

## ***IV. CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS DA PLATAFORMA CONTINENTAL DE SERGIPE E SUL DE ALAGOAS***



## **IV. CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS DA PLATAFORMA CONTINENTAL DE SERGIPE E SUL DE ALAGOAS**

### **IV.1 INTRODUÇÃO**

#### **IV.1.1 Resumo das Condições Tipológicas da Região**

O perímetro da linha da costa e a área da plataforma continental brasileira representa uma extensa região do Atlântico Sul, pois se estende do norte equatorial desde o Cabo Orange (Lat. 4° N) até ao sul temperado em Chuí (Lat. 34° S). Dependendo da escala de medida, as estimativas do perímetro interno da plataforma, ou seja, a zona costeira varia entre 6.500 e 9.500 km. A estimativa de Muehe e Neves (1995), de 7.400 km, que desconsidera os perímetros de baías estuarinas, estuários, deltas e ilhas, é geralmente adotada.

A Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas enquadra-se na região geológica do Terciário Leste com a “Formação Barreiras” do continente. Corresponde a região de transição entre as bacias de drenagem do Atlântico Nordeste Oriental e Atlântico Leste, cuja delimitação é dada pela bacia do Rio São Francisco e seu delta estuarino. Desta forma, a sua interface terra-mar é influenciada por diversos fatores: 1) uma alta diversidade dos aportes fluviais continentais, com a fonte principal sendo o Rio São Francisco e outras secundárias dos demais rios de menor porte, 2) gradientes climáticos do semi-árido nos setores montantes das bacias e úmidas na costa, 3) a variabilidade geomorfológica em função da inclinação (batimetria) e a profundidade da margem da plataforma, incluindo seus diversos cânions, e 4) as condições oceanográficas, que devido ao impacto direto da Corrente Sul Equatorial sob a plataforma, dilui de forma eficiente os produtos do aporte fluvial, como também, propiciam a formação de carbonatos em diversas áreas (COUTINHO, 1976; SUMMERHAYES *et al.*, 1976; CASTRO & MIRANDA, 1998; SOUZA & KNOPPERS, 2003; DOMINGUEZ, 2004; KNOPPERS *et al.* 2009; ANA, 2010, UFS/PETROBRAS, 2011, entre outros).

Estudos desde a década de 60 até o atual demonstraram claramente que a Plataforma Continental do sul de Alagoas e de Sergipe como um todo, apresenta

uma alta diversidade dos seus aspectos tipológicos e ambientais, devendo ser tratada como uma área específica de transição entre a plataforma continental do Nordeste e Leste. Possui uma certa analogia como uma área de transição com alta diversidade física, química e biológica da plataforma continental sul da costa Leste, entre Abrolhos e Cabo Frio, embora esta região possua uma plataforma mais extensa (REZENDE *et al.*, 2006; OLIVEIRA-SILVA *et al.*, 2012).

Com base na integração das informações geomorfológicas (morfologia de fundo, batimetria e declividade), sedimentológicas (textura, composição, biodetritos), teor de carbonato de cálcio e controles da sedimentação, a plataforma de Sergipe e sul de Alagoas foi dividida em cinco setores morfo-sedimentares no estudo realizado na Etapa 1 do PCR-SEAL (UFS/PETROBRAS, 2011).

O Setor 1 (carbonático-terrígeno do sul de Alagoas) está limitado ao sul pela província morfo-sedimentar da foz do Rio São Francisco. É constituído por associações de fácies texturais-composicionais (ou domínios sedimentares) que se sucedem da plataforma interna e média (associação siliciclástica, associação silici-bioclástica e associação de fácies bio-siliciclástica) à externa (associação de fácies bioclásticas). A associação de fácies siliciclásticas é dominada pelas areias constituídas principalmente por quartzo. A associação de fácies silici-bioclástica são de granulometria areia e de areias com grânulos e seixos. A associação de fácies bio-siliciclástica tem pequena expressão, de granulometria areia e de areias com grânulos e seixos, sendo encontradas bordejando a associação silicibioclástica ao longo dos recifes submersos. A associação de fácies bioclásticas (domínio carbonático) ocorre na parte externa da plataforma continental. Os cascalhos carbonáticos ocorrem em maior percentual e área quando comparados com região similar na plataforma norte de Sergipe.

