas a 2500 m e 3000 m de profundidade (Figura 9). Essas

amostras foram caracterizadas, também, pelas baixas ou nulas concentrações de lipídios totais. Este quadro revela que a pequena quantidade de MO que acumula nas porções mais profundas da bacia já passou por um extenso processo de transporte e de degradação bacteriana.

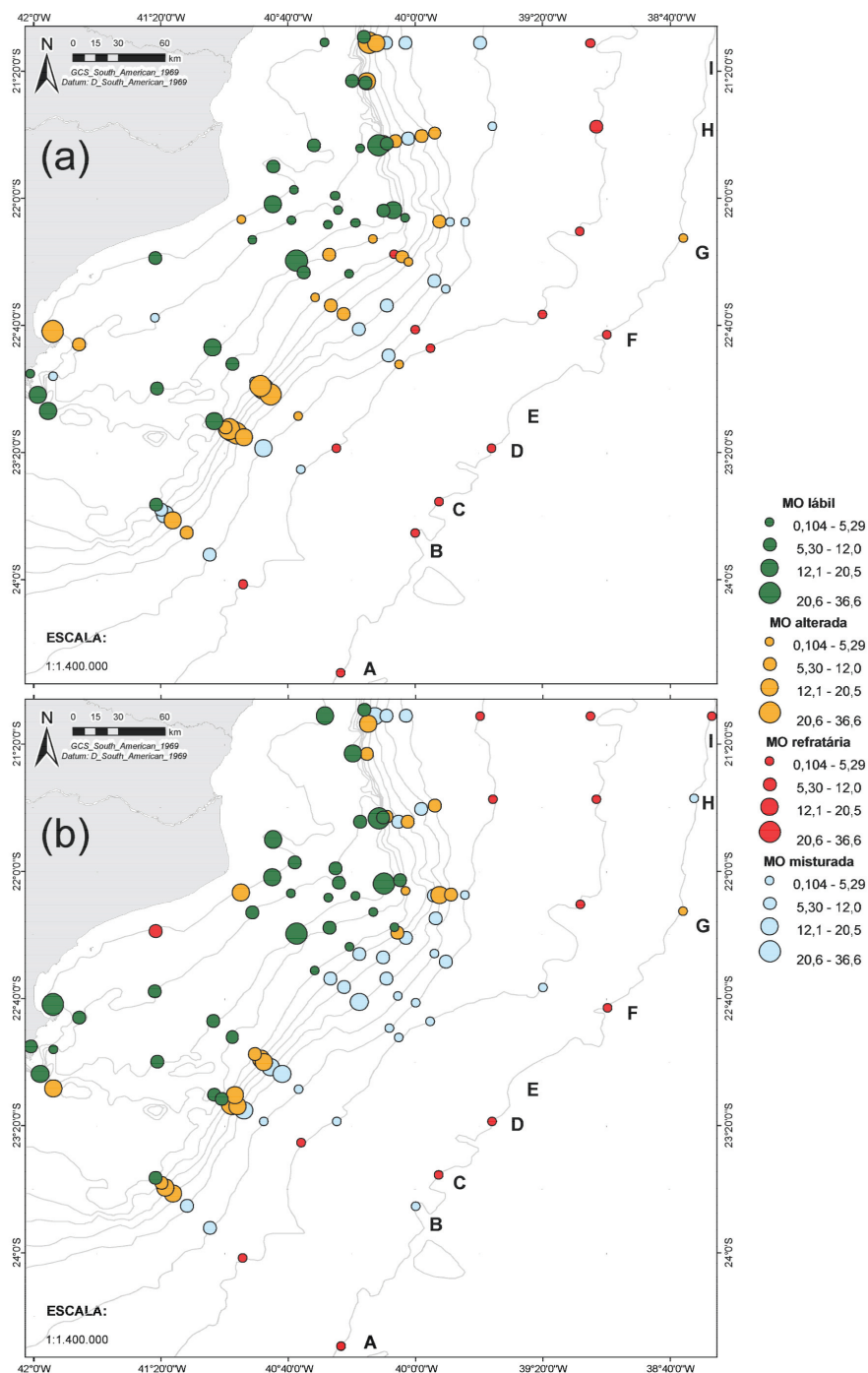


Figura 9 - Distribuição espacial das informações integradas do teor de lipídios totais (tamanho do símbolo) e os quatro grupos identificados pelo modelo estatístico de caracterização do tipo de MO nos sedimentos da Bacia de Campos na campanha do período seco (a) e do período chuvoso (b). Ver legenda da figura para identificação dos grupos associados com o tipo de MO predominante.

5.2. Aminoácidos nas amostras dos transectos

Os AA são considerados mais lábeis que C e N disponíveis na coluna d'água e nos sedimentos, sendo, portanto, indicadores úteis do aporte de MO fresca nos sedimentos superficiais (Burdige and Martens, 1988; Henrichs and Farrington, 1987). Cerca de 90 % da produção primária de AA e N é remineralizada durante os processos pré-depositacionais, principalmente pela pastagem zooplânctônica (Cowie *et al.*, 1992). A maior fração de AA nos sedimentos ocorre sob a forma sólida, com pequena contribuição de AA livres na forma dissolvida (DFAA, 1 a 10 %) (Henrichs *et al.*, 1984).

A composição de AA nos sedimentos da Bacia de Campos – maior abundância de glicina, ácido aspártico, alanina e ácido glutâmico – se assemelhou à de sedimentos do Mar do Norte (Dawue and Middelburg, 1998), do Golfo do Maine (EUA) (Mayer *et al.*, 1988), do Fiorde de Oslo (Haugen and Lichtentaler, 1991) e do estuário do rio Potomac (EUA) (Sigleo and Schultz, 1993). De acordo com esses trabalhos, a dominância dos AA citados caracterizam ambientes dominados por aporte planctônico de MO.

O aumento da concentração percentual molar dos AA leucina, isoleucina, fenilalanina, tirosina e ácido glutâmico indicam o aumento da labilidade da MO, enquanto seu decréscimo indica o aumento do nível de degradação da MO. Quando há aumento na proporção de serina e glicina em relação aos demais AA, há indicação de maior degradação da MO (Dawue and Middelburg, 1998), uma vez que esses AA são os mais resistentes ao ataque bacteriano. Desta forma, para avaliar o nível de degradação da MO com base na distribuição dos AA, utilizamos um índice que representa a razão entre o somatório dos compostos indicadores de MO lábil (%mol) e o somatório dos indicadores de MO refratária (%mol). Foi calculado o valor mediano desse índice para todas as amostras, e valores acima da mediana foram considerados como indicadores de MO mais lábil e abaixo dele, indicador de MO mais refratária. Os resultados desse índice para os transectos (Figura 10) revelaram um maior enriquecimento em MO lábil nas amostras da plataforma (25 m a 150 m), e a presença de MO com maior influência da ação diagenética nas amostras do talude, em particular na isóbata de 1000 m.

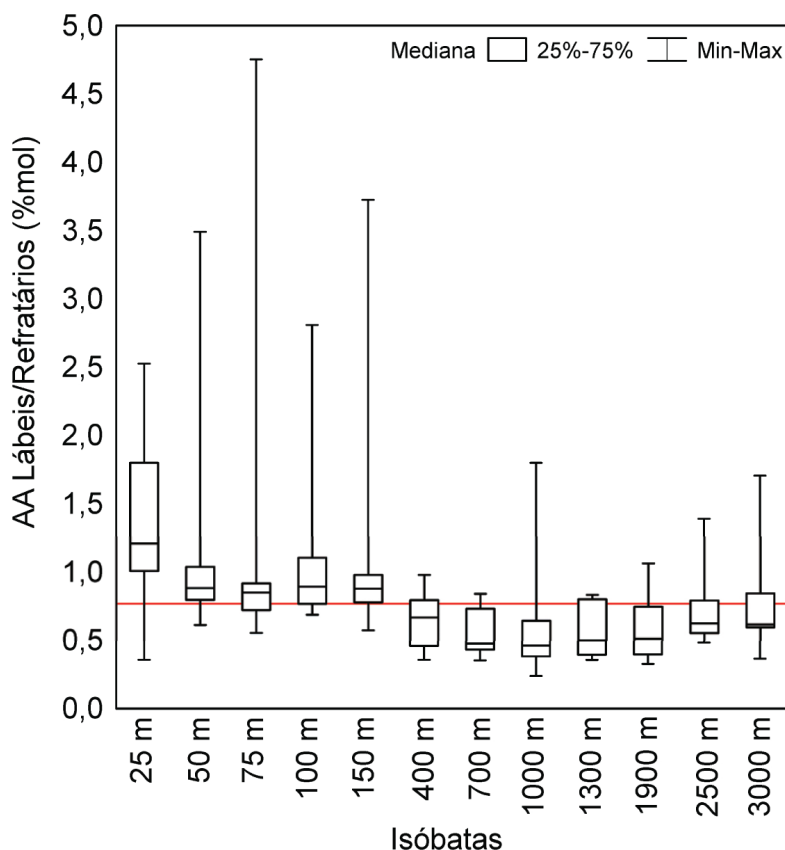


Figura 10 - Variação da razão entre o somatório dos AA indicadores de MO lábil (%mol: leucina, isoleucina, fenilalanina, tirosina e ácido glutâmico) e o somatório dos AA indicadores de MO refratária (%mol: glicina e serina), ao longo das 12 isóbatas da malha regional da Bacia de Campos, considerando os dois períodos amostrais. Linha vermelha = mediana desta razão.

5.3. Isótopos nas amostras dos transectos

Realizou-se um balanço de massa isotópico de carbono visando obter uma informação semi-quantitativa sobre a importância relativa das contribuições de material alóctone e autóctone para os sedimentos da região estudada. Para tal foi tomado como marcador de biomassa terrestre o $\delta^{13}\text{C} = -27,54\text{‰}$, obtido na amostra do transecto A a 25 m no período chuvoso, ou seja, a amostra mais próxima à linha de costa, e de biomassa marinha $\delta^{13}\text{C} = -19,04\text{‰}$, que foi a razão isotópica mais enriquecida no conjunto de dados. As equações utilizadas para o balanço seguem abaixo:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{amostra}} = x\delta^{13}\text{C}_{\text{marinho}} + y\delta^{13}\text{C}_{\text{terrestre}}$$

sendo,

$$x + y = 1$$

onde x é a fração de biomassa marinha e y a de biomassa terrestre.

Os resultados do balanço em termos de percentual de material autóctone no período chuvoso e no período seco são mostrados na Figura 11.

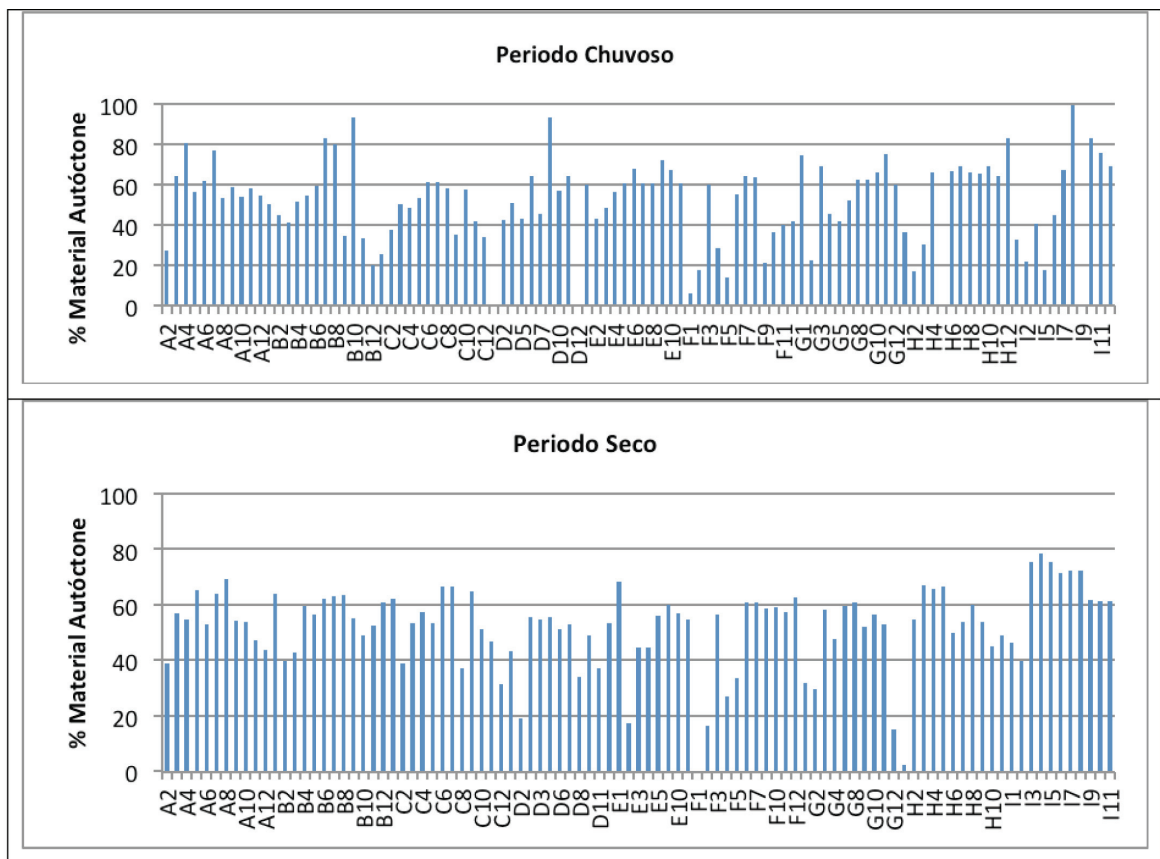


Figura 11 - Percentual de matéria orgânica autóctone nos sedimentos da Bacia de Campos segundo balanço de $\delta^{13}\text{C}$. Para detalhes, ver texto.

O balanço, embora semi-quantitativo pela carência de dados exatos sobre os dois componentes do sistema (razões isotópicas da matéria terrestre e marinha), mostra predomínio de material autóctone em várias amostras com incremento deste no período seco, principalmente nos transectos B, H e I. As amostras que contêm maior fração do componente terrestre estão, em geral, nas isóbatas de 25 e 50 m, mas observam-se frações mais importantes em amostras de maiores profundidades, principalmente no período chuvoso.

A distribuição espacial isotópica pode ser visualizada nos mapas nas Figuras 12 e 13.

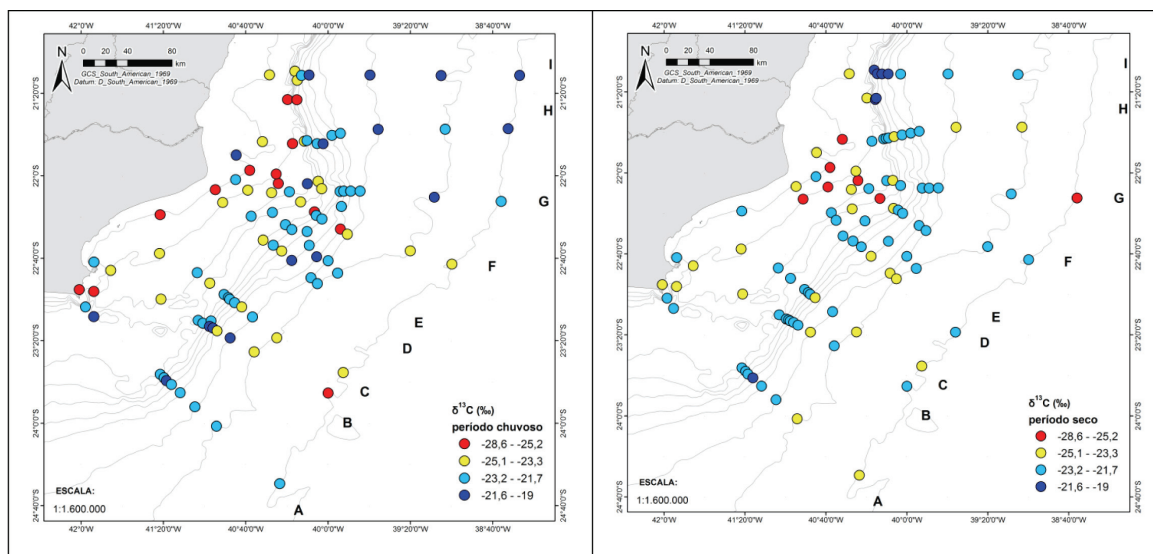


Figura 12 - Distribuição espacial de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) da matéria orgânica em sedimentos da Bacia de Campos – períodos chuvoso e seco

Na Figura 12 nota-se em detalhes a predominância de material enriquecido em ^{13}C , tipicamente marinho, na região do talude em vários transectos. Os pontos vermelhos, que correspondem a valores que podem ser encontrados em biomassa terrestre, apresentam maior frequência no período chuvoso e, como já mencionado anteriormente, nas isóbatas próximas à costa.

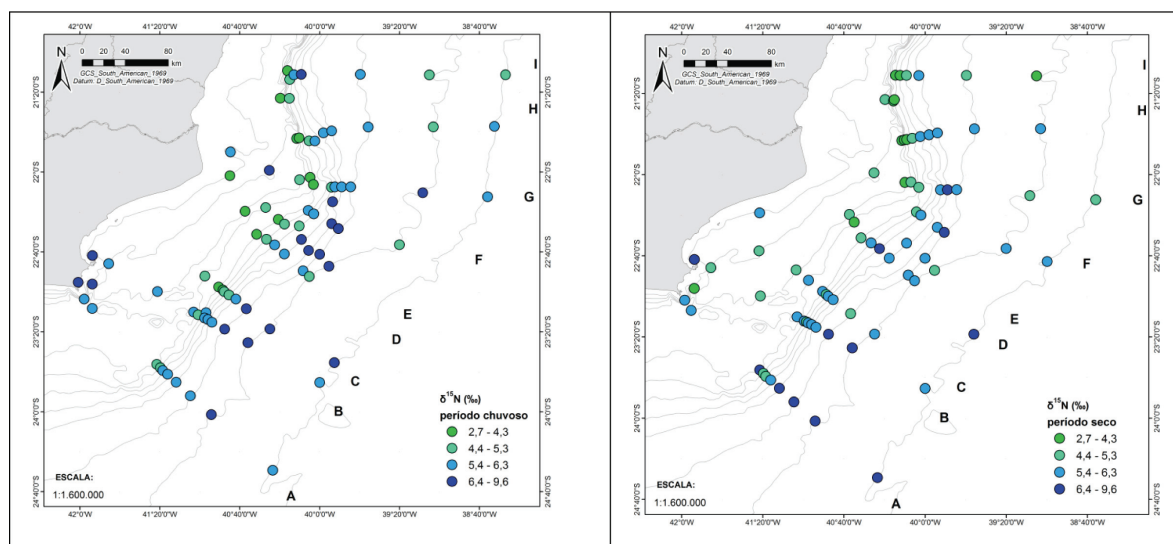


Figura 13 - Distribuição espacial de $\delta^{15}\text{N}$ (‰) em sedimentos da Bacia de Campos – períodos chuvoso e seco.

A Figura 13 mostra a distribuição espacial e temporal de $\delta^{15}\text{N}$. No período chuvoso nota-se maior incidência de enriquecimento em ^{15}N (pontos em azul escuro) que pode indicar contribuição de processos de alta utilização de nitrato na zona fótica dando formação a material orgânico na faixa mais alta de enriquecimento em ^{15}N ($>8\text{‰}$), enquanto os pontos verdes escuro representam, na faixa mais baixa de valores de ^{15}N , possível influência de material formado com alguma contribuição de fixação de N_2 . Na faixa entre 4 e 6‰ pode-se pressupor um componente de biomassa terrestre. Como já mencionado, as variações de $\delta^{15}\text{N}$ são muito amplas e decorrem da combinação de muitos fatores, sendo difícil interpretação exata da resultante obtida nos sedimentos. Tome-se como exemplo a amostra D10, período chuvoso, que apresentou $\delta^{15}\text{N}$ ainda compatível com material orgânico de origem terrestre, segundo o balanço apresentado para carbono teria 57% de material de origem autóctone. Portanto, os limites não podem ser claramente estabelecidos, a não ser após uma investigação detalhada, ao longo do tempo, sobre a variabilidade das razões isotópicas no material particulado em suspensão e nos “end-members”.

5.4. Caracterização da matéria orgânica a partir de marcadores moleculares (lipídios e aminoácidos) nas amostras dos cânions

Lipídios nas amostras dos cânions

A distribuição quantitativa dos lipídios totais segue, de uma forma geral, as características do sedimento em relação ao teor de carbono orgânico total e granulometria (dados não mostrados). De fato, há uma forte correlação (Spearman; $r = 0,80$; $p < 0,01$) entre lipídios totais e COT (Figura 14), com destaque para as maiores concentrações dos dois parâmetros, nas duas amostragens, nas amostras dos cânions em comparação às dos transectos G e H. Esta característica é mais acentuada nas amostras a 1000 m, assim como nas amostras coletadas nas duas amostragens na estação CANAC06, isóbata de 400 m. Os dados de granulometria mostraram um elevado teor de sedimentos finos (silte fino e médio) em todas as amostras, com percentuais entre 67 e 93 % (Carlos E. Rezende, comunicação pessoal). Apenas a amostra G07 (isóbata de 700 m), no período chuvoso, apresentou menor teor de finos (23 %), o que explica a menor concentração de COT observada nesta amostra, embora o mesmo não se observe para o total de lipídios (Tabela 8).

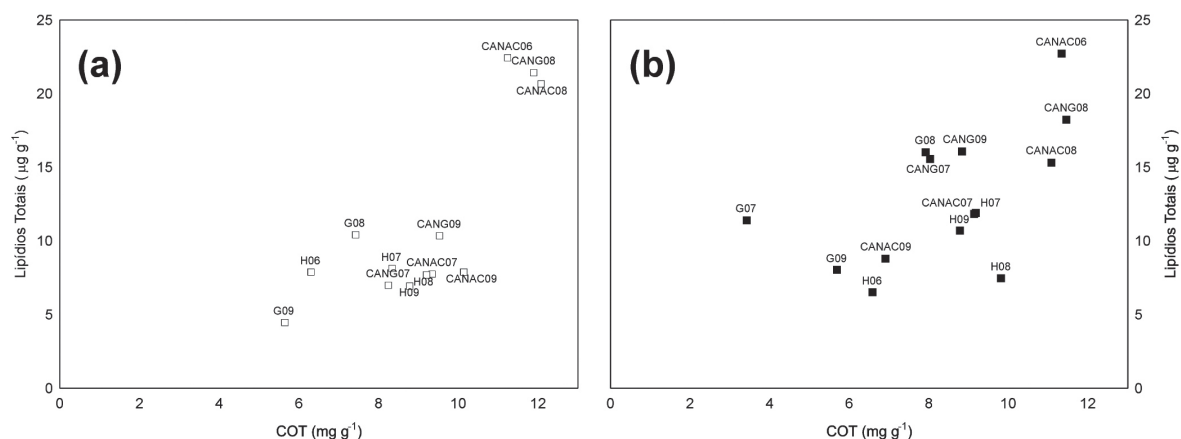


Figura 14 - Relação entre lipídios totais ($\mu\text{g g}^{-1}$) e carbono orgânico total (COT; mg g^{-1}) nas amostras de sedimentos dos cânions (CANG = Grussaí; CANAC = Almirante Câmara) e nos transectos adjacentes (G e H) no (a) período seco e (b) período chuvoso.

A caracterização da MO nas amostras dos cânions não pôde ser feita com base no modelo estatístico desenvolvido para as amostras dos transectos, tendo como base a distribuição dos lipídios, porque o número amostral nos cânions foi limitado. Desta forma, optou-se por outra abordagem, que considera (i) a comparação entre amostras dos cânions Grussaí e Almirante Câmara e as amostras dos transectos adjacentes (G e H), na mesma faixa batimétrica (i.e, 400 m, 700 m, 1000 m e 1300 m); e (ii) o agrupamento dos diferentes lipídios segundo sua associação com um determinado tipo de MO. Para isto, foram consideradas informações da literatura (e.x., McCallister *et al.*, 2006; Schmidt *et al.*, 2010; Volkman, 2006; Yoshinaga *et al.*, 2008), assim como os resultados da análise por componentes principais para as amostras dos transectos. Assim, foram definidos os seguintes grupos: (i) fitoplâncton ou produtores primários: soma dos esteróis $27\Delta^{5,22}$, $28\Delta^5$, $28\Delta^{5,22}$, $28\Delta^{5,24(28)}$, $29\Delta^5$, $29\Delta^{5,22}$ e $30\Delta^{22}$, dos FA $C_{16:1}$, $C_{18:2}$, $C_{18:3}$, $C_{20:5}$, $C_{20:4}$, $C_{20:3}$, $C_{20:2}$ e do fitol (15 compostos); (ii) zooplâncton e/ou fauna: soma do esterol $27\Delta^5$ e dos FA $C_{18:1}$ e $C_{22:6}$ (3 compostos); (iii) alóctone ou derivados da drenagem continental: soma de LCFA e LCOH (11 compostos); (iv) bactéria: soma dos FA saturados e ramificados iso e anteiso de C_{15} e C_{17} e do 10-metil- C_{16} (7 compostos).

O agrupamento dos lipídios para as amostras dos cânions e dos transectos G e H revelou (Figura 15) um forte enriquecimento dos lipídios derivados de produção primária nas amostras dos cânions em comparação com os transectos adjacentes. As concentrações dos demais grupos de lipídios são inferiores às do grupo de produção primária, mas há o mesmo tipo de enriquecimento quando os valores desses grupos dentro e fora dos cânions são comparados. Essa tendência é melhor visuali-

zada quando os resultados são autoescalados (subtraídos da média e divididos pelo desvio-padrão de cada grupo). Neste caso, somamos os grupos de MO autóctone (zooplâncton/fauna e produção primária) e comparamos com o grupo de MO alóctone (Figura 16), o que evidenciou que há um enriquecimento da MO de ambas as origens na grande maioria das amostras dos cânions. Portanto, a composição dos lipídios sugere um acúmulo preferencial de MO nos cânions e suporta a hipótese de que essas feições topográficas contribuem com a transferência de MO para regiões mais profundas da margem continental (Pusceddu *et al.*, 2010; Tesi *et al.*, 2008; Tesi *et al.*, 2010). Outro aspecto importante do presente trabalho é que a MO que acumula nos cânions possui uma fração biodisponível (caracterizada pela presença de lipídios derivados da produção primária) e, portanto, pode influenciar de forma significativa para a ecologia das comunidades bentônicas presentes no talude da Bacia de Campos.

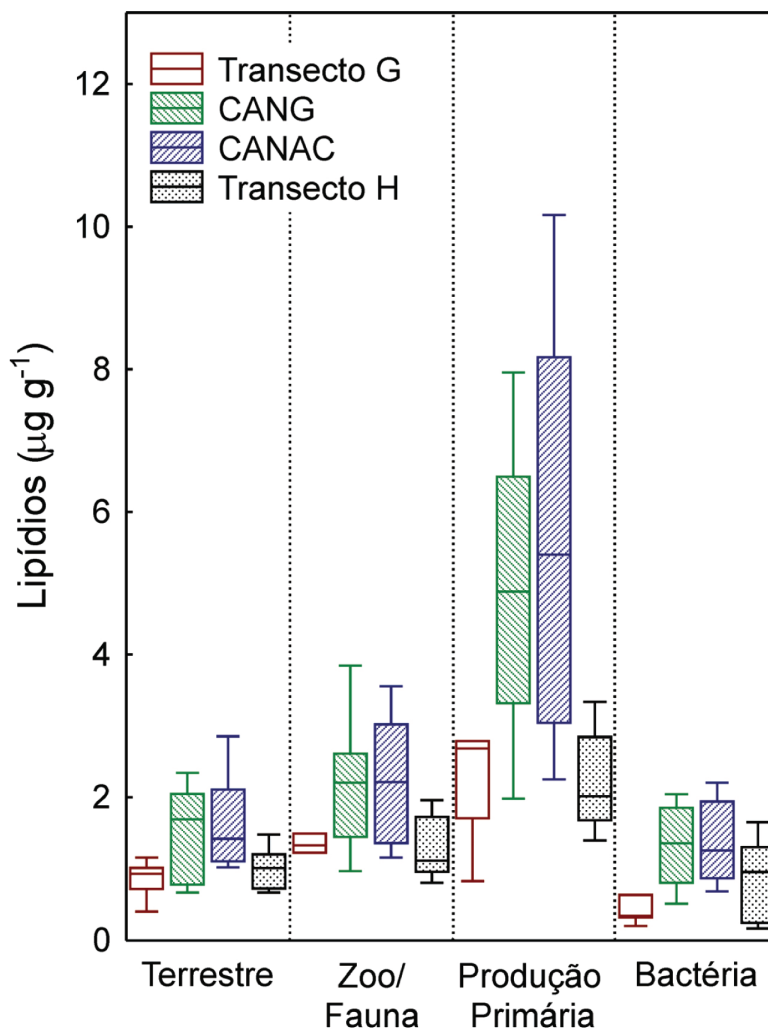


Figura 15 - Resultados (mediana = barra; 25° e 75° percentis = caixa; mín. e máx. = barras verticais), das duas campanhas em conjunto e isóbatas de 400 m, 700 m, 1000 m e 1300 m, do agrupamento dos lipídios conforme fontes distintas da MO (ver texto para detalhes), CANG = cânion Grussaí; CANAC = cânion Almirante Câmara; G e H = transectos.

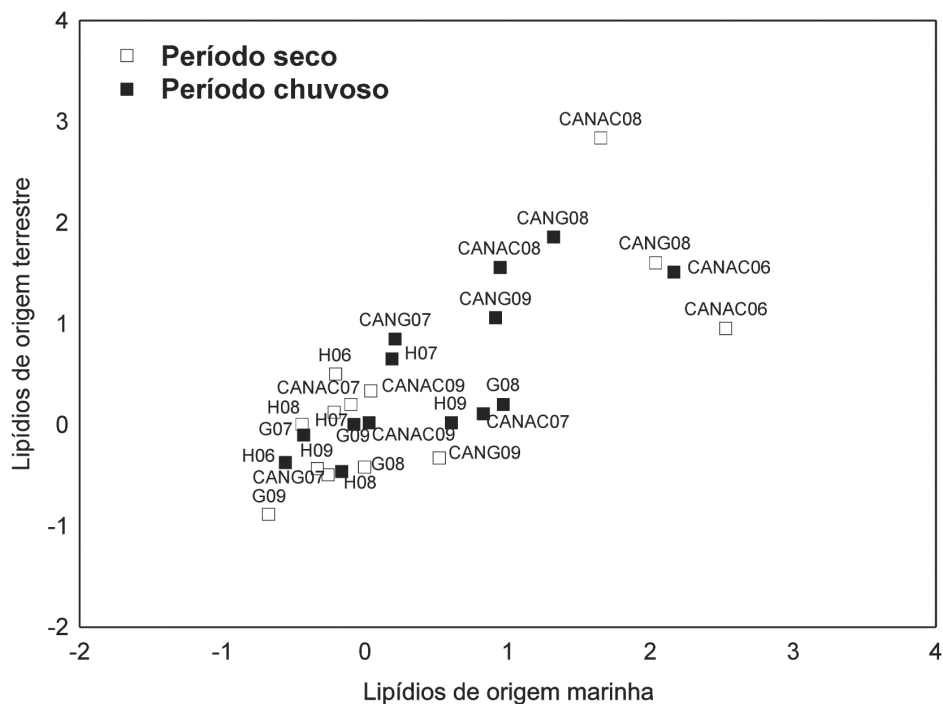


Figura 16 - Comparação dos valores normalizados (auto-escalados ou z-score) para o agrupamento de lipídios segundo sua origem autóctone (marinha) ou alóctone (terrestre) nas amostras de sedimento dos cânions Grussaí e Almirante Câmara e os transectos adjacentes G e H.

5.5. Aminoácidos nas amostras dos cânions

A distribuição dos grupos de aminoácidos nos cânions e transectos adjacentes seguiu a mesma tendência dos transectos A a I: predominância dos neutros, seguidos pelos ácidos e menores concentrações dos básicos e aromáticos. Na amostragem do período seco, as concentrações (%mol) de cada grupo de AA estiveram bastante constantes nas amostras, com exceção de G08 e H09, onde só ocorreram praticamente AA neutros e em altas concentrações; e em CANG07, onde ocorreu a sensível diminuição dos AA neutros e o aumento dos aromáticos. Na amostragem do período chuvoso, os AA neutros estiveram mais elevados nos cânions, em especial em CANAC09; os AA estiveram maiores nos transectos G e H, onde alcançaram as concentrações dos neutros; e os aromáticos estiveram maiores em H. O decréscimo dos AA neutros em relação aos ácidos e aromáticos indica a ação diagenética e diminuição da labilidade da MO (Dawue and Middelburg, 1998).

Considerações finais

O conjunto de indicadores geoquímicos analisados em um número elevado de amostras de sedimentos superficiais (215) permitiu fazer inferências sobre as principais fontes de MO, assim como as variações espaciais e temporais no acúmulo de MO em escala regional na Bacia de Campos. Com base nos dados coletados em 9 transectos abrangendo as isóbatas de 25 m a 3000 m, em duas campanhas, a MO sedimentar na plataforma e talude da bacia é essencialmente derivada de produtores primários e secundários. Com isto, a MO contém uma fração reativa significativa e, portanto, é potencialmente biodisponível para os organismos bentônicos. Por outro lado, em função da complexidade das características hidrodinâmicas e sedimentológicas da Bacia de Campos, são observados gradientes espaciais significativos na qualidade e na quantidade da MO sedimentar.

Os lipídios biomarcadores apontam que na plataforma continental há, de uma forma geral, ocorrência de MO sedimentar mais lábil, possivelmente em função da sua rápida sedimentação na coluna d'água, o que é favorecido pelas profundidades relativamente pequenas da plataforma (< 150 m). Nas regiões da plataforma influenciadas por processos de ventilação de águas enriquecida em nutrientes – tanto ressurgência costeira quanto intrusão sub-superficial – foram encontrados sedimentos mais enriquecidos em MO, particularmente aqueles com teores mais elevados de silte/argila. É o caso das amostras próxima a Cabo Frio (transectos A, B e C) e algumas amostras no Cabo de São Tomé (transectos D, E e F). Os transectos I e H, no limite norte da bacia, também apresentaram um enriquecimento em MO lábil na plataforma, possivelmente reflexo do vórtice de Vitória, cuja hipótese necessita de confirmação, uma vez que o núcleo desse vórtice encontra-se fora da área de estudo.

No talude, com predomínio de sedimentos siltio/argilosos, variando entre biolito-clástico e litoclástico, também se observa um enriquecimento em MO, mas neste caso os indicadores geoquímicos sugerem uma maior influência de processos bacterianos de alteração da composição original da MO. Essa característica suporta a hipótese de que há exportação de materiais da plataforma continental para o talude da Bacia de Campos, possivelmente decorrente da ação de meandros e vórtices da Corrente do Brasil na região.

Com o aumento da profundidade no talude, observa-se queda nas concentrações e aumento do nível de degradação da MO, o que demonstra que a MO continua sendo transportada ao longo do gradiente batimétrico, possivelmente em função das

correntes de fundo atuantes na região. Por fim, em maiores profundidades (1900 m a 3000 m), as concentrações de MO são muito baixas e apenas os lipídios mais resistentes à degradação bacteriana são encontrados em concentrações mensuráveis.

A composição dos aminoácidos se mostrou um indicador efetivo para avaliar o nível de degradação da MO, e os resultados encontrados complementam e confirmam as observações obtidos pelos lipídios biomarcadores. Os AA indicam a presença de MO sedimentar de caráter predominantemente lábil na plataforma continental, provavelmente derivada de organismos planctônicos; e de um material sob ação diagenética no talude, mais ainda com alguma labilidade, que diminui com o aumento da profundidade nos transectos.

As informações obtidas pelos isótopos, confirmam de forma geral, aquelas traçadas com base na composição dos lipídios. A feição mais inesperada é a indicação da presença de material terrestre em algumas estações sobre as isóbatas mais externas (3000 m, por exemplo). Isto, mais provavelmente, indica influência de transporte atmosférico. Outro aspecto de relevância é a variabilidade isotópica entre período chuvoso e seco, pouco esperado principalmente para a região além da plataforma continental. Isto, mais provavelmente, se deve à heterogeneidade dos sedimentos e menos à variação sazonal, pouco esperada nestas profundidades. Em regiões oceânicas onde ocorre intensa florescência de algas, há registros de variações sazonais nos sedimentos em profundidades de 1000 m ou mais. Mas a região de talude e sopé da Bacia de Campos é banhada na superfície pela Corrente do Brasil, que se compõe de águas oligotróficas. É pouco provável que a ressurgência ocasional em Cabo Frio tenha alguma influência para além do talude.

A presença de material de origem petrogênica que, segundo o descrito no capítulo sobre Hidrocarbonetos nos Sedimentos, cresce em direção às isóbatas mais profundas, pode ter influência sobre as razões isotópicas, além dos processos de degradação recente. No entanto, com as informações disponíveis não é possível estimar esta contribuição.

Em relação aos isótopos de nitrogênio, a diagênese precoce altera sua composição na matéria orgânica sedimentar de forma muito intensa, podendo a grandeza do efeito ser da mesma ordem do sinal isotópico original. Sachs *et al* (1999) recomendam que a determinação isotópica seja realizada em fósseis moleculares, que persistem relativamente pouco alterados nos sedimento, em opção à determinação no global da matéria orgânica.

Para os cânions, os indicadores geoquímicos mostraram, de forma consistente, que se trata de regiões de acúmulo de MO, independente da sua origem. Além disto, há fração significativa de MO biodisponível, mostrando que os cânions considerados neste estudo transportam MO com valor nutritivo para comunidades bentônicas do talude médio e inferior. Os resultados dos AA protéicos nos cânions são consistentes aos observados com os lipídios, ao indicarem a presença de matéria orgânica lábil, embora com influência diagenética, particularmente dentro dos cânions.