O Setor 2 (lamoso terrígeno da foz do rio São Francisco) está associada à foz do rio São Francisco e possui relevo de fundo bastante suave, ocupando a região central da área de estudo. Toda a província é constituída pelos sedimentos lamosos atuais, oriundos dos aportes fluviais e caracteriza-se por depósitos de sedimentos terrígenos siliciclásticos finos. Os depósitos espalham-se pouco ao norte da foz e, principalmente, ao sul, na plataforma interna e média e perpendicular a foz do rio até a cabeceira do seu cânion. Os sedimentos finos contêm menos do que 10% de carbonato de cálcio. Os limites de transição ao

norte e ao sul entre os depósitos lamosos terrígenos e biogênicos é gradual. Ocorre areia siliclástica ao sul do delta e moderadamente calcária contendo entre 25 a 50% de carbonato de cálcio (siliciobioclástica) na plataforma externa ao sul do cânion bem como ao norte do Pontal do Peba.

O Setor 3 (terrígeno-carbonático do norte de Sergipe) estende-se desde a província lamosa do rio São Francisco, na região em frente à foz do rio Parapuca e à região de Ponta dos Mangues, até a província lamosa do rio Japarutuba. Esta província apresenta três contextos morfo-sedimentares distintos, cada uma delas com predomínio de uma associação de fácies: o contexto entre a foz do rio Parapuca e o limite sul da planície deltaica do rio São Francisco com domínio de sedimentação mista; o do alto de Ponta dos Mangues, com o domínio de sedimentos siliclásticos e o contexto da borda da plataforma, com o domínio da sedimentação carbonática.

O Setor 4 (lamoso terrígeno da foz do rio Japarutuba) compreende o trecho no entorno da atual desembocadura do rio Japarutuba e caracteriza-se por apresentar um relevo suave, desenvolvido sobre o fundo lamoso de origem terrígena associado aos aportes fluviais do rio Japarutuba. Os sedimentos lamosos do Japarutuba apresentaram maiores teores de silte e maior ocorrência de biodetritos e teores de carbonato menores que 10%, quando comparados a sedimentação lamosa do rio São Francisco.

O Setor 5 (plataforma sul de Sergipe) está situada entre o Rio Sergipe até o Rio Piauí e caracteriza-se por apresentar sedimentos ricos em areia, alcançando teores de 80 a 90% em algumas áreas da plataforma. Entretanto, na plataforma média, entre os rios Vaza-Barris e Sergipe e em frente ao Rio Piauí, verifica-se o predomínio de lama terrígena (60 a 70%). Um bolsão de cascalho com teores de 60 a 70% ocorre no trecho externo da plataforma. A distribuição dos carbonatos é heterogênea com teores alcançando 70 a 80% defronte a cidade de Aracaju nas fácies arenosas e no trecho externo da plataforma associado aos cascalhos. A textura dos sedimentos de fundo se caracteriza principalmente por cascalhos e areias bioclásticas com grânulo e cascalho. Estes sedimentos são compostos principalmente por biodetritos, rodolitos e grãos carbonáticos. Nesta província é importante ressaltar a ocorrência de sedimentos arenosos na plataforma interna e média-interna, possivelmente associados a um antigo aporte fluvial.

O presente estudo complementou os estudos geológicos e sedimentares relatados em UFS/PETROBRAS (2011) permitindo a definição mais detalhada de diversos aspectos geoquímicos (principalmente a composição da Matéria Orgânica, metais traço e hidrocarbonetos na plataforma como um todo.

Este capítulo aborda o comportamento espacial de um elenco de parâmetros geoquímicos, como também, a sua variabilidade temporal das concentrações entre o período seco e chuvoso. As estações de coleta para os estudos geoquímicos e biológicos dos sedimentos da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas foram escolhidas com base nas fácies sedimentares definidas na Etapa 1 do PCR-SEAL (UFS/PETROBRAS, 2011).

#### **IV.1.2 Síntese dos Estudos Realizados na Plataforma Continental**

O Quadro 4.1 apresenta uma síntese dos estudos realizados na Plataforma Continental de Sergipe. A plataforma continental do nordeste desde a década de 60 vem sendo estudada no que diz respeito aos seus aspectos geológicos, biológicos e químicos tendo vários autores realizado uma série de pesquisas no âmbito da caracterização ambiental (KEMPF, 1972; SUMMERHAYES *et al.*, 1976; COUTINHO, 1981; GUIMARÃES, 2010). A maioria das pesquisas na região de Sergipe teve como propósito gerar dados sobre a potencialidade extrativista da região e, mais recentemente, obter subsídios para avaliação de impacto ambiental das atividades petrolíferas.

**Quadro 4.1 - Malha amostral e parâmetros principais dos estudos realizados na região da plataforma continental.**

<b>Estudo/ Campanha</b>	<b>Malha Amostral</b>
Coutinho, 1976 Coleta: 08, 09, 12/1965	Estações: 145 Localização: entre 8°56,2' e 11°20' S e 35°07,7' e 37°14,2' W amostras oriundas da expedição AKAROA Distribuição das estações: radiais em profundidade de 8-540 m Parâmetros: MO, P, Ca, Mg, K e 13 metais
REMAC, 1979 Coletas: BESNARD (1973) AKAROA (1965-1966) REMAC (1971-1977): Operações N- NE I e II	Estações: 514 Localização: entre 2° e 13° S e 39° e 33° W Conjunto de amostras das operações BESNARD, AKAROA e REMAC: N – NE I e II Distribuição das estações: profundidade de 0-100 m Parâmetros: C, N, P, CaCO <sub>3</sub> , Fe.

(continua)

(conclusão – Quadro 4.1)

Estudo/ Campanha	Malha Amostral
UFS/PETROBRAS, 1992 Coleta: 04/1992	Estações: 7 Localização: ao longo da costa sergipana, na isóbata de 8m, no entorno do salmouroduto (10°50'120" S e 36°54'830" W) e próximo as plataformas de Salgo e Guaricema. Distribuição das estações: isóbatas de 8 m Parâmetros: granulometria e MO
UFS/PETROBRAS, 1997 Coleta: 05/1997	Estações: 7 Localização: ao longo da costa sergipana, na isóbata de 8m, no entorno do salmouroduto (10°50'120" S e 36°54'830" W) e próximo as plataformas de Salgo e Guaricema. Distribuição das estações: isóbatas de 8 m Parâmetros: granulometria, CaCO <sub>3</sub> e MOT
UFS/PETROBRAS, 2000 Coletas: 05/1999 a 03/2000	Estações: 18 Localização: normal a costa de Sergipe, entre 10°36'08 e 11°21,07" S e 36°28,10 e 37°11'07" W Distribuição das estações: 6 radiais em isóbatas: 10, 20, 30m Parâmetros: granulometria, CaCO <sub>3</sub> e MOT
UFS/PETROBRAS, 2004 Coletas: 12/2001 a 06/2003	Estações: 18 Localização: normal a costa de Sergipe, entre 10°36'08 e 11°21,07" S e 36°28,10 e 37°11'07" W Distribuição das estações: 6 radiais em isóbatas: 10, 20, 30m Parâmetros: granulometria, CaCO <sub>3</sub> , MO, metais e hidrocarbonetos
PETROBRAS, 2009	Estações: 12 Localização: Bloco marítimo BM-SEAL 100 - Talude Distribuição das estações: 12 estações nas isóbatas 100, 500, 900 e 1300 m Parâmetros: MO, fósforo, metais e hidrocarbonetos
UFS/PETROBRAS, 2011 Coletas: 08/2008 a 02/2011	Estações: 506 Localização: normal a costa de Sergipe, entre 10°36'08 e 11°21,07" S e 36°28,10 e 37°11'07" W Distribuição das estações: 43 transectos e isóbatas entre 10 e 50 m Parâmetros: granulometria e CaCO <sub>3</sub>