Referências

- Belicka, L.L., Macdonald, R.W. and Harvey, H.R., 2009. Trace element and molecular markers of organic carbon dynamics along a shelf-basin continuum in sediments of the western Arctic Ocean. *Marine Chemistry*, 115(1-2): 72-85.
- Bianchi, T.S. and Canuel, E.A., 2011. *Chemical biomarkers in aquatic ecosystems*. Princeton University Press, 396 pp.
- Boyd, P.W. and Trull, T.W., 2007. Understanding the export of biogenic particles in oceanic waters: Is there consensus? *Progress In Oceanography*, 72(4): 276-312.
- Burdige, D.J. and Martens, C.S., 1988. Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin, 10: The role of amino acids in sedimentary carbon and nitrogen cycling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 1571-1584.
- Calado, L., da Silveira, I.C.A., Gangopadhyay, A. and de Castro, B.M., 2010. Eddy-induced upwelling off Cape São Tomé (22°S, Brazil). *Continental Shelf Research*, 30(10-11): 1181-1188.
- Campos, E.J.D., Velhote, D. and Silveira, I.C.A., 2000. Shelf break upwelling driven by Brazil Current cyclonic meanders. *Geophysical Research Letters*, 27(6): 751-754.
- Canuel, E.A., 2001. Relations between river flow, primary production and fatty acid composition of particulate organic matter in San Francisco and Chesapeake Bays: a multivariate approach. *Organic Geochemistry*, 32: 563-583.
- Carreira, R.S., Araújo, M.P., Costa, T.L.F., Ansari, N.R. and Pires, L.C.M., 2010. Lipid biomarkers in deep sea sediments from the Campos Basin, SE Brazilian continental margin. *Organic Geochemistry*, 41: 879-884.

-
- Carreira, R.S. *et al.*, 2002. Changes in sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach. *Marine Chemistry*, 79(3-4): 207-227.
- Cerling, T.E. *et al.*, 1997. Global vegetation change through the Miocene/Pliocene boundary. *Nature*, 389: 153-158.
- Chen, C.-T.A., 2004. Exchanges of carbon in the coastal oceans. In: C.B. Field and M.R. Raupach (Editors), *SCOPE 62: The Global Carbon Cycle: Integrating humans, climate, and the natural world*. Island Press, Washington, DC, pp. 341-351.
- Cowie, G.L., Hedges, J.I. and Calvert, S.E., 1992. Sources and relative reactivities of amino acids, neutral sugars, and lignin in an intermittently anoxic marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 1963-1978.
- Dawue, B. and Middelburg, J.J., 1998. Amino acids and hexoamines as indicators of organic matter degradation state in North Sea sediments. *Limnology and Oceanography*, 43(5): 782-798.
- De Leo, F.C. and Pires-Vanin, A.M.S., 2006. Benthic megafauna communities under the influence of the South Atlantic Central Water intrusion onto the Brazilian SE shelf: A comparison between an upwelling and a non-upwelling ecosystem. *Journal of Marine Systems*, 60(3-4): 268-284.
- Eglinton, G. and Murphy, M.T.J., 1969. *Organic geochemistry - methods and results*. Springer-Verlag, Berlin, 782 pp.
- Ekau, W. and Knoppers, B.A., 1999. An introduction to the pelagic system of the North-East and East Brazilian shelf. *Archive of Fishery and Marine Research*, 47(2/3): 113-132.
- Fasham, M.J.R., 2003. *Ocean biogeochemistry. The role of the ocean carbon cycle in global change*. Global Change - The IGBP Series. Springer, Berlin, 297 pp.
- Frankignoulle, M. and Borges, A.V., 2001. European continental shelf as a significant sink for atmospheric carbon dioxide. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(3): 569-576.
- Gattuso, J.-P., Frankignoulle, M. and Wollast, R., 1998. Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annual Reviews of Ecological Systems*, 29: 405-434.
-

-
- Gonzalez-Rodriguez, E., Valentin, J.L., André, D.L. and Jacob, S.A., 1992. Upwelling and downwelling at Cabo Frio (Brazil): comparison of biomass and primary production responses. *Journal of Plankton Research*, 14(2): 289-306.
- Griffith, D.R., Barnes, R.T. and Raymond, P.A., 2009. Inputs of Fossil Carbon from Wastewater Treatment Plants to U.S. Rivers and Oceans. *Environmental Science & Technology*, doi:10.121/es9004043.
- Guenther, M., Paranhos, R., Rezende, C.E., Gonzalez-Rodrigues, E. and Valentin, J.L., 2008. Dynamics of bacterial carbon metabolism at the entrance of a tropical eutrophic bay influenced by tidal oscillation. *Aquatic Microbial Ecology*, 50: 123-133.
- Haugen, J.E. and Lichtentaler, R., 1991. Amino acid diagenesis, organic carbon and nitrogen mineralization in surface sediments from the Oslofjord, Norway. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 1649-1661.
- Hedges, J.I. and Keil, R.G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry*, 49: 81-115.
- Henrichs, S.M. and Farrington, J.W., 1987. Early diagenesis of amino acids and organic matter in two coastal marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 1-15.
- Henrichs, S.M., Farrington, J.W. and Lee, C., 1984. Peru upwelling region sediments near 15° S, 2: Dissolved free and total hydrolysable amino-acids. *Limnology and Oceanography*, 29: 20-34.
- Hoefs, J., 2009. *Stable isotope geochemistry*. Springer-Verlag.
- Hopkinson Jr., C.S., Giblin, A.E. and Tucker, J., 2001. Benthic metabolism and nutrient regeneration on the continental shelf of Eastern Massachusetts, USA. *Marine Ecology: Progress Series*, 224: 1-19.
- Killops, S.D. and Killops, V.J., 1993. *An introduction to organic geochemistry*. Longman Geochemistry Series. Longman Scientific & Technical, Essex, UK, 265 pp.
- Laws, E.A., Bidigare, R.R. and Popp, B.N., 1997. Effect of growth rate and CO₂ concentration on the carbon isotope fractionation by the marine diatom *Phaedactylum tricornutum*. *Limnology and Oceanography*, 42: 1552-1560.
-

-
- Liu, K.-K., Atkinson, L., Quiñones, R. and Talaue-MacManus, L. (Editors), 2010. Carbon and nutrient fluxes in continental margins: a global synthesis. Springer, Berlin, 740 pp.
- Lorenzetti, J.A. and Gaeta, S.A., 1996. The Cape Frio upwelling effect over the South Brazil Bight northern sector shelf waters: a study using AVHRR images. *International Archives of Photogrammetry and Remote Sensing*, XXXI(part B7): 448-453.
- Mackenzie, F.T., Ver, L.M., Sabine, C., Lane, M. and Lerman, A., 1993. C, N, P, S global biogeochemical cycles and modeling of global change. In: R. Wollast, F. Mackenzie and L. Chou (Editors), *Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change*. NATO ASI Series. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 2-61.
- Macko, S.A., Engel, M.H. and Parker, P.L., 1993. Early diagenesis of organic matter in sediments: assessment of mechanisms and preservation by the use of isotopic molecular approaches. In: M.H. Engel and S.A. Macko (Editors), *Organic Geochemistry. Topics in Geobiology*. Plenum Press, Nova York, pp. 211-224.
- Mahiques, M.M. *et al.*, 2005. Modern sedimentation in the Cabo Frio upwelling system, Southeastern Brazilian shelf. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 77(3): 535-548.
- Mahiques, M.M. *et al.*, 2004. Hydrodynamically driven patterns of recent sedimentation in the shelf and upper slope off Southeast Brazil. *Continental Shelf Research*, 24(15): 1685-1697.
- Marone, E., Knoppers, B.A., Souza, W.F.L., Silveira, I.C.A. and Godoi, S.S., 2010. The Brazil Current: physical-biogeochemical domains. In: K.-K. Liu, L. Atkinson, R. Quiñones and L. Talaue-MacManus (Editors), *Carbon and nutrient fluxes in continental margins: a global synthesis*. Springer, Berlin, pp. 153-170.
- Mayer, L.M., Macko, S.A. and Cammen, L., 1988. Provenance, concentrations and nature of sedimentary organic nitrogen in the Gulf of Maine. *Marine Chemistry*, 25: 291-301.
- McCallister, S.L., Bauer, J.E., Ducklow, H.W. and Canuel, E.A., 2006. Sources of estuarine dissolved and particulate organic matter: A multi-tracer approach. *Organic Geochemistry*, 37(4): 454-468.
-

-
- McManus, G. *et al.*, 2007. Microzooplankton grazing of phytoplankton in a tropical upwelling region. *Hydrobiologia*, 575(1): 69-81.
- Mejanelle, L. and Laureillard, J., 2008. Lipid biomarker record in surface sediments at three sites of contrasting productivity in the tropical North Eastern Atlantic. *Marine Chemistry*, 108(1-2): 59-76.
- Möbius, J., 2013. Isotope fractionation during nitrogen remineralization (ammonification): Implications for nitrogen isotope biogeochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 105(0): 422-432.
- Ogrinc, N., Fontolan, G., Faganeli, J. and Covelli, S., 2005. Carbon and nitrogen isotope compositions of organic matter in coastal marine sediments (the Gulf of Trieste, N Adriatic Sea): indicators of sources and preservation. *Marine Chemistry*, 95(3-4): 163.
- Popp, B.N. *et al.*, 1998. Effect of phytoplankton cell geometry on carbon isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 69-77.
- Pusceddu, A. *et al.*, 2010. Organic matter in sediments of canyons and open slopes of the Portuguese, Catalan, Southern Adriatic and Cretan Sea margins. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 57(3): 441-457.
- Pusceddu, A., Dell'Anno, A., Fabiano, M. and Danovaro, R., 2009. Quantity and bioavailability of sediment organic matter as signatures of benthic trophic status. *Marine Ecology: Progress Series*, 375: 41-52.
- Rosman, J.R. and Taylor, P.D., 1998. Isotopic composition of the elements (technical report): commission on atomic weights and isotopic abundances. *Pure and Applied Chemistry*, 70: 217-235.
- Rossi-Wongtschowski, C.L. and Madureira, L.A.S., 2006. O ambiente oceanográfico da plataforma continental e do talude da região sudeste-sul do Brasil. EdUSP, São Paulo, 466 pp.
- Sachs, J.P., Repeta, D.J. and Goericke, R., 1999. Nitrogen and carbon isotopic composition of chlorophyll from marine phytoplankton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(9): 1431-1441.
- Schmidt, F., Hinrichs, K.-U. and Elvert, M., 2010. Sources, transport, and partitioning of organic matter at a highly dynamic continental margin. *Marine Chemistry*, 118(1-2): 37-55.
-

-
- Seitzinger, S. and Giblin, A.E., 1996. Estimating denitrification in North Atlantic continental shelf sediments. *Biogeochemistry*, 35: 235-260.
- Sigleo, A.C. and Schultz, D.J., 1993. Amino acid composition of suspended particles, sediment trap material and benthic sediments in the Potomac estuary. *Estuaries*, 16: 405-415.
- Silveira, I.C.A. *et al.*, 2008. Is the meander growth in the Brazil Current system off Southeast Brazil due to baroclinic instability? *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 45(3-4): 187-207.
- Silveira, I.M.O., Schmidt, A.C.K., Campos, E.J.D., Godoy, S.S. and Ikeda, Y., 2000. A Corrente do Brasil ao largo da costa brasileira. *Revista Brasileira de Oceanografia*, 48(2): 171-183.
- Sumida, P.Y.G., Yoshinaga, M.Y., Ciotti, A.M. and Gaeta, S.A., 2005. Benthic response to upwelling events of the SE Brazilian coast. *Marine Ecology: Progress Series*, 291: 35-42.
- Tesi, T. *et al.*, 2008. Source and composition of organic matter in the Bari canyon (Italy): Dense water cascading versus particulate export from the upper ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 55(7): 813-831.
- Tesi, T., Puig, P., Palanques, A. and Goñi, M.A., 2010. Lateral advection of organic matter in cascading-dominated submarine canyons. *Progress in Oceanography*, 84(3-4): 185-203.
- Valentin, J.L., André, D.L. and Jacob, S.A., 1987. Hydrobiology in the Cabo Frio (Brazil) upwelling : two dimensional structure and variability during a wind cycle. *Continental Shelf Research*, 7(1): 77-88.
- Valentin, J.L. *et al.*, 1986. Le plancton dans l'upwelling de Cabo Frio (Brésil): microrépartition spatio-temporelle à une station fixe. *Ann. Inst. Océanogr.*, 62(1): 117-135.
- Ver, L.M.B., Mackenzie, F.T. and Lerman, A., 1999. Carbon cycle in the coastal zone: effects of global perturbations and change in the past three centuries. *Chemical geology*, 159: 283-304.
-

-
- Viana, A.R., Hercos, C.M., Almeida Jr., W., Magalhães, J.L.C. and Andrade, S.B., 2002. Evidence of bottom current influence on the Neogene to Quaternary sedimentation along the northern Campos Slope, SW Atlantic Margin. In: D.A.V. Pudsey, C.J. Howe, J.-C. Faugères and A.R. Viana (Editors), Deep-water contourite systems: modern drifts and ancient series, seismic and sedimentary characteristics. The Geological Society, Londres, pp. 249-259.
- Volkman, J.K., 2006. Lipid markers for marine organic matter. In: J.K. Volkman (Editor), Handbook of Environmental Chemistry, Volume 2: Reactions and Processes 2 (N). Springer, Berlin, pp. 27-70.
- Wakeham, S.G. and Canuel, E.A., 2006. Degradation and preservation of organic matter in sediments. In: J.K. Volkman (Editor), Handbook of Environmental Chemistry, Volume 2: Reactions and Processes 2 (N). Springer, Berlin, pp. 295-321.
- Westerhausen, L., Poynter, J., Eglinton, G., Erlenkeuser, H. and Sarnthein, M., 1993. Marine and terrigenous origin of organic matter in modern sediments of the equatorial East Atlantic: the $\delta^{13}C$ and molecular record. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 40(5): 1087-1121.
- Yoshinaga, M.Y., Sumida, P.Y.G. and Wakeham, S.G., 2008. Lipid biomarkers in surface sediments from an unusual coastal upwelling area from the SW Atlantic Ocean. Organic Geochemistry, 39(10): 1385-1399.
- Yunker, M.B., Belicka, L.L., Harvey, H.R. and Macdonald, R.W., 2005. Tracing the inputs and fate of marine and terrigenous organic matter in Arctic Ocean sediments: A multivariate analysis of lipid biomarkers. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 52(24-26): 3478-3508.
-

VII. A COMPOSIÇÃO FÍSICA E ELEMENTAR DOS SEDIMENTOS MARINHOS ENTRE A REGIÃO COSTEIRA E O OCEANO PROFUNDO

Introdução

Anualmente milhares de toneladas de metais são transportadas do continente para o oceano sendo na sua maioria (~70%) de origem antropogênica. Na bacia de Campos, mas precisamente na região amostrada, temos o aporte dos rios Itabaipana, Paraíba do Sul, das Ostras, São João e Macaé que juntos totalizam cerca de 66300 km² de bacia de drenagem, sendo o rio Paraíba do Sul responsável por aproximadamente 86% desta área, e majoritariamente pelo aporte de material e água doce para a região costeira. Ainda neste contexto destacamos que a bacia de Campos é responsável por 90% da produção nacional de petróleo, e estudos em regiões marinhas mostram que estas fontes difusas podem atingir até 20% do aporte total que entra nos oceanos através das atividades antropogênicas. No entanto, o volume de água produzida pela atividade petrolífera na Bacia de Campos varia de 0,3 a 2,8 m³.s⁻¹, correspondendo a uma descarga inferior a 1% apenas da vazão do rio Paraíba do Sul.

Estudo realizado na porção inferior do rio Paraíba do Sul durante dois anos mostrou que o período chuvoso é responsável por aproximadamente 90% do deslocamento de material na interface continente – oceano para vários elementos (Fe, Mn, Zn, Cu e Cr) associados ao material particulado em suspensão (Carvalho *et al*, 2002). Estes valores oscilam entre dezenas de toneladas a centenas de milhares de toneladas, a saber: Fe= 68 a 145.10³ ton.a⁻¹; Mn= 1350 a 3241 ton.a⁻¹; Zn= 197 a 483 ton.a⁻¹; Cr= 47 a 162 ton.a⁻¹; Cu= 87 a 137 ton.a⁻¹ e Material Particulado em Suspensão= 821 a 2042.10³ ton.a⁻¹. Neste sentido é importante destacarmos que a frequência e quantidade do aporte, o grau de exposição da área, o tempo de residência da massa d'água e a circulação atmosférica afetam a estrutura da comunidade, abundância, dominância e diversidade das espécies.

Em síntese, nosso estudo interage com domínios específicos das áreas de geologia, biologia e química onde abordamos o tema dentro da perspectiva biogeoquímica, considerando a estrutura e o funcionamento do ecossistema costeiro e oceânico contribuindo para o entendimento das propriedades físicas e químicas.

cas dos sedimentos. Neste sentido, as principais questões a serem respondidas pelo nosso estudo são: 1) Existem faixas batimétricas que possuem características semelhantes quanto aos aspectos físico-químicos do sedimento? 2) Os cânions diferem entre si e das regiões adjacentes quanto aos aspectos físico-químicos do sedimento? 3) As variações latitudinais no ambiente costeiro, plataforma continental e de talude, superam ou não a variações temporais?

Metodologia

As amostras foram recebidas no Laboratório de Ciências Ambientais do Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, catalogadas, estocadas sob congelamento e retiradas para as análises de acordo com a prioridade estabelecida junto a coordenação geral do projeto.

Após o descongelamento, as amostras eram separadas para análises granulométricas, composição elementar e metais (Figura 1). Os detalhes dos procedimentos analíticos assim como limites de detecção estão devidamente descritos no Capítulo de Metodologia Analítica que faz parte desta publicação.

A homogeneidade e a normalidade dos dados foram testadas utilizando-se o programa **Statistic 7.0**. Como as premissas do teste F não foram atendidas, fez-se a utilização de análise não paramétrica. A comparação entre os dois períodos (seco e chuvoso) foi realizada através da análise de **Mann-Whitney**, e as diferenças entre as isóbatas e transectos foram testadas através da análise de **Kruskal-Wallis** e o teste de **Dunn** para comparações múltiplas. Os testes foram realizados no programa **GraphPad Prism 4 Demo** e os valores foram considerados significativos para $p < 0,05$.

O teste **Mann-Whitney U** do programa **Statistic 7.0** foi realizado com o objetivo de verificar se existem diferenças para as variáveis entre o período seco e chuvoso, e de acordo com os resultados não foram observadas diferenças significativas entre os períodos em questão.

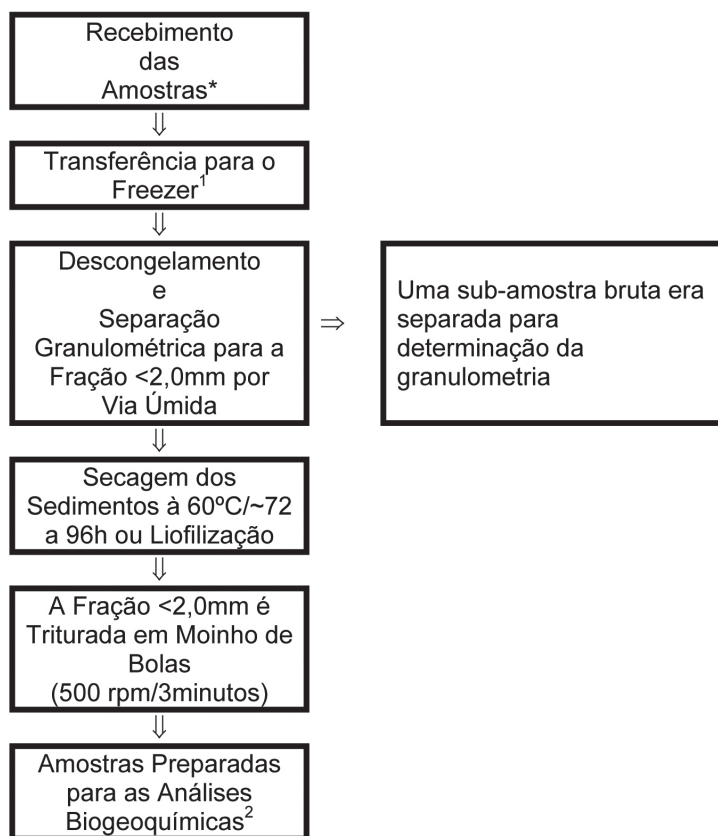


Figura 1 - Fluxograma de recebimento e preparação das amostras de sedimentos para as análises biogeoquímicas.¹Amostras mantidas sob refrigeração até o início do processamento analítico. ²Após o tratamento descrito acima todas as análises serão realizadas neste material

Resultados

Plataforma Continental e Talude

Os resultados da granulometria apontam para o predomínio de amostras mais grosseiras na Plataforma Continental sendo que no período seco encontramos a seguinte distribuição: areia fina > areia média > areia grossa > cascalho > silte > argila; no período chuvoso: areia fina > areia média > cascalho > areia grossa > silte > argila. As amostras da Plataforma Continental são classificadas como arenosa em todas as suas categorias, ainda que algumas amostras tenham sido classificadas como silte fino até grânulo (Tabelas 1 e 2).

No Talude destacamos o predomínio de sedimentos finos com a seguinte ordem no período seco: silte > argila > areia fina > areia média > areia grossa > cascalho; e no chuvoso: silte > argila > areia fina > areia Média > areia grossa. As classificações das amostras do Talude variaram de areia fina a silte muito fino, predominando o silte (Tabela 1 e 2).

De uma maneira geral, a distribuição granulométrica na Plataforma Continental foi mais heterogênea em relação ao Talude, o que pode ser confirmado pelos elevados coeficientes de variação obtidos na Plataforma Continental mesmo para as frações granulométricas mais abundantes. Na Plataforma Continental os sedimentos variaram de muito pobremente até moderadamente selecionado com predomínio de frações grosseiras ($>63\mu\text{m}$), enquanto o Talude variou de pobremente a moderadamente selecionado com predomínio das frações mais finas ($<63\mu\text{m}$). A classificação de curtose para ambos os períodos variou entre muito platicúrtica a extremamente leptocúrtica, variando de 0,31 a 3,0, nas amostras da Plataforma Continental e para o Talude, 0,62 a 1,76, muito platicúrtica a muito leptocúrtica (Tabelas 1 e 2).

As concentrações de carbonato, carbono orgânico, enxofre total e fósforo total analisados nos sedimentos mostraram o mesmo padrão geral de distribuição para a Plataforma Continental e Talude: Carbonato $>$ Corg $>$ Stotal $>$ Ptotal. O carbonato na Plataforma Continental nas coletas do período seco e chuvoso apresentou média e coeficiente de variação similar, 40% e 73%, respectivamente; e no Talude, o conteúdo médio de carbonato no período seco e chuvoso foi de 46% e coeficiente de variação de 34%. Nos dois períodos o conteúdo de carbonato aumentou entre as isóbatas de 25 e 150m, diminuindo na primeira isóbata do Talude (400m) e novamente aumentando até 3000m (Tabelas 3 e 4).

O Corg na Plataforma Continental apresentou para a coleta de período seco uma concentração média de 0,52% e Coeficiente de Variação de 76%, enquanto no período chuvoso os valores foram 0,47% e Coeficiente de Variação de 82%. No Talude o Corg nos períodos seco e chuvoso apresentou uma concentração média próximo a 1% e um coeficiente de variação próximo a 50%. Ao longo dos perfis notou-se um aumento até a isóbata de 1000m e uma diminuição até 3000m. O Stotal nas amostras da Plataforma Continental e Talude foram similares nos dois períodos com concentrações médias entorno de 0,083% e um coeficiente de variação de 62%, enquanto no Talude a concentração média foi próxima da 0,12% e um menor coeficiente de variação (33%). Este elemento apresentou um aumento até a isóbata de 1000m onde permaneceu constante até a isóbata de 3000m. O Ptotal mostrou comportamento similar ao descrito para o Corg com a concentração aumentando até a isóbata de 700m, para em seguida diminuiu até 3000m. A concentração média na Plataforma Continental foi inferior (0,040%) a encontrada no Talude (0,057%) e não houve uma diferença entre os períodos, ainda que as maiores variações tenham sido encontradas durante o período chuvoso (Tabelas 3 e 4)

Tabela 1 - Distribuição das frações granulométricas no período seco para Plataforma Continental e Talude continental.

Isóbata (m)	25	50	75	100	150	400	700	1000	1300	1900	2500	3000
Cascalho (d>2mm)	Média±Desvio Padrão	2,11 ± 7,61	4,81 ± 11,2	18,5 ± 22,1	18,9 ± 17,8	24,3 ± 16,7	0,42 ± 0,62	ND	ND	ND	ND	ND
	Mediana Intervalo	0,10 0,10 - 39,1	0,10 0,10 - 40,7	0,10 0,10 - 59,5	11,6 0,10 - 52,7	23,3 0,10 - 74,3	0,10 0,10 - 1,51	ND	ND	ND	ND	ND
Areia Grossa (2 <d<0,5mm)	Média±Desvio Padrão	31,9 ± 35,2	26,1 ± 23,4	7,41 ± 7,61	16,7 ± 15,6	20,2 ± 19,3	ND	ND	ND	ND	0,11 ± 0,51	1,62 ± 5,21
	Mediana Intervalo	16,8 0,10 - 92,4	26,9 0,10 - 71,9	4,70 0,10 - 28,5	12,1 0,10 - 45,9	14,9 0,10 - 73,1	ND	ND	ND	ND	0,10	0,10 - 3,12
Areia Média (0,5 <d<0,25mm)	Média±Desvio Padrão	24,4 ± 21,7	29,8 ± 24,2	11,6 ± 9,31	21,8 ± 19,1	19,2 ± 10,4	0,31 ± 0,92	ND	0,10 ± 0,12	ND	0,71 ± 3,31	3,31 ± 7,91
	Mediana Intervalo	21,3 0,10 - 61,8	22,7 0,28 - 74,5	12,1 0,10 - 33,7	16,5 0,10 - 63,9	21,1 0,10 - 43,7	0,10	0,10 - 3,21	ND	0,10 - 0,51	ND	0,10
Areia Fina (0,25 <d<0,062mm)	Média±Desvio Padrão	20,2 ± 20,5	33,3 ± 37,3	37,1 ± 22,2	21,9 ± 18,1	14,1 ± 9,11	9,61 ± 15,3	6,81 ± 6,12	10,6 ± 11,2	5,41 ± 3,81	15,1 ± 6,71	9,52 ± 9,82
	Mediana Intervalo	9,4 0,10 - 60,7	9,81 1,71 - 96,4	33,1 5,4 - 79,5	18,2 2,31 - 72,9	13,1 0,61 - 32,6	8,32 0,10 - 45,6	4,61 0,10 - 52,1	6,31 0,10 - 20,9	9,31 0,10 - 35,4	4,51 0,61 - 17,8	13,4 4,82 - 30,5
Silte (0,062<d<0,004mm)	Média±Desvio Padrão	14,4 ± 23,2	3,82 ± 8,81	17,4 ± 17,2	12,5 ± 15,3	13,4 ± 12,9	54,6 ± 9,12	56,8 ± 2,12	53,8 ± 4,71	56,5 ± 1,61	56,4 ± 4,81	54,9 ± 13,2
	Mediana Intervalo	0,10 0,10 - 59,3	0,20 0,10 - 37,1	9,81 2,2 - 57,9	7,2 0,11 - 51,2	11,3 0,10 - 47,4	53,1 39,6 - 62,8	57,5 32,4 - 60,6	57,1 51,7 - 60,4	55,2 40,6 - 60,1	56,9 53,8 - 59,1	57,6 38,9 - 61,8
Argila (d < 0,004mm)	Média±Desvio Padrão	7,21 ± 12,5	1,92 ± 4,12	7,91 ± 9,22	7,91 ± 8,6	8,71 ± 6,71	32,2 ± 8,51	35,4 ± 4,71	32,3 ± 7,41	37,9 ± 2,91	27,5 ± 5,11	23,1 ± 9,82
	Mediana Intervalo	0,10 0,10 - 33,5	0,10 0,10 - 171	3,81 0,10 - 27,1	4,72 0,10 - 27,1	10,2 0,10 - 20,8	22,4 13,3 - 41,5	33,7 11,7 - 41,5	35,1 26,1 - 43,4	32,5 19,1 - 43,4	38,3 28,2 - 41,6	30,1 14,6 - 36,5

Tabela 2 - Distribuição das frações granulométricas no período chuvoso para Plataforma Continental e Talude continental.

Isóbata (m)	25		50		75		100		150		400		700		1000		1300		1900		2500		3000		
	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	
Cascalho (d>2mm)	2,31 ± 7,51 0,10	16,6 ± 18,1 9,1	37,2 ± 7,61 37,8	37,8 ± 7,61 37,8	23,7 ± 18,6 19,7	28,5 ± 18,2 28,5	30,9 ± 18,2 28,5	30,9 ± 18,2 28,5	23,7 ± 18,6 19,7	28,5 ± 18,2 28,5	30,9 ± 18,2 28,5	30,9 ± 18,2 28,5	30,9 ± 18,2 28,5	23,7 ± 18,6 19,7	28,5 ± 18,2 28,5	30,9 ± 18,2 28,5	30,9 ± 18,2 28,5	23,7 ± 18,6 19,7	28,5 ± 18,2 28,5	30,9 ± 18,2 28,5	30,9 ± 18,2 28,5	23,7 ± 18,6 19,7	28,5 ± 18,2 28,5	30,9 ± 18,2 28,5	30,9 ± 18,2 28,5
Areia Grossa (2 <d<0,5mm)	32,6 ± 30,1 31,7	21,1 ± 21,4 17,8	7,61 ± 8,71 4,12	7,61 ± 8,71 4,12	8,9 ± 9,2 6,42	18,4 ± 15,4 16,3	8,9 ± 9,2 6,42	18,4 ± 15,4 16,3	8,9 ± 9,2 6,42	18,4 ± 15,4 16,3	8,9 ± 9,2 6,42	18,4 ± 15,4 16,3	8,9 ± 9,2 6,42	8,9 ± 9,2 6,42	18,4 ± 15,4 16,3	18,4 ± 15,4 16,3	8,9 ± 9,2 6,42	18,4 ± 15,4 16,3	8,9 ± 9,2 6,42	18,4 ± 15,4 16,3	8,9 ± 9,2 6,42	18,4 ± 15,4 16,3	8,9 ± 9,2 6,42	18,4 ± 15,4 16,3	8,9 ± 9,2 6,42
Areia Média (0,5 <d< 0,25mm)	28,2 ± 17,1 31,3	32,2 ± 27,8 31,1	12,1 ± 11,1 11,8	12,1 ± 11,1 11,8	14,1 ± 13,9 13,1	18,1 ± 12,3 16,9	14,1 ± 13,9 13,1	18,1 ± 12,3 16,9	14,1 ± 13,9 13,1	18,1 ± 12,3 16,9	14,1 ± 13,9 13,1	18,1 ± 12,3 16,9	14,1 ± 13,9 13,1	14,1 ± 13,9 13,1	18,1 ± 12,3 16,9	18,1 ± 12,3 16,9	14,1 ± 13,9 13,1	18,1 ± 12,3 16,9	14,1 ± 13,9 13,1	18,1 ± 12,3 16,9	14,1 ± 13,9 13,1	18,1 ± 12,3 16,9	14,1 ± 13,9 13,1	18,1 ± 12,3 16,9	14,1 ± 13,9 13,1
Areia Fina (0,062<d< 0,062mm)	21,4 ± 22,6 8,21	33,6 ± 35,8 16,4	35,7 ± 26,4 32,4	35,7 ± 26,4 32,4	23,5 ± 21,9 19,80	14,8 ± 9,91 11,3	23,5 ± 21,9 19,80	14,8 ± 9,91 11,3	23,5 ± 21,9 19,80	14,8 ± 9,91 11,3	23,5 ± 21,9 19,80	14,8 ± 9,91 11,3	23,5 ± 21,9 19,80	14,8 ± 9,91 11,3	23,5 ± 21,9 19,80	23,5 ± 21,9 19,80	14,8 ± 9,91 11,3	23,5 ± 21,9 19,80	14,8 ± 9,91 11,3	23,5 ± 21,9 19,80	14,8 ± 9,91 11,3	23,5 ± 21,9 19,80	14,8 ± 9,91 11,3	23,5 ± 21,9 19,80	14,8 ± 9,91 11,3
Silte (0,062<d< 0,004mm)	10,5 ± 19,2 0,10	3,92 ± 7,63 0,71	12,1 ± 11,8 7,32	12,1 ± 11,8 7,32	10,7 ± 8,21 9,61	8,1 ± 7,21 8,71	10,7 ± 8,21 9,61	8,1 ± 7,21 8,71	10,7 ± 8,21 9,61	8,1 ± 7,21 8,71	10,7 ± 8,21 9,61	8,1 ± 7,21 8,71	10,7 ± 8,21 9,61	8,1 ± 7,21 8,71	10,7 ± 8,21 9,61	10,7 ± 8,21 9,61	8,1 ± 7,21 8,71	10,7 ± 8,21 9,61	8,1 ± 7,21 8,71	10,7 ± 8,21 9,61	8,1 ± 7,21 8,71	10,7 ± 8,21 9,61	8,1 ± 7,21 8,71	10,7 ± 8,21 9,61	8,1 ± 7,21 8,71
Argila (d < 0,004mm)	4,91 ± 10,8 0,10	1,71 ± 3,31 0,10	6,91 ± 7,12 4,91	6,91 ± 7,12 4,91	2,22 ± 21,5 0,22	0,22 ± 27,8 0,22	2,22 ± 21,5 0,22	0,22 ± 27,8 0,22	2,22 ± 21,5 0,22	0,22 ± 27,8 0,22	2,22 ± 21,5 0,22	0,22 ± 27,8 0,22	2,22 ± 21,5 0,22	2,22 ± 21,5 0,22	0,22 ± 27,8 0,22	2,22 ± 21,5 0,22	0,22 ± 27,8 0,22	2,22 ± 21,5 0,22	0,22 ± 27,8 0,22	2,22 ± 21,5 0,22	0,22 ± 27,8 0,22	2,22 ± 21,5 0,22	0,22 ± 27,8 0,22	2,22 ± 21,5 0,22	0,22 ± 27,8 0,22

Tabela 3 - Composição química dos sedimentos no período seco para Plataforma Continental e Talude continental.

Isóbata (m)	25		50		75		100		150		400		700		1000		1300		1900		2500		3000		
	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Mediana Intervalo	
Carbonato (%)	14,9 ± 13,5 7,74	23,6 ± 28,4 8,31	41,1 ± 23,1 48,5	41,1 ± 23,1 48,5	53,8 ± 24,9 65,7	68,8 ± 18,1 76,4	53,8 ± 24,9 65,7	68,8 ± 18,1 76,4	53,8 ± 24,9 65,7	68,8 ± 18,1 76,4	53,8 ± 24,9 65,7	68,8 ± 18,1 76,4	53,8 ± 24,9 65,7	68,8 ± 18,1 76,4	53,8 ± 24,9 65,7	53,8 ± 24,9 65,7	68,8 ± 18,1 76,4	53,8 ± 24,9 65,7	68,8 ± 18,1 76,4	53,8 ± 24,9 65,7	68,8 ± 18,1 76,4	53,8 ± 24,9 65,7	68,8 ± 18,1 76,4	53,8 ± 24,9 65,7	
Corg (%)	0,47 ± 0,53 0,19	0,52 ± 0,35 0,49	0,62 ± 0,41 0,57	0,62 ± 0,41 0,57	0,56 ± 0,35 0,52	0,41 ± 0,24 0,39	0,56 ± 0,35 0,52	0,41 ± 0,24 0,39	0,56 ± 0,35 0,52	0,41 ± 0,24 0,39	0,56 ± 0,35 0,52	0,41 ± 0,24 0,39	0,56 ± 0,35 0,52	0,41 ± 0,24 0,39	0,56 ± 0,35 0,52	0,56 ± 0,35 0,52	0,41 ± 0,24 0,39	0,56 ± 0,35 0,52	0,41 ± 0,24 0,39	0,56 ± 0,35 0,52	0,41 ± 0,24 0,39	0,56 ± 0,35 0,52	0,41 ± 0,24 0,39	0,56 ± 0,35 0,52	
Stotal (%)	0,006 ± 0,065 0,027	0,051 ± 0,042 0,040	0,101 ± 0,051 0,070	0,101 ± 0,051 0,070	0,09 ± 0,03 0,120	0,032 ± 0,032 0,110	0,09 ± 0,03 0,120	0,032 ± 0,032 0,110	0,09 ± 0,03 0,120	0,032 ± 0,032 0,110	0,09 ± 0,03 0,120	0,032 ± 0,032 0,110	0,09 ± 0,03 0,120	0,032 ± 0,032 0,110	0,09 ± 0,03 0,120	0,09 ± 0,03 0,120	0,032 ± 0,032 0,110	0,09 ± 0,03 0,120	0,032 ± 0,032 0,110	0,09 ± 0,03 0,120	0,032 ± 0,032 0,110	0,09 ± 0,03 0,120	0,032 ± 0,032 0,110	0,09 ± 0,03 0,120	
Ptotal (%)	0,002 ± 0,092	0,02 ± 0,011	0,042 ± 0,021	0,042 ± 0,021	0,041 ± 0,011	0,051 ± 0,010	0,041 ± 0,011	0,051 ± 0,010	0,041 ± 0,011	0,051 ± 0,010	0,041 ± 0,011	0,051 ± 0,010	0,041 ± 0,011	0,051 ± 0,010	0,041 ± 0,011	0,041 ± 0,011	0,051 ± 0,010	0,041 ± 0,011	0,051 ± 0,010	0,041 ± 0,011	0,051 ± 0,010	0,041 ± 0,011	0,051 ± 0,010	0,041 ± 0,011	0,051 ± 0,010

Tabela 4 - Composição química dos sedimentos no período chuvoso para Plataforma Continental e Talude continental.