Um exemplo disso foi o Projeto denominado AKAROA que, por iniciativa da SUDENE, ao final da década de 60, realizou o estudo dos recursos marinhos da plataforma continental nordestina, visando a prospecção de sua reserva para geração de riqueza, com ênfase no levantamento da forma e composição dos estoques e da viabilidade da pesca comercial (AKAROA, 1969). Para dar suporte a análise das características ambientais do fundo marinho foram coletadas nesse projeto amostras de sedimentos em 214 estações oceanográficas durante as expedições a bordo dos navios Akaroa, Canopus e Calypso. Desse montante, 145 amostras foram analisadas em relação ao teor de matéria orgânica, fósforo, metais além de outros parâmetros.

No âmbito do Projeto REMAC (Reconhecimento Global da Margem Continental Brasileira) diversos aspectos geomorfológicos da Plataforma

Continental de Sergipe e Alagoas foram extensamente investigados. O projeto REMAC teve abrangência nacional, sendo resultado da parceria entre PETROBRAS, Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), Diretoria de Hidrografia e Navegação (DHN) e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Realizado no período entre 1971 e 1978, deu origem a diversos relatórios de circulação restrita e 11 volumes da série intitulada Projeto REMAC cujo conteúdo possibilitou um melhor conhecimento das feições fisiográficas da margem continental brasileira (PETROBRAS/ REMAC, 1979). Neste projeto, a região nordeste da plataforma continental brasileira foi caracterizada pela análise conjunta de 514 amostras de sedimento oriundas de diferentes operações, tendo sido gerados mapas faciológicos da margem continental entre os estados do Ceará e da Bahia, nos quais são apresentados dados de composição textural, composição da fração argila, teores de componentes químicos tais como carbonato, ferro, carbono, nitrogênio, fosfato, bem como suas origens e correlações.

O Programa JOPS (*Joint Oceanographic Project*), cooperação Bilateral Brasil-Alemanha em Ciências do Mar (CNPq/MCT/BMBF), que constou de duas operações (JOPS I - 1990/1991 e JOPS II - 1994/1995), abordou entre outros aspectos os processos de sedimentação e da produtividade da plataforma continental Leste, Nordeste e Equatorial. Informações sobre a sedimentologia, os metais, o transporte de matéria, e as taxas de sedimentação e acumulação de carbono e nitrogênio, da região Nordeste Oriental e do Rio São Francisco foram relatadas por Jennerjahn e Ittekkot (1997), Jennerjahn *et al.* (1999 e 2010), Knoppers *et al.* (1999 e 2006), Freire *et al.* (2004) e Santos *et al.* (2009).

De 1992 até os dias atuais, teve início um ciclo de pesquisas de caracterização ambiental e avaliação de impactos, planejadas e executadas através de uma parceria entre a PETROBRAS e a Universidade Federal de Sergipe, agora com um olhar específico para a região de Sergipe (UFS/PETROBRAS, 1992).

Ainda na década de 90 foram analisados sedimentos de estações localizadas próximas à região onde seriam instaladas as plataformas marítimas de Salgo e de Guaricema. Os sedimentos marinhos coletados em uma única campanha foram



analisados em função da sua granulação, teor de matéria orgânica (MO) e de carbonatos.

Seguindo uma escala temporal de aprofundamento das pesquisas sobre a plataforma continental sergipana, em 2000 foi elaborado o relatório “Monitoramento da Área de Influência das Plataformas Petrolíferas da Costa do Estado de Sergipe” que envolveu a análise granulométrica, MO e a classificação do sedimento em 18 estações ao longo de 6 transectos durante 4 campanhas, no período entre maio de 1999 a março de 2000 (UFS/PETROBRAS, 2000).

Outro trabalho realizado na plataforma continental foi finalizado em 2004, intitulado “Monitoramento da Plataforma Continental dos Estados de Sergipe e Alagoas sob Influência de Atividades Petrolíferas” o qual avançou e incluiu, pela primeira vez, no conjunto de parâmetros geoquímicos, a análise de metais pesados e hidrocarbonetos em sedimentos. Em comparação com o estudo de 2000, a malha amostral foi ampliada, passando a incluir a região sul do estado de Alagoas, o que permitiu uma maior compreensão da distribuição espacial e temporal destes parâmetros de qualidade ambiental. Este estudo contemplou as 18 estações da pesquisa anterior (UFS/PETROBRAS, 2000) distribuídas em 6 radiais, sendo que 18 estações próximas à emissários e outras 9 estações em regiões próximas as plataformas marítimas de Caioba, Salgo, Guaricema e Dourado. De um modo geral, tanto as estações próximas aos emissários quanto as estações próximas às plataformas apresentaram teores de matéria orgânica com padrões semelhantes aos encontrados nas radiais ao longo da costa sergipana, com teores de matéria orgânica abaixo de 14% (UFS/PETROBRAS, 2004).

O Programa de Avaliação do Potencial Sustentável de Recursos Vivos na Zona Econômica Exclusiva, o qual ficou conhecido como Programa REVIZEE, de abrangência regional, foi planejado e executado, no intuito de contribuir para o entendimento da relação entre as características físico-químicas do ambiente e a disponibilidade de recursos vivos da plataforma continental do nordeste. A área de estudo foi delimitada pela faixa litorânea que se estende do sul da Bahia até a foz do Rio Parnaíba (PI), região costeira que compreende a Zona Econômica Exclusiva (ZEE) do nordeste. As análises químicas realizadas no âmbito do programa REVIZEE tiveram por objetivo caracterizar a composição química dos sedimentos oriundos da plataforma continental, talude e bancos oceânicos da

costa nordeste, em relação aos teores de matéria orgânica, carbonato, cálcio, magnésio, nitrogênio, ferro e silício (REVIZEE, 2009).

Em relação a região do Talude, num estudo referente ao licenciamento ambiental da plataforma de Piranema (região sul de Sergipe), foram realizadas análises de matéria orgânica, fósforo, metais e hidrocarbonetos em sedimentos no entorno do bloco marítimo BM-SEAL 100. As amostras foram coletadas em abril de 2002, a bordo do N/RB Astro Garoupa em 12 estações distribuídas ao longo de 3 perfis (1 – Norte, 2 – Central e 3 – Sul) e sobre as isóbatas de 100, 500, 900 e 1300 m (PETROBRAS, 2009).

Como primeira etapa do PC-SEAL foi realizada pesquisa recente de cunho geológico com um amplo detalhamento da composição textural do fundo marinho de Sergipe e sul de Alagoas e elaboração de relatório que foi entregue ao IBAMA em dezembro de 2011 (UFS/PETROBRAS, 2011). Esta pesquisa, além de confirmar as informações de estudos anteriores, permitiu expandir o conhecimento sobre a faciologia de forma compatível a uma escala de mapeamento de 1:250.000, através do uso de uma malha amostral regular de 2,5 x 2,0 km. Os mapas faciológicos resultantes deste estudo integrados as informações pretéritas da plataforma continental foram utilizados para definição da malha amostral e suporte às discussões geoquímicas deste capítulo.