Isóbata (m)	25		50		75		100		150		400		700		1000		1300		1900		2500		3000	
	Média±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Média±Desvio Padrão	Médiana Intervalo
Carbonato (%)	15,9 ± 14,3 13,5 1,17 - 46,5	23,5 ± 27,1 11,3 5,14 - 82,8	39,5 ± 23,9 36,8 11,9 - 81,7	52,9 ± 24,8 65,3 14,4 - 80,2	68,1 ± 18,8 75,3 21,8 - 87,4	88,1 ± 18,8 75,3 21,8 - 87,4	38,2 ± 4,99 38,4 29,8 - 46,6	33,6 ± 3,14 34,1 28,9 - 39,3	33,4 ± 7,56 34,5 12,1 - 41,3	33,6 ± 3,14 34,1 28,9 - 39,3	33,8 ± 3,22 34,1 28,9 - 40,8	46,7 ± 5,55 47,1 47,7 - 55,8	66,1 ± 7,12 65,2 56,3 - 78,2	70,1 ± 11,1 72,1 40,7 - 83,8										
Corg (%)	0,38 ± 0,51 0,19 0,05 - 1,76	0,31 ± 0,16 0,27 0,08 - 0,73	0,52 ± 0,43 0,41 0,15 - 1,67	0,61 ± 0,44 0,51 0,12 - 1,71	0,58 ± 0,24 0,63 0,09 - 1,07	0,58 ± 0,24 0,63 0,09 - 1,07	1,02 ± 0,61 0,86 0,06 - 2,18	1,25 ± 0,36 1,33 0,61 - 1,95	1,25 ± 0,47 1,21 0,53 - 2,10	1,25 ± 0,36 1,33 0,61 - 1,95	1,21 ± 0,48 1,11 0,46 ± 2,31	0,99 ± 0,40 0,87 0,64 - 2,08	0,67 ± 0,35 0,61 0,312 - 1,62	0,52 ± 0,37 0,42 0,22 - 1,59										
Stotal (%)	0,063 ± 0,071 0,028 0,005 -0,251	0,042 ± 0,021 0,032 0,014 -0,101	0,091 ± 0,042 0,090 0,032 -0,161	0,091 ± 0,032 0,090 0,041- 0,172	0,111 ± 0,032 0,110 0,031 -0,152	0,111 ± 0,032 0,110 0,031 -0,152	0,121 ± 0,053 0,090 0,063 -0,232	0,132 ± 0,041 0,120 0,071 -0,212	0,132 ± 0,044 0,110 0,041- 0,213	0,132 ± 0,041 0,120 0,071 -0,212	0,113 ± 0,032 0,110 0,071 -0,183	0,113 ± 0,021 0,110 0,081 -0,162	0,112 ± 0,021 0,130 0,081 -0,182	0,092 ± 0,033 0,090 0,041 -0,143										
Ptotal (%)	0,03 ± 0,02 0,025 0,004 -0,081	0,021 ± 0,012 0,021 0,012 -0,052	0,032 ± 0,011 0,032 0,012 -0,062	0,042 ± 0,010 0,041 0,021- 0,072	0,051 ± 0,012 0,062 0,031 -0,072	0,051 ± 0,012 0,062 0,031 -0,072	0,062 ± 0,011 0,062 0,041 -0,091	0,062 ± 0,011 0,06 0,042 -0,110	0,071 ± 0,009 0,071 0,052- 0,091	0,062 ± 0,011 0,06 0,042 -0,110	0,062 ± 0,011 0,062 0,041 -0,092	0,051 ± 0,005 0,052 0,042- 0,061	0,042 ± 0,006 0,041 0,032 -0,052	0,032 ± 0,009 0,031 0,021 -0,065										

Tabela 5 - Distribuição de metais e semimetal nos sedimentos da Bacia de Campos para o período seco.

Isóbata (m)	Profundidade (m)													
	25	50	75	100	150	400	700	1000	1300	1900	2500	3000		
Fe (mg. g ⁻¹)	Médias±Desvio Padrão	10,1 ± 10,7	7,31 ± 3,71	11,4 ± 4,43	9,51 ± 4,42	8,91 ± 4,26	20,8 ± 5,9	26,3 ± 6,41	22,8 ± 4,71	19,1 ± 3,10	11,2 ± 3,31	8,71 ± 2,50		
	Médiana Intervalo	5,71 0,41 - 36,8	5,95 2,92 - 16,9	9,91 5,32 - 19,3	8,22 4,41 - 20,5	7,44 3,17 - 19,9	20,3 13,1 - 31,8	25,1 15,6 - 37,6	23,5 16,1 - 32,8	23,5 16,1 - 32,8	18,2 13,3 - 26,3	10,1 5,61 - 19,9	9,21 3,53 - 12,9	
Al (mg. g ⁻¹)	Médias±Desvio Padrão	7,41 ± 7,23	5,31 ± 2,72	10,4 ± 6,31	8,42 ± 3,43	7,71 ± 2,94	15,8 ± 6,8	16,7 ± 5,56	18,4 ± 3,11	16,6 ± 6,32	12,3 ± 5,13	13,8 ± 13,4		
	Médiana Intervalo	4,14 0,74 - 24,1	5,62 0,81 - 11,1	9,32 3,01 - 25,8	8,21 4,62 - 19,4	7,44 1,21 - 11,9	15,0 5,82 - 26,1	16,3 9,71 - 27,6	18,6 12,5 - 24,3	15,2 9,71 - 33,7	12,3 3,71 - 23,4	12,3 2,63 - 43,3	9,02 2,63 - 43,3	
Mn (µg. g ⁻¹)	Médias±Desvio Padrão	122 ± 87,4	100 ± 40,3	122 ± 53,4	134 ± 87,9	134 ± 42,2	274 ± 74,4	561 ± 256	507 ± 164	364 ± 92,1	287 ± 76,3	263 ± 62,1		
	Médiana Intervalo	132 8,52 - 241	100 42,4 - 200	114 47,2 - 204	102 67,9 - 376	126 74,1 - 228	286 164 - 449	430 274 - 918	578 293 - 1224	448 264 - 733	384 211 - 575	257 186 - 442	267 143 - 350	
Ba (µg. g ⁻¹)	Médias±Desvio Padrão	126 ± 59,6	154 ± 84,5	137 ± 72,8	86,1 ± 67,4	76,7 ± 68,8	132 ± 62,3	161 ± 58,3	178 ± 73,2	115 ± 36,1	60,4 ± 28,1	49,6 ± 14,4		
	Médiana Intervalo	116 21,2 - 232	161 33,7 - 338	125 15,1 - 297	47,1 20,9 - 217	35,7 19,1 - 236	116 61,2 - 285	144 100 - 295	164 102 - 265	170 91,1 - 362	113 71,4 - 203	63,7 15,3 - 112,3	46,9 30,1 - 77,2	
V (µg. g ⁻¹)	Médias±Desvio Padrão	20,6 ± 20,2	17,4 ± 7,41	24,2 ± 11,2	26,2 ± 8,72	25,7 ± 10,3	46,7 ± 15,5	57,0 ± 13,6	57,4 ± 13,4	56,0 ± 12,2	36,7 ± 7,53	29,1 ± 2,82		
	Médiana Intervalo	12,2 2,12 - 85,3	15,3 7,32 - 37,3	20,1 6,81 - 48,2	23,8 7,22 - 53,1	22,6 10,4 - 52,8	45,1 24,2 - 74,9	54,0 41,2 - 84,2	53,1 26,8 - 71,4	60,6 27,2 - 72,9	56,3 23,8 - 62,1	35,5 22,2 - 47,9	28,3 18,2 - 41,7	
Zn (µg. g ⁻¹)	Médias±Desvio Padrão	16,2 ± 13,7	9,81 ± 7,82	18,2 ± 11,7	16,6 ± 12,4	16,3 ± 7,13	39,1 ± 10,6	46,7 ± 9,68	44,3 ± 15,4	42,2 ± 10,8	33,2 ± 7,53	28,7 ± 7,52		
	Médiana Intervalo	11,3 1,3 - 45,4	7,31 1,82 - 27,4	15,5 6,42 - 44,6	12,7 7,22 - 53,1	15,1 5,63 - 28,7	40,4 22,5 - 61,4	47,3 26,8 - 61,3	49,7 26,8 - 71,4	51,3 27,2 - 72,9	44,3 23,8 - 62,1	34,3 22,2 - 47,9	29,6 18,2 - 41,7	
Cr (µg. g ⁻¹)	Médias±Desvio Padrão	15,6 ± 13,8	13,8 ± 7,32	19,7 ± 9,32	17,1 ± 6,22	14,5 ± 6,72	32,1 ± 10,8	38,9 ± 9,44	34,9 ± 10,4	33,2 ± 12,1	23,4 ± 7,64	17,4 ± 4,41		
	Médiana Intervalo	11,2 3,21 - 60,1	12,1 4,51 - 29,1	14,1 9,32 - 34,3	16,3 8,21 - 32,1	12,7 7,71 - 33,2	31,8 15,4 - 50,1	39,4 21,6 - 54,2	34,5 24,5 - 57,8	32,7 21,4 ± 49,2	27,9 15,8 - 57,6	20,9 12,4 - 40,8	17,2 9,41 - 26,5	
Ni (µg. g ⁻¹)	Médias±Desvio Padrão	7,81 ± 6,21	5,82 ± 1,81	7,41 ± 3,12	7,42 ± 3,81	7,55 ± 2,99	14,5 ± 4,42	19,0 ± 3,82	19,2 ± 4,05	16,9 ± 3,51	12,7 ± 3,82	9,31 ± 1,82		
	Médiana Intervalo	4,82 3,76 - 26,2	5,52 3,61 - 11,5	6,52 2,81 - 13,5	5,95 4,41 - 18,1	7,53 2,18 - 13,2	13,2 8,24 - 21,4	19,7 11,3 - 24,2	19,9 12,7 - 27,7	18,4 13,9 - 28,1	16,5 10,8 - 23,5	11,7 7,94 - 21,5	9,11 5,72 - 12,4	
As (µg. g ⁻¹)	Médias±Desvio Padrão	10,2 ± 8,27	10,3 ± 7,71	7,71 ± 3,41	10,3 ± 5,49	12,6 ± 5,32	13,2 ± 5,82	16,3 ± 6,01	11,3 ± 3,23	10,8 ± 1,95	8,67 ± 1,16	6,42 ± 1,72		
	Médiana Intervalo	8,88 2,11 ± 30,6	6,92 1,81 ± 25,6	6,91 1,32 - 13,1	8,82 2,12 - 18,8	11,1 4,12 - 25,4	12,4 7,32 - 26,1	14,4 7,22 - 27,5	13,1 7,97 - 22,9	12,5 6,12 - 16,2	11,1 6,80 ± - 13,5	8,81 6,13 - 11,5	6,41 3,82 - 9,61	
Pb (µg. g ⁻¹)	Médias±Desvio Padrão	6,64 ± 3,98	6,41 ± 2,83	9,72 ± 2,72	8,83 ± 2,44	9,21 ± 2,45	8,33 ± 2,21	11,4 ± 1,71	10,3 ± 1,81	9,77 ± 1,92	9,21 ± 2,93	7,61 ± 2,91		
	Médiana Intervalo	7,31 0,81 - 14,2	6,13 2,12 - 12,6	10,6 3,21 - 13,4	8,52 4,97 - 13,9	9,73 5,01 - 15,4	9,97 8,96 - 13,8	11,1 8,33 - 15,4	11,1 7,72 - 14,8	11,3 6,55 - 12,3	9,71 5,81 - 13,2	10,2 3,33 - 12,7	7,81 2,43 - 11,6	
Cu (µg. g ⁻¹)	Médias±Desvio Padrão	2,81 ± 1,71	2,62 ± 2,84	3,29 ± 3,11	3,10 ± 1,95	3,08 ± 1,70	3,33 ± 2,21	9,79 ± 1,50	12,2 ± 2,21	14,8 ± 3,32	17,3 ± 3,7	16,3 ± 3,9		
	Médiana Intervalo	2,22 0,98 - 7,62	1,92 0,80 - 9,81	1,97 0,82 - 11,8	2,89 0,81 - 8,06	3,00 0,81 - 6,91	8,25 3,92 - 11,8	10,6 7,26 - 12,4	10,9 8,81 - 14,4	11,4 9,21 - 16,1	13,6 10,3 - 21,5	16,8 12,3 - 26,9	17,6 8,23 - 19,8	
Hg (ng. g ⁻¹)	Médias±Desvio Padrão	8,84 ± 10,3	6,66 ± 5,99	10,3 ± 6,51	11,3 ± 5,97	13,3 ± 9,43	18,1 ± 3,71	20,6 ± 6,33	22,5 ± 4,91	31,7 ± 9,54	26,6 ± 4,42	24,7 ± 8,92		
	Médiana Intervalo	6,65 1,11 - 39,9	4,99 1,01 - 16,7	10,2 1,61 - 26,7	10,2 1,53 - 26,6	11,1 1,01 - 41,5	18,3 13,3 - 23,9	18,3 11,6 - 33,3	24,9 13,9 - 45,2	23,3 11,6 - 30,1	29,9 18,3 - 55,1	25,1 20,2 - 39,9	21,1 14,2 - 48,3	

As concentrações totais de todos os metais analisados para o período seco mostraram um padrão geral de distribuição ($Fe > Al > Mn > Ba > V > Zn > Cr > Ni > As > Pb > Cu > Hg$), com algumas exceções, a saber: as isóbatas de 2500 e 3000m apresentaram concentrações de Al maiores que as de Fe; nas profundidades de 50 e 75m os valores de Ba foram mais elevados em comparação aos de Mn; o Cr foi superior ao Zn nas isóbatas de 50, 75 e 100m; na Plataforma Continental as concentrações de As foram maiores que as de Ni e os valores de Cu foram superiores aos de Pb entre as profundidades de 1000 a 3000m, sendo as de 2500 e 3000m mais elevadas para Ni (Tabela 5).

A mesma ordem de abundância dos metais apresentada para o período seco foi observada no período chuvoso ($Fe > Al > Mn > Ba > V > Zn > Cr > Ni > As > Pb > Cu > Hg$) com algumas exceções: As isóbatas de 75, 2500 e 3000m apresentaram concentrações de Al mais elevadas que as de Fe. Nas profundidades de 50 e 75m os valores de Ba foram superiores aos de Mn; na isóbata de 50m os valores de Cr foram mais elevados que os de Zn; na Plataforma Continental os valores de As foram maiores do que os de Ni. O Cu apresentou valores maiores entre as isóbatas de 1000 a 3000m em comparação ao Pb. No entanto, nas profundidades de 2500 e 3000 m seus valores foram superiores aos de Ni e Cr, respectivamente (Tabela 6).

As concentrações de Fe na região da Plataforma Continental variaram de 0,41 a 36,8 mg.g⁻¹ no período seco entre 0,21 a 38,1 mg.g⁻¹ no período chuvoso. No Talude essa variação foi de 3,53 a 37,6 mg.g⁻¹ e de 2,81 a 39,1 mg.g⁻¹ no período seco e chuvoso, respectivamente, sendo os maiores valores observados nas isóbatas de 700 e 1000m para ambos os períodos. O Al apresentou valores de 0,74 a 25,8 mg.g⁻¹ na Plataforma Continental para o período seco e de 0,22 a 35,1 mg.g⁻¹ no período chuvoso. No Talude as concentrações variaram de 2,63 a 43,3 mg.g⁻¹ no período seco e de 1,62 a 45,1 mg.g⁻¹ no período chuvoso. Os valores mais elevados foram observados na isóbata de 1300m para ambas as campanhas. As concentrações de Mn na Plataforma Continental variaram de 8,52 a 376 µg.g⁻¹ e de 6,80 a 313 µg.g⁻¹ para os períodos seco e chuvoso, respectivamente. No Talude as concentrações no período seco foram de 143 a 1224 µg.g⁻¹ e no período chuvoso de 78,2 a 1207 µg.g⁻¹. Os maiores valores foram observados na isóbata de 1000m (Tabelas 5 e 6).

Os valores de Ba na Plataforma Continental variaram de 15,1 a 338 µg.g⁻¹ no período chuvoso e de 20,1 a 237 µg.g⁻¹ no período seco. No Talude as concentrações variaram de 15,3 a 362 µg.g⁻¹ e de 6,97 a 327 µg.g⁻¹ nos períodos seco e chuvoso, respectivamente. No período seco a maior concentração foi observada na isóbata de 1300m, enquanto a profundidade de 1000m apresentou os maiores valores no período chuvoso. O V apresentou valores para a Plataforma Continental variando de 2,12 a 85,3 µg.g⁻¹ e de 2,11 a 56,8 µg.g⁻¹ para o período seco e chuvoso, respectivamente. No Talude os valores foram de 24,2 a 84,2 µg.g⁻¹ no período seco e de 10,6 a 80,8 µg.g⁻¹ no chuvoso. As maiores concentrações de V no período seco foram observadas na isóbata de 1300m e no período chuvoso na profundidade de 1000m (Tabelas 5 e 6).

As concentrações de Zn na Plataforma Continental variaram de 1,31 a 53,1 µg.g⁻¹ no período seco e de 1,91 a 57,7 µg.g⁻¹ no período chuvoso. No Talude essa variação foi de 18,2 a 72,9 µg.g⁻¹ e de 8,41 a 67,4 µg.g⁻¹ para os períodos seco e chuvoso, respectivamente. Os maiores valores foram observados na isóbata de 1300m para o período seco e 1000m para o chuvoso. O Cr apresentou uma faixa de 3,21 a 60,1 µg.g⁻¹ no período seco e de 3,22 a 32,9 µg.g⁻¹ no período chuvoso para a Plataforma Continental. As concentrações no Talude variaram de 9,41 a 57,8 µg.g⁻¹ no período seco e de 4,51 a 64,7 µg.g⁻¹ no período chuvoso, com os maiores valores na profundidade de 700m para ambas as campanhas. Os valores do Ni apresentaram uma variação de 2,18 a 26,2 µg.g⁻¹ e de 2,32 a 19,1 µg.g⁻¹ para os períodos seco e chuvoso, respectivamente. Na região do Talude a faixa foi de 5,72 a 28,1 µg.g⁻¹ no período seco e de 4,22 a 30,1 µg.g⁻¹

no período chuvoso. As isóbatas de 1000 e 1300m apresentaram as maiores concentrações para os períodos seco e chuvoso, respectivamente (Tabelas 5 e 6).

O As variou de 1,32 a 30,6 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no período seco e de 0,81 a 26,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no período chuvoso para a Plataforma Continental. No Talude a faixa foi de 3,82 a 27,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no período seco e de 3,08 a 29,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no período chuvoso. A isóbata de 700m apresentou as maiores concentrações nos dois períodos. As concentrações de Pb apresentaram uma faixa para a Plataforma Continental de 0,81 a 15,4 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no período seco e de 0,81 a 17,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no período chuvoso. A faixa de concentração no Talude variou de 2,43 a 15,4 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no período seco e de 3,61 a 15,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no período chuvoso. Os maiores valores observados no Talude foram na isóbata de 700m para as duas campanhas. O Cu na Plataforma Continental variou de 0,80 a 11,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no período seco e de 0,81 a 13,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no período chuvoso. No Talude essa variação foi de 3,92 a 26,9 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e de 4,61 a 33,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$ nos períodos seco e chuvoso, respectivamente. Os valores mais elevados foram observados nas profundidades de 2500m no período seco e 3000m no período chuvoso. O Hg apresentou na Plataforma Continental uma faixa de variação de 1,01 a 41,5 ng.g^{-1} e de 1,01 a 25,1 ng.g^{-1} no período seco e chuvoso, respectivamente. Na região do Talude a variação foi de 11,6 a 55,1 ng.g^{-1} no período seco e de 2,00 a 51,6 ng.g^{-1} no período chuvoso. As maiores concentrações de Hg foram observadas na isóbata de 1900m para ambos os períodos (Tabelas 5 e 6). Todos os resultados da distribuição espacial na Plataforma Continental e no Talude não mostraram diferenças significativas (Teste de **Mann-Whitney**) entre os períodos amostrados. Desta forma, na etapa de discussão estaremos tratando o conjunto total das estações e as concentrações de metais juntamente com os diferentes suportes geoquímicos.

De um modo geral os valores obtidos dos metais biodisponíveis no período seco e chuvoso, levando -se em consideração a mediana, apresentou a seguinte ordem decrescente de concentração: Fe > Al > Mn > Ba > V > Zn > Cr > Ni > Pb > Cu. No entanto, Cr e Pb tiveram concentrações mais elevadas que Zn e Ni nas isóbatas correspondentes a plataforma continental nos dois períodos. Este padrão também foi observado para a isóbata de 400m apenas para Pb e Ni. Além disso, os valores de Zn foram maiores nas profundidades de 400 a 1900m nas duas amostragens (Tabelas 7 e 8).

Tabela 7 - Distribuição de metais biodisponíveis nos sedimentos da Bacia de Campos para o período seco.

Isóbata (m)	25	50	75	100	150	400	700	1000	1300	1900	2500	3000
Fe (mg.g ⁻¹)	4,77 ± 5,91	3,44 ± 2,28	4,80 ± 2,70	4,20 ± 2,73	3,82 ± 2,20	4,41 ± 1,23	5,05 ± 1,36	4,75 ± 0,81	4,06 ± 1,11	3,58 ± 0,72	2,27 ± 0,69	1,81 ± 0,69
	3,01	2,38	4,47	3,82	3,56	4,41	5,14	4,73	4,07	3,41	2,10	1,91
	0,03 - 21,4	1,37 - 9,10	1,00 - 9,02	0,50 - 12,1	0,40 - 7,78	2,28 - 7,35	2,39 - 7,18	3,47 - 6,49	2,26 - 6,36	2,78 ± 5,03	1,10 ± 3,34	0,53 - 3,24
Al (mg.g ⁻¹)	1,53 ± 1,70	0,69 ± 0,52	1,49 ± 0,70	1,28 ± 0,77	1,20 ± 0,54	1,01 ± 0,52	1,24 ± 0,46	1,45 ± 0,52	1,16 ± 0,50	1,09 ± 0,38	0,64 ± 0,30	0,51 ± 0,22
	0,87	0,55	1,35	1,09	1,18	1,08	1,39	1,46	0,90	1,02	0,64	0,55
	0,08 - 6,12	0,11 - 2,09	0,66 - 3,25	0,61 - 4,60	0,27 - 2,16	0,13 - 2,18	0,48 - 1,97	0,81 - 3,05	0,49 - 2,21	0,60 ± 1,86	0,09 ± 1,10	0,10 - 0,80
Mn (μg.g ⁻¹)	91,5 ± 76,9	55,1 ± 30,9	74,2 ± 45,7	88,1 ± 30,7	104 ± 23,4	226 ± 71,7	504 ± 230	575 ± 319	431 ± 171	294 ± 74,7	229 ± 46,3	222 ± 74,3
	109	49,1	61,2	76,4	105	196	428	470	372	304,44	228	237
	0,12 - 212	12,1 - 146	29,2 - 192	56,1 - 173	61,2 - 146	119 - 383	146 - 832	215 - 1219	199 - 719	172 ± 408	160 ± 307	118 - 328
Ba (μg.g ⁻¹)	6,11 ± 3,75	6,26 ± 1,88	11,5 ± 5,13	14,4 ± 6,75	14,7 ± 6,89	21,3 ± 6,52	34,2 ± 10,0	37,9 ± 10,3	49,8 ± 16,1	31,1 ± 7,05	19,8 ± 6,68	17,7 ± 7,07
	5,61	5,85	10,2	14,1	13,1	21,1	31,8	36,6	45,7	30,8	18,9	17,50
	1,35 - 13,2	3,19 - 9,59	4,69 - 23,8	5,74 - 28,6	5,90 - 30,4	11,2 - 32,1	20,8 - 57,2	21,5 - 64,4	35,3 - 97,5	19,7 ± 45,0	8,00 ± 36,1	5,62 - 28,7
V (μg.g ⁻¹)	10,1 ± 10,5	6,29 ± 1,37	8,46 ± 3,16	9,16 ± 1,91	9,66 ± 3,10	14,5 ± 4,82	18,8 ± 2,83	20,5 ± 1,94	19,4 ± 2,61	20,4 ± 2,43	12,4 ± 2,04	9,16 ± 2,67
	4,92	6,10	8,32	8,70	9,23	12,6	19,2	20,6	19,6	20,2	12,1	9,15
	0,41 - 39,6	3,91 - 9,30	4,30 - 17,4	6,30 - 13,3	4,31 - 16,5	8,48 - 25,8	11,6 - 23,1	16,6 - 24,4	15,1 - 23,2	15,9 ± 25,2	8,73 - 16,1	5,19 - 15,8
Zn (μg.g ⁻¹)	6,21 ± 6,96	3,85 ± 2,62	7,55 ± 4,74	7,93 ± 5,70	7,34 ± 3,15	16,7 ± 3,89	19,9 ± 3,82	21,7 ± 4,21	21,0 ± 4,97	18,3 ± 3,47	11,3 ± 2,35	9,41 ± 2,74
	3,85	2,35	6,02	6,80	7,34	15,4	20,3	22,9	20,8	20,4	11,8	9,55
	0,60 - 26,6	1,00 - 9,34	3,10 - 19,8	3,62 - 23,7	2,77 - 13,1	10,1 - 24,4	14,1 - 24,9	14,1 - 27,5	14,9 - 30,2	12,8 ± 22,2	6,86 ± 15,6	4,92 - 15,7
Cr (μg.g ⁻¹)	7,15 ± 6,06	5,73 ± 2,44	8,23 ± 2,59	8,39 ± 3,14	7,54 ± 2,40	11,7 ± 2,95	12,7 ± 2,56	12,9 ± 2,42	11,3 ± 2,46	10,2 ± 1,46	5,51 ± 1,25	3,54 ± 1,37
	5,01	5,37	7,19	7,50	7,82	10,4	13,2	12,7	11,2	10,9	5,67	3,60
	1,90 - 24,2	2,48 - 10,9	5,01 - 13,8	5,01 - 16,8	4,54 - 13,5	8,20 - 17,9	8,12 - 15,8	8,83 - 17,3	7,24 - 15,4	7,69 ± 12,5	3,09 ± 7,92	1,10 - 6,95
Ni (μg.g ⁻¹)	1,80 ± 1,75	1,27 ± 0,52	2,20 ± 0,98	2,60 ± 1,40	2,87 ± 0,85	4,53 ± 1,46	7,36 ± 1,87	8,53 ± 1,90	8,38 ± 1,86	6,26 ± 0,76	3,62 ± 0,52	3,35 ± 0,95
	1,14	1,01	1,97	2,18	2,95	4,55	7,95	8,41	8,33	6,37	3,65	3,40
	0,20 - 5,95	0,64 - 2,35	1,05 - 4,68	1,31 - 6,53	0,99 - 4,37	2,80 - 7,49	3,38 - 11,1	5,36 - 12,7	5,16 - 11,1	4,57 ± 7,31	2,36 ± 4,56	1,88 - 5,13
Pb (μg.g ⁻¹)	2,32 ± 2,03	1,99 ± 0,92	3,55 ± 1,66	3,84 ± 1,50	3,49 ± 1,12	5,36 ± 1,35	6,36 ± 1,81	6,10 ± 1,59	5,95 ± 1,21	5,63 ± 1,21	3,36 ± 0,99	3,05 ± 1,41
	1,40	1,78	3,51	3,71	3,82	5,01	6,00	5,73	6,03	5,96	3,21	2,89
	0,38 - 7,02	0,93 - 3,51	1,49 - 6,93	1,53 - 8,01	1,07 - 5,12	3,13 - 8,56	3,48 - 9,79	4,00 - 9,78	4,01 - 8,10	3,01 ± 8,35	2,00 ± 6,04	1,20 - 5,64
Cu (μg.g ⁻¹)	0,75 ± 0,61	0,50 ± 0,10	0,57 ± 0,28	0,72 ± 0,43	1,04 ± 0,65	1,47 ± 0,55	3,25 ± 0,96	5,53 ± 1,14	6,40 ± 0,84	8,08 ± 2,35	9,58 ± 2,88	8,70 ± 2,83
	0,47	0,46	0,48	0,51	0,79	1,34	2,87	5,18	6,16	8,01	8,60	9,15
	0,32 - 3,03	0,40 - 0,67	0,40 - 1,54	0,40 - 1,73	0,32 - 2,10	0,77 - 3,09	2,05 - 5,31	3,19 - 7,97	5,01 - 7,75	3,16 ± 12,1	6,01 ± 17,1	3,60 - 12,2

Tabela 8 - Distribuição de metais biodisponíveis nos sedimentos da Bacia de Campos para o período chuvoso

Isóbata (m)	25		50		75		100		150		400		700		1000		1300		1900		2500		3000	
	Médias±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Médias±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Médias±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Médias±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Médias±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Médias±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Médias±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Médias±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Médias±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Médias±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Médias±Desvio Padrão	Médiana Intervalo	Médias±Desvio Padrão	Médiana Intervalo
Fe (mg. g ⁻¹)	2,18 ± 2,10	1,82	1,94 ± 1,10	1,27	2,27 ± 0,99	1,92	2,35 ± 1,08	1,97	2,05 ± 1,08	1,99	4,90 ± 1,67	4,66	5,38 ± 1,66	6,11	5,53 ± 1,17	5,30	4,66 ± 1,04	4,45	4,27 ± 0,94	4,24	2,44 ± 0,82	2,53	1,65 ± 0,85	1,62
	0,07 - 8,00	0,57 - 3,88	0,57 - 3,88	0,57 - 3,88	0,55 - 4,20	0,55 - 4,20	1,23 - 5,36	1,23 - 5,36	0,52 - 4,80	0,52 - 4,80	2,13 - 7,47	2,13 - 7,47	1,47 - 7,41	1,47 - 7,41	3,55 - 9,33	3,55 - 9,33	2,98 - 6,70	2,98 - 6,70	2,50 - 5,86	2,50 - 5,86	1,00 - 3,73	1,00 - 3,73	0,55 - 3,23	0,55 - 3,23
Al (mg. g ⁻¹)	0,39 ± 0,51	0,27	0,40 ± 0,27	0,34	0,56 ± 0,35	0,45	0,61 ± 0,39	0,52	0,50 ± 0,34	0,46	1,32 ± 0,60	1,32	1,42 ± 0,57	1,58	1,60 ± 0,42	1,60	1,37 ± 0,45	1,36	1,38 ± 0,46	1,44	0,74 ± 0,42	0,84	0,44 ± 0,30	0,45
	0,02 - 2,09	0,07 - 0,80	0,07 - 0,80	0,07 - 0,80	0,08 - 1,30	0,08 - 1,30	0,13 - 1,71	0,13 - 1,71	0,05 - 1,41	0,05 - 1,41	0,42 - 2,26	0,42 - 2,26	0,28 - 2,11	0,28 - 2,11	0,72 - 2,58	0,72 - 2,58	0,51 - 2,23	0,51 - 2,23	0,57 - 2,23	0,57 - 2,23	0,15 - 2,00	0,15 - 2,00	0,08 - 0,96	0,08 - 0,96
Mn (µg. g ⁻¹)	98,6 ± 99,9	74,3	56,5 ± 43,0	42,7	56,8 ± 26,9	52,0	78,9 ± 26,8	69,5	92,1 ± 17,0	92,0	184 ± 71,3	164	311 ± 137	318	387 ± 240	305	402 ± 215	333	318 ± 96,1	298	238 ± 78,8	224	212 ± 101	249
	0,12 - 340	16,9 - 213	16,9 - 213	16,9 - 213	20,4 - 111	20,4 - 111	49,8 - 160	49,8 - 160	64,6 - 135	64,6 - 135	99,5 - 325	99,5 - 325	96,2 - 633	96,2 - 633	112 - 1000	112 - 1000	130 - 900	130 - 900	210 - 700	210 - 700	122 - 415	122 - 415	75,0 - 403	75,0 - 403
Ba (µg. g ⁻¹)	3,81 ± 3,25	3,38	4,17 ± 2,19	4,10	9,69 ± 5,04	8,75	9,89 ± 4,66	9,20	11,1 ± 5,77	8,76	23,7 ± 12,9	21,0	33,0 ± 11,3	31,5	43,0 ± 13,7	40,9	51,2 ± 18,0	49,50	36,2 ± 11,6	33,6	24,7 ± 7,98	24,2	13,8 ± 8,16	13,20
	0,04 - 11,4	0,04 - 9,95	0,04 - 9,95	0,04 - 9,95	4,23 - 20,3	4,23 - 20,3	2,74 - 21,8	2,74 - 21,8	5,61 - 31,2	5,61 - 31,2	10,0 - 52,5	10,0 - 52,5	1,7,5 - 68,8	1,7,5 - 68,8	23,3 - 70,7	23,3 - 70,7	22,5 - 78,4	22,5 - 78,4	21,3 - 61,3	21,3 - 61,3	9,00 - 41,3	9,00 - 41,3	2,00 - 32,2	2,00 - 32,2
V (µg. g ⁻¹)	7,78 ± 6,89	3,50	5,62 ± 1,68	5,25	7,17 ± 2,97	6,78	7,50 ± 1,15	7,46	8,20 ± 3,04	7,41	14,1 ± 5,67	13,8	18,0 ± 3,91	19,9	19,1 ± 2,98	19,1	17,2 ± 4,39	16,9	18,5 ± 2,85	18,2	12,6 ± 3,55	11,4	9,30 ± 4,26	9,33
	0,72 - 19,3	2,97 - 9,08	2,97 - 9,08	2,97 - 9,08	3,22 - 15,9	3,22 - 15,9	6,00 - 10,8	6,00 - 10,8	5,23 - 15,6	5,23 - 15,6	4,99 - 22,9	4,99 - 22,9	10,3 - 22,3	10,3 - 22,3	12,9 - 24,7	12,9 - 24,7	9,97 - 24,7	9,97 - 24,7	13,3 - 23,0	13,3 - 23,0	7,23 - 18,3	7,23 - 18,3	4,17 - 15,8	4,17 - 15,8
Zn (µg. g ⁻¹)	4,78 ± 6,38	2,26	3,23 ± 2,32	2,17	5,66 ± 2,78	5,71	5,93 ± 3,08	5,74	6,45 ± 2,15	6,30	15,8 ± 5,56	15,4	18,5 ± 5,05	20,5	20,4 ± 3,65	19,9	18,9 ± 6,14	17,9	18,3 ± 4,17	18,3	11,6 ± 3,97	10,2	9,55 ± 5,15	8,89
	0,12 - 20,5	0,12 - 8,46	0,12 - 8,46	0,12 - 8,46	0,12 - 10,2	0,12 - 10,2	2,10 - 12,6	2,10 - 12,6	3,12 - 10,5	3,12 - 10,5	7,22 - 27,1	7,22 - 27,1	10,3 - 27,5	10,3 - 27,5	15,6 - 29,0	15,6 - 29,0	10,1 - 32,7	10,1 - 32,7	12,6 - 26,4	12,6 - 26,4	5,61 - 19,1	5,61 - 19,1	3,90 - 21,6	3,90 - 21,6
Cr (µg. g ⁻¹)	5,08 ± 3,76	4,64	4,89 ± 1,96	4,29	6,91 ± 1,57	6,75	6,45 ± 1,11	6,00	6,76 ± 1,96	6,46	12,5 ± 4,52	13,7	13,3 ± 4,32	13,6	12,8 ± 3,55	13,5	11,3 ± 4,27	9,99	10,7 ± 2,77	10,8	6,45 ± 2,89	5,24	4,32 ± 3,01	4,29
	1,22 - 15,0	1,93 - 9,04	1,93 - 9,04	1,93 - 9,04	4,58 - 10,4	4,58 - 10,4	5,00 - 8,89	5,00 - 8,89	3,63 - 11,6	3,63 - 11,6	4,86 - 20,8	4,86 - 20,8	6,71 - 20,7	6,71 - 20,7	8,05 - 20,9	8,05 - 20,9	4,72 - 20,2	4,72 - 20,2	7,54 - 16,3	7,54 - 16,3	2,42 - 11,7	2,42 - 11,7	0,62 - 8,83	0,62 - 8,83
Ni (µg. g ⁻¹)	1,04 ± 1,27	0,63	0,90 ± 0,548	0,90	1,50 ± 0,69	1,27	2,06 ± 0,98	1,77	2,27 ± 0,65	2,38	4,34 ± 1,79	3,98	6,46 ± 2,06	6,96	8,46 ± 2,18	8,81	7,96 ± 2,91	7,94	6,53 ± 1,40	6,77	4,22 ± 1,01	4,12	3,56 ± 1,47	4,19
	0,20 - 4,40	0,23 - 1,94	0,23 - 1,94	0,23 - 1,94	0,57 - 3,02	0,57 - 3,02	1,06 - 4,30	1,06 - 4,30	0,72 - 3,14	0,72 - 3,14	2,22 - 8,28	2,22 - 8,28	2,28 - 10,1	2,28 - 10,1	5,22 - 12,2	5,22 - 12,2	4,00 - 13,8	4,00 - 13,8	4,01 - 9,00	4,01 - 9,00	1,97 - 5,86	1,97 - 5,86	1,31 - 5,36	1,31 - 5,36
Pb (µg. g ⁻¹)	2,14 ± 2,41	0,80	1,79 ± 1,06	1,57	2,66 ± 0,96	2,71	3,08 ± 1,09	3,04	3,25 ± 1,35	3,30	4,67 ± 1,66	4,87	5,88 ± 1,61	5,93	5,54 ± 1,39	5,32	5,32 ± 1,22	5,31	4,97 ± 1,11	5,02	3,05 ± 0,68	3,00	2,22 ± 0,73	2,25
	0,32 - 7,97	0,32 - 4,85	0,32 - 4,85	0,32 - 4,85	1,08 - 4,73	1,08 - 4,73	1,33 - 4,78	1,33 - 4,78	0,38 - 5,60	0,38 - 5,60	2,03 - 7,65	2,03 - 7,65	3,00 - 8,48	3,00 - 8,48	4,00 - 8,37	4,00 - 8,37	2,95 - 7,63	2,95 - 7,63	2,80 - 6,75	2,80 - 6,75	1,86 - 4,81	1,86 - 4,81	1,02 - 3,86	1,02 - 3,86
Cu (µg. g ⁻¹)	0,55 ± 0,34	0,40	0,45 ± 0,06	0,42	0,65 ± 0,33	0,50	0,58 ± 0,32	0,45	0,79 ± 0,46	0,49	1,40 ± 0,77	1,21	2,70 ± 1,13	2,53	4,88 ± 1,51	4,53	6,25 ± 1,99	5,73	8,27 ± 1,52	8,10	9,89 ± 3,60	9,36	10,7 ± 5,86	10,9
	0,40 - 2,07	0,40 - 0,63	0,40 - 0,63	0,40 - 0,63	0,40 - 1,35	0,40 - 1,35	0,40 - 1,46	0,40 - 1,46	0,41 - 1,68	0,41 - 1,68	0,40 - 2,71	0,40 - 2,71	0,93 - 5,43	0,93 - 5,43	3,00 - 7,55	3,00 - 7,55	3,47 - 10,8	3,47 - 10,8	5,31 - 11,5	5,31 - 11,5	1,29 - 19,1	1,29 - 19,1	4,00 - 22,0	4,00 - 22,0

O AVS (Enxofre Volátil Disponível) e o SEM (Metais Simultaneamente Extraídos) para uma grande maioria das amostras estiveram abaixo do limite de detecção nos dois períodos amostrados. Tendo em vista estes resultados, aplicamos o teste estatístico **Mann–Whitney** através do programa **Statistic versão 7** e não encontramos diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os períodos, e, portanto, optamos por fazer uma única tabela resumindo todos os resultados.