O Quadro 4.1 apresenta em ordem cronológica as pesquisas realizadas e os parâmetros químicos analisados. Ao compararmos a malha amostral dos diferentes estudos pode-se observar que, no trabalho finalizado em 2004 houve um aumento na significância das pesquisas com um incremento das estações de coletas e do número de parâmetros analisados. Além disso, a interpretação da correlação entre parâmetros bióticos e abióticos com auxílio de métodos estatísticos multivariados permitiu uma visão mais abrangente das peculiaridades deste trecho da plataforma continental brasileira.

A primeira região estuarina da Plataforma Continental de Sergipe diz respeito à área de influência direta do rio São Francisco, este rio de importância nacional está presente no imaginário popular, exercendo um fascínio, não só pela beleza de suas águas, mas também por sua grandiosidade. Cerca de 521 municípios brasileiros são banhados pelo São Francisco, sendo 27 destes no estado de Sergipe. A análise geoquímica do rio São Francisco tem sido contemplada em alguns trabalhos voltados a análise do impacto ambiental das barragens,

principalmente no alto e médio São Francisco. Recentemente, um minucioso trabalho sobre o impacto das barragens nos processos de sedimentação do baixo São Francisco foi realizado, fazendo uso de análises associativas entre marcadores geoquímicos onde os autores buscaram identificar as regiões deposicionais e caracterizar a mineralogia das argilas, bem como sua dinâmica de sedimentação. A análise dos isótopos  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$  como possíveis marcadores na identificação da matéria orgânica de origem terrígena foi uma das estratégias de pesquisa empregadas na busca das discriminações entre o comportamento natural das variáveis e os efeitos antropogênicos. Com esta finalidade foram coletados sedimentos superficiais em 4 estações ao longo do rio, 1 estação oceânica em frente ao delta-estuarino e 10 estações no canal do Funil que é responsável por 5% do escoamento fluvial do São Francisco. Para identificar o nível de base regional de alguns metais foram coletados 5 testemunhos no São Francisco e 3 no canal do Funil. Estes testemunhos foram seccionados em até 20 frações cada e os valores mínimos, máximos e medianos das análises de C, N, P, Fe, Mn, Ti, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (SANTOS, 2007).

A segunda região analisada compreende a área de influência do rio Sergipe. A bacia hidrográfica do rio Sergipe drena 16,7% do território sergipano, o que corresponde a aproximadamente 3.673 km<sup>2</sup>, e tem como principais afluentes pela margem direita Pomonga, Parnamirim, Ganhamoroba e Cágado e pela margem esquerda os rios Poxim, Sal, Cotinguiba, Jacarecica, Morcego, Jacoça, Campanha, Lajes e Melancia. A região estuarina do Rio Sergipe se inicia na confluência deste com o Rio Sem Nome, onde apresenta características de salinidade que a classificam como água salobra, sendo a que a mudança para a classe água salina acontece apenas nos últimos dois trechos (ROCHA, 2006).

O Rio Vaza Barris nasce no estado da Bahia sendo que apenas 15% de sua extensão encontra-se no estado de Sergipe (cerca de 2.559 km<sup>2</sup>). Os principais afluentes do Vaza-Barris em Sergipe são os rios Salgado e Traíras, ambos desaguando no Rio Vaza Barris em sua margem esquerda (SERGIPE, 2004).

A região de convergência do complexo estuarino dos rios Piauí, Fundo e Real representa a unificação das duas bacias hidrográficas que abrangem toda a região sul de Sergipe. A bacia hidrográfica do rio Piauí abrange 19% do território sergipano. Seu sistema hidrográfico é bastante desenvolvido, sendo constituído pelo curso d'água principal do rio Piauí, e por diversos afluentes de grande porte.

---

Por sua vez, o rio Real nasce no Estado da Bahia e sua bacia hidrográfica corresponde a 11,6% do território (Sergipe, 2004). Por conta dos custos operacionais e muitas vezes da pequena extensão a ser amostrada, as análises de estuários são realizadas geralmente com a coleta de no máximo 15 estações.