Os resultados de AVS da Plataforma Continental e Talude apresentaram concentrações médias de $0,014 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e de $0,006 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e coeficientes de variação de 165% e de 11 %, respectivamente. No Talude, apenas duas isóbatas (400 e 700m) tiveram resultados detectáveis. O maior valor para AVS na Plataforma Continental foi de $0,122 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e foi observado na isóbata de 75m, em contraste com valores abaixo do limite de detecção observados em todas as isóbatas. No Talude o AVS, variou em uma faixa estreita de $<0,006$ a $0,010 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Esses padrões foram reforçados pelos diferentes coeficientes de variação obtidos entre as regiões. Os valores de SEM na Plataforma Continental tiveram média de $0,150 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e coeficiente de variação de 66 %, enquanto no Talude $0,286 \mu\text{mol.g}^{-1}$ com coeficiente de variação de 49%. As faixas de variação da concentração de SEM na Plataforma Continental e Talude foram $0,01$ a $0,40 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $0,14$ a $1,04 \mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente. Os valores da razão AVS/SEM na Plataforma Continental e no Talude foram de 0,497 e 0,032 (CV= 136% e 58%) respectivamente, variando de 0,048 a 2,55 na Plataforma Continental com a maior razão ocorrendo na isóbata de 100m, entretanto apenas uma amostra teve valor mensurável nessa profundidade (Tabela 9).

Tabela 9 - Resultados de AVS, SEM e razão AVS/SEM

	Isóbata (m)	25	50	75	100	150	400	700	1000	1300	1900	2500	3000
AVS ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Média±Desvio Padrão	0,015±0,022	0,007±0,004	0,032±0,041	0,010±0,016	0,006±0,001	0,007±0,002	0,006±0,0004	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006
	Médiana Intervalo	0,006 0,006-0,083	0,006 0,006-0,022	0,012 0,006-0,122	0,006 0,006-0,074	0,110 0,006-0,008	0,006 0,006-0,010	0,006 0,006-0,007					
SEM ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Média±Desvio Padrão	0,129±0,087	0,115±0,054	0,141±0,106	0,176±0,097	0,188±0,131	0,243±0,054	0,387±0,300	0,257±0,031	0,236±0,053	0,261±0,095	0,333±0,057	0,277±0,109
	Médiana Intervalo	0,130 0,020-0,340	0,110 0,020-0,200	0,140 0,010-0,350	0,150 0,030-0,40	0,105 0,020-0,400	0,235 0,180-0,330	0,24 0,210-1,040	0,260 0,200-0,300	0,260 0,140-0,290	0,255 0,140-0,290	0,270 0,140-0,460	0,315 0,280-0,430
AVS/SEM	Média±Desvio Padrão	0,346±0,482	0,089±0,029	0,580±0,556	2,55*	0,064*	0,044±0,012	0,020±0,018	-	-	-	-	-
	Médiana Intervalo	0,089 0,048-1,370	0,100 0,056-0,110	0,470 0,050-1,500			0,044 0,035-0,052	0,02 0,007-0,033					

* Resultado de apenas uma réplica.

Cânions e Transectos Adjacentes

A distribuição granulométrica dos cânions e transectos adjacentes nas isóbatas de 400m, 700m, 1000m e 1300m nos períodos chuvoso e seco apresentou predominância de sedimentos finos enriquecidos na fração silte-argila, com a seguinte ordem: silte > argila > areia. As amostras tanto dos cânions quanto dos transectos adjacentes foram classificadas como silte médio e fino, sendo que no período seco 20% como silte médio e 80% como silte grosso, enquanto que no período chuvoso 44% como silte médio e 66% como silte fino. Pode se observar que entre os transectos nas diferentes isóbatas as distribuições granulométricas são muito próximas indicando que estas regiões estão aparentemente sujeitas aos mesmos processos no que tange ao aporte de sedimentos para os cânions Almirante Câmara (Canac) e Grussaí (Cang) e suas regiões adjacentes (Tabela 10 e 11).

Tabela 10 - Distribuição das frações granulométricas no período seco para os cânions e regiões adjacentes.

Isóbata (m)		400	700	1000	1300
Cascalho (d>2mm)	H	ND	ND	ND	ND
	Canc	ND	ND	ND	ND
	Cang	-	ND	ND	ND
	G	-	-	ND	ND
Areia Grossa (2 <d<0,5mm)	H	ND	ND	ND	ND
	Canc	ND	ND	ND	ND
	Cang	-	ND	ND	ND
	G	-	-	ND	ND
Areia Média (0,5 <d< 0,25mm)	H	0,13 ± 0,11	ND	ND	ND
	Canc	ND	ND	ND	ND
	Cang	-	ND	ND	ND
	G	-	-	ND	ND
Areia Fina (0,25 <d< 0,062mm)	H	26,8 ± 2,14	11,6 ± 0,99	9,06 ± 1,98	11,2 ± 0,33
	Canc	12,3 ± 1,78	12,4 ± 0,65	6,82 ± 1,43	9,43 ± 1,44
	Cang	-	16,4 ± 1,71	7,98 ± 1,06	9,42 ± 1,31
	G	-	-	20,7 ± 0,42	22,1 ± 2,60
Silte (0,062 <d< 0,004mm)	H	53,1 ± 1,62	57,2 ± 0,40	57,0 ± 1,39	56,0 ± 0,91
	Canc	58,6 ± 0,90	63,3 ± 1,44	64,2 ± 0,53	61,3 ± 3,10
	Cang	-	58,4 ± 0,77	64,3 ± 1,52	62,3 ± 2,09
	G	-	-	52,7 ± 0,94	53,3 ± 0,85
Argila (d < 0,004mm)	H	19,8 ± 0,87	31,1 ± 0,71	33,8 ± 1,34	32,6 ± 1,02
	Canc	28,9 ± 1,42	24,1 ± 1,58	28,8 ± 1,90	29,2 ± 1,75
	Cang	-	25,1 ± 1,03	27,6 ± 2,54	28,1 ± 1,57
	G	-	-	26,5 ± 0,62	24,4 ± 1,77

OBS: - amostra não coletada e ND < 0,1%

Tabela 11 - Distribuição das frações granulométricas no período chuvoso para os cânions e regiões adjacentes.

Isóbata (m)		400	700	1000	1300
Cascalho (d>2mm)	H	ND	ND	ND	ND
	Canc	ND	ND	ND	ND
	Cang	ND	ND	ND	ND
	G	-	-	ND	ND
Areia Grossa (2 <d<0,5mm)	H	ND	ND	ND	ND
	Canc	ND	ND	ND	ND
	Cang	-	ND	ND	ND
	G	-	-	ND	ND
Areia Média (0,5 <d< 0,25mm)	H	0,38 ±0,01	ND	ND	ND
	Canc	ND	ND	ND	ND
	Cang	ND	ND	ND	ND
	G	-	-	ND	ND
Areia Fina (0,25 <d< 0,062mm)	H	32,6 ±0,80	17,7 ±1,95	13,3 ±0,35	13,7 ±0,47
	Canc	14,0 ±2,25	20,3 ±2,74	9,43 ±1,72	13,1 ±1,07
	Cang	-	23,8 ±1,19	11,4 ±1,26	12,6 ± 0,37
	G	-	-	25,8 ±1,94	23,8 ± 1,27
Silte (0,062<d< 0,004mm)	H	50,5 ±0,21	56,6 ±0,08	57,2 ±0,51	57,0 ± 0,11
	Canc	58,6 ±1,16	52,9 ±2,02	58,5 ±1,41	56,7 ±0,58
	Cang	-	51,3 ±1,56	57,1 ±1,42	56,7 ±0,09
	G	-	-	51,2 ±1,25	51,4 ±0,90
Argila (d < 0,004mm)	H	16,4 ±0,80	25,6 ±1,86	29,3 ±0,38	29,2 ±0,35
	Canc	27,2 ±1,12	26,6 ±0,99	32,0 ±0,41	30,0 ±0,84
	Cang	-	24,7 ±2,73	31,4 ±0,58	30,5 ±0,36
	G	-	-	22,8 ±0,65	24,6 ±1,72

OBS: - amostra não coletada e ND < 0,1%

As concentrações dos parâmetros analisados mostraram o mesmo padrão geral de distribuição (Carbonato > Corg > Stotal > Ptotal) para os cânions e regiões adjacentes. Para o carbonato, em ambas as coletas foram verificadas que as concentrações não tiveram padrão definido de aumento ou diminuição com a profundidade. No período seco observaram-se as menores concentrações de carbonato nos cânions comparativamente ao período chuvoso e as regiões adjacentes, enquanto no período chuvoso houve uma semelhança entre os teores de carbonato nos cânions e nos transectos adjacentes os valores foram semelhantes (Tabela 12 e 13).

O Corg apresentou uma média geral de 1,22% com uma pequena variação espacial (coeficiente de variação de 18%) com maiores valores nos cânions, principalmente no período seco. No período chuvoso os maiores valores foram observados apenas no cânion Almirante Câmara enquanto no Grussaí ocorreu uma discreta diminuição quando comparada as áreas adjacentes. O Stotal exibiu uma concentração média semelhante no período seco (0,12%) e no período chuvoso (0,11%), com coeficiente de variação próximo a 25%. Assim como o Corg, as concentrações

de Stotal foram maiores nos cânions em relação às regiões adjacentes. Entretanto, esse mesmo padrão não foi observado na coleta do período chuvoso. Os resultados médios gerais para o Ptotal foram similares entre os períodos seco e chuvoso (0,06%) com um baixo coeficiente de variação médio (<15%). Outrossim, observou-se um aumento das concentrações deste elemento no cânion Almirante Câmara durante o período chuvoso nas isóbatas de 1000 e 1300m (Tabela 12 e 13).

Tabela 12 - Composição química dos sedimentos no período seco para os cânions e regiões adjacentes.

Isóbata (m)		400	700	1000	1300
Carbonato (%)	H	,	36,7 ± 0,005	33,0 ± 1,16	32,3 ± 1,39
	Canc	24,2 ± 5,10	22,8 ± 4,84	20,1 ± 3,62	18,1 ± 1,82
	Cang	-	22,5 ± 1,72	18,1 ± 2,36	19,2
	G	-	-	30,8 ± 0,52	34,7 ± 0,88
Corg (%)	H	1,27 ± 0,06	1,16 ± 0,09	1,20 ± 0,06	1,10 ± 0,10
	Canc	1,38 ± 0,13	1,22 ± 0,06	1,47 ± 0,07	1,24 ± 0,09
	Cang	-	1,09 ± 0,02	1,53 ± 0,06	1,21 ± 0,08
	G	-	-	0,92 ± 0,13	0,74 ± 0,05
Stotal (%)	H	0,08 ± 0,003	0,10 ± 0,005	0,11 ± 0,01	0,08 ± 0,00
	Canc	0,18 ± 0,01	0,14 ± 0,003	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01
	Cang	-	0,12 ± 0,004	0,14 ± 0,01	0,13 ± 0,02
	G	-	-	0,08 ± <0,01	0,07 ± 0,01
Ptotal (%)	H	0,050 ± 0,002	0,060 ± 0,002	0,050 ± 0,001	0,040 ± 0,001
	Canc	0,070 ± 0,004	0,060 ± 0,002	0,060 ± 0,003	0,060 ± 0,001
	Cang	-	0,005 ± 0,002	0,060 ± 0,001	0,050 ± 0,001
	G	-	-	0,050 ± 0,001	0,050 ± 0,002

OBS: - amostra não coletada

Tabela 13 - Composição química dos sedimentos no período chuvoso para os cânions e regiões adjacentes.

Isóbata (m)		400	700	1000	1300
Carbonato (%)	H	46,0 ± 0,60	40,1 ± 0,86	37,7 ± 1,42	37,3 ± 1,42
	Canc	44,7 ± 1,34	36,8 ± 1,32	35,6 ± 0,53	32,6 ± 0,03
	Cang	-	31,8 ± 1,49	35,9 ± 1,35	34,4 ± 1,49
	G	-	-	34,9 ± 1,05	33,7 ± 0,89
Corg (%)	H	0,88 ± 0,04	1,20 ± 0,02	1,33 ± 0,04	1,17 ± 0,07
	Canc	1,49 ± 0,08	1,23 ± 0,09	1,51 ± 0,03	1,09 ± 0,10
	Cang	-	1,07 ± 0,03	0,81 ± 0,01	1,07 ± 0,20
	G	-	-	1,53 ± 0,03	1,22 ± 0,07
Stotal (%)	H	0,102 ± 0,004	0,114 ± 0,004	0,123 ± 0,013	0,121 ± 0,011
	Canc	0,161 ± 0,004	0,091 ± 0,023	0,111 ± 0,007	0,101 ± 0,002
	Cang	-	0,081 ± 0,012	0,081 ± 0,012	0,092 ± 0,006
	G	-	-	0,122 ± 0,009	0,122 ± 0,021
Ptotal (%)	H	0,063 ± 0,001	0,072 ± 0,003	0,007 ± 0,001	0,006 ± 0,002
	Canc	0,060 ± 0,001	0,053 ± 0,009	0,062 ± 0,003	0,051 ± 0,002
	Cang	-	0,051 ± 0,001	0,051 ± 0,003	0,051 ± 0,006
	G	-	-	0,064 ± 0,003	0,053 ± 0,002

OBS: - amostra não coletada

Tabela 14 - Distribuição de metais e semimetal nos transectos dos cânions e regiões adjacentes no período seco.

Isóbata (m)		400	700	1000	1300
Fe (mg.g ⁻¹)	H	15,5 ± 1,27	22,5 ± 2,06	25,9 ± 1,24	23,3 ± 0,53
	Canc	17,6 ± 1,76	18,7 ± 2,15	21,1 ± 1,08	21,8 ± 2,78
	Cang		21,1 ± 1,63	26,1 ± 1,79	22,1 ± 1,10
	G			23,4 ± 1,70	19,1 ± 1,80
Al (mg.g ⁻¹)	H	9,41 ± 0,37	13,9 ± 2,57	20,6 ± 3,41	16,4 ± 0,93
	Canc	8,54 ± 0,67	7,71 ± 0,38	8,87 ± 2,59	13,3 ± 2,51
	Cang		5,23 ± 0,16	12,8 ± 1,29	5,06 ± 0,88
	G			24,4 ± 4,85	22,8 ± 1,40
Mn (µg.g ⁻¹)	H	172 ± 9,79	401 ± 33,9	413 ± 74,8	418 ± 38,8
	Canc	189 ± 14,3	296 ± 27,4	634 ± 72,2	472 ± 66,6
	Cang		375 ± 15,6	521 ± 100	501 ± 45,2
	G			305 ± 12,7	281 ± 15,9
Ba (µg.g ⁻¹)	H	92,6 ± 5,26	112 ± 16,1	163 ± 33,8	144 ± 33,1
	Canc	113 ± 3,76	167 ± 1,23	251 ± 15,9	184 ± 28,1
	Cang		204 ± 21,7	263 ± 47,9	232 ± 35,5
	G			219 ± 21,9	155 ± 12,9
V (µg.g ⁻¹)	H	31,1 ± 4,33	42,1 ± 0,85	46,1 ± 1,62	43,1 ± 0,89
	Canc	50,5 ± 3,81	52,1 ± 2,09	60,9 ± 1,96	59,8 ± 0,60
	Cang		52,9 ± 1,30	64,2 ± 1,36	61,1 ± 0,28
	G			44,5 ± 0,91	42,2 ± 0,83
Zn (µg.g ⁻¹)	H	23,1 ± 0,49	27,8 ± 0,92	27,7 ± 1,22	28,2 ± 0,72
	Canc	37,1 ± 1,96	40,8 ± 2,52	49,4 ± 2,20	50,1 ± 2,42
	Cang		40,6 ± 1,21	51,1 ± 0,91	48,5 ± 1,41
	G			28,1 ± 0,32	27,5 ± 0,31
Cr (µg.g ⁻¹)	H	16,3 ± 0,97	22,5 ± 1,21	25,9 ± 1,63	22,5 ± 1,58
	Canc	33,8 ± 1,86	36,1 ± 2,13	40,1 ± 2,62	39,3 ± 2,44
	Cang		37,2 ± 1,50	44,8 ± 3,18	38,3 ± 1,25
	G			26,9 ± 0,28	24,2 ± 1,31
As (µg.g ⁻¹)	H	11,4 ± 2,06	18,9 ± 1,50	15,5 ± 0,49	14,0 ± 0,34
	Canc	22,1 ± 3,01	14,1 ± 1,79	15,9 ± 0,65	13,3 ± 1,13
	Cang		14,5 ± 1,02	17,2 ± 1,69	14,4 ± 0,69
	G			12,4 ± 1,69	8,64 ± 0,25
Ni (µg.g ⁻¹)	H	8,84 ± 0,99	14,4 ± 0,86	15,7 ± 0,78	15,5 ± 0,76
	Canc	15,7 ± 0,94	16,5 ± 0,69	19,4 ± 1,07	19,8 ± 0,77
	Cang		16,3 ± 0,61	21,1 ± 1,24	19,1 ± 0,88
	G			13,5 ± 0,69	14,2 ± 0,42
Pb (µg.g ⁻¹)	H	8,31 ± 0,02	8,71 ± 0,59	8,03 ± 0,36	7,68 ± 0,29
	Canc	10,9 ± 1,10	11,9 ± 0,62	12,6 ± 0,43	11,7 ± 1,09
	Cang		11,6 ± 0,81	13,2 ± 1,10	11,4 ± 1,55
	G			9,52 ± 1,60	8,15 ± 1,76
Cu (µg.g ⁻¹)	H	4,44 ± 0,64	7,63 ± 0,39	9,25 ± 0,41	9,70 ± 0,46
	Canc	9,23 ± 0,35	10,9 ± 0,47	14,3 ± 0,42	15,3 ± 0,11
	Cang		11,5 ± 0,39	15,5 ± 0,81	16,2 ± 0,18
	G			9,41 ± 0,33	10,1 ± 0,42
Hg (ng.g ⁻¹)	H	13,8 ± 0,97	24,2 ± 2,43	26,1 ± 0,97	23,5 ± 0,40
	Canc	31,9 ± 2,01	31,9 ± 3,46	39,9 ± 5,30	35,9 ± 0,04
	Cang		28,9 ± 5,03	35,3 ± 3,09	37,9 ± 5,34
	G			14,9 ± 1,00	14,9 ± 3,34

Tabela 15 - Distribuição de metais e semimetal nos transectos dos cânions e regiões adjacentes no período chuvoso.

Isóbata (m)		400	700	1000	1300
Fe (mg.g ⁻¹)	H	11,7 ± 0,86	12,5 ± 0,20	15,7 ± 0,87	15,2 ± 0,47
	Canc	25,1 ± 2,27	23,4 ± 0,95	27,5 ± 1,78	27,6 ± 0,82
	Cang		24,2 ± 2,76	25,6 ± 1,76	25,8 ± 1,52
	G			18,8 ± 1,25	17,2 ± 2,28
Al (mg.g ⁻¹)	H	8,40 ± 0,22	9,47 ± 1,77	17,3 ± 0,88	13,9 ± 1,54
	Canc	19,7 ± 8,53	33,5 ± 16,7	20,3 ± 1,39	17,1 ± 4,02
	Cang		8,37 ± 1,60	10,1 ± 1,29	16,5 ± 5,83
	G			15,7 ± 1,98	12,2 ± 3,17
Mn (µg.g ⁻¹)	H	159 ± 8,16	335 ± 19,3	462 ± 54,8	510 ± 1,13
	Canc	203 ± 14,5	315 ± 31,8	982 ± 66,8	759 ± 122
	Cang		320 ± 71,8	1001 ± 161	479 ± 3,61
	G			286 ± 6,15	271 ± 21,7
Ba (µg.g ⁻¹)	H	112 ± 30,7	151 ± 10,8	160 ± 21,8	221 ± 7,32
	Canc	138 ± 17,1	193 ± 54,3	256 ± 41,4	203 ± 46,5
	Cang		159 ± 23,2	270 ± 25,2	304 ± 48,1
	G			272 ± 22,1	154 ± 22,6
V (µg.g ⁻¹)	H	30,3 ± 0,79	51,7 ± 3,29	55,1 ± 0,93	52,9 ± 0,37
	Canc	55,1 ± 1,84	46,9 ± 7,23	62,5 ± 2,70	61,1 ± 1,85
	Cang		52,5 ± 1,29	63,7 ± 0,67	61,9 ± 1,82
	G			41,5 ± 1,52	40,1 ± 0,76
Zn (µg.g ⁻¹)	H	31,7 ± 0,38	37,3 ± 4,58	47,7 ± 1,03	38,7 ± 0,85
	Canc	37,8 ± 0,48	34,1 ± 4,71	47,8 ± 2,73	49,3 ± 3,43
	Cang		40,2 ± 3,68	48,7 ± 1,87	47,3 ± 1,58
	G			42,8 ± 1,54	41,4 ± 0,51
Cr (µg.g ⁻¹)	H	21,7 ± 0,90	35,2 ± 1,07	38,7 ± 2,34	37,5 ± 0,89
	Canc	39,8 ± 2,05	33,7 ± 1,85	41,2 ± 0,74	41,1 ± 1,95
	Cang		34,2 ± 1,13	40,6 ± 0,83	38,4 ± 1,71
	G			25,4 ± 1,45	22,5 ± 0,64
As (µg.g ⁻¹)	H	14,8 ± 3,22	12,6 ± 0,84	13,7 ± 0,33	12,5 ± 0,81
	Canc	18,4 ± 1,50	15,8 ± 1,27	17,5 ± 0,38	14,3 ± 0,36
	Cang		20,1 ± 3,43	16,3 ± 1,16	13,4 ± 0,55
	G			9,54 ± 0,89	10,8 ± 1,47
Ni (µg.g ⁻¹)	H	11,3 ± 1,51	17,9 ± 2,06	21,9 ± 1,00	22,3 ± 0,22
	Canc	15,5 ± 0,40	13,3 ± 2,55	18,5 ± 0,84	19,9 ± 0,95
	Cang		14,9 ± 1,09	18,9 ± 0,24	17,1 ± 0,38
	G			15,7 ± 0,22	14,4 ± 0,45
Pb (µg.g ⁻¹)	H	9,98 ± 0,57	11,6 ± 1,84	12,4 ± 1,13	10,6 ± 0,62
	Canc	11,2 ± 0,46	9,35 ± 0,48	11,9 ± 0,01	10,4 ± 1,114
	Cang		10,6 ± 1,11	12,1 ± 0,70	12,3 ± 1,05
	G			11,1 ± 2,11	11,8 ± 2,07
Cu (µg.g ⁻¹)	H	4,81 ± 0,20	9,38 ± 0,47	11,3 ± 0,64	12,1 ± 0,10
	Canc	11,5 ± 0,53	11,1 ± 20,7	16,9 ± 0,86	18,4 ± 1,18
	Cang		12,1 ± 0,45	17,3 ± 0,41	18,5 ± 0,49
	G			8,63 ± 0,69	9,32 ± 0,44
Hg (ng.g ⁻¹)	H	16,6 ± 1,52	27,2 ± 1,18	33,2 ± 3,04	29,9 ± 0,04
	Canc	22,7 ± 1,94	26,6 ± 2,87	27,1 ± 3,83	29,9 ± 0,02
	Cang		19,4 ± 3,84	29,4 ± 2,54	25,5 ± 2,52
	G			16,6 ± 0,08	15,2 ± 1,34

A abundância dos metais nos transectos dos cânions e regiões adjacentes norte (H) e Sul (G) apresentaram a seguinte ordem $Fe > Al > Mn > Ba > V > Zn > Cr > As > Ni > Pb > Cu > Hg$ no período seco e chuvoso, com exceção das concentrações de Ni nas isóbatas de 1000 e 1300m que foram mais elevadas para o As em ambos os períodos (Tabelas 14 e 15).

As concentrações médias de metais nos cânions e regiões adjacentes para o período seco e chuvoso apresentaram a seguinte variação: 15,5 a 26,9 $mg.g^{-1}$ e 11,7 a 27,6 $mg.g^{-1}$ (Fe), 5,06 a 24,4 $mg.g^{-1}$ e 8,40 a 33,5 $mg.g^{-1}$ (Al), 172 a 634 $\mu g.g^{-1}$ e 159 a 1001 $\mu g.g^{-1}$ (Mn), 92,6 a 263 $\mu g.g^{-1}$ e 112 a 304 $\mu g.g^{-1}$ (Ba), 31,1 a 64,2 $\mu g.g^{-1}$ e 30,3 a 63,7 $\mu g.g^{-1}$ (V), 16,3 a 44,8 $\mu g.g^{-1}$ e 21,7 a 41,2 $\mu g.g^{-1}$ (Cr), 11,4 a 22,1 $\mu g.g^{-1}$ e 9,54 a 20,1 $\mu g.g^{-1}$ (As), 8,84 a 21,1 $\mu g.g^{-1}$ e 11,3 a 22,3 $\mu g.g^{-1}$ (Ni), 7,68 a 13,2 $\mu g.g^{-1}$ e 9,35 a 12,4 $\mu g.g^{-1}$ (Pb), 4,44 a 16,2 $\mu g.g^{-1}$ e 4,81 a 18,5 $\mu g.g^{-1}$ (Cu) 13,8 a 39,9 $ng.g^{-1}$ e 15,2 a 33,2 $ng.g^{-1}$ (Hg) (Tabelas 14 e 15)

Os metais Mn, V, Cr, e Cu apresentaram concentrações médias mais elevadas nos cânions para as profundidades de 1000 e 1300m; para o Ba, Ni, Pb e Hg esse padrão foi observado apenas no período seco; já para o Fe as maiores médias ocorreram no período chuvoso, com o Al apresentando um padrão inverso. O As não mostrou um padrão de distribuição definido, com concentrações nos cânions similares as isóbatas adjacentes. As concentrações de Zn apresentaram diferenças significativas entre o período seco e chuvoso com valores médios nos cânions mais elevados no período seco em comparação ao chuvoso para todas as isóbatas. O intervalo de valores médios foi de 23,1 a 51,1 $\mu g.g^{-1}$ para o período seco e 31,7 a 49,3 $\mu g.g^{-1}$ para o chuvoso. As maiores médias no período seco foram observadas nas isóbatas de 1000 e 1300m para CANAC e CANG no período seco e chuvoso (Tabelas 14 e 15).

De acordo com a análise de **Kruskall-Wallis** e teste de **Dunn** foram verificadas diferenças significativas entre os cânions e regiões adjacentes. O V, Cu e Cr apresentaram um comportamento similar com os cânions estatisticamente iguais, porém mais elevados do que as regiões adjacentes. No caso do Al, As, Hg, Mn e Ni o transecto adjacente sul (G) se diferencia dos cânions significativamente (Figuras 1 e 2). O Zn apresentou diferenças significativas apenas para o período seco, a semelhança de V, Cr e Cu, maiores concentrações nos cânions (Figura 3 e 4).

Os valores observados de AVS encontrados nos cânions e transectos adjacentes são baixos e na sua grande maioria estiveram abaixo do limite de detecção, variando entre $<0,006$ e 1,4 $\mu mol.g^{-1}$. A maior concentração encontrada correspondeu

a amostra CANG na isóбата de 700m. Os valores de SEM nos cânions variaram de 0,15 a 0,33 $\mu\text{mol g}^{-1}$ nos cânions, com uma variabilidade relativamente baixa entre as isóbatas (média de 0,252 $\mu\text{mol g}^{-1}$, coeficiente de variação de 23%), (Tabela 16). Uma única amostra apresentou a razão AVS/SEM elevada (CANG na isóбата de 700m), sendo todos os outros resultados de AVS não detectáveis ($<0,006$).

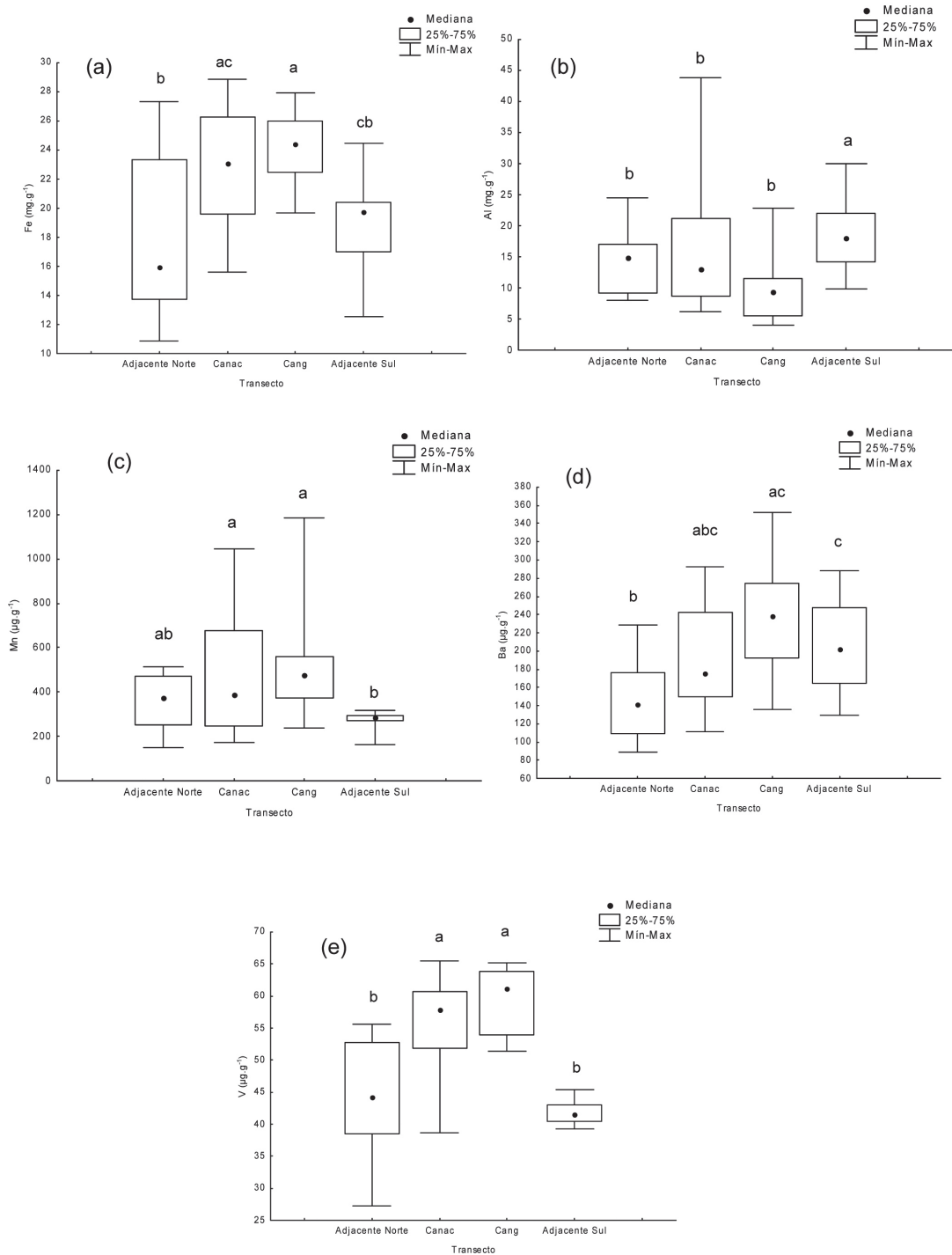


Figura 2 - Concentrações medianas dos transectos Adjacente Norte (H), Canc , Cang e Adjacente Sul (G), para o Fe (a), Al (b), Mn (c), Ba (d) e V (e).

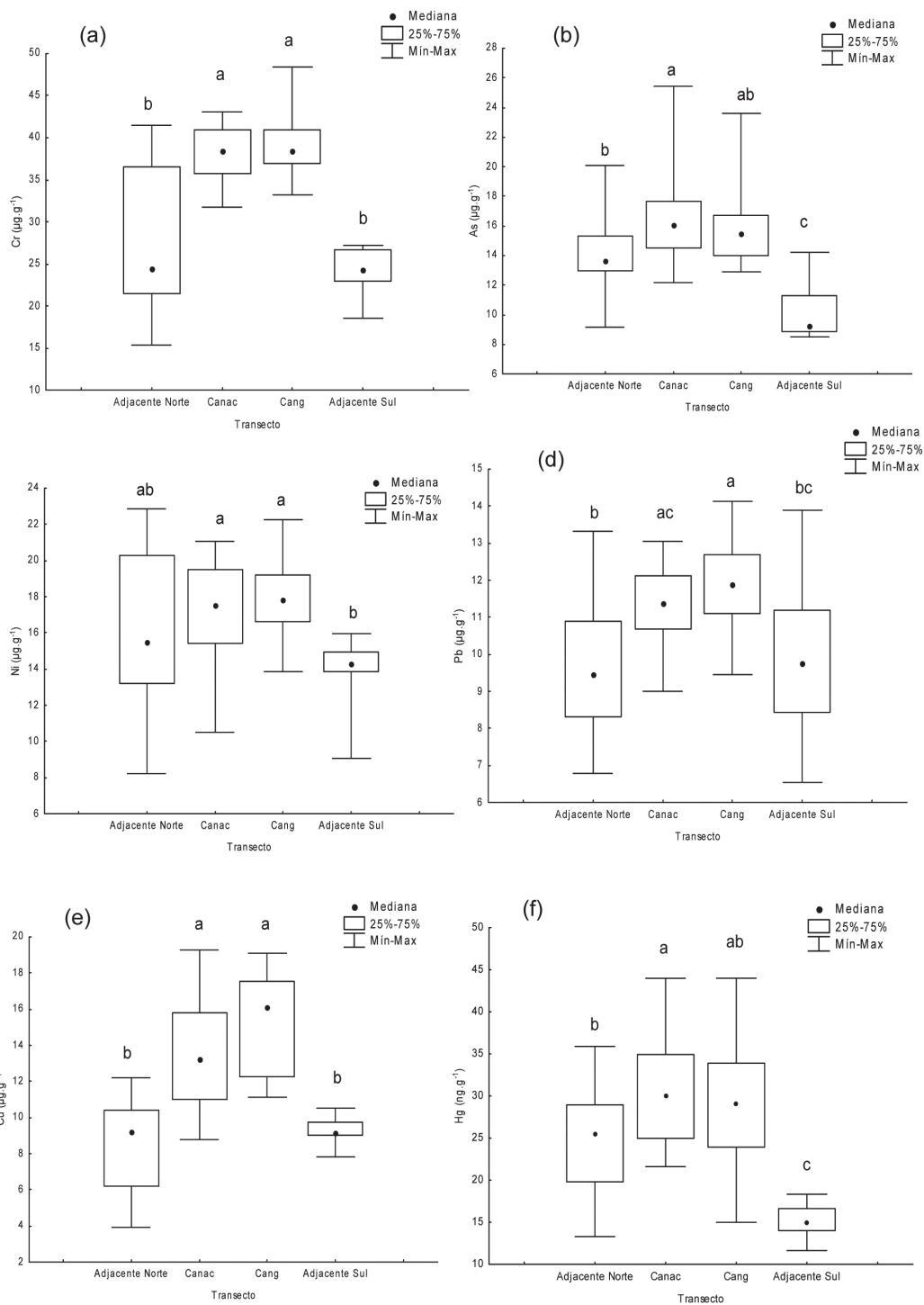


Figura 3 - Concentrações medianas dos transectos Adjacente Norte (H), Canc , Cang e Adjacente Sul (G), para o Cr (a), As (b), Ni (c), Pb (d), Cu(e) e Hg (f).

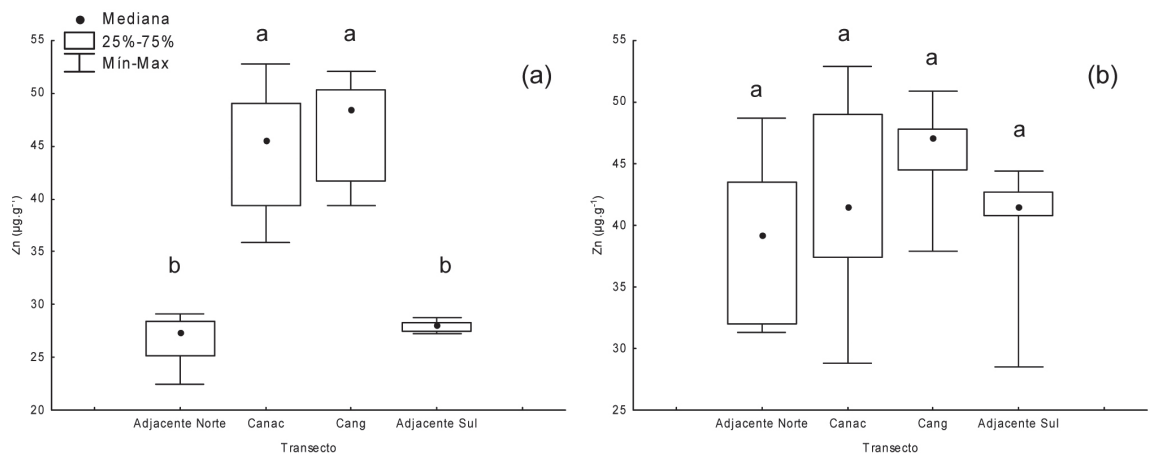


Figura 4 - Concentrações medianas dos transectos Adjacente Norte (H), Canc , Cang e Adjacente Sul (G), para o Zn no período seco (a) e chuvoso (b).

Tabela 16 - Resultados de AVS, SEM e razão AVS/SEM

Isóbata (m)		400	700	1000	1300
AVS	H	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006
	Canc	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006
	Cang	-	1,42±0,29	<0,006	0,089
	G	-	<0,006	<0,006	<0,006
SEM	H	0,24	0,26	0,28	0,22
	Canc	0,29	0,15	0,27	0,33
	Cang	-	0,155±0,007	0,21	0,36
	G	-	0,24	0,24	0,29
AVS/SEM	H	-	-	-	-
	Canc	-	-	-	-
	Cang	-	9,1±1,5	-	0,025
	G	-	-	-	-

Discussão

O teste estatístico revelou que não existiam diferenças para as variáveis entre o período seco e chuvoso. Esse resultado é coerente levando-se em consideração que a fração analisada foi de 0 a 2 cm de profundidade e que a taxa de sedimentação neste ambiente é relativamente baixa, segundo estudos anteriores como mensuradas no campo Marlim leste da Bacia de Campos na qual que foi estimada em $1,10 \text{ cm Ka}^{-1}$ (centímetros por cada mil anos) (Oliveira *et al.*, 2007), e no talude da Bacia de Campos, onde a taxa variou de $1,04$ a $1,81 \text{ cm Ka}^{-1}$ (Vicalvi, 1997). As concentrações observadas refletem não só os processos atuais, mas integram variações que vem ocorrendo na área de estudo ao longo de centenas de anos. Para que variações entre as coletas fossem percebidas seria necessário um forte aporte de material antropogênico com características diferenciadas do que pode ser considerado como nível de base.

A Plataforma Continental e o Talude da Bacia de Campos são caracterizados por uma diversidade sedimentar que, por sua vez, são refletidas na composição química dos sedimentos. Inicialmente, estão sendo apresentados os intervalos dos metais analisados nos sedimentos e comparados com os valores de referência que expressam potencial risco aos organismos bentônicos {TEL (nível abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica) e PEL (nível acima do qual é provável a ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica)}, sendo estes valores aceitos internacionalmente para inferir sobre a qualidade dos sedimentos (NOAA, 1991). Outro aspecto possível seria a comparação com os níveis preconizados pelo Ministério do Meio Ambiente através da Resolução 344 de 25 de março de 2004 do Conselho Nacional de Meio Ambiente. Porém os valores TEL e PEL são menores quando comparados com os níveis 3 e 4, e, portanto, optamos por uma abordagem mais conservativa. Todos os elementos estiveram abaixo do nível de dano para a comunidade biológica, com exceção do Cr, Ni, As e Cu (Figuras 5, 6, 7 e 8) os quais ultrapassaram o limite do TEL em algumas estações, indicando que esses elementos devem ser monitorados ao longo do tempo (Tabela 17).

O folhelho médio é muito utilizado como base de comparação, pois se aproxima de teores de metais encontrados naturalmente em sistemas aquáticos (Salomons e Förstner, 1984). O Mn, As e Hg apresentaram valores superiores às concentrações do folhelho médio propostas por Förstner e Wittman (1983). Um aspecto relevante a ser destacado é que este estudo é realizado na fração $<2,0 \text{ mm}$, enquanto o folhelho

é uma rocha sedimentar composta por sedimentos finos. Contudo, ao compararmos as concentrações observadas no presente estudo com as obtidas na Plataforma Continental Romena (Secrieru e Secrieru, 2002), nota-se que os intervalos obtidos na Bacia de Campos são inferiores, podendo ser justificado por essa região do Mar Negro sofrer influência de descargas antropogênicas e impactos de atividades petrolíferas; e nos Cânions de Nazaré (Oliveira *et al*, 2011). Deve-se considerar que nestes dois estudos as análises foram realizadas na fração silte+argila (Tabela 17). Em relação aos cânions (CANAC e CANG) da Bacia de Campos as concentrações também são inferiores quando comparadas aos cânions da margem continental portuguesa. No entanto, deve-se considerar que o cânion Nazaré é ativo e transporta materiais para zonas mais profundas. O Cânion Cascais apesar de possuir uma semelhança com o CANAC, pois os dois estão endentados na Plataforma Continental, ele sofre forte influência do rio Tejo, considerado poluído por receber vários efluentes antropogênicos ao longo de sua bacia de drenagem (Tabela 17). Os resultados do presente estudo também foram compatíveis com estudos realizados anteriormente na Bacia de Campos (Plataforma Continental e Talude) para todos os elementos analisados por Pozebon *et al* (2005) e Rezende *et al* (2002), que inclusive utilizaram a mesma fração granulométrica (Tabela 17). A escala do presente estudo é mais abrangente do que os anteriores e não foram observadas nenhuma concentração anómalas, de forma que consideramos os valores obtidos neste estudo dentro da faixa de variação regional para todos os elementos.

Complementando a abordagem sobre a biogeoquímica dos metais, foram analisados os sulfetos voláteis e os metais extraídos simultaneamente. Os resultados encontrados para AVS indicam uma maior variabilidade espacial entre as isóbatas da Plataforma Continental comparativamente ao Talude, o que já era esperado devido a sua maior heterogeneidade. As maiores razões entre AVS/SEM foram encontradas na Plataforma Continental, inclusive maior que 1 como observado para as isóbatas 25, 75 e 100m. Partindo-se do observado, há uma maior disponibilidade de metais no Talude em relação à plataforma e esta biodisponibilidade é avaliada através da comparação da razão AVS/SEM. Quando $AVS/SEM > 1$ existe sulfeto suficiente para reagir com todos os SEM e uma toxicidade do metal não é esperada. Quando $AVS/SEM < 1$ os metais estão presentes numa concentração além da capacidade de ligação dos sulfetos, e uma toxicidade pode ocorrer (Fairbrother *et al*, 2007). A baixa concentração de sulfetos voláteis em meio ácido nas camadas superficiais em sedimentos de áreas

não contaminadas ou pobres em matéria orgânica segue o verificado na literatura, onde valores mensuráveis de AVS só são encontrados em camadas sub-superficiais. Assim sendo, pode-se concluir que os metais, presentes na camada superficial dos sedimentos da região estudada, não se encontram imobilizados na forma de sulfetos e a sua bio-disponibilidade está associada a outros suportes geoquímicos.

Na realidade, mesmo os maiores valores encontrados são baixos quando comparados com locais onde a produção de H_2S é elevada e os sulfetos participam de forma relevante no controle da bio-disponibilidade de metais, como é o caso da amostra teste da Baía da Guanabara (18 a 23 $\mu\text{mol.g}^{-1}$) ou os encontrados em regiões de manguezais. Estes resultados também são coerentes com os publicados por Suits e Arthur (2000), que analisaram amostras de sedimentos de águas profundas da região da costa do Peru (profundidades de 75 a 1000 metros). Os valores de AVS foram todos baixos nas camadas superficiais ($<0,1\%$), sendo que o H_2S só foi encontrado em águas intersticiais das camadas abaixo de 5 cm, estando ausente nas camadas superiores do sedimento. Resultados semelhantes foram obtidos por Sundby *et al.* (2004) em sedimentos da Plataforma Continental do Canadá, com AVS ausente nas camadas superficiais dos sedimentos e aumentando com a profundidade no perfil sedimentar chegando ao máximo de 20 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. Sendo assim, os sulfetos para o sedimento de 0-2cm do sistema em questão não apresentam uma grande importância como suporte geoquímico, provavelmente tendo maior papel nesse contexto os alumino silicatos, os óxidos e hidróxidos, os carbonatos e a matéria orgânica.

Tabela 17 - Comparação entre as concentrações de metais nos sedimentos da plataforma e Talude da Bacia de Campos com outros estudos.

Descrição	Al (mg.g ⁻¹)	Fe (mg.g ⁻¹)	Mn (µg.g ⁻¹)	Cu (µg.g ⁻¹)	Cr (µg.g ⁻¹)	Zn (µg.g ⁻¹)	Pb (µg.g ⁻¹)	Ni (µg.g ⁻¹)	V (µg.g ⁻¹)	As (µg.g ⁻¹)	Hg (ng.g ⁻¹)	Fração	Prof (m)	Referências
Bacia de Campos -Habitat	(0,2 - 45)	(0,2 - 39)	(6,8 - 1224)	(0,2 - 33,8)	(3,2 - 64,7)	(1,3 - 72,9)	(2,1 - 17,2)	(2,1 - 30,1)	(2,1 - 85,3)	(0,8-30,6)	(1,1 - 65)	<2mm	25 - 3000	Este estudo
Bacia de Campos	(20,9 - 39,7)	(21,6 - 40,9)	(551 - 1435)	(13 - 19,9)	(40,1 - 73,9)	(61,4 - 103)	(17,1-35,5)	(24,3 - 45,2)	(66,1 - 93)	9,0-48,0	< 70	<2mm	900	Pozebon <i>et al.</i> , 2005
Bacia de Campos	7,8	7,6	122	3,4	17,6	13,9	5,6	23,3	24,7	--	--	<2mm	125	Rezende <i>et al.</i> , 2002
Bacia de Campos	(8,3-50,2)	(7,7 - 28)	(120 - 945)	(5,5 - 23)	(8,9 - 69)	(19,6 - 66,5)	(2,2-35,7)	(5,8 - 50,4)	(12,7 - 407)	--	--	<2mm	750-1950	Siqueira , 2006
Margem Conti- nental Portuguesa	24 - 120	6,4 - 75	116 - 1323	2,13 - 40	5,4 - 118	25 - 206	2,1 - 69	2,3 - 44	---	--	--	<63µm	343- 4975	Oliveira <i>et al.</i> , 2011 in press
Margem Conti- nental Portuguesa	48 ± 13	37 ± 10	668 ± 308	40 ± 9	81 ± 8	244 ± 51	48 ± 10	52 ± 13	---	--	--	<2mm	151 - 2323	Jesus <i>et al.</i> , 2010 Securieru e Secteru (2002)
Mar Negro	--	--	--	(4,6 - 75,7)	(1 - 120)	(1 - 174)	(2,1-43,5)	(1 - 117)	(1-118)	--	--	<63µm	--	Förstner e Wittmann, 1983
Folhelho médio			850	45	90	95	20	68	130	13	40	--	--	
TEL ("Threshold Effect Level")	--	--	--	18,7	52,3	124,0	30,2	15,9	--	7,2	130	--	--	NOAA (1991)
PEL ("Probable Effect Level")	--	--	--	108,2	160,4	271	112,1	42,8	--	41,6	696	--	--	

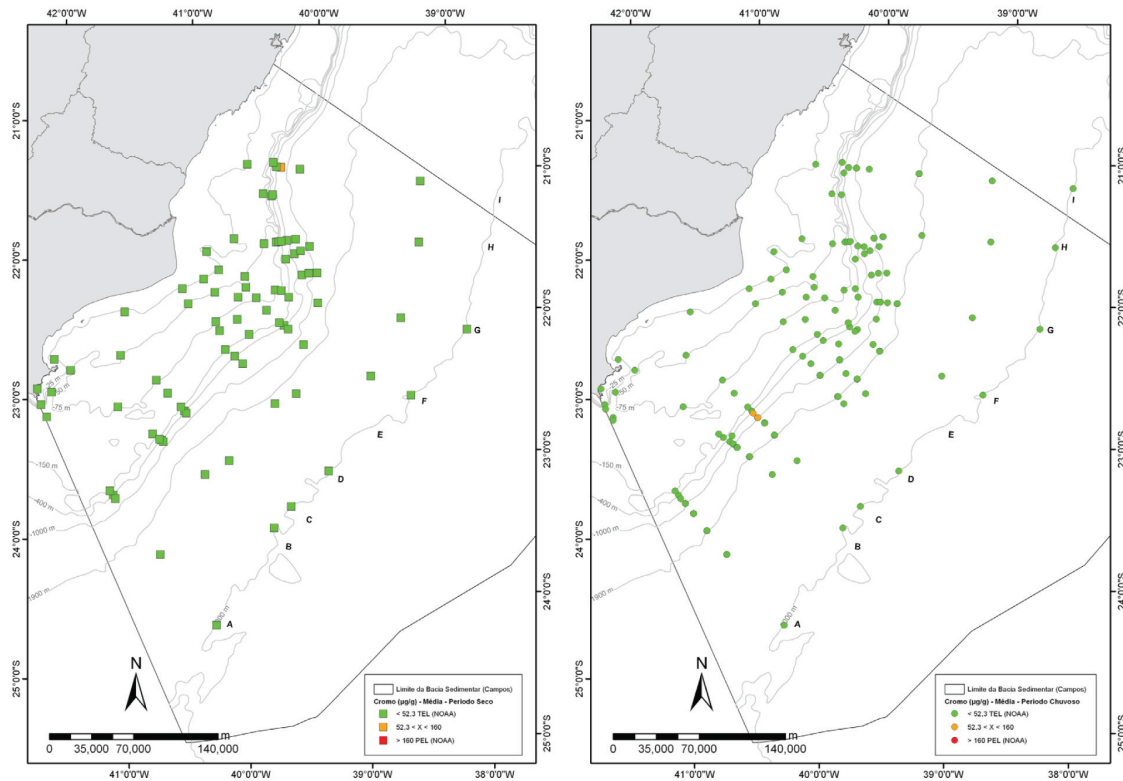


Figura 5 - Concentrações de Cr no período seco e chuvoso de acordo com os limites do NOAA (2008)

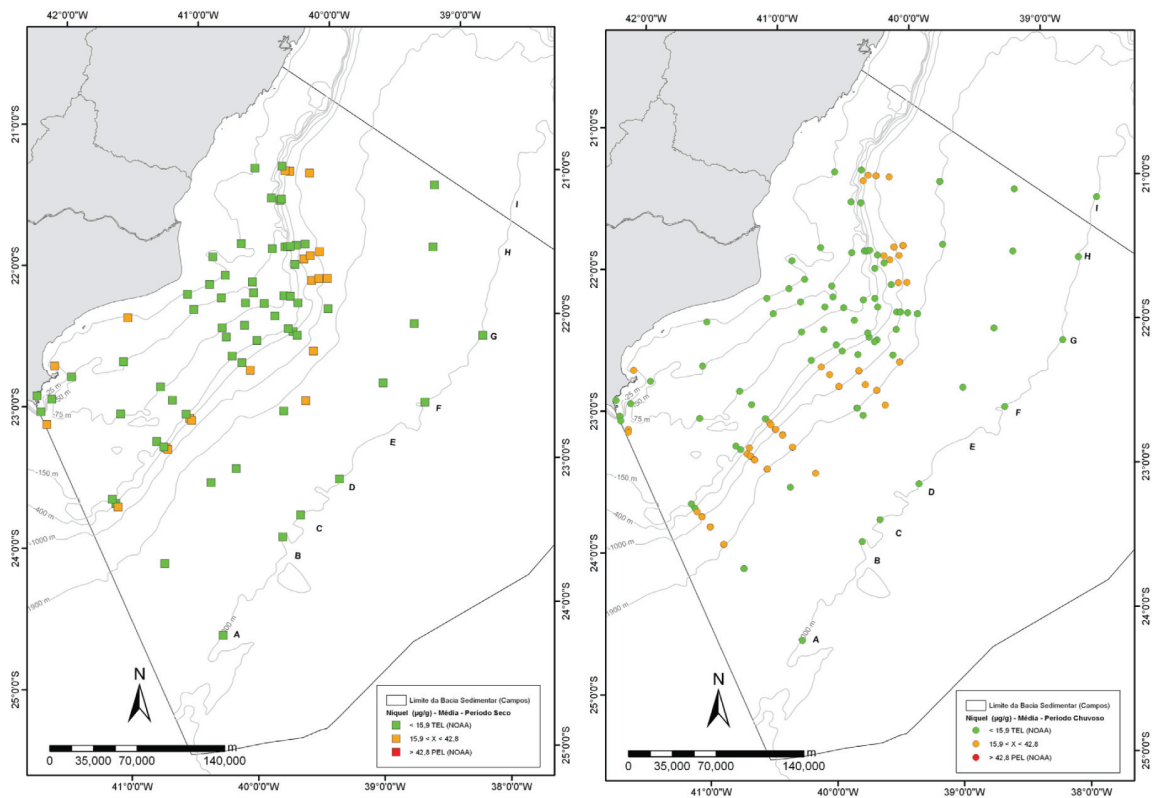


Figura 6 - Concentrações de Ni no período seco e chuvoso de acordo com os limites do NOAA (2008)

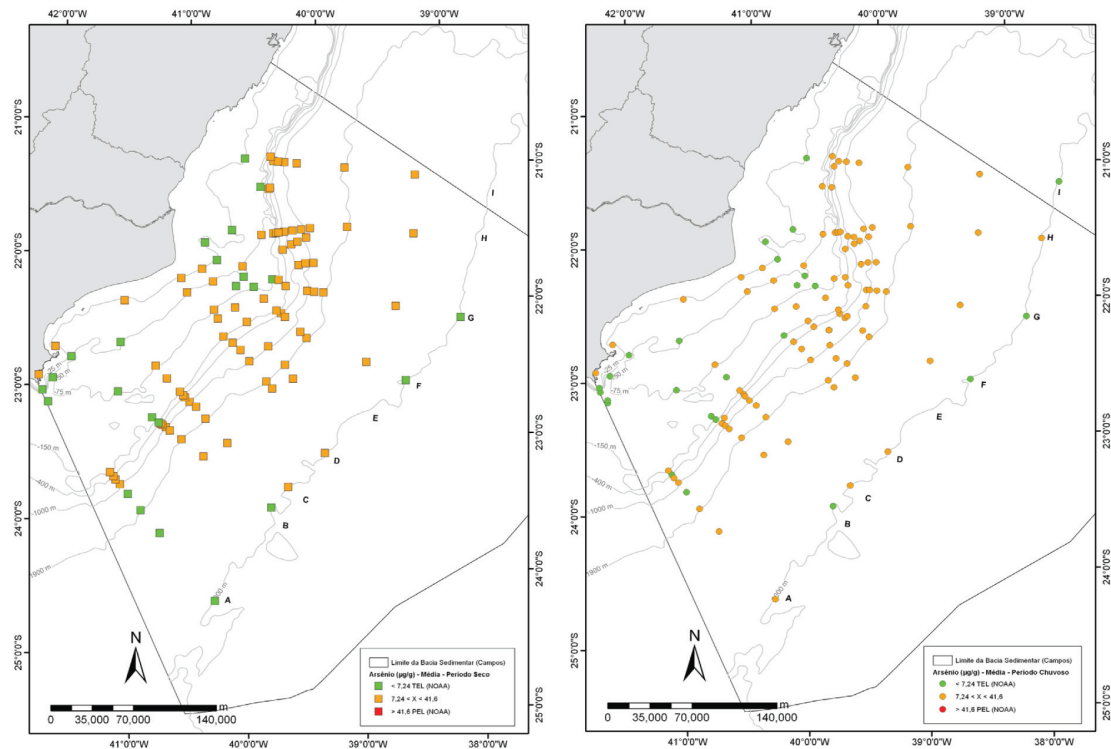


Figura 7 - Concentrações de As no período seco e chuvoso de acordo com os limites do NOAA

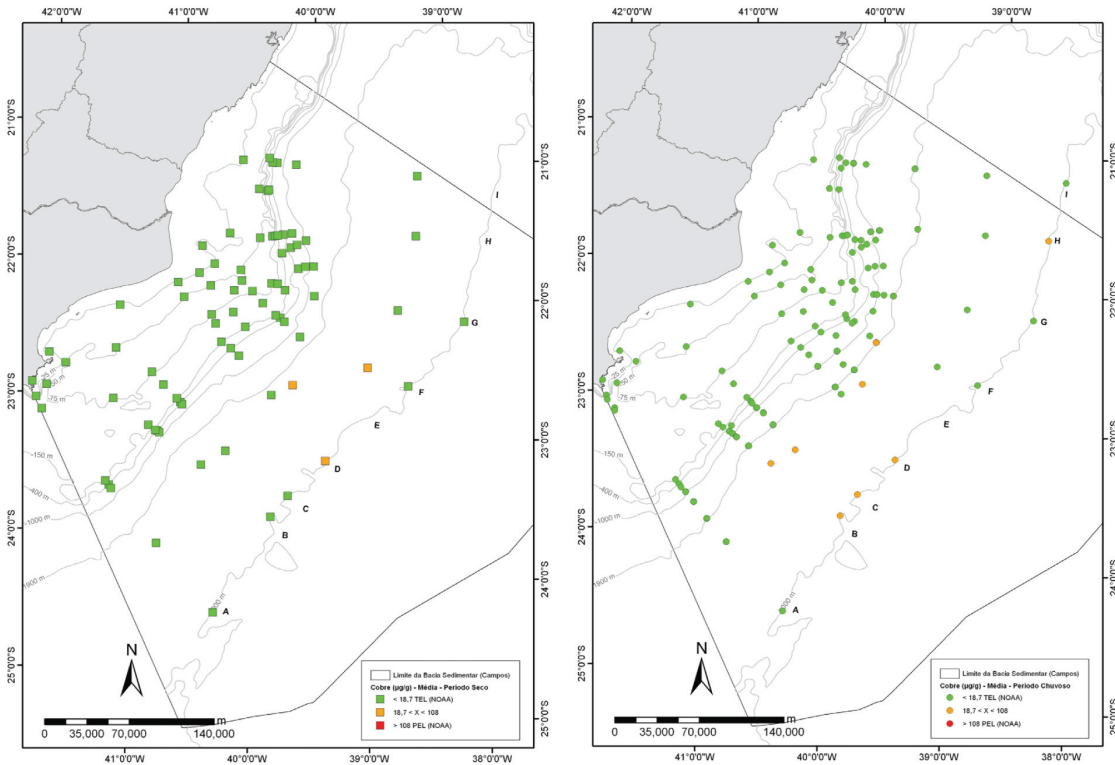


Figura 8 - Concentrações de Ni no período seco e chuvoso de acordo com os limites do NOAA (2008)

Visando dar uma maior sustentação a questão da biodisponibilidade para alguns elementos analisados, os resultados dos metais biodisponíveis e extraídos simultaneamente (Cu, Ni, Pb, Zn) foram transformados em percentual das concentrações totais. As diferenças apresentadas entre os percentuais da fração reativa em HCl 1,0 M e os metais simultaneamente extraídos, apesar do uso do mesmo extrator (HCl), podem ser explicadas pelas distintas metodologias utilizadas: o método de extração dos metais biodisponíveis apresentou um tempo de reação 24 vezes maior e uma relação estequiométrica com aproximadamente quatro vezes mais ácido clorídrico por grama de material em comparação a extração do SEM. Além disso, para o AVS/SEM foram analisadas amostras compostas geradas pelas três réplicas amostrais, ao passo que para o metal biodisponível, foram consideradas as três réplicas, o que potencialmente pode acarretar em uma maior amplitude de resultados.

O Mn apresentou maior reatividade tanto pra a plataforma (alcançando 98%) quanto para o talude (alcançando 97%). Por outro lado, o Al foi o elemento menos móvel sendo o maior valor percentual próximo a 30%. O padrão observado para o Mn provém deste metal ser facilmente mobilizado em condições anóxicas ou por mudanças no pH., e este comportamento também é observado para o Fe e Al, no entanto, em condições mais drásticas (Hylander *et al.*, 2000). Os percentuais da razão metal biodisponível/ metal total demonstram a compartimentação de 3 grupos. V, Fe, Ba, Al e Cr (maior reatividade na plataforma); Ni e Cu (maior reatividade no talude) e Mn, Pb e Zn (não apresentaram diferença entre os dois ambiente) (Tabela 18). Araújo *et al* (2010) trabalharam com sedimentos do Talude da Bacia de Campos, entre 750 e 1950m, e constataram que Al e Fe apresentaram valores abaixo de 2% para fração reativa (HCl 1,0 M), enquanto as concentrações de Mn e Hg foram mais elevadas na fração reativa (70% e 82%, respectivamente). Marinoni *et al.*, (2000) trabalhando em regiões oceânicas chilenas com profundidades de 40 a 1000m encontraram percentuais reativos entre 30 e 90% para Fe, Mn, Sr, Ca e Mg. Estes estudos usaram a mesma metodologia (extração com HCl 1,0 M) sobre condições ambientais muito similares, ou seja, sedimentos ricos em carbonatos. Mas no caso da região oceânica Chilena, segundo o autor, a maior parte dos elementos estão associados a carbonatos (Sr, Ca e Mg), enquanto em Araujo *et al.*, 2010, este sugere uma associação preferencial com óxidos-hidróxidos de Fe e Mn ou a matéria orgânica. Esta comparação reforça os dados obtidos através da abordagem com o AVS e SEM, juntamente com as concentrações totais inferindo na importância para o ambiente estudado dos suportes geoquímicos carbonato, matéria orgânica e oxi-hidróxidos.

Tabela 18 - Faixa de variação percentual da fração reativa em HCl 1,0 M e dos metais simultaneamente extraídos (SEM) em relação as suas concentrações totais nos sedimentos da Plataforma Continental e Talude nos períodos seco e chuvoso

		Mn (%)	V (%)	Fe (%)	Pb (%)	Ba (%)	Zn (%)	Ni (%)	Cu (%)	Al (%)	Cr (%)
Plataforma Continental	Fração Reativa em HCl 1,0 M SEM	12 - 98	13 - 74	3 - 60	3 - 69 1 - 45	2 - 69	3 - 60 1 - 26	2 - 55 2 - 50	11 - 47 1 - 38	0,7 - 32	12 - 70
Talude	Fração Reativa em HCl 1,0 M SEM	30 - 97	14 - 56	5 - 46	9 - 70 1 - 4	7 - 60	13 - 60 1 - 13	16 - 59 2 - 23	2 - 68 1 - 6	0,4 - 29	6 - 59

Como uma das propostas do nosso estudo é estabelecer uma compartimentação das faixas batimétricas com base nas características físicas e químicas dos sedimentos, tratamos todos os resultados integrando a parte física, química e dos metais e semimetal (Figura 9). Inicialmente normalizamos todos os resultados para base logarítmica, sendo possível separar em 3 compartimentos distintos: o primeiro composto exclusivamente pela isóbata de 25 m, fortemente influenciada pelo aporte continental; o segundo composto pelas isóbatas entre 50 e 150m; e o terceiro para as estações do Talude. Neste último grupo poderíamos separar também as duas últimas isóbatas (2500 e 3000m), mas optamos por uma simplificação dos agrupamentos. As estações da Plataforma Continental, de uma maneira geral, se diferem das estações do Talude.

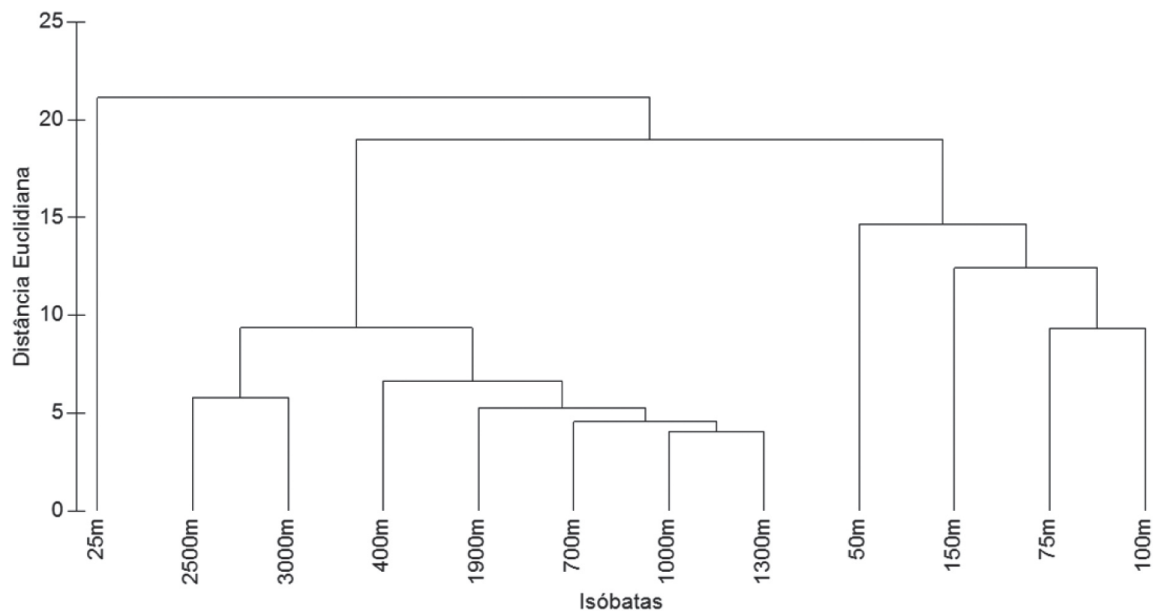


Figura 9- Análise de agrupamento das estações da Plataforma Continental e Talude a partir das variáveis ambientais.

Uma das formas de ordenação das variáveis ambientais é o uso da Análise Fatorial de Componentes Principais. Neste caso selecionamos os transectos A, E, G, H e I, por possuírem informações complementares sobre a qualidade da matéria orgânica, tais como concentração de lipídeos (***Ver Capítulo da Caracterização da Matéria Orgânica***) e fenóis de lignina. No caso da lignina ainda utilizamos a relação entre ácidos e aldeídos de vanilina que expressam o grau de alteração da matéria orgânica vascular. Estas informações foram então associadas ao teor de silte+argila, carbonato, e carbono orgânico visando inferir sobre a distribuição espacial de metais e semimetal.

Os três principais fatores explicam 71% da variação dos dados (Figura 10), sendo que o fator I (~50%) está relacionado ao conteúdo da fração silte+argila com o sinal positivo expressando os maiores conteúdos; o fator II (~11%) está relacionado ao teor de carbonato sendo o sinal negativo associado aos maiores valores; e o fator III (10%) está relacionado ao aporte de material terrestre onde o sinal positivo expressa a maior contribuição continental. Especialmente as estações do transecto I, mais ao Norte, apresentaram forte relação positiva com o fator I e III, expressando principalmente a contribuição do aporte continental de sedimentos finos e matéria orgânica oriundos dos rios Paraíba do Sul e Itabapoana, assim como dos manguezais da região. Os transectos G e H se caracterizaram por concentrações intermediárias de carbono orgânico e lignina, enquanto A e E se posicionaram na região intermediária aos outros transectos associados aos menores teores de lignina e carbono orgânico, e com forte relação com os lipídeos totais. No que tange aos metais Hg, Cu e Al possuem uma agregação com a fração silte+argila, enquanto os demais metais se distribuem tanto com os suportes orgânicos como os inorgânicos (óxidos e hidróxidos de Fe e Mn). O As e o Ba aparecem fortemente associados as estações dos transectos A e E, onde processos localizados parecem controlar a concentração de ambos elementos nos sedimentos de fundo. Cabe ressaltar que estes transectos estão em uma região onde ocorrem com frequência a ressurgência e vórtices.

Em um estudo realizado na região costeira utilizando-se a mesma abordagem através da análise fatorial de componentes principais os 3 principais fatores explicaram 78% sendo que o principal foi a reatividade da matéria orgânica, o segundo o maior conteúdo de carbono e o terceiro associado as fontes antrópicas e naturais (Rezende, 1993). Os biomarcadores, no caso fenóis de lignina e composição

isotópica, utilizados para a determinação da associação dos metais e compostos orgânicos mostraram-se eficientes para indicar o potencial de retenção e biodisponibilidade nos sedimentos de fundo. No caso da região na Bacia de Campos temos uma separação da Plataforma Continental e Talude, onde a primeira possui uma área afetadas pelos aporte continentais (25m) e uma área de transição (50 a 150m) onde existe uma mistura entre os sinais continentais e os oceânicos, enquanto a região do Talude os processos são eminentemente oceânicos.

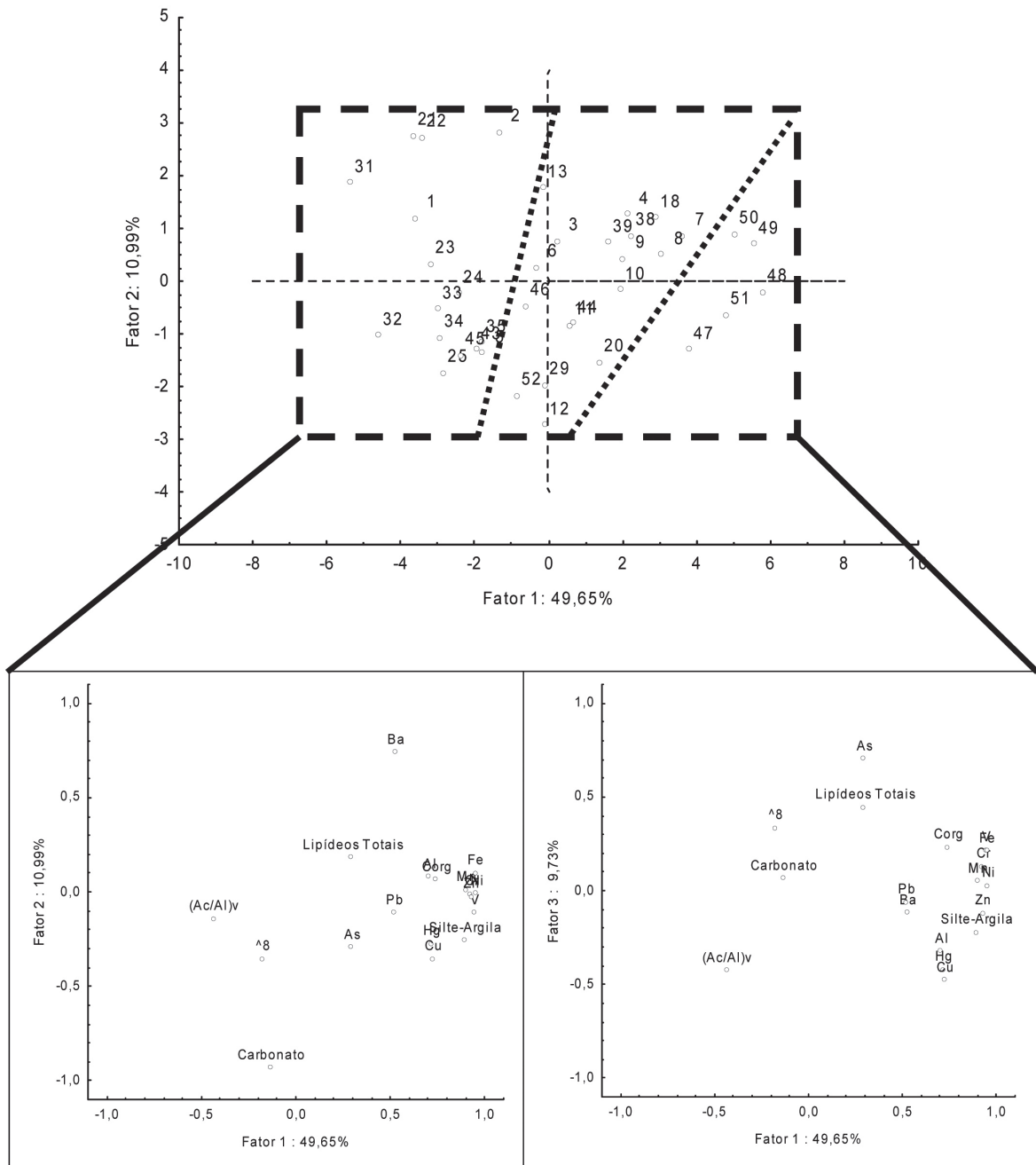


Figura 10- Análise de Componente Principal em 5 transectos na região da Plataforma Continental e Talude da Bacia de Campos.

Conclusões

A distribuição dos parâmetros físicos, composição química e metais destacam 3 regiões, uma com forte influência continental (Isóbata de 25m), a segunda (Isóbatas de 50 a 150m) onde os sinais continentais e tipicamente marinhos se misturam, e a terceira faixa compreendida pela região do Talude (Isóbatas de 400 a 3000m), que é tipicamente marcada pelos sinais marinhos. Nestas regiões temos inclusive uma distinção entre a biodisponibilidade para os metais, onde a região de Plataforma Continental apresenta maior reatividade para os metais SEM e para a maioria dos biodisponíveis do que a região do Talude. Esta diferenciação reflete de certa forma o tempo de residência dos materiais na coluna d'água, com os sedimentos reproduzindo adequadamente os processos que ocorrem nesta região, inclusive no que tange aos aspectos espaciais conforme ficou também demonstrado na abordagem da Análise de Componentes Principais.

Os valores observados de AVS são baixos, variando entre $<0,006$ e $1,4 \mu\text{mol g}^{-1}$, sendo que a maior concentração encontrada correspondeu a amostra CANAG 07. A baixa concentração de sulfetos voláteis em meio ácido nas camadas superficiais em sedimentos de áreas não contaminadas ou pobres em matéria orgânica segue o verificado na literatura, onde valores mensuráveis de AVS só são encontrados em camadas sub-superficiais. Assim sendo, pode-se concluir que os metais, presentes na camada superficial dos sedimentos da região estudada, não se encontram imobilizados na forma de sulfetos.

A variabilidade dos resultados de AVS seguiu o relatado na literatura, cerca de 20%, enquanto na determinação dos metais simultaneamente extraíveis foi de 7%. Desta forma, a incerteza na razão AVS/SEM é devida a incerteza no valor de AVS, sendo aconselhável um número maior de determinações de AVS em comparação com SEM.

Independente do grau de maturação dos cânions Almirante Câmara e Grussaí, não houve uma diferença marcante entre as duas áreas. Entretanto, ficaram evidenciadas as características de acumulação para vários elementos nestas regiões, demonstrando que estas feições geológicas atuam como armadilhas e se diferenciam nitidamente das suas áreas adjacentes.

A escala temporal anual para regiões onde a taxa de sedimentação é muito pequena não expressa adequadamente às variações nos sedimentos de fundo que, certamente estão abaixo das variações espaciais. Nossa abordagem espacial, unindo marcadores biogeoquímicos com os metais e semimetais, mostrou que existe uma distinção regional que setorizou alguns transectos separando área sob influência do aporte continental, daquela sob influência de ressurgência e vórtices, bem como uma zona de transição.