## **IV.2 MÉTODOS DE LABORATÓRIO E ANÁLISE GEOQUÍMICA DO SEDIMENTO**

### **IV.2.1 Granulometria, Carbonatos e Classificação Textural-Composicional**

As análises de granulometria e carbonatos totais foram realizados no laboratório Georioemar (Núcleo de Engenharia de Pesca da UFS) e as análises de carbonatos na fração menor que 2 mm foram realizadas no laboratório de Química Ambiental do Departamento de Química da UFS.

#### **Granulometria**

As análises sedimentológicas das amostras superficiais de sedimento de fundo coletadas nas campanhas oceanográficas para o estudo dos organismos demersais (ARR1, ARR2) e estudos geoquímicos e da macrofauna bêntica (SED1 e SED2) tiveram por objetivo identificar o tipo de sedimento dominante de acordo com a classificação textural e consistiram na separação das classes granulométricas por peneiramento mecânico (SUGUIO, 1973) e determinação dos parâmetros estatísticos.

O pré-tratamento consistiu na lavagem para retirada do excesso de sal. Todas as amostras foram secas na estufa a temperatura de 60° C por, no mínimo, 24 horas. Após a secagem, as amostras foram pesadas, homogeneizadas, quarteadas e retirada a quantidade de 100 g para análises granulométricas e 10 g para análise de carbonatos.

Em seguida, as análises granulométricas foram realizadas por peneiramento mecânico usando peneiras com intervalos de  $\frac{1}{2} \phi$ , desde a classe grânulo até lama, seguindo o método de Suguio (1973). Para a classificação do tamanho dos grãos adotou-se a escala de Wentworth (1922).

Foram utilizados os parâmetros granulométricos estatísticos (diâmetro médio (Mz), mediana (Md), grau de selecionamento ou desvio padrão ( $\sigma$ ), assimetria (Ski) e curtose (Kg) percentuais de lama, areia, cascalho) segundo o método de Folk e Ward (1957) e a classificação textural segundo Shepard (1954). Para o

cálculo das análises estatísticas utilizou-se o programa denominado AGRAN (Queiroz, no prelo) com rotina de análise dos dados de granulometria elaborado em ambiente MATLAB 7.0.1, o que permite extrair resultados gráficos e numéricos referentes às características do tamanho do grão.

## Carbonatos

A determinação dos carbonatos totais foi realizada pelo método gravimétrico (BRIGGS, 1977; LORING & RANTALA, 1992; MARINONI *et al.*, 2000; RYBA & BURGESS, 2002). Cerca de 10 g de cada amostra foi pesada em balança digital analítica (modelo AY220 marca Marte) e posteriormente foi adicionado ácido clorídrico a 10% com o tempo de reação ocorrendo por aproximadamente 15 minutos. Após encerramento da liberação de gases da amostra, ou seja, a eliminação completa do carbonato, a amostra foi submetida a várias lavagens até a remoção do ácido, sendo realizada a secagem a 60 °C/18 h. Em seguida, pesou-se novamente o recipiente e pela diferença de massas obteve-se a quantidade de carbonato presente na amostra, sendo os valores expressos em percentual (%). O ataque ácido apresentou duração variável de 2 a 3 dias de acordo com a quantidade de carbonato presente na amostra.

A reação do ácido clorídrico com os carbonatos (mais comumente  $\text{CaCO}_3$ ) produz sal ( $\text{CaCl}_2$ ), gás carbônico e água. A produção de  $\text{CO}_2$  gera efervescência que pode ser utilizada como indicador da eficiência e andamento da análise. Assim, considera-se que a eliminação dos carbonatos esteja concluída quando não ocorrer mais a efervescência.