Referências

- Carvalho, C.E.V., Salomão, M.S.M.B., Molisani, M.M., Rezende, C.E. e Lacerda, L.D. 2002. Contribution of a medium sized tropical river to the particulate heavy metal load for the South Atlantic Ocean, *The Science of the Total Environment*, 284: 85-93.
- Förstner, U. E. e Wittman, G. T. W. 1983. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. 2. ed. Berlin, Springer-Verlag, 486p. JESUS, C.C.; STIGTER H.C. ;. RICHTER; T.O ; BÔER, W. ;
- Hylander, L.D., Meili, M., Oliveira, L. J., Silva, E. D. E., Guimarães, J. R. D., Araújo, D.M., Neves, R. P., Stachin, R., Barros, A. J. P., Silva, G.D. 2000. Relationship of mercury with aluminium, iron and manganese oxy-hydroxides in sediments from the Alto Pantanal, Brazil. *The Science of the Total Environment*, 260(1-3): 97-107.
- Jesus, C.C., De Stigter, H.C., Richter, T.O., Boer, W., Mil-Homens, M., Oliveira, A., Rocha, F., 2010. Trace metal enrichments in Portuguese submarine canyons and open slope: Anthropogenic impact and links to sedimentary dynamics. *Marine Geology* doi: 10.1016/j.margeo.2010.01.011.
- Leventhal, J. e Taylor, C. 1990. Comparison of methods to determine degree of pyritization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 : 2621–2625.
- Marinoni, L., Setti, M., Gauthier-Lafaye, F. 2000. Surface carbonate and land-derived clastic marine sediments from southern Chile: mineralogical and geochemical investigation. *Journal of South American Earth Sciences*, 13: 775-784.
- Ministério do Meio Ambiente. 2004. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução no 344 de 25 de março de 2004.
- Mil-Homens, M. ; Oliveira, A. ; Rocha F. 2010. Trace metal enrichments in Portuguese submarine canyons and open slope: Anthropogenic impact and links to sedimentary dynamics. *Marine Geology* 271: 72–83
- NOAA. 1991. National Oceanic and Atmospheric Administration: Contaminant Trends in the Southern California Bight: Inventory and Assessment. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 62, Seattle, Washington DC
- Oliveira, D. H., Mello, R. M., Barreto, A. M. F., Strohschoen Jr, O. 2007. O Limite Pleistoceno/Holoceno no campo Marlim Leste da Bacia De Campos-RJ, com base na bioestratigrafia de foraminíferos planctônicos *Estudos Geológicos*, 17: (2).
-

-
- Oliveira, A., Palma, C., Valença, M. 2011. Heavy metal distribution in surface sediments from the continental shelf adjacent to Nazaré canyon. In press Deep–Sea Research II doi:10.1016/j.dsr2.2011.04.006
- Pozebon, D.; Lima, E. C.; Maia, S. M. & Fachel, J. M. G. .2005. Heavy metals contribution of non-aqueous fluids used in offshore oil drilling. Fuel. 84: 53-61.
- Rezende, C.E. 1993. Origem, transporte e destino da matéria orgânica na interface fluvio-marinha, sob diferentes condições de uso do solo e sua relação com o trânsito de poluentes metálicos na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. Tese de Doutorado, 160pp.
- Rezende, C.E., Lacerda, L.D., Ovalle, A.R.C. , Souza, C.M.M., Gobo, A.A.R., Santos, D.O. 2002. The Effect of an Oil Drilling Operation on the Metal Concentrations in Offshore Bottom Sediments of the Campos Basin Oil Field, SE Brazil. Marine Pollution Bulletin . 44: 680-684.
- Secieru , D. e Secieru, A. 2002. Heavy Metal Enrichment of Man-made Origin of Superficial Sediment on the Continental Shelf of the North-western Black Sea. Estuarine, Coastal and Shelf Science 54, 513–526
- Siqueira, V.C. 2006. Geoquímica de Metais em Depósitos Sedimentares da Bacia de Campos, Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado. Centro de Biociências e Biotecnologia (CBB), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), 72p.
- Salomons, W. E Forstner, U. 1984. Metals in the Hydrocycle. Spring Verlag, Berlin, p. 297.
- Suits, N.S.; Arthur, M.A. (2000) Sulfur diagenesis and partitioning in Holocene Peru shelf and upper slope sediments, Chem. Geology 163, 219-234
- Sundby, B.; Martinez, P.; Gobeil, C. (2004) Comparative geochemistry of cadmium, rhenium, uranium, and molybdenum in continental margin sediments, Geochim. Cosmochim. Acta 68, 2485-2493
- Vicalvi, M. A. (1997). Zoneamento bioestratigráfico e paleoclimático dos sedimentos do Quaternário Superior do talude da Bacia de Campos, RJ, Brasil. Boletim de Geociências da PETROBRAS, Rio de Janeiro, 11 (1/2): 132-1659.
-

VIII. HIDROCARBONETOS EM SEDIMENTOS DA BACIA DE CAMPOS

Resumo

O objetivo do presente estudo constituiu-se da avaliação e caracterização dos hidrocarbonetos e de carbono negro (BC) presentes em sedimentos da Bacia de Campos. Para tal foram coletadas amostras superficiais em 108 estações distribuídas de Cabo Frio ao Cabo de São Tomé, entre as isóbatas de 25 e 3000 metros, em duas estações do ano. Foram estudados, também sedimentos dos Cânions Grussai e Almirante Câmara. Encontraram-se, em geral, baixas concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), para os quais as razões diagnósticas indicaram origem pirogênica ou mista. No entanto, em todas as amostras determinou-se a série de hopanos e esteranos maturados que é indicativa da presença de óleo e, para algumas amostras, na fração alifática há mistura complexa não resolvida e série homóloga de n-alcenos. A contribuição de BC para o conjunto de carbono orgânico foi muito elevada, demonstrando o domínio de carbono orgânico recalcitrante nos sedimento e o significativo aporte de material originado de queima incompleta de matéria orgânica. Houve correlações estatísticas entre BC e os HPAs de 5-6 anéis principalmente provenientes de processos de combustão incompleta. Identificou-se o Talude como região de deposição, onde ocorrem as concentrações mais elevadas de todos os compostos estudados.

Abstract

The present study aimed at evaluating and characterizing hydrocarbons and black carbon (BC) in sediments of the Campos Basin. For this, surficial sediment samples were collected in two different seasons from 108 stations distributed in the area delimited by the Capes of São Tomé and Frio and the isobaths of 25 m and 3000 m. Sediments from the Grussai and Almirante Câmara Canions were also sampled. In general, low concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons were present for which the diagnostic ratios indicated provenance from combustion and mixed sources (combustion and oil). Nevertheless, in all samples the complete series of mature hopanes and steranes indicative of oil was found, and in some samples the unresolved complex mixture and homologous series of n-alkanes were

present in the aliphatic fraction. The contribution of BC to the organic carbon pool was elevated indicating the predominance of refractory organic matter in the sediments. Spearman correlations were significant for BC and the 5-6 rings PAHs which derive principally from incomplete combustion processes. The Slope seems to act as a depositional setting since concentrations of all the studied compounds are elevated in this region.

Introdução

Hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos são componentes da matéria orgânica de origem natural, sendo ainda provenientes de fontes antropogênicas tais como as relacionadas ao petróleo e seus usos e à combustão de biomassa. Alguns hidrocarbonetos são utilizados como marcadores moleculares, uma vez que a sua estrutura e/ou estereoquímica provê evidências sobre a origem do grupo de substâncias e as modificações biológicas e diagenéticas ocorridas (Summons, 1993).

Entre os principais marcadores moleculares estão os n-alcenos, a Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR), que constitui um complexo de substâncias que não podem ser separadas pelas técnicas cromatográficas, e os hopanos e esteranos que são derivados de biolipídeos. A soma de todas as áreas de picos que emergem no cromatograma da fração alifática é denominada picos resolvidos (PR).

Na fração aromática, encontram-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), dos quais fazem parte 16 compostos parentais formados por 2 a 6 anéis benzênicos condensados (16HPAs), classificados como “Poluentes Prioritários” pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 1985). Entre outras substâncias, encontram-se também HPAs com ramificações de grupamentos alquila, dentre os quais as cinco séries alquiladas (C_0 a C_n - naftalenos, -fluorenos, -fenantrenos, -dibenzotiofenos e -crisenos) são marcadores utilizados na pesquisa forense ambiental do petróleo (Wang *et al.*, 1999). Os HPAs de 5-6 anéis são principalmente derivados da combustão incompleta da matéria orgânica e, portanto, são bons indicadores destas fontes, sejam os materiais orgânicos recentes ou fósseis (Dachs *et al.*, 1999; Bouloubassi *et al.*, 2006).

Com frequência, os hidrocarbonetos presentes no ambiente marinho constituem uma mistura complexa de substâncias originadas de diversos processos, tais como a biossíntese, a queima de biomassa, a diagênese precoce de precursores biogênicos, erosão de sedimentos terrestre, exsudação a partir do soalho oceânico

e atividades antropogênicas (NRC, 2003). Quando há exsudação natural de óleo, os hidrocarbonetos, assim introduzidos continuamente ao longo do tempo, não são considerados uma ameaça à saúde ambiental (GESAMP, 1993).

Os hopanos e esteranos são compostos derivados de hopanopolióis e esteróis, respectivamente. Os hopanopolióis estão presentes na membrana celular de bactérias, enquanto os esteróis derivam de eucariontes. Em sedimentos recentes estas séries de compostos se apresentam com a configuração estereoquímica $\beta\beta$ (refere-se à posição espacial de átomos de hidrogênio na molécula) e R (refere-se ao arranjo de átomos em centros quirais na cadeia hidrocarbônica). Durante o processo de diagênese e maturação da matéria orgânica, que leva à formação de petróleo, há reações envolvendo isomerizações e formação de isômeros α e S, resultando em hopanos e esteranos $\alpha\beta$ e S/R. Hopanos e esteranos maduros, com tais estereoquímicas, só ocorrem no petróleo, portanto sua presença em sedimentos recentes caracteriza ocorrência de óleo, enquanto a composição relativa dos compostos caracteriza a procedência do óleo (de Leeuw e Largeau, 1993).

Em áreas costeiras, as fontes mais comuns de hidrocarbonetos são: o escoamento urbano, as atividades industriais, a navegação, os derrames, produção, transporte e uso de óleos, e as emissões atmosféricas de produtos de combustão incompleta a partir de fontes móveis e fixas (incluindo biomassa). Dentre as atividades antrópicas, a exploração offshore e o transporte do óleo constituem os principais mecanismos de introdução de hidrocarbonetos em áreas oceânicas. (GESAMP, 1993; Bouloubassi *et al.*, 2001; Readman *et al.*, 2002; NRC, 2003).

A baixa solubilidade de hidrocarbonetos em água favorece a sorção sobre o material em suspensão e a subsequente remoção aos sedimentos de fundo por meio de floculação e precipitação de sólidos (Lipiatou *et al.*, 1997; Dachs *et al.*, 1999). A sorção dos HPAs, por exemplo, em sólidos em suspensão e sedimentos é um processo determinante de seu destino, transporte e de risco ecotoxicológico no ambiente marinho (Schwarzenbach *et al.*, 2003). Uma vez nos sedimentos, o destino dos compostos depende de mecanismos de ressuspensão, degradação e reciclagem bêntica. Embora esses processos alterem o registro histórico, existem indicativos do acréscimo do fluxo de hidrocarbonetos aos sedimentos marinhos em decorrência da industrialização, desenvolvimento urbano e consumo de combustíveis fósseis (Wakeham, 1996).

Na última década, um novo conceito de sorção de compostos apolares evoluiu, o qual prevê que a concentração sedimentar destes compostos resulta não só da sorção em carbono orgânico amorfo, mas, com frequência, é determinada pela sorção extensiva em geosorbentes carbonáceos (Pignatello e Xing, 1996; Accardi-Dey e Gschwend, 2002, Cornelissen *et al.*, 2005). As partículas de carbono negro (BC), resíduos altamente condensados produzidos na combustão incompleta, são consideradas formas especialmente importantes de geosorbentes. Sanchez-Garcia *et al.* (2010) são os primeiros a apresentar resultados da relação entre HPAs pirogênicos e BC para um grande número de amostras de plataforma continental (Suécia) e demonstram correlações muito significativas entre estas variáveis.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a distribuição espacial e sazonal de hidrocarbonetos na região da Bacia de Campos e avaliar a origem destas substâncias. Para tal foram determinados n-alcenos, MCNR, alifáticos totais, HTP (hidrocarbonetos totais de petróleo), hopanos e esteranos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (16HPAs e as 5 séries alquiladas) e carbono negro em amostras de sedimentos superficiais coletadas em 9 transectos, contendo 12 estações cada, em período chuvoso e seco.

Metodologia

Foram amostrados sedimentos superficiais em 108 estações, em duas estações do ano (seca e chuvosa), na região da Bacia de Campos compreendida entre Cabo Frio e o Cabo de São Tomé, Rio de Janeiro. Utilizou-se amostrador tipo box-corer a partir do qual foram removidos os primeiros 2 cm do topo da coluna sedimentar. O material foi acondicionado em caixas de alumínio, previamente descontaminadas, e estocado sob refrigeração. Seguiu-se a liofilização individual do material colhido, após três lançamentos individuais do amostrador em cada estação. Na primeira campanha realizaram-se as análises em cada uma das três réplicas de sedimento, enquanto na segunda foram preparados homogeneizados, compostos de massas idênticas de cada uma das três réplicas.

Foram determinados os seguintes parâmetros: n-alcenos ($n\text{-C}_{12}$ a $n\text{-C}_{40}$), alifáticos totais, mistura complexa não resolvida (MCNR), picos resolvidos (PR), hopanos e esteranos, que são componentes da fração alifática; os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA: os 16 prioritários da USEPA e as cinco séries de alquilados, o 1,7- e o 2,6-dimetilfenantreno); e a concentração de carbono negro. Os compostos

da fração alifática foram determinados por cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização de chama, segundo método EPA8015, exceto os hopanos e esteranos que foram determinados por cromatografia gasosa acoplada a detector de massas (CG/EM). A fração aromática foi analisada por CG/EM segundo o método EPA8270 modificado. O carbono negro foi determinado pelo método da combustão CTO375, segundo Gustafsson *et al* (1997), porém foi utilizada combustão em forno cromatográfico para melhorar a reprodutibilidade e exatidão.

Informações detalhadas sobre os métodos utilizados se encontram no Capítulo de Metodologia Analítica, o qual faz parte deste volume.

O tratamento estatístico dos dados incluiu o teste de Spearman, teste de Kruskal-Wallis, teste F, análise de agrupamento e análise fatorial. Nos dois últimos casos, os dados foram transformados primeiro dividindo-se cada variável na amostra pela soma das variáveis nesta amostra e depois calculando o z-score.

Resultados e Discussão

As Tabelas 1 e 2 mostram os resultados obtidos na forma de mediana e faixa de concentração de hidrocarbonetos e BC por isóbata. Os resultados obtidos para a região dos cânions e para os transectos na Bacia de Campos serão discutidos separadamente.

Transectos na Bacia de Campos

Hidrocarbonetos Alifáticos

A mediana de concentração de hidrocarbonetos alifáticos é significativamente mais elevada no talude como mostra a Figura 1a. As medianas tomadas em separado para o período chuvoso e período seco também se apresentam mais elevadas no talude, demonstrando a acumulação de compostos naquela região. Esta feição fica mais evidente no gráfico da Figura 1b que mostra a distribuição de medianas dos alifáticos totais nos transectos. As medianas e os máximos são significativamente menores na plataforma interna, mesmo se comparadas com aquelas na região do sopé. As concentrações de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) correlacionam-se significativamente com a de alifáticos totais ($r = 0,852$; $p < 0,01$) e as maiores concentrações de ambos os parâmetros ocorrem em G10 no período chuvoso (HTP = $316,31 \mu\text{g g}^{-1}$ e alifáticos totais = $124,30 \mu\text{g g}^{-1}$). Nas demais amostras as concentrações são muito inferiores e a mediana para HTP é igual a

3,45 e 5,92 $\mu\text{g g}^{-1}$ no período chuvoso e seco, respectivamente. Estas medianas são estatisticamente diferentes segundo o teste de Kruskal-Wallis ($p < 0,05$). Os n-alcenos aparecem em concentrações muito baixas representadas pelas medianas de 0,50 $\mu\text{g g}^{-1}$ no período seco e 0,23 $\mu\text{g g}^{-1}$ no período chuvoso. As concentrações máximas em cada período foram de 11,19 $\mu\text{g g}^{-1}$ em G10 no período chuvoso, que apresentou também as maiores concentrações para outros parâmetros, e de 10,18 $\mu\text{g g}^{-1}$ em I07 no período seco. Para esta amostra o HTP foi de 47,72 $\mu\text{g g}^{-1}$, bastante superior à mediana reportada acima, e a MCNR também se mostrou expressiva e igual a 15,03 $\mu\text{g g}^{-1}$.

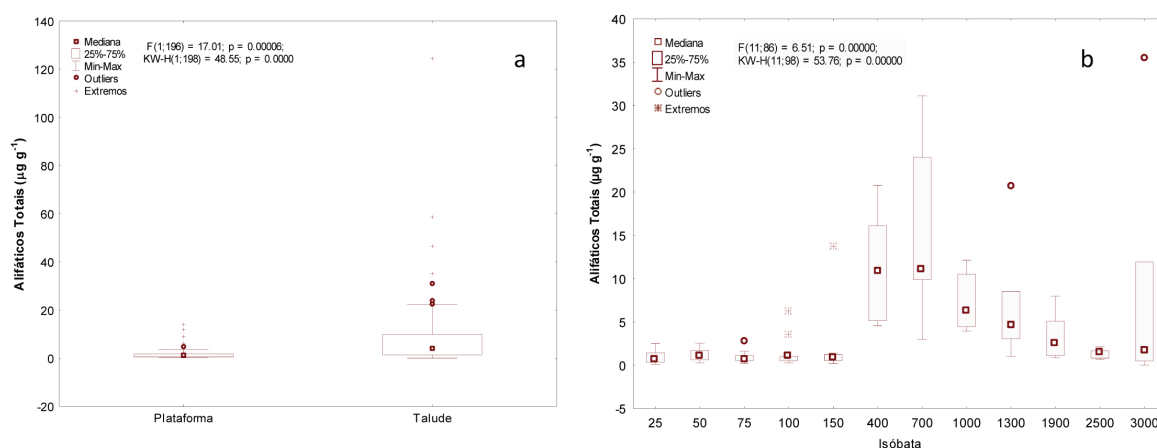


Figura 1 - Box plot das concentrações de alifáticos totais em sedimentos da Bacia de Campos: (a) por período de amostragem e (b) por transecto no período seco.

Tabela 1 - Valores de mediana, mínimo e máximo para cada isóbata das amostras coletadas no período Chuvoso. Legenda: 16HPA = somatório dos 16 HPAs prioritários expressos em $ng\ g^{-1}$; Σ HPA = somatório dos 38 HPA expressos em $ng\ g^{-1}$; Σ HOPs + TRICs + STERs = somatório dos hopanos e esteranos expressos em $ng\ g^{-1}$; C30_Hop = $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ C30 hopano expressos em $ng\ g^{-1}$; C32_Hop = somatório do 17α , $21\beta(H)$ -29 bishomohopano 22R + 17α , $21\beta(H)$ -29 bishomohopano 22S expressos em $ng\ g^{-1}$; Total n-alcenos = somatório dos n-alcenos individuais (n-C12 a n-C40) expressos em $\mu g\ g^{-1}$; Res = Hidrocarbonetos resolvidos expressos em $\mu g\ g^{-1}$; MCNR = mistura complexa não resolvida expressos em $\mu g\ g^{-1}$; Total n-alcenos (incl. Pri e Fit) = somatório dos n-alcenos individuais (n-C12 a n-C40) incluindo pristano e fitano expressos em $\mu g\ g^{-1}$; Total Alifáticos = somatório dos hidrocarbonetos alifáticos expressos em $\mu g\ g^{-1}$; TPH = total de hidrocarbonetos de petróleo expressos em $\mu g\ g^{-1}$. LQ = limite médio de quantificação = $0,007\ \mu g\ g^{-1}$.

Parâmetro/ Isóbata(m)	25	50	75	100	150	400
16 HPAs	1,64 (0,13-60,92)	1,40 (0,13-30,25)	11,50 (0,72-155,24)	18,16 (0,13-107,02)	15,56 (0,13-113,61)	48,15 (13,14-115,41)
Total HPAs	6,83 (0,42-82,65)	6,54 (0,79-40,55)	19,67 (1,82-261,38)	33,20 (17,49-178,80)	31,32 (15,56-171,09)	81,49 (22,80-203,07)
Σ HOPs + TRICs + STERs	22,70 (0,26-82,29)	18,07 (0,26-46,16)	47,51 (21,10-91,80)	57,63 (0,26-110,56)	52,28 (0,26-96,42)	171,97 (84,26-250,07)
C30_Hop	1,33 (0,26-7,42)	1,76 (0,26-2,62)	4,34 (1,53-7,34)	5,42 (0,26-11,80)	2,81 (0,26-9,47)	21,33 (6,83-28,14)
C32_HOP	2,20 (0,52-8,40)	2,54 (0,52-5,47)	3,63 (0,52-12,95)	5,00 (0,52-23,08)	3,40 (0,52-11,60)	8,99 (1,45-15,47)
BC	0,86	0,25	0,14 (<LQ-0,85)	0,25 - 0,60	0,24 - 0,52	0,65 (0,64 - 0,79)
Total n-Alcanos	0,22 (<LQ-1,18)	0,14 (<LQ-0,20)	0,09 (<LQ-1,05)	0,18 (<LQ-1,16)	0,17 (0,06-0,39)	0,74 (0,42-1,15)
PR	0,30 (0,05-4,52)	0,28 (0,11-0,89)	0,51 (0,01-2,28)	0,73 (0,05-2,79)	0,74 (0,50-2,53)	1,26 (0,72-3,24)
MCNR	0,75 (0,39-7,39)	0,62 (0,49-2,14)	1,42 (0,59-2,76)	1,67 (1,46-6,47)	2,31 (1,24-4,22)	5,52 (0,68-6,51)
Total Alcanos (incl. Pri e Fit)	0,22 (< LQ-1,18)	0,14 (<LQ-0,20)	0,09 (<LQ-1,06)	0,18 (<LQ-1,17)	0,17 (0,06-0,40)	0,76 (0,42-1,16)
Total Alifáticos	0,67 (0,36-11,91)	0,74 (0,11-3,04)	1,06 (0,35-3,11)	1,75 (0,22-8,70)	2,91 (0,50-5,10)	6,42 (1,26-9,02)
HTP	2,95 (1,35-12,97)	2,60 (0,55-8,57)	2,66 (1,89-7,14)	3,14 (1,78-9,39)	2,95 (1,97-61,86)	9,66 (3,07-25,30)
Parâmetro/ Isóbata(m)	700	1000	1300	1900	2500	3000
16 HPAs	59,07 (15,65-120,83)	39,91 (10,55-129,05)	28,23 (7,65-140,39)	22,96 (7,21-90,95)	2,71 (0,13-11,06)	4,82 (1,69-10,03)
Total HPAs	84,80 (0,13-209,23)	84,30 (18,63-204,92)	52,76 (11,89-236,30)	44,66 (14,67-139,34)	5,55 (1,11-36,50)	13,00 (2,05-20,13)
Σ HOPs + TRICs + STERs	102,48 (0,58-251,87)	102,34 (9,06-340,98)	75,47 (21,90-303,90)	24,48 (0,26-82,48)	34,59 (0,26-76,14)	16,90 (0,26-30,70)
C30_Hop	8,45 (0,26-31,44)	10,99 (2,39-42,45)	9,59 (2,26-37,49)	2,72 (0,26-6,77)	2,33 (0,26-7,42)	1,10 (0,26-1,59)
C32_HOP	6,32 (0,52-22,54)	4,71 (0,96-27,53)	5,27 (0,52-24,93)	1,27 (0,52-6,67)	2,72 (0,52-6,27)	2,13 (0,52-2,87)
BC	0,68 (0,30 - 0,87)	0,56 (0,39 - 0,78)	0,55 (0,40 - 0,86)	0,43 (0,29 - 0,68)	0,25 (0,15 - 0,38)	-
Total n-Alcanos	1,12 (0,16-2,05)	0,75 (0,37-1,23)	0,83 (0,16-1,45)	0,51 (0,07-1,19)	0,14 (0,03-1,42)	0,13 (<LQ-0,23)
PR	2,61 (1,19-27,69)	1,99 (1,56-7,11)	1,91 (0,39-7,68)	1,47 (0,07-35,34)	0,31 (0,08-8,20)	0,44 (<LQ-0,87)
MCNR	6,37 (2,00-18,83)	5,81 (1,23-15,23)	7,99 (2,16-11,29)	3,05 (0,81-88,96)	1,15 (0,36-1,31)	0,14 (<LQ-1,06)
Total Alcanos (incl. Pri e Fit)	1,12 (0,16-2,12)	0,75 (0,37-1,23)	0,84 (0,16-1,45)	0,51 (0,07-1,26)	0,14 (0,03-1,42)	0,14 (<LQ-0,24)
Total Alifáticos	8,49 (1,29-46,51)	7,46 (1,60-22,34)	9,59 (0,82-18,98)	3,70 (0,54-124,30)	1,58 (0,12-9,39)	1,08 (0,27-1,93)
HTP	10,91 (4,01-25,94)	8,37 (2,57-11,67)	13,11 (2,77-14,51)	4,61 (2,17-316,31)	3,47 (0,68-16,68)	2,36 (1,13-8,51)

Tabela 2 - Valores de mediana, mínimo e máximo para cada isóbata das amostras coletadas no período Seco. Legenda: 16HPA = somatório dos 16 HPAs prioritários expressos em ng g-1; ΣHPA = somatório dos 38 HPA expressos em ng g-1; Σ HOPs + TRICs + STERs = somatório dos hopanos e esteranos expressos em ng g-1; C30_Hop = 17α(H), 21β(H)C30 hopano expressos em ng g-1; C32_Hop = somatório do 17α, 21β(H)-29 bishomohopano 22R + 17α, 21β(H)-29 bishomohopano 22S expressos em ng g-1; Total n-alcenos = somatório dos n-alcenos individuais (n-C12 a n-C40) expressos em µg g-1; Res = Hidrocarbonetos resolvidos expressos em µg g-1; MCNR = mistura complexa não resolvida expressos em µg g-1; Total n-alcenos (incl. Pri e Fit) = somatório dos n-alcenos individuais (n-C12 a n-C40) incluindo pristano e fitano expressos em µg g-1; Total Alifáticos = somatório dos hidrocarbonetos alifáticos expressos em µg g-1; TPH = total de hidrocarbonetos de petróleo expressos em µg g-1. LQ = limite de médio quantificação = 0,007 µg g-1.

Parâmetro/ Isóbata(m)	25	50	75	100	150	400
16 HPAs	2,99 (0,13-382,15)	50,19 (0,65-81,01)	18,41 (3,25- 129,89)	15,65 (3,87- 103,21)	11,19 (2,90-26,95)	45,39 (19,69-98,02)
Total HPAs	8,68 (0,33-599,09)	65,59 (1,54- 160,35)	33,70 (4,45-243,38)	41,51 (6,72-188,21)	33,92 (5,15-68,90)	78,21 (22,58-189,27)
Σ HOPs + TRICs + STERs	16,86 (0,26-141,78)	27,01 (4,63-66,58)	51,58 (27,23-166,02)	56,64 (17,49-105,97)	67,19 (1,92-142,82)	200,93 (123,18-310,27)
C30_Hop	1,41 (0,26-18,85)	1,34 (0,26-7,92)	5,02 (2,77-22,25)	6,30 (0,97-15,90)	7,94 (0,28-20,21)	28,28 (21,04-44,28)
C32_HOP	1,18 (0,52-8,57)	1,58 (0,52-11,51)	5,71 (2,87-20,17)	5,40 (1,59-7,65)	3,89 (2,11-9,13)	12,24 (3,11-26,90)
BC	0,76 (0,62 - 0,95)	-	0,63 (0,53 - 0,84)	0,81	-	0,95 (0,81 - 1,13)
Total n-Alcenos	0,28 (0,01-1,30)	0,39 (0,02-1,02)	0,19 (0,06-0,75)	0,46 (0,03-0,85)	0,20 (0,02-2,85)	0,90 (0,08-5,69)
PR	0,74 (0,07-2,50)	0,70 (0,16-2,57)	0,65 (0,20-2,81)	0,90 (0,28-3,62)	0,87 (0,18-4,38)	1,26 (0,74-3,27)
MCNR	0,57	1,10 (0,66-1,20)	0,94	<LQ	14,54 (1,05-28,03)	9,29 (3,41-18,16)
Total Alcenos (incl. Pri e Fit)	0,28 (0,01-1,33)	0,39 (0,02-1,03)	0,20 (0,06-0,75)	0,47 (0,03-0,86)	0,20 (0,02-2,87)	0,90 (0,08-5,76)
Total Alifáticos	0,74 (0,07-2,50)	0,99 (0,28-2,57)	0,69 (0,20-2,81)	0,90 (0,28-3,62)	0,91 (0,18-13,72)	10,89 (4,55-20,75)
HTP	3,12 (1,09-44,90)	3,70 (1,25-19,13)	4,01 (0,52-33,17)	3,68 (3,29-47,50)	12,82 (1,74-31,31)	17,96 (4,53-47,72)

Parâmetro/ Isóbata(m)	700	1000	1300	1900	2500	3000
16 HPAs	66,37 (16,72- 279,12)	33,49 (3,43- 84,39)	25,44 (2,95-68,65)	12,67 (4,21- 48,68)	4,51 (0,90- 12,72)	3,76 (1,04- 5,58)
Total HPAs	127,23 (29,20- 364,31)	59,28 (12,37- 161,52)	42,30 (8,98-125,40)	33,47 (5,31- 71,00)	11,68 (2,89- 27,23)	9,44 (7,60- 32,49)
Σ HOPs + TRICs + STERs	219,57 (125,02-386,99)	212,22 (111,14-320,30)	150,34 (44,25-306,56)	58,74 (31,07-96,51)	36,78 (17,62-60,47)	22,37 (8,62-44,40)
C30_Hop	31,86 (22,03-61,76)	30,06 (20,23-48,59)	25,45 (2,31-46,05)	10,44 (1,25-19,27)	5,47 (1,41-10,44)	3,42 (1,54-9,10)
C32_HOP	16,59 (0,52-37,41)	18,56 (0,52-27,69)	11,60 (2,32-28,40)	2,32 (0,52-6,31)	2,36 (0,94-6,32)	1,55 (0,52-7,00)
BC	0,82 (0,61 - 1,13)	0,82 (0,81 - 0,92)	0,76 - 0,84	0,57 (0,37 - 0,74)	0,24	-
Total n-Alcenos	0,74 (0,12-10,18)	0,98 (0,54-1,57)	0,55 (0,33-2,28)	0,46 (0,07-4,19)	0,30 (0,06-1,42)	0,25 (0,01-8,07)
PR	2,43 (0,81-12,36)	1,32 (0,84-3,09)	1,11 (0,27-4,03)	1,01 (0,07-4,19)	0,54 (0,13-1,94)	0,54 (0,02-6,98)
MCNR	8,87 (2,16-19,73)	5,04 (2,67-10,53)	4,18 (1,19-16,60)	2,61 (0,81-4,14)	1,04 (0,39-1,75)	5,96 (1,36-42,52)
Total Alcenos (incl. Pri e Fit)	0,74 (0,12-12,72)	0,98 (0,56-1,70)	0,55 (0,33-2,29)	0,39 (0,07-4,19)	0,30 (0,06-1,42)	0,26 (0,01-5,39)
Total Alifáticos	11,00 (2,96-31,08)	6,18 (3,92-12,13)	4,54 (1,06-20,63)	2,56 (0,88-7,97)	1,40 (0,67-2,14)	1,68 (0,02-35,33)
HTP	16,11 (6,17-39,30)	9,99 (5,25-37,77)	8,25 (0,34-23,78)	3,57 (2,57-8,58)	3,11 (1,64-8,81)	9,20 (1,17-70,06)

No cromatograma (Figura 2a) da fração alifática da amostra G10, réplica 2, período chuvoso, a presença de série homóloga de alcanos e MCNR significativa indica resíduos de óleo degradado. O cromatograma obtido para a amostra I07, réplica 3, período seco é mostrado na Figura 2b, a qual também apresenta série homóloga e MCNR, ambos indicativos de resíduos de óleo.

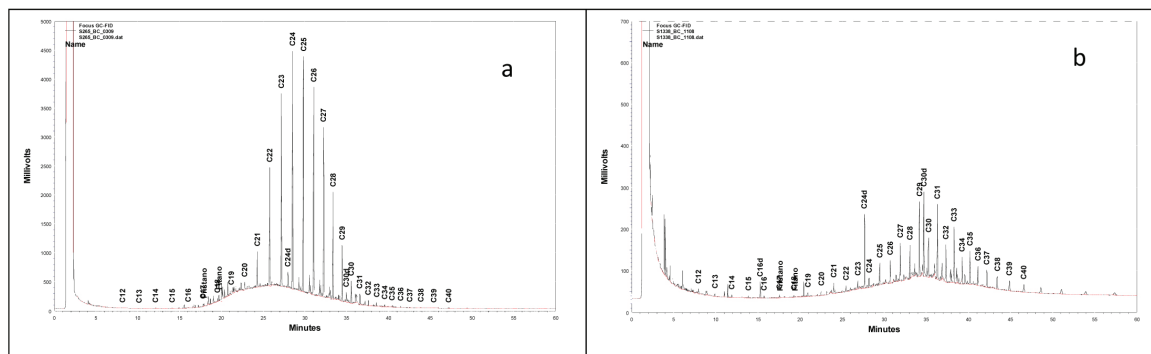


Figura 2 - (a) Cromatograma da fração alifática para sedimentos da estação G10 período chuvoso (réplica 2); (b) Cromatograma da fração alifática para sedimentos da estação I07 período seco (réplica 3).

Em outras amostras, que apresentaram teores mais baixos de alifáticos, também aparecem os indícios da presença de resíduos de óleo. A Figura 3 mostra o histograma de n-alcanos para algumas destas amostras (C05 e D04 período seco) e, ainda, alguns histogramas, nos quais dominam compostos de origem continental (A12, predomínio de n-C₂₉, n-C₃₁ e n-C₃₃) e aparecem compostos originados de algas e bactérias (n-C₁₇ e n-C₂₅, por exemplo, em B08 e A12).

O limite de concentração de alifáticos sugerido por Readman *et al* (2002), acima do qual há indicativo de contaminação ambiental, é de 100 µg g⁻¹. Somente a amostra G10, período chuvoso, apresentou concentração superior a este limite e segundo tal critério apresentaria indícios de contaminação por hidrocarbonetos.

Índices indicadores de origem, calculados usando dados da fração alifática, tal como o IPC (índice de preferência de carbono; quando IPC ≈ 1 indica presença de óleo, enquanto a preferência de cadeias ímpares, IPC >>1, caracterizaria a predominância de n-alcanos de origem biológica) não foram usados neste trabalho em função do grande número de n-alcanos abaixo do limite de detecção, o que leva a incertezas quanto à robustez do índice. Optou-se por fazer a avaliação visual dos cromatogramas e utilizar a razão MCNR/PR, conforme será apresentado posteriormente neste capítulo. Além do mais, há casos registrados na literatura que colocam em dúvida a indicação de origem de hidrocarbonetos quando se usa o

IPC. Por exemplo, Eglinton *et al* (1997) encontraram em sedimentos do Mar Negro n-alcenos com predominância de cadeia carbônica ímpar e, após determinação de ^{14}C nos compostos, concluíram que seriam originados de petróleo. Neste caso, também a MCNR estava ausente.

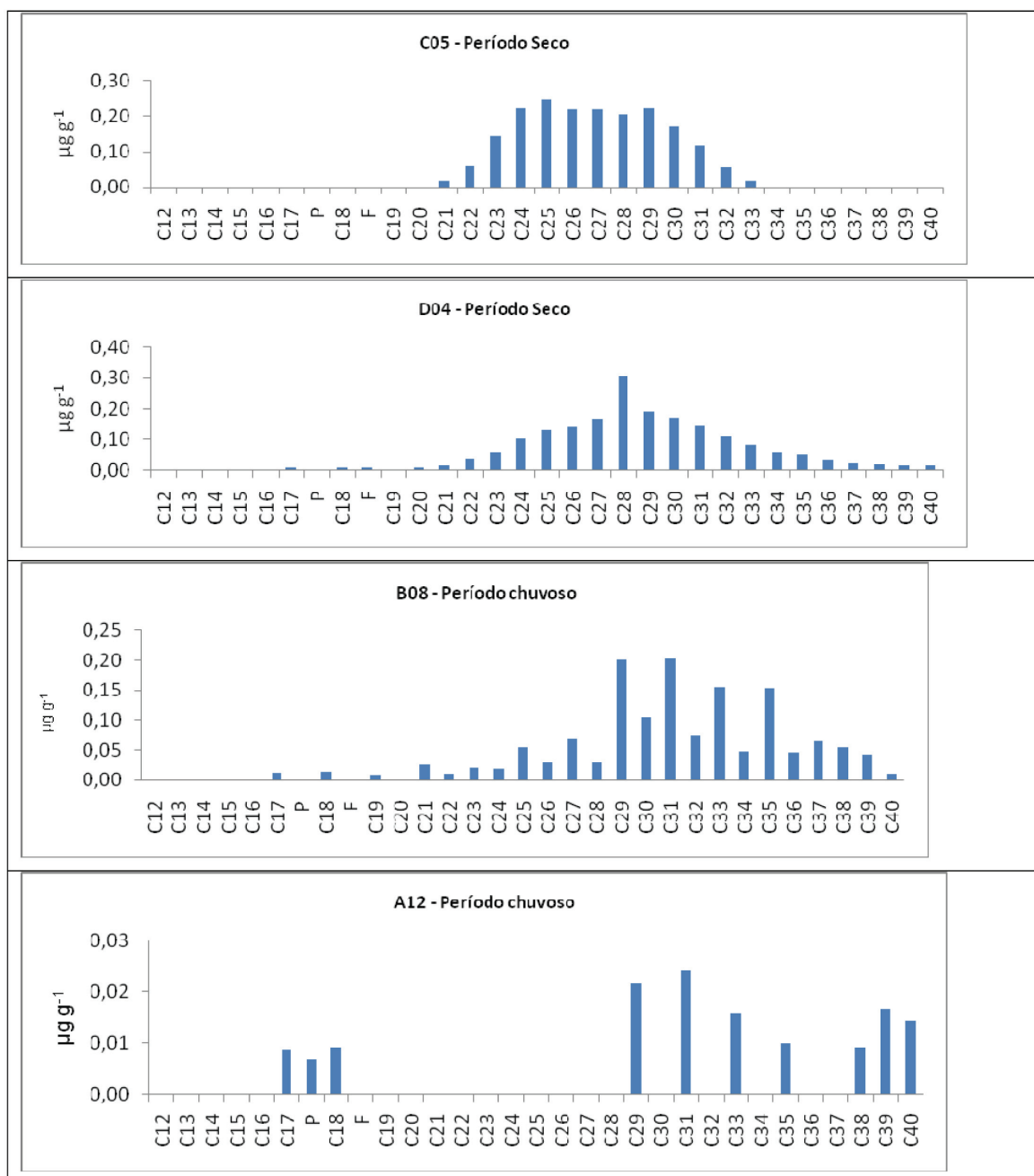


Figura 3 - Histogramas de n-alcenos em diferentes amostras de sedimento

Há várias evidências na literatura da presença de n-alcenos C_{15} , C_{17} e C_{19} em microalgas e sua predominância em sedimentos marinhos seria atribuída a material biogênico autóctone (Volkman *et al*, 1997). Por outro lado, Bieger *et al* (1997)

encontraram distribuição de n-alcenos sem preferência de número par/ímpar de carbono em sedimentos da Baía de Conception e atribuíram sua procedência a microalgas, após estudo da variação da assinatura isotópica dos n-alcenos individuais. Devido às possibilidades acima mencionadas, torna-se essencial o estudo de cada cromatograma para se obter uma avaliação confiável, principalmente às baixas concentrações encontradas na Bacia de Campos.

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Em relação aos constituintes da fração aromática, a avaliação estatística por transecto indicou que há diferença significativa para os 16 HPAs e para o Total HPAs, tomando-se todo o conjunto de dados dos períodos chuvoso e seco. Como mostram as Figuras 4 a e b, nos transectos de D a G ocorrem menores medianas e, também, menor espalhamento de concentração.

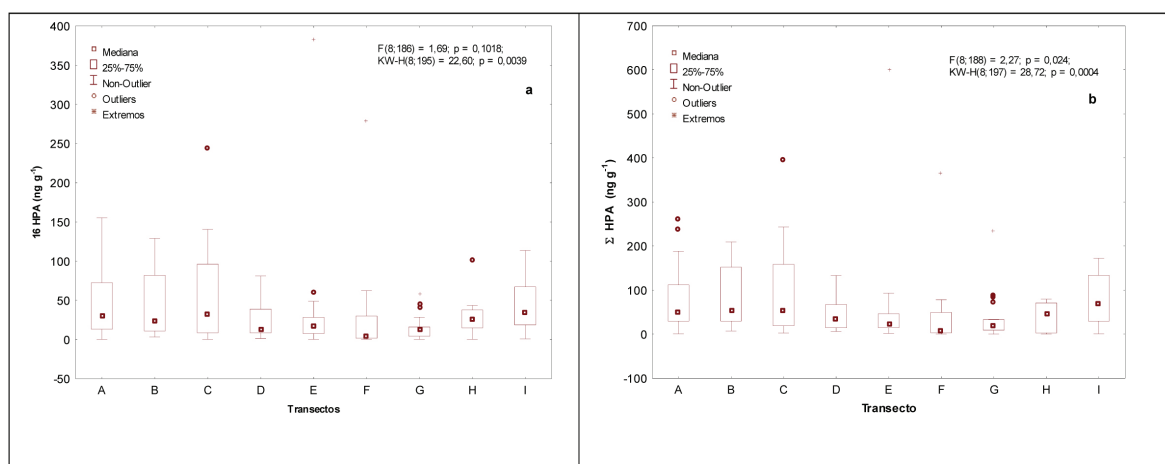


Figura 4 - (a) Medianas para 16HPAs em sedimentos por transecto; (b) Medianas para Total HPAs em sedimentos por transecto.

Igual feição foi obtida para a distribuição dos alifáticos totais nos transectos, como já discutido. A Figura 5 mostra o resultado do teste de Kruskal-Wallis aplicado às isóbatas de 400 a 1900 m para melhor demonstrar o declínio de concentração observado entre os transectos D e G. Possivelmente, correntes de contorno predominantes na região de talude destes transectos, aceleradas pela geomorfologia da costa (Cabo de São Tomé), desfavorecem a deposição de material, resultando ali no decréscimo de concentrações de HPAs, alifáticos totais e de outros compostos.

A despeito da feição acima comentada, que está circunscrita à região entre os transectos D e G, a comparação entre todas as isóbatas, mostrada nas Figuras 6 a

e b para os 16HPAs e o Total HPAs, revela uma tendência a maiores medianas no Talude, ou seja, nas isóbatas entre 400 a 1000 m. Esta é uma feição que se repete para diversas das propriedades estudadas no projeto, sejam as químicas ou as biológicas, a qual sugere que a região é propícia ao acúmulo de material.

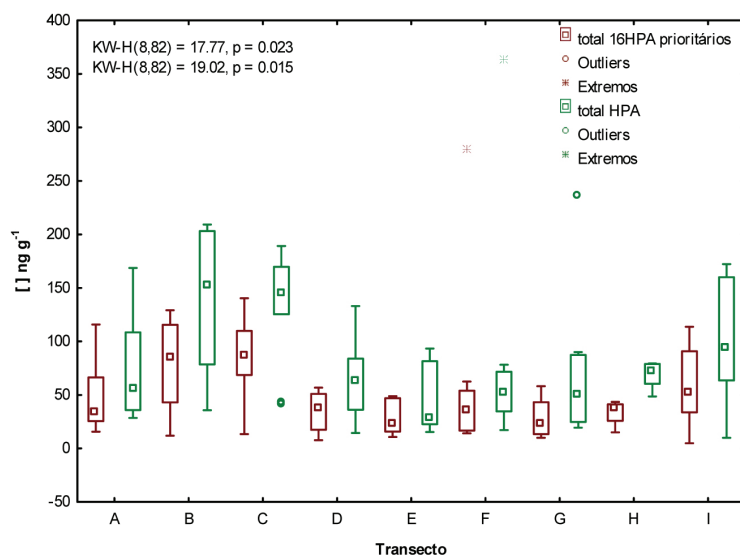


Figura 5 - Box plot para concentração dos 16HPAs e do Total HPAs nas isóbatas de 400 a 1900 m dos diversos transectos.

Os mecanismos que levam a este acúmulo ainda são desconhecidos, podendo derivar de transporte a partir da plataforma continental pela ação de vórtices e/ou da ação de correntes de fundo. Na Figura 6b aparecem ainda assinaladas as concentrações máximas registradas em cada isóbata. Verifica-se que a maioria dos máximos refere-se ao período seco.

Os mapas de distribuição de concentrações do Total HPAs mostrados nas Figuras 7a e b sugerem maiores concentrações, em geral, no período seco, apesar da análise estatística, através do teste de Kruskal-Wallis e do teste F, por isóbata, não indicar diferenças significativas entre as medianas nos dois períodos.

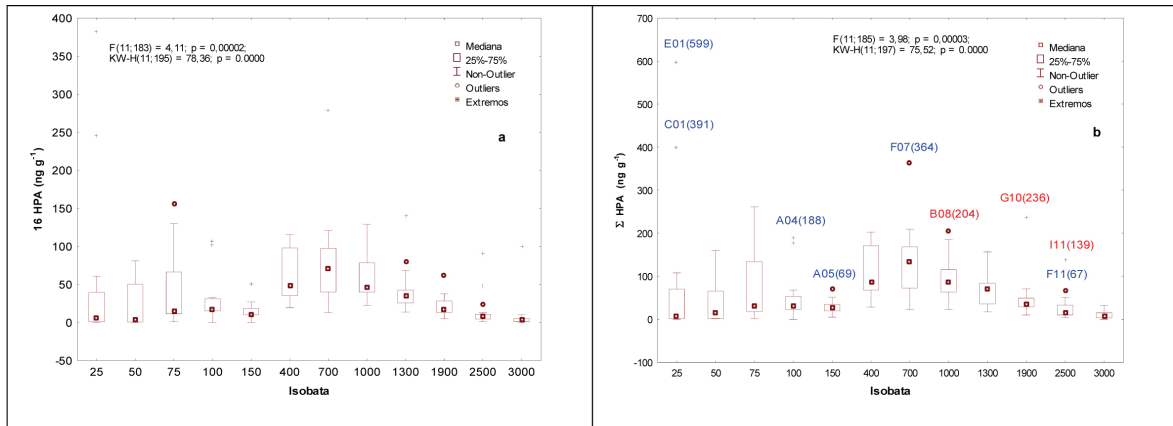


Figura 6 - (a) Box plot das concentrações dos 16HPAs nos sedimentos por isóбата; (b) Box plot das concentrações do Total HPAs nos sedimentos por isóбата. Máximos em vermelho e azul se referem aos períodos chuvoso e seco, respectivamente.

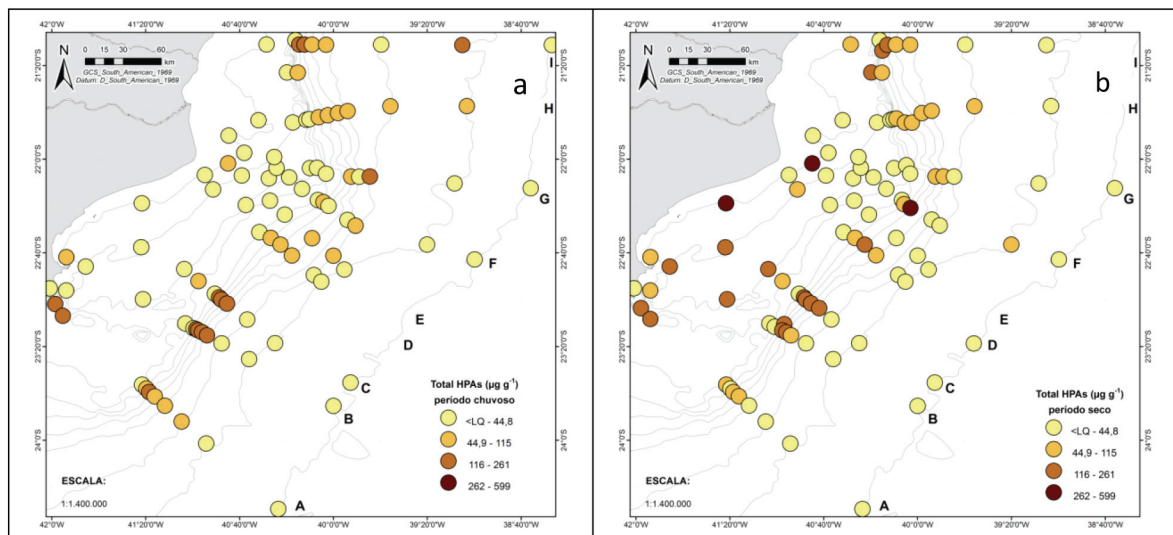


Figura 7 - (a) Mapa de distribuição do Total HPAs em sedimentos da Bacia de Campos – período chuvoso; (b) – período seco.

Notam-se em ambos os períodos concentrações mais elevadas no talude, conforme já discutido acima, exceto nos transectos direcionados para a área sob influência do Cabo de São Tomé. No período seco ocorrem concentrações mais elevadas também nas áreas mais rasa, na plataforma interna.

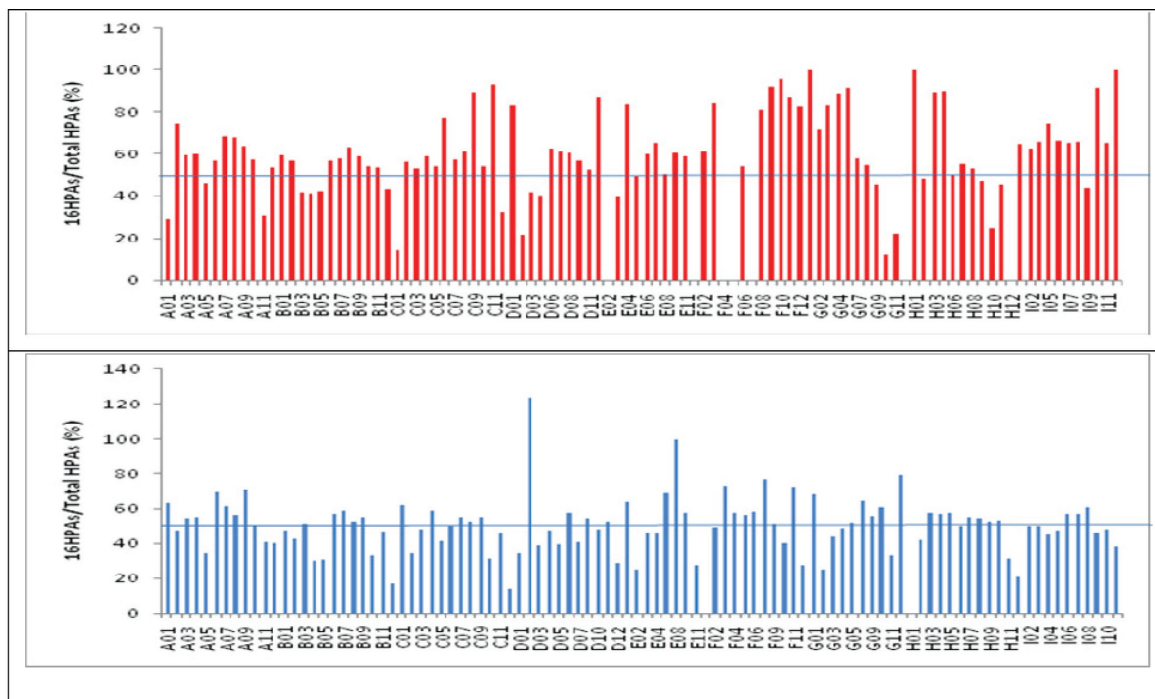


Figura 8 - Razão 16HPAs/Total HPAs no período chuvoso (vermelho) e período seco (azul).

A razão 16HPAs/Total HPAs pode ser utilizada como indicadora de fonte dos HPAs; quando superior a 50% indica predomínio de HPAs de fonte pirolítica. Na Figura 8 mostra-se essa razão para as diversas amostras no período seco e no período chuvoso. A razão observada é um indicador adicional do aporte mais relevante de material de combustão incompleta no período seco. Por outro lado, as estações com menores razões podem conter material de origem petrogênica. O gráfico evidencia que a tendência à abundância de matéria de origem pirogênica é mais elevada (razão > 50%) na região do talude.

Um indicador mais robusto de origem dos hidrocarbonetos é a razão MCNR/PR, a qual, quando superior a 4 (Readman *et al.*, 2002), corresponde à presença de resíduo de óleo degradado. No gráfico da Figura 9, essa razão aparece em função da soma da concentração dos HPAs nas cinco séries alquiladas verificando-se, assim, um número substancial de amostras nas quais há indicativo de presença de óleo degradado. Para facilitar a identificação das amostras que, pelo critério acima, apresentam resíduos de óleo degradado, na Figura 9 está, ainda, inserida uma ampliação do agrupamento de amostras com concentração de 5Alq (soma das concentrações das cinco séries alquiladas: naftalenos, fluorenos, fenantrenos, dibenzotiofenos e crisenos, incluindo seus homólogos parentais não alquilados)

apresentou MCNR/PR>1 e o perfil de distribuição das séries alquiladas também é petrogênico.

Verifica-se também na Figura 10 presença nas três amostras contendo HPAs tipicamente pirogênicos, como aqueles de 5-6 anéis. A origem provável destes hidrocarbonetos pirogênicos será avaliada a seguir através do uso de razões diagnósticas.

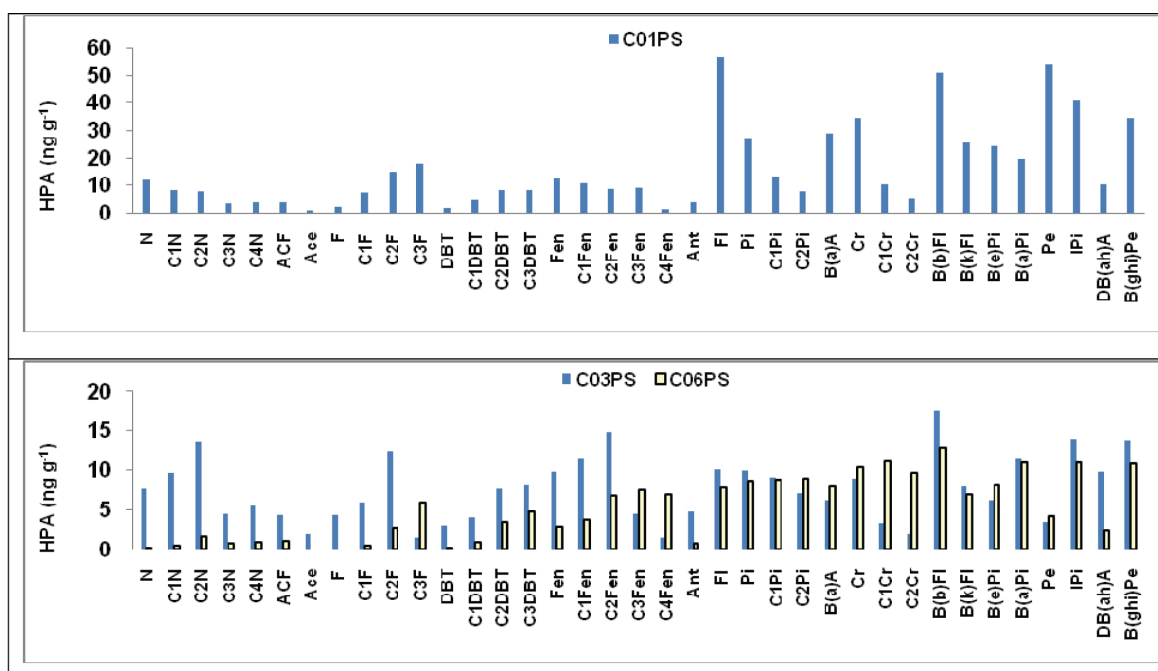
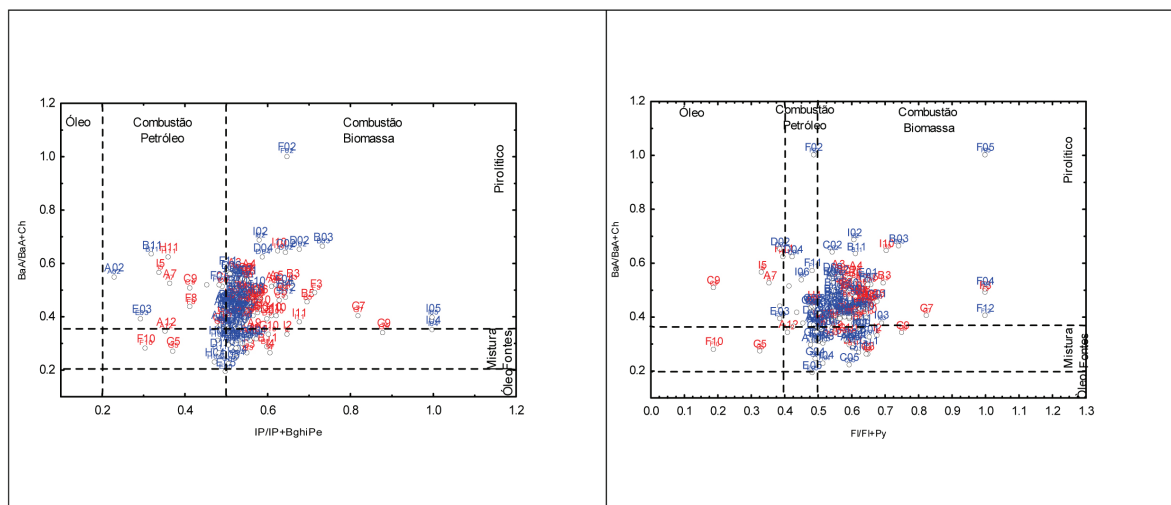


Figura 10 - Histograma das concentrações de HPAs em sedimentos da estação C01, C03 e C06, período seco.

As razões diagnósticas utilizadas neste trabalho (Yunker *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 1999) foram aquelas para as quais os compostos envolvidos encontraram-se em concentrações acima do limite de quantificação no maior número de amostras. As Figuras 11 a 13 mostram os resultados gráficos obtidos. A maior parte das amostras se agrupa nos quadrantes referentes à combustão de óleo ou de biomassa e não ocorre uma ordenação das amostras, quer segundo transecto ou isóbatas. O uso de razões diagnósticas em regiões tropicais, onde as temperaturas, a fotoquímica e atividade microbiológica são elevadas, deve ser feito com cautela, já que a degradação preferencial de compostos pode alterar as razões e, portanto, seu desempenho na indicação da fonte original dos HPAs (Wagener *et al.*, 2010). Na Figura 12, as amostras com razão pirolítica superior a 4 apresentam vários componente da razão abaixo do LQ e, portanto, a grandeza da razão perde significado.

Há, ainda, um conjunto de amostras que apresentam, segundo a razão pirolítica, HPAs derivados de resíduos de óleo e de combustão (45 amostras de fonte mista: petróleo + combustão); a maioria destas amostras procede do período seco (32 amostras), sendo que 7 dentre as 12 amostras do transecto D apresentam esta feição (3,4,5,7,8,10,11). Pelos resultados obtidos para aquelas razões que distinguem as fontes pirogênicas, há sedimentação na Bacia de Campos de material originado de combustão de biomassa, possivelmente relacionada às queimadas da colheita de cana de açúcar no norte fluminense.



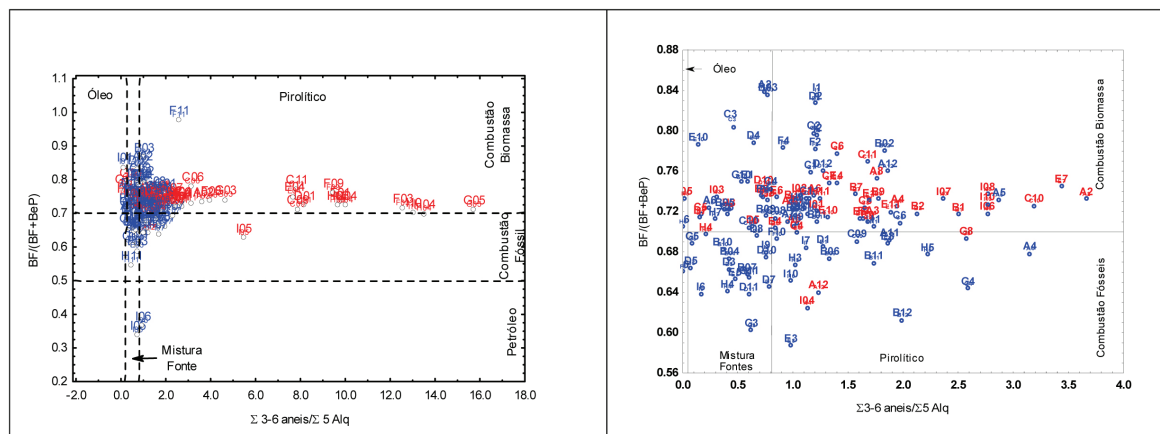


Figura 12 - Razões diagnósticas de origem de HPAs; período seco (azul), período chuvoso (vermelho). O gráfico à direita mostra uma ampliação da região de $\Sigma 3-6$ anéis/ $\Sigma 5Alq$ entre 0 e 4.0.

O resultado da Análise Fatorial do conjunto total de dados para os 16HPA, Total HPA, % de carbonato, % finos, MCNR, PR e HTP aparece na Figura 13, subdividido em quatro gráficos para permitir visualizar a tendência em cada amostra. Os dados foram normalizados e utilizou-se método varimax rotacionado. Foram determinados 3 fatores que respondem por 75% da variância dos dados.

No fator 1 (32% da variância) estão os 16HPAs e Total HPAs altamente correlacionados e a porcentagem de carbonatos negativamente correlacionada; no fator 2 (25% da variância) estão correlacionados os PR, MCNR e HTP; e no fator 3 (18% da variância total) o COT e a porcentagem de finos. O resultado mostra que nas estações com alta porcentagem de carbonatos há baixo teor de HPAs, os quais não estão relacionados aos finos ou ao COT. A associação do HTP, MCNR e PR em um só fator é esperada, uma vez que a contribuição dos dois últimos componentes para o HTP é três ordens de grandeza superior àquela dos HPAs, em virtude das diferenças em concentração; os HPAs estão presentes em escala de $ng\ g^{-1}$, enquanto a escala de concentração dos alifáticos é de $\mu g\ g^{-1}$. As barras que se projetam para cima representam amostras enriquecidas em HPAs (fator 1) e em MCNR, HTP e PR (fator 2). Nota-se o enriquecimento em HPAs nas amostras dos transectos A, B e C em ambos os períodos, principalmente nas estações de plataforma interna e do talude. É evidente a maior importância dessas concentrações no período seco (por exemplo, as amostras C01, C02 e C03 apresentam concentração de 398, 160, 243 $ng\ g^{-1}$, respectivamente). Em relação ao fator 2, destaca-se a amostra G12 que apresentou a maior MCNR (42,52 $\mu g\ g^{-1}$) e também que nos transectos E a H os componentes do fator 2 dominam em ambos os períodos de amostragem, enquan-

to no transecto I voltam a sobressair os HPAs na plataforma interna e no talude. Portanto, a análise fatorial confirma o que havia sido concluído pela observação dos mapas de distribuição de concentrações e pelo teste de Kruskal-Wallis.

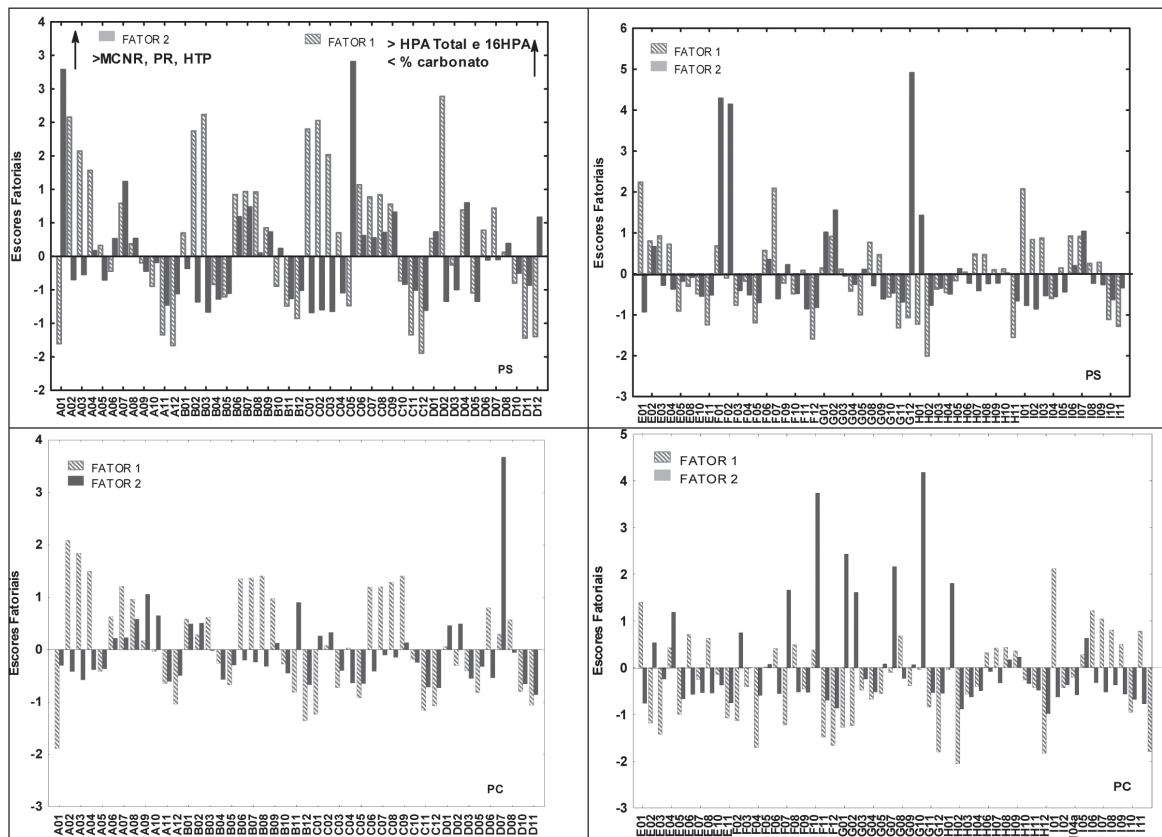


Figura 13 - Análise Fatorial do conjunto de dados para 16HPAs , Total HPAs, MCNR, PR, HTP, % carbonato, COT.

Hopanos e Esteranos

A presença dos marcadores hopanos e esteranos maturados mostraram que traços de petróleo são ubíquos nos sedimentos superficiais da Bacia de Campos. Na Figura 14 é mostrado o mapa de distribuição espacial para a soma dos marcadores. Verificam-se concentrações totais mais elevadas em um número maior de estações do período seco e repete-se a feição de tendência ao acúmulo na região do talude. A procedência dos óleos fonte dos marcadores não pode ser determinada sem que se faça um estudo do padrão destes compostos em óleos da região. Como o acesso a estes óleos é restrito não foi possível realizar este trabalho comparativo. No entanto, fazendo uso de razões entre compostos marcadores e aplicando uma análise de agrupamento aos dados de razões não normalizadas foi

possível inferir se o óleo nas amostras tem mesma origem. Os resultados obtidos para os cânions, cuja discussão será apresentada detalhadamente adiante, foram incluídos nessa análise. Na Figura 15 são mostrados os agrupamentos de marcadores e o agrupamento de amostras, somente 45 amostras, incluindo apenas 5 do período chuvoso e 4 amostras do Cânion Alimte. Câmara (período chuvoso), apresentaram todos os compostos marcadores usados para cálculo das razões e estas são mostradas no gráfico. A análise de componentes principais deu resultados semelhantes, mas a visualização gráfica das amostras nos grupos foi dificultada pelo denso agrupamento.

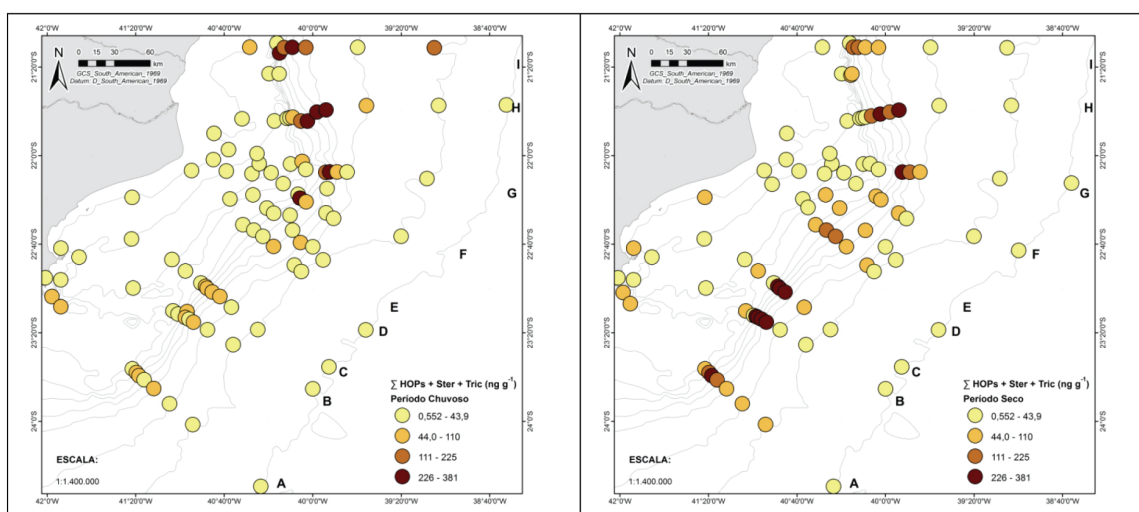


Figura 14 - Mapa de distribuição de concentração total de hopanos e esteranos em sedimentos.

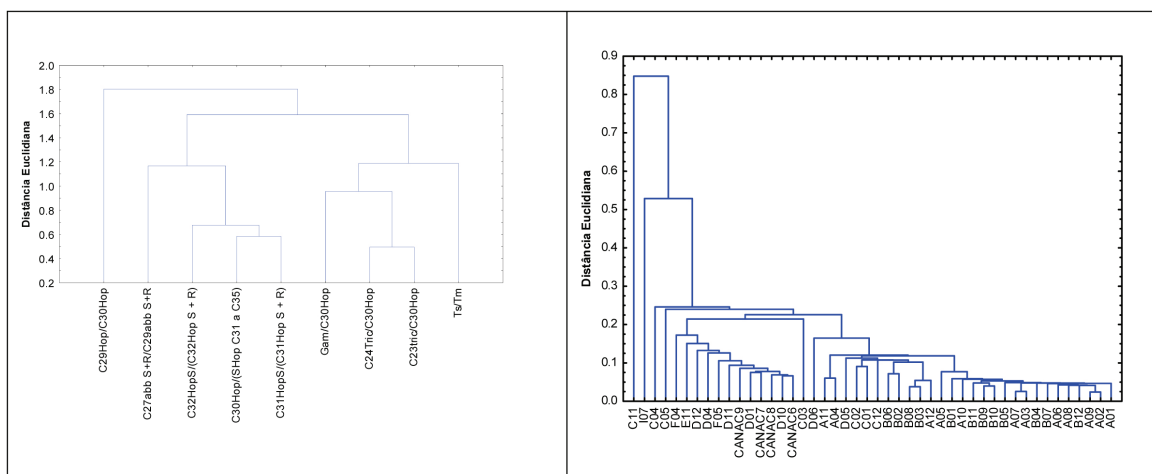


Figura 15 - Análise de Agrupamento relativa dos marcadores moleculares em amostras de sedimento

As distâncias euclidianas são pequenas entre os grupos, mas é possível identificar o agrupamento de amostras na Figura 15 que inclui amostras de A11 a A01, um grupamento em C04 a CANAC6, enquanto as amostras C11 e I07 estão mais isoladas. Há um forte agrupamento das amostras do CANAC (período chuvoso). Através dos marcadores utilizados é possível sugerir que as amostras guardam semelhanças entre si segundo os grupos formados.

Foi verificada correlação altamente significativa entre o somatório dos marcadores e os 5 Alq ($r = 0,650$; $p < 0,01$), o que sugere a procedência petrogênica dos compostos nestas séries. O mesmo foi observado para a relação MCNR e somatório dos marcadores ($r = 0,570$; $p < 0,01$).

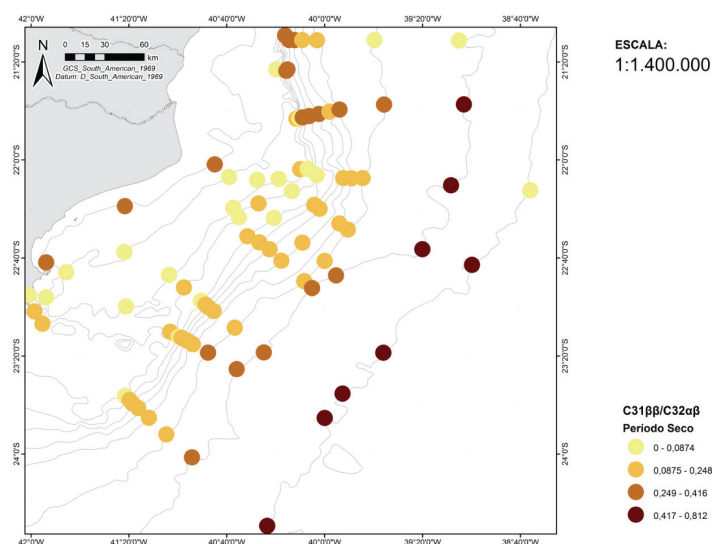


Figura 16 - Mapa de distribuição da razão C31ββ/C32αβ

Foi proposta neste trabalho a razão C31ββ/C32αβ (hopanos), que apresenta no numerador marcador de diagênese recente e no denominador marcador com isomerização αβ típica de material petrogênico, para representação (Figura 16) da variabilidade espacial do grau de diagênese da matéria orgânica, fração de hidrocarbonetos, nos sedimentos. Verifica-se tendência crescente do grau de diagênese relativo desde a plataforma externa até o sopé, como seria de se esperar. Feição semelhante é verificada através de outros marcadores da classe dos lipídeos que serão apresentados no Capítulo da Origem da Matéria Orgânica neste volume.

Carbono Negro (BC)

A Figura 17 mostra os mapas de distribuição da concentração de BC relativa ao COT, considerando somente as amostras nas quais foi possível a detecção segura

do BC, visto a baixa concentração (veja Tabela 1 e 2). O teste de Kruskal-Wallis indicou diferenças significativas entre BC no período chuvoso (mediana: 5,56 mg g⁻¹; percentil: 25% = 3,99 mg g⁻¹ e 75% = 6,83 mg g⁻¹) e no período seco (mediana: 6,34 mg g⁻¹; percentil: 25% = 4,49 mg g⁻¹ e 75% = 8,27 mg g⁻¹). Portanto, no período seco as concentrações são ligeiramente mais elevadas.

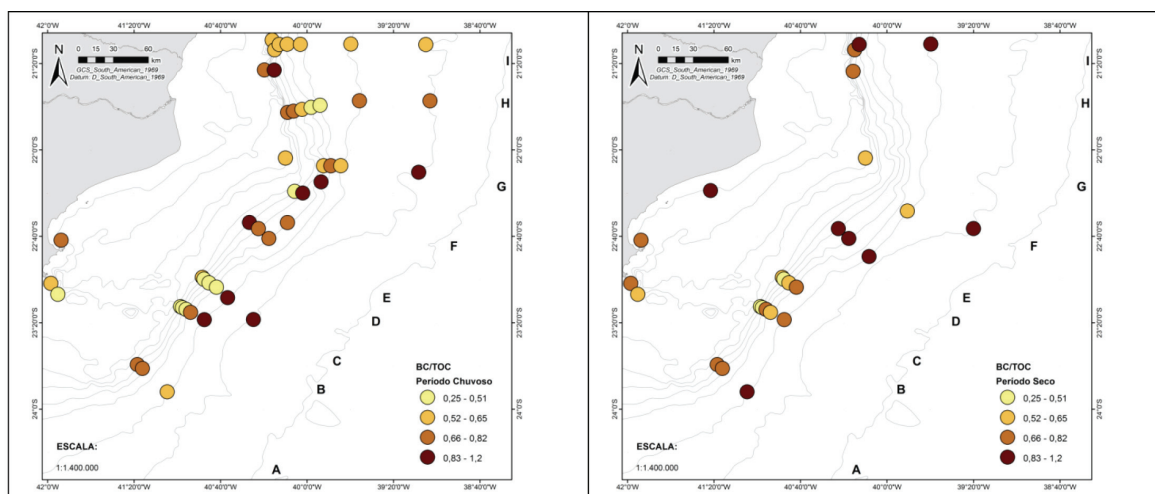


Figura 17 - Mapa de distribuição da razão BC/COT nos sedimentos.

BC constituiu uma fração que variou de 43 a 94% do COT, o que é bastante elevado em relação ao que há reportado na literatura, embora esta contenha poucas informações sobre o conteúdo de BC em sedimentos oceânicos. Sanchez-Garcia e Gustafsson (2010) reportam um máximo de 47% de BC/COT para sedimentos da plataforma continental sueca. Para verificar o significado das altas porcentagens encontradas, foi realizado um teste de correlação pareada não paramétrica (Teste de Spearman) entre BC (%) e HPAs de 5-6 anéis, os quais são primordialmente de origem de combustão, assim como o BC. Deve-se notar que o método utilizado para determinação de BC é capaz de quantificar o carbono negro associado à fuligem, ou seja, à queima de combustível fóssil. No entanto, existem registros de que na queimada da cana, que precede a colheita, haja abundante formação de fuligem, diferentemente da queimada de madeira que leva à produção abundante de cinzas. A Tabela 3 mostra as excelentes correlações obtidas, o que fortalece os resultados obtidos para BC. Deve-se mencionar que em várias amostras BC > COT, o que espelha as incertezas do método às baixas concentrações de COT e a grande influência de BC sobre a concentração de carbono orgânico (COT) nos sedimentos, que parece ser primordialmente composto de material refratário.

Tabela 3 - Resultados do teste de Spearman para COT (%), BC (%) e HPAs de 5-6 anéis. Correlações de Spearman significativas a $p < 0,05$.

	COT	BC		COT	BC
COT	1.00	0.791	benzo(a)pireno	0.682	0.556
BC	0.791	1.00	perileno	0.552	0.443
benzo(b)fluoranteno	0.658	0.540	indeno(1,2,3-cd)pireno	0.597	0.437
benzo(k)fluoranteno	0.631	0.525	dibenzo(a,h)antraceno	0.402	0.298
benzo(e)pireno	0.665	0.560	benzo(ghi)perileno	0.600	0.464

Cânions

Amostras de sedimentos foram também coletadas em dois dos cânions presentes na região, o Almte. Câmara e o Grussai, este último de formação imatura. O objetivo do estudo foi verificar a natureza dos hidrocarbonetos e o comportamento destes ambientes em relação à retenção compostos alvo do estudo. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos nos dois períodos estudados: chuvoso e seco.

Para os hidrocarbonetos alifáticos, diferente do observado em outras regiões da Bacia de Campos, vários dos n-alcenos de baixa massa molecular foram detectados, embora em concentrações baixas. Não há diferenças significativas entre as concentrações de n-alcenos, MCNR e PR nos dois períodos de amostragem no Grussai, mas a diferença entre isóbatas é notável, com concentrações mais elevadas em CANG8. O $IPC_{C_{12}-C_{22}}$ foi próximo de 1, indicativo da presença de material petrogênico, enquanto o $IPC_{C_{22}-C_{34}} > 4$ sugere predominância de material biogênico, de origem continental. No CANAC observam-se concentrações significativamente ($p < 0,01$) mais elevadas de MCNR e PR no período seco, mas em relação às isóbatas apenas os n-alcenos mostraram medianas mais elevadas em CANAC8. Na isóbata de 1000 metros (estação 08) há evidente acúmulo de material orgânico em ambos os cânions. O $IPC_{C_{12}-C_{34}}$ em CANAC6 e 7, período seco, e CANAC6, período chuvoso, indica presença de material biogênico, enquanto o $IPC_{C_{12}-C_{22}}$ sugere presença de material petrogênico em CANAC7, 8 e 9.

A Figura 18 mostra os mapas de distribuição espacial do Total HPAs nos dois períodos de amostragem, incluindo as estações nos transectos G e H que margeiam os cânions. Notam-se concentrações mais elevadas nos cânions, em ambos os períodos, mas mais acentuado no período seco, do que nos transectos que os margeiam (G e H), demonstrando a ação de sumidouro destes acidentes geográficos.

Tabela 4 - Valores obtidos para cada isóbata das amostras coletadas no Cânion Grus-sai. Legenda: 16HPA = somatório dos 16 HPAs prioritários expressos em $ng\ g^{-1}$; ΣHPA = somatório dos 38 HPA expressos em $ng\ g^{-1}$; $\Sigma HOPs + TRICs + STERs$ = somatório dos hopanos e esteranos expressos em $ng\ g^{-1}$; C30_Hop = $17\alpha(H), 21\beta(H)C30$ hopano expressos em $ng\ g^{-1}$; C32_Hop = somatório do $17\alpha, 21\beta(H)-29$ bishomohopano $22R + 17\alpha, 21\beta(H)-29$ bishomohopano $22S$ expressos em $ng\ g^{-1}$; BC = carbono negro expresso em %; Total n-alcanos = somatório dos n-alcanos individuais (n-C12 a n-C40) expressos em $\mu g\ g^{-1}$; PR = Hidrocarbonetos resolvidos expressos em $\mu g\ g^{-1}$; MCNR = mistura complexa não resolvida expressos em $\mu g\ g^{-1}$; Total n-alcanos (incl. Pri e Fit) = somatório dos n-alcanos individuais (n-C12 a n-C40) incluindo pristano e fitano expressos em $\mu g\ g^{-1}$; Total Alifáticos = somatório dos hidrocarbonetos alifáticos expressos em $\mu g\ g^{-1}$; HTP = hidrocarbonetos totais de petróleo expressos em $\mu g\ g^{-1}$. LQ = limite médio de quantificação = $0,007\ \mu g\ g^{-1}$.

Parâmetro/Isóbata(m)	700	1000	1300	700	1000	1300
	Chuvoso			Seco		
16 HPA	34,53	189,67	46,02	43,40	72,42	35,00
ΣHPA	71,73	245,00	84,15	75,67	115,50	61,38
$\Sigma HOPs + TRICs + STERs$	352,54	573,59	345,99	314,62	575,43	377,78
C30_Hop	52,44	83,60	50,27	46,11	85,35	58,03
C32_Hop	24,81	39,09	23,17	21,17	38,47	25,74
BC	0,63	0,63	0,56	0,49	0,47	0,46
Total de n-Alcanos	0,48	0,88	0,97	0,59	0,86	0,89
PR	0,58	1,31	1,79	1,13	1,94	1,81
MCNR	2,45	9,84	8,94	6,36	14,52	10,31
Total de Alcanos (incl. Pri e Fit)	0,48	0,88	0,98	0,59	0,86	0,89
Total de Alifáticos	3,03	11,15	10,73	7,51	16,46	12,12
HTP	6,16	12,68	14,54	22,54	29,33	8,45

Parâmetro/Isóbata(m)	400	700	1000	1300	400	700	1000	1300
	Chuvoso				Seco			
16 HPA	118,0	56,9	90,2	34,3	56,32	40,44	37,71	34,25
ΣHPA	210,7	106,9	101,6	64,4	113,00	76,61	62,36	61,25
$\Sigma HOPs + TRICs + STERs$	379,71	396,42	474,57	216,91	402,72	398,67	444,88	290,76
C30_Hop	50,16	55,39	68,42	33,95	50,95	52,13	64,03	44,50
C32_Hop	21,82	25,13	31,65	15,40	23,66	24,47	29,43	19,39
BC		0,44	0,50	0,57	0,43	0,43	0,43	0,42
Total de n-Alcanos	0,52	0,38	0,85	0,39	0,81	0,62	0,87	0,39
PR	0,92	0,65	1,09	0,49	1,71	2,06	2,14	1,63
MCNR	5,20	4,84	6,49	1,41	9,89	11,86	12,47	4,40
Total de Alcanos (incl. Pri e Fit)	0,52	0,38	0,85	0,39	0,81	0,62	0,87	0,45
Total de Alifáticos	6,12	5,48	7,58	1,90	11,60	13,92	14,61	6,03
HTP	11,07	4,40	6,16	12,68	11,66	30,66	26,81	19,92

Os 16 HPAs aparecem fortemente correlacionados ao Total HPAs em ambos os cânions (período seco: $r = 0,962$; $p < 0,01$ e período chuvoso: $r = 0,894$; $p < 0,01$). A razão entre os dois conjuntos de HPAs variou entre 50 e 89% indicando uma origem substancialmente pirogênica para os compostos sedimentados nos cânions.

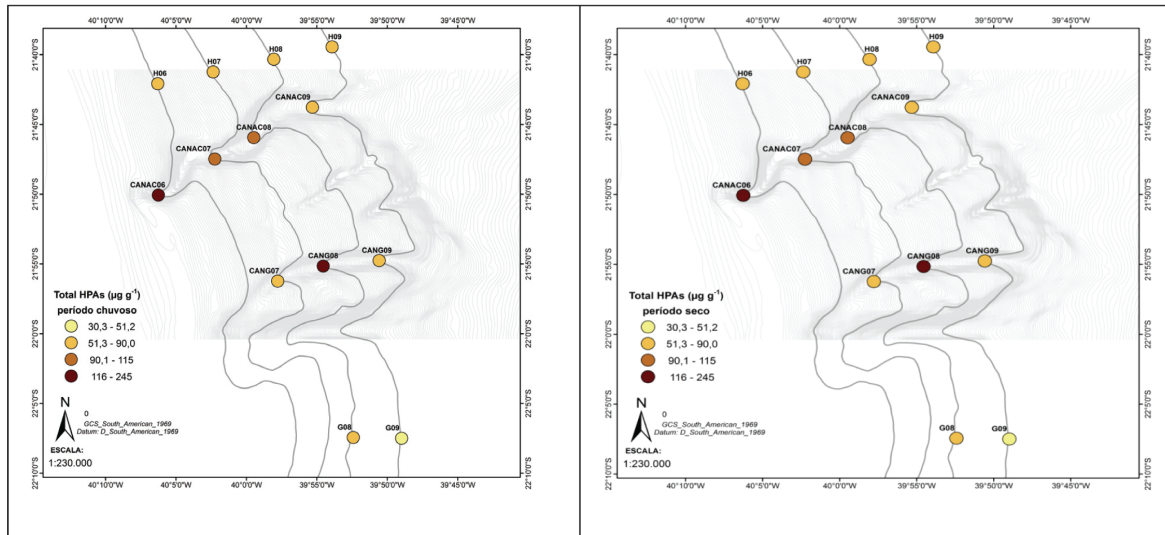


Figura 18 - Mapa de distribuição das concentrações de Total HPAs nos Cânions Alimte. Câmara e Grussai incluindo as isóbatas dos transectos G e H que margeiam os cânions.

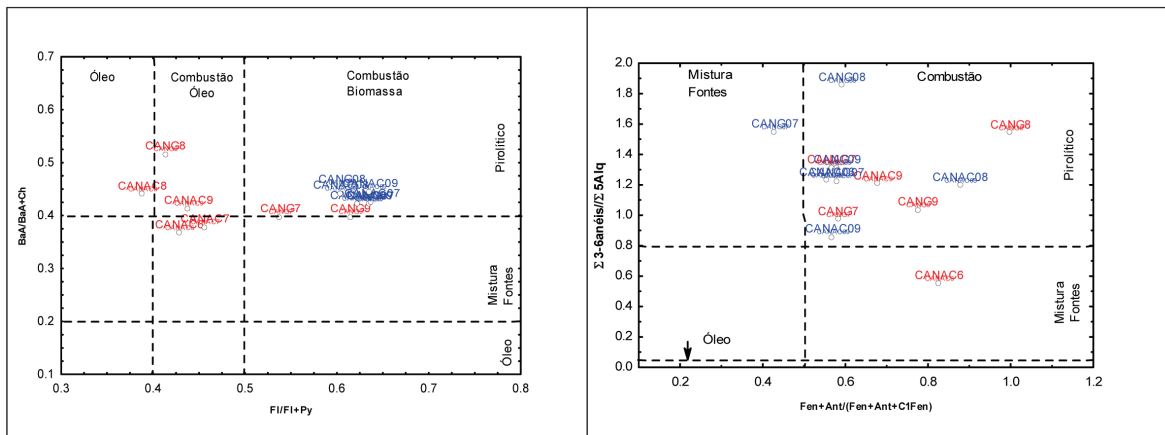


Figura 19 - Razões diagnósticas de origem dos HPAs em sedimentos dos cânions.

A Figura 19 mostra razões diagnósticas de origem dos HPAs e verifica-se indicativo de compostos derivados de combustão, seja de biomassa ou de óleo. A razão FI/(FI+Pi) separa os cânions em função das fontes indicando combustão de biomassa como origem dos HPAs no CANAC e a combustão de óleo ou mesmo a presença de óleo (CANG8) no CANG.

A razão MCNR/PR, conforme mostra a Figura 20, é superior a 4 para quase todas as amostras, indicando presença de resíduos de óleo degradado e há uma

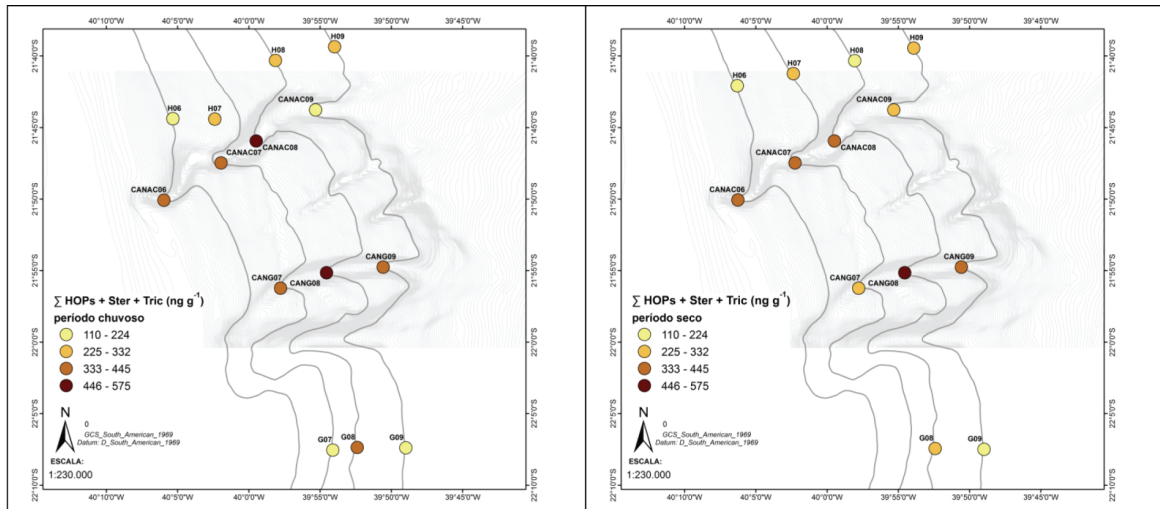


Figura 21 - Mapa de distribuição das concentrações totais de marcadores hopanos e esteranos nos cânions e em isóbatas dos transectos G e H.

Significado Ambiental

O significado ambiental das concentrações de HPAs encontradas na região pode ser inferido através de uma comparação com os níveis de referência publicados por Buchman (2008). Apenas em duas amostras dos cânions foram encontradas concentrações de alguns HPAs que excederam o limite TEL (Threshold Effect Level: nível abaixo do qual não há evidência de efeitos toxicológicos à biota bêntica) (tabela 5).

Tabela 5 - Comparação entre concentrações (ng g^{-1}) de HPAs em amostras dos cânions e os níveis TEL.

Composto	CANAC6-R1PC	CANG8-R1PS	TEL
2-metilnaftaleno	23,10	23,57	20,21
acenaftileno	7,55	14,53	5,87
acenafteno	6,37	13,87	6,71
fluoreno		45,50	21,17

Na Tabela 6 são listadas as faixas de concentração encontradas por diversos autores para hidrocarbonetos em sedimentos da plataforma marinha brasileira. Os dados obtidos pelos autores do presente trabalho e que, portanto, são comparáveis em função de metodologia usada e do número de compostos determinados, mostram que a Bacia de Campos apresenta concentrações mais elevadas do que as Bacias do Ceará e Potiguar. Há registros de concentrações máximas mais elevadas do que as encontradas aqui para Total HPAs em publicações da Petrobras para a Bacia de Campos. As amostras provenientes dos transectos não apresentaram concentrações superiores aos limites propostos por Buchman(2008).

Tabela 6 - Hidrocarbonetos em sedimentos de áreas oceânicas no Brasil. Medianas e faixas de concentração mínimas e máximas entre parênteses. Onde: ^aconsiderando-se apenas a camada 0-2 cm do sedimento e medianas para as áreas norte e sul da Bacia de Campos. ^bHPAs totais com alquilados; nd= não detectado.

Áreas Oceânicas	N	Hid. Alif. Totais µg g ⁻¹	MCNR µg g ⁻¹	n-alcenos µg g ⁻¹	16 HPAs ng g ⁻¹	HPAs Totais ng g ⁻¹	Referência
Bacia Potiguar (RN)	410	0,55 (<0,01 – 11,8)	0,17 (<0,01 – 10,5)	0,16 (<0,01 – 2,9)	0,1 (<0,5 – 474)	—	(Wagener <i>et al.</i> , 2006)
Bacia do Ceará (RN)	171	0,41 (<0,01 – 1,64)	0,21 (<0,01 – 20,6)	1,06 (<0,01 – 22,7)	1,5 (< 0,3 – 231)	1,5 (< 0,3 – 231)	(Wagener <i>et al.</i> , 2005a)
Bacia de Campos (RJ): Plataforma de Pargo	11	—	0,028 (0,011 – 0,061)	1,34 (0,91 – 2,24)	—	493b (60 – 2,095)	(PETROBRAS, 2001)
Bacia de Campos (RJ): Plataforma de Pampo	11	—	0,028 (0,009 – 0,072)	1,51 (0,85 – 2,37)	—	102b (61 – 207)	(PETROBRAS, 2001)
Bacia de Campos (RJ): Projeto de Caracterização	118	—	—	(< 0,16 – 5,50)	—	—	(GEOMAP/FUNDESPA, 1994)
Bacia de Campos (RJ): Projeto Água Profundas - I ^a							
Região Norte	43	2,46	1,15	0,82	8,5	10,0	(Wagener <i>et al.</i> , 2005b)
Região Sul							
Bacia de Campos (RJ): Projeto Águas Profundas - II ^a							
Região Norte	44	5,63 (0,85 – 14,1)	3,46 (0,01 – 11,7)	1,10 (0,38 – 1,78)	14,5 (<1 – 693)	63,2 (<1 – 947)	(Wagener <i>et al.</i> , 2005b)
Região Sul							
Bacia de Campos (RJ): Projeto Habitats – Período Chuvooso	315	2,89	1,80	0,74	8,3	27,9	(Wagener <i>et al.</i> , 2005b)
Bacia de Campos (RJ): Projeto Habitats – Período Seco	140	5,24 (0,62 – 15,0)	3,71 (nd – 12,0)	0,87 (0,39 – 1,75)	13,0 (2,7 – 99,4)	39,3 (13,5 – 298)	Presente Estudo
		2,33 (0,11-124)	1,99 (0,39-89)	0,20 (<0,007 – 11,3)	16,86 (0,13 – 155)	32,26 (0,13 – 268)	Presente Estudo
		1,54 (0,02 – 35,3)	4,18 (0,39-42,5)	0,43 (0,01-12,7)	17,03 (0,13-382)	37,72 (0,33-599)	Presente Estudo

Conclusões

- As concentrações de HPAs, alifáticos e marcadores moleculares são baixas e caracterizam a área estudada como pouco contaminada em relação a estas substâncias.
 - Hopanos e esteranos maturados são ubíquos na área indicando presença petrogênica. Não foi possível a identificação da origem do(s) óleo(s), uma vez que não se dispõe de amostras dos óleos da bacia para comparação.
 - $MCNR/PR > 4$ em diversas amostras confirma presença de óleo degradado e a ocorrência de $MCNR < 4$ não exclui presença petrogênica; neste caso há menor nível de intemperização.
 - A incidência relativamente baixa de HPAs alquilados precisa ser compreendida, pois não é compatível com a ubiquidade dos marcadores maturados. Processos de degradação dos compostos de menor massa molecular podem interferir, embora os de mais alto grau de alquilação, como o C4-fenantrenos sejam persistentes.
 - Há presença de resíduos de combustão de biomassa e de combustíveis fósseis confirmada pelas razões diagnósticas e pela elevada fração de BC, a qual, por seu turno, indica que a matéria orgânica nos sedimentos é principalmente recalcitrante.
 - A correlação entre BC e os HPAs pirolíticos revela que ambos os conjuntos de compostos provem de mesma fonte e, possivelmente, há baixa biodisponibilidade destes HPAs, pois estariam retidos no geosorbente.
 - A distribuição espacial dos hidrocarbonetos mostra áreas preferenciais de acumulação, tais como os cânions e o talude. O entendimento dessa distribuição requer o registro mapeado das atividades de exploração na área estudada.
 - A área é heterogênea na dimensão espacial e temporal, o que evidencia que correntes de fundo e fenômenos oceanográficos, como a formação de vórtices, tem papel importante na dispersão dos compostos sedimentados.
 - Estudos em testemunhos sedimentares datados auxiliariam o entendimento dos processos que levam às variações temporais observadas, as quais ocorrem em curto espaço de tempo mesmo em profundidades superiores a 1500m de coluna d'água.
 - A dificuldade de identificação das fontes dos hidrocarbonetos foi demonstrada neste trabalho e a inclusão dos marcadores moleculares no conjunto de parâmetros foi essencial para confirmação das tendências verificadas através das demais variáveis.
-

Referências

- Accardi-Dey, A.; Gschwend, P.M. 2002. Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbent in sediments. *Environmental Science and Technology* 36, 21-29.
- Bieger, T.; Abrajano, T. A. and Hellou, J. 1997. Generation of biogenic hydrocarbons during a spring bloom in Newfoundland coastal (NW Atlantic) waters. *Organic Geochemistry* 26, 207-218.
- Bouloubassi, I.; Fillaux, J. and Saliot, A., 2001. Hydrocarbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) estuary, East China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 42(12): 1335-1346.
- Bouloubassi, I.; Méjanelle, L.; Pete, R.; Fillaux, J.; Lorre, A.; Point, V. 2006. PAH transport by sinking particles in the open Mediterranean Sea: A 1 year sediment trap study. *Marine Pollution Bulletin*, 52(5): 560-571.
- Buchman, M.F. 2008. NOAA Screening Quick Reference. Coastal Protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, 12p.
- Cornelissen, G.; Gustafsson, Ö.; Bucheli, T.D.; Jonker, M.T.O.; Koelmans, A.A.; Van Noort, P.C.M. 2005. Critical review: extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation and biodegradation. *Environmental Science and Technology* 39, 6881-6895.
- Dachs, J.; Bayona, J.M.; Fillaux, J.; Saliot, A. and Albaiges, J. 1999. Evaluation of anthropogenic and biogenic inputs into the western Mediterranean using molecular markers. *Marine Chemistry*, 65: 195-210.
- de Leeuw, J.W. e Largeau, C. 1993. A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal and petroleum formation. Em: Engel, M.H. e Macko, S.A., eds., *Organic Geochemistry*, Plenum Press, NY.
- Eglinton, T. I.; Benitez-Nelson, B. C.; Pearson, A.; McNichol, A. P.; Bauer, J. E.; Druffel, E. R.M. 1997. Variability in radiocarbon ages of individual organic compounds from marine sediments. *Science* 277, 796-799.
- GEOMAP/FUNDESPA 1994. Programa de Monitoramento Ambiental Oceânico da Bacia de Campos, RJ - Relatório Final. São Paulo.
-

-
- GESAMP, 1993. Impact of oil and related chemicals and wastes on the marine environment. Report and Studies n.50.
- Gustafsson, O.; Haghseta, F.; Chan, C.; MacFarlane, J. and Gschwend, P. M. 1997. Quantification of the Dilute Sedimentary Soot Phase: Implications for PAH Speciation and Bioavailability. *Environmental Science and Technology* 31, 203-209.
- Lipiatou, E.; Tolosa, I.; Simó, R.; Bouloubassi, I.; Dachs, J.; Marti, S.; Sicre, M.A.; Bayona, J.M.; Grimalt, J.O.; Saliott, A.; J. Albaiges, J., 1997. Mass budget and dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44(3-4): 881-905.
- NRC, 2003. Oil in the Sea - inputs, fates and effects. National Academy Press, Washington, 265 pp.
- PETROBRAS. 2001. Monitoramento ambiental da atividade de produção de petróleo na Bacia de Campos. Etapa de pré-monitoramento - Relatório Final. Ed. Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Miguez de Mello (CENPES), da PETROBRAS, Gerência de Biotecnologia e Ecossistemas, Rio de Janeiro, 222 p.
- Pignatello, J.J. e Xing, B. 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science and Technology* 30, 1-11.
- Readman, J.W. Fillmann, G.; Tolosa, I.; Bartocci, J.; Villeneuve, J. P., Catinni, C. & Mee, L. D 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 44(1): 48-62.
- Sánchez-García, L.; Cato, I.; Gustafsson, O. 2010. Evaluation of the influence of black carbon on the distribution of PAHs in sediments from along the entire Swedish continental shelf Original Research. *Marine Chemistry*, Volume 119, Issues 1-4, Pages 44-51.
- Schwartzenbach, R.P.; Gschwend, P.M.; Imboden, D.M. 2003. *Environmental Organic Chemistry*. Wiley, J & Sons Inc., Wiley-Interscience: Nova York.
- Summons, R.E., 1993. Biogeochemical cycles: a review of fundamental aspects of organic matter formation, preservation and composition. In: M.H. Engel and S.A. Macko (Editors), *Organic Geochemistry. Topics in Geobiology*. Plenum Press, Nova York, pp. 3-21.
- USEPA. 1985. Evaluation and estimation of potential carcinogenic risks of polynuclear aromatic hydrocarbons. Office of Health and Environmental Assessment,
-

Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

- Wagener, A. D. L. R.; Carreira, R. S.; Hamacher, C.; Scofield, A. D. L.; Luz, L. G. & Pires, L. C. M. 2005a. Avaliação das condições físico-químicas do sedimento - hidrocarbonetos. Relatório Integrador do Projeto de Monitoramento da Bacia do Ceará. PETROBRAS, Rio de Janeiro, cap. 4, 64p.
- Wagener, A. L. R.; Carreira, R. S.; Hamacher, C.; Scofield, A. L.; Kalas, F. A.; Luz, L. G.; Costa, R. L.; Cordeiro, L. M. S.; Pires, L. C. M. & Severino, A. 2005b. Avaliação das condições físico-químicas do sedimento - hidrocarbonetos. Em: Relatório Integrado do Projeto de Caracterização Ambiental das Águas Profundas na Bacia de Campos. PUC-Rio e UERJ, Rio de Janeiro, 62p.
- Wagener, A. L. R.; Carreira, R. S.; Hamacher, C.; Scofield, A. L.; Kalas, F. A.; Farias, C. O.; Pires, L. C. M.; Luz, L. G.; Cordeiro, L. M. S.; Costa, R. L.; Poletto, T. V.; Lopes, T. V.; Lopes, M. B.; Belligotti, F. M. & Jasmim, L. N. 2006. Hidrocarbonetos no sedimento. Em: Relatório Integrado do Programa de Monitoramento Ambiental da Bacia Potiguar. PUC-Rio e UERJ, Rio de Janeiro, 94p.
- Wagener, A.; Hamacher, C.; Farias, C.; Godoy, J.M.; Scofield, A. 2010. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. *Marine Chemistry*, Volume 121, Issues 1-4, Pages 67-79.
- Wagener, A.; Meniconi, M.F.; Hamacher, C.; Farias, C.; da Silva, G.; Gabardo, I.; Scofield, A. 2011. Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: the challenge of source assignment, submetido a *Science of the Total Environment*.
- Wakeham, S.G., 1996. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. *Marine Chemistry*, 53: 187-205.
- Wang, Z.; Fingas, M. and Page, D.S. 1999. Oil Spill Identification. *Journal of Chromatography A*, 843: 369-411.
- Volkman, J.K.; Barret S.M.; Blackburn, S.I.; Mansour, M.P.; Sikes, E.L.; Gelin. F. 1997. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry* 29, 1163-1179.
- Yunker, M. B.; Backus, S. M.; Graf Pannatier, E.; Jeffries, D. S.; Macdonald, R. W. 2002. Sources and Significance of Alkane and PAH Hydrocarbons in Canadian Arctic Rivers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55: 1-31.
-

AUTORES – VOLUME III**I. METODOLOGIAS EMPREGADAS NA AVALIAÇÃO QUÍMICA DO
COMPARTIMENTO ÁGUA E SEDIMENTO DA BACIA DE CAMPOS**

Responsável Técnico	Ana Paula da Costa Falcão
Instituição	Petrobras
Conselho Profissional	CRBio 1572902
CTF	34227
Assinatura	_____

II. METODOLOGIAS ANALÍTICAS

Responsável Técnico	Artur de Lemos Scofield
Instituição	PUC-Rio
Conselho Profissional	CRQ 03100039
CTF	264209
Assinatura	_____

**III. HIDROQUÍMICA, CARBONO ORGÂNICO E NUTRIENTES
DISSOLVIDOS E PARTICULADOS NA BACIA DE CAMPOS**

Responsável Técnico	Rodolfo Paranhos
Instituição	UFRJ
Conselho Profissional	CRBio 12863/02
CTF	197172
Assinatura	_____

IV. ELEMENTOS TRAÇO (METAIS) EM ÁGUAS DE SUPERFÍCIE DO LITORAL DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO, BRASIL

Responsável Técnico	Ângela Rebelo Wagener
Instituição	PUC-Rio
Conselho Profissional	CRQ 03110303
CTF	264591
Assinatura	_____

V. HIDROCARBONETOS E FENÓIS NA ÁGUA

Responsável Técnico	Ângela Rebelo Wagener
Instituição	PUC-Rio
Conselho Profissional	CRQ 03110303
CTF	264591
Assinatura	_____

VI. ORIGEM E DISTRIBUIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR USANDO INDICADORES GEOQUÍMICOS

Responsável Técnico	Renato Carreira
Instituição	UERJ
Conselho Profissional	Não possui
CTF	236563
Assinatura	_____

VII. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS SEDIMENTOS MARINHOS

Responsável Técnico	Marcus Gonçalves de Araújo Júnior
Instituição	Petrobras
Conselho Profissional	CRQ 03250796
CTF	3665334
Assinatura	_____

VIII. HIDROCARBONETOS EM SEDIMENTOS

Responsável Técnico	Ângela Rebelo Wagener
Instituição	PUC-Rio
Conselho Profissional	CRQ 03110303
CTF	264591
Assinatura	_____



Ministério do Meio Ambiente
Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis



CADASTRO TÉCNICO FEDERAL
CERTIFICADO DE REGULARIDADE - CR

Registro n.º	Data da Consulta:	CR emitido em:	CR válido até:
264591	10/12/2013	10/12/2013	10/03/2014

Dados Básicos:

CPF: 218.605.307-10
Nome: Angela de Luca Rebello Wagener

Endereço:

Logradouro: Rua Marquês de São Vicente, 225
N.º: Complemento:
Bairro: Gávea Município: RIO DE JANEIRO
CEP: 22453-900 UF: RJ

Atividades de Defesa Ambiental:

Categoria:

Código	Descrição
1	5001 - Consultor Técnico Ambiental - Classe 5.0

Atividade:

Código	Descrição
1	12 - Ecossistemas Terrestres e Aquáticos
2	2 - Qualidade da Água
3	3 - Qualidade do Solo

Conforme dados disponíveis na presente data, CERTIFICA-SE que a pessoa jurídica está em conformidade com as obrigações cadastrais e de prestação de informações ambientais sobre as atividades desenvolvidas sob controle e fiscalização do Ibama.

O Certificado de Regularidade emitido pelo CTF não desobriga a pessoa inscrita de obter licenças, autorizações, permissões, concessões, alvará e demais documentos exigíveis por instituições federais, estaduais, distritais ou municipais para o exercício de suas atividades.

O Certificado de Regularidade não habilita o transporte e produtos e subprodutos florestais e faunísticos.

O Certificado de Regularidade tem validade de três meses, a contar da data de sua emissão.

Chave de autenticação	5d9u.1cfv.9nc8.7w4k
-----------------------	---------------------



Ministério do Meio Ambiente
Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis



CADASTRO TÉCNICO FEDERAL
CERTIFICADO DE REGULARIDADE - CR

Registro n.º	Data da Consulta:	CR emitido em:	CR válido até:
34227	09/12/2013	09/12/2013	09/03/2014

Dados Básicos:

CPF: 006.025.497-10
Nome: ANA PAULA DA COSTA FALCÃO

Endereço:

Logradouro: Monsenhor Magaldi, 238/206
N.º: Complemento:
Bairro: Ilha do Governador Município: RIO DE JANEIRO
CEP: 21940-400 UF: RJ

Atividades de Defesa Ambiental:

Categoria:

Código	Descrição
1	5001 - Consultor Técnico Ambiental - Classe 5.0

Atividade:

Código	Descrição
1	12 - Ecossistemas Terrestres e Aquaticos

Conforme dados disponíveis na presente data, CERTIFICA-SE que a pessoa jurídica está em conformidade com as obrigações cadastrais e de prestação de informações ambientais sobre as atividades desenvolvidas sob controle e fiscalização do Ibama.

O Certificado de Regularidade emitido pelo CTF não desobriga a pessoa inscrita de obter licenças, autorizações, permissões, concessões, alvarar e demais documentos exigíveis por instituições federais, estaduais, distritais ou municipais para o exercício de suas atividades.

O Certificado de Regularidade não habilita o transporte e produtos e subprodutos florestais e faunísticos.

O Certificado de Regularidade tem validade de três meses, a contar da data de sua emissão.

Chave de autenticação	662z.nyve.axtj.zjlk
-----------------------	---------------------



Ministério do Meio Ambiente
Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis



CADASTRO TÉCNICO FEDERAL
CERTIFICADO DE REGULARIDADE - CR

Registro n.º	Data da Consulta:	CR emitido em:	CR válido até:
236563	10/12/2013	10/12/2013	10/03/2014

Dados Básicos:

CPF: 917.456.757-87

Nome: Renato da Silva Carreira

Endereço:

Logradouro: Rua Fonte da Saudade, 240/401

N.º: Complemento:

Bairro: Lagoa Município: RIO DE JANEIRO

CEP: 22261-030 UF: RJ

Atividades de Defesa Ambiental:

Categoria:

Código	Descrição
1	5001 - Consultor Técnico Ambiental - Classe 5.0

Atividade:

Código	Descrição
1	7 - Controle da Poluição
2	12 - Ecossistemas Terrestres e Aquáticos
3	11 - Gestão Ambiental
4	8 - Recuperação de Áreas
5	6 - Recursos Hídricos
6	5 - Educação Ambiental
7	2 - Qualidade da Água

Conforme dados disponíveis na presente data, CERTIFICA-SE que a pessoa jurídica está em conformidade com as obrigações cadastrais e de prestação de informações ambientais sobre as atividades desenvolvidas sob controle e fiscalização do Ibama.

O Certificado de Regularidade emitido pelo CTF não desobriga a pessoa inscrita de obter licenças, autorizações, permissões, concessões, alvarar e demais documentos exigíveis por instituições federais, estaduais, distritais ou municipais para o exercício de suas atividades.

O Certificado de Regularidade não habilita o transporte e produtos e subprodutos florestais e faunísticos.

O Certificado de Regularidade tem validade de três meses, a contar da data de sua emissão.

Chave de autenticação	yfup.1d78.5e4d.whrl
-----------------------	---------------------



Ministério do Meio Ambiente
Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis



CADASTRO TÉCNICO FEDERAL
CERTIFICADO DE REGULARIDADE - CR

Registro n.º	Data da Consulta:	CR emitido em:	CR válido até:
3665334	11/12/2013	11/12/2013	11/03/2014

Dados Básicos:

CPF: 053.552.357-27
Nome: Marcus Antônio Gonçalves de Araújo Júnior

Endereço:

Logradouro: Rua Itacuruçá, 19 apto 206
N.º: Complemento:
Bairro: Tijuca Município: RIO DE JANEIRO
CEP: 20510-150 UF: RJ

Atividades de Defesa Ambiental:

Categoria:

Código	Descrição
1	5001 - Consultor Técnico Ambiental - Classe 5.0

Atividade:

Código	Descrição
1	7 - Controle da Poluição
2	12 - Ecossistemas Terrestres e Aquáticos
3	11 - Gestão Ambiental
4	2 - Qualidade da Água
5	3 - Qualidade do Solo
6	8 - Recuperação de Áreas
7	6 - Recursos Hídricos

Conforme dados disponíveis na presente data, CERTIFICA-SE que a pessoa jurídica está em conformidade com as obrigações cadastrais e de prestação de informações ambientais sobre as atividades desenvolvidas sob controle e fiscalização do Ibama.

O Certificado de Regularidade emitido pelo CTF não desobriga a pessoa inscrita de obter licenças, autorizações, permissões, concessões, alvarar e demais documentos exigíveis por instituições federais, estaduais, distritais ou municipais para o exercício de suas atividades.

O Certificado de Regularidade não habilita o transporte e produtos e subprodutos florestais e faunísticos.

O Certificado de Regularidade tem validade de três meses, a contar da data de sua emissão.

Chave de autenticação	<i>dt6r.kx62.unu3.fl81</i>
-----------------------	----------------------------



Ministério do Meio Ambiente
Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis



CADASTRO TÉCNICO FEDERAL
CERTIFICADO DE REGULARIDADE - CR

Registro n.º	Data da Consulta:	CR emitido em:	CR válido até:
197172	10/12/2013	10/12/2013	10/03/2014

Dados Básicos:

CPF: 777.303.997-68
Nome: Rodolfo Pinheiro da Rocha Paranhos

Endereço:

Logradouro: rua Visconde de Ouro Preto 39/503
N.º: Complemento:
Bairro: Botafogo Município: RIO DE JANEIRO
CEP: 22280-150 UF: RJ

Atividades de Defesa Ambiental:

Categoria:

Código	Descrição
1	5001 - Consultor Técnico Ambiental - Classe 5.0

Atividade:

Código	Descrição
1	10 - Auditoria Ambiental
2	11 - Gestão Ambiental
3	2 - Qualidade da Água
4	12 - Ecossistemas Terrestres e Aquáticos
5	6 - Recursos Hídricos

Conforme dados disponíveis na presente data, CERTIFICA-SE que a pessoa jurídica está em conformidade com as obrigações cadastrais e de prestação de informações ambientais sobre as atividades desenvolvidas sob controle e fiscalização do Ibama.

O Certificado de Regularidade emitido pelo CTF não desobriga a pessoa inscrita de obter licenças, autorizações, permissões, concessões, alvará e demais documentos exigíveis por instituições federais, estaduais, distritais ou municipais para o exercício de suas atividades.

O Certificado de Regularidade não habilita o transporte e produtos e subprodutos florestais e faunísticos.

O Certificado de Regularidade tem validade de três meses, a contar da data de sua emissão.

Chave de autenticação	<i>tisw.lxjj.b6al.nteq</i>
-----------------------	----------------------------



Ministério do Meio Ambiente
Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis



CADASTRO TÉCNICO FEDERAL
CERTIFICADO DE REGULARIDADE - CR

Registro n.º	Data da Consulta:	CR emitido em:	CR válido até:
264209	12/12/2013	12/12/2013	12/03/2014

Dados Básicos:

CPF: 185.909.347-72
Nome: Arthur de Lemos Scofield

Endereço:

Logradouro: Rua Amoroso Costa nº 26 apt 101
N.º: Complemento:
Bairro: Tijuca Município: RIO DE JANEIRO
CEP: 20530-560 UF: RJ

Atividades de Defesa Ambiental:

Categoria:

Código	Descrição
1	5001 - Consultor Técnico Ambiental - Classe 5.0

Atividade:

Código	Descrição
1	7 - Controle da Poluição
2	12 - Ecossistemas Terrestres e Aquáticos
3	3 - Qualidade do Solo
4	10 - Auditoria Ambiental
5	2 - Qualidade da Água

Conforme dados disponíveis na presente data, CERTIFICA-SE que a pessoa jurídica está em conformidade com as obrigações cadastrais e de prestação de informações ambientais sobre as atividades desenvolvidas sob controle e fiscalização do Ibama.

O Certificado de Regularidade emitido pelo CTF não desobriga a pessoa inscrita de obter licenças, autorizações, permissões, concessões, alvará e demais documentos exigíveis por instituições federais, estaduais, distritais ou municipais para o exercício de suas atividades.

O Certificado de Regularidade não habilita o transporte e produtos e subprodutos florestais e faunísticos.

O Certificado de Regularidade tem validade de três meses, a contar da data de sua emissão.

Chave de autenticação	<i>i2fu.v6v7.52z6.9v78</i>
-----------------------	----------------------------