Cerca de 10 g de amostra foram pesadas ( $m_1$ ), em balança digital analítica modelo AY220 marca Marte, e posteriormente adicionado ácido clorídrico (HCl) com 10% de concentração, reagindo por aproximadamente 15 minutos. Nesse procedimento há liberação de gases, sendo por isso utilizado a capela, óculos e luvas. O ataque apresentou duração variável de 2 a 3 dias de acordo com a quantidade de carbonato presente na amostra.

Quando se encerrou a liberação de gases da amostra, ou seja, a eliminação completa do carbonato, esta foi submetida a várias lavagens até a remoção do ácido, depois foi realizada a secagem a 60° C/18 h. Pesou-se novamente o

recipiente ( $m_2$ ) e pela diferença de massas, obteve-se a quantidade média de carbonato presente na amostra.

$$m_c = m_1 - \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

onde:

$m_1$  = massa inicial

$m_2$  = peso final, após a dissolução do carbonato de cálcio.

$M_c$  = perda de massa em porcentagem.

Na maioria dos casos, a perda de massa em porcentagem ( $m_c$ ) é aproximadamente igual ao conteúdo de carbonato de cálcio.

O teor de siliciclásticos foi obtido pela subtração do peso inicial pelo peso final, após a dissolução do carbonato de cálcio. Os valores foram expressos em percentual (%) e a exatidão obtida com três repetições foi de 97%.

Os carbonatos foram analisados em duas frações do sedimento, seguindo o mesmo método analítico: sedimento total e sedimento < 2 mm. Os carbonatos totais foram usados para caracterizar as estações e para auxiliar na interpretação dos estudos biológicos (macrofauna, megafauna, fitobentos e ictiofauna demersal). Os carbonatos da fração < 2 mm foram usados para a interpretação dos resultados dos parâmetros químicos que, também foram analisados nessa fração.

## Classificação Textural-Composicional

As diferentes classes texturais tanto podem ocorrer em sedimentos de natureza composicional siliciclástica como carbonática, ou mista. Diante disso, foi realizada uma classificação faciológica das amostras integrando os resultados texturais e a concentração do teor de carbonatos dos sedimentos.

A classificação adotada foi a de Freire *et al.* (1997) adaptada de Dias (1996) tendo em vista a predominância de depósitos carbonáticos, formados por uma mistura biogênica/biodetrítica constituída por fragmentos de algas calcárias, moluscos, gastrópodes, briozoários, bivalves e foraminíferos. Esta classificação

foi posteriormente modificada por Vital *et al.* (2005), que propõe a alteração do termo litoclástico para siliciclástico por este ser mais apropriadamente aplicado a sedimentos que são compostos por minerais siliciclásticos e fragmentos de rochas, ou seja, argilitos, arenitos e conglomerados. O Quadro 4.2 contém a classificação faciológica textural-composicional adotada no mapeamento da plataforma continental de Sergipe-Alagoas.

**Quadro 4.2** - Classificação faciológica textural-composicional dos sedimentos do fundo marinho. Modificado de Freire *et al.* (1997) e Vital *et al.* (2005).

Subdivisões Principais	Seixos, Granulados, Coquinas ou Rodolitos (L<15%;Md>2mm)	Areias (L<15%; areiac+ lama>50%; Md<2mm)		Sedimentos Lamosos L>15%
		15%<superior a 2mm<50%	superior a 2mm<15%	
Sedimento Siliciclástico Carbonato < 30%	Cascalho siliciclástico	Areia siliciclástica com grânulos e cascalhos	Areia siliciclástica	Lama terrígena
Sedimento Sili-Biociclástico carbonato = 30 a 50%	Cascalho silici-biociclástico	Areia silici-biociclástica com grânulos e cascalho	Areia silici-biociclástica	Marga arenosa
Sedimento Bio-Siliciclástico carbonato = 50 a 70%	Cascalho bio-siliciclástico	Areia bio-siliciclástica com grânulos e cascalho	Areia bio-siliciclástica	Marga calcária
Sedimento Bioclástico Carbonato > 70%	Cascalho bioclástico	Areia bioclástica com grânulos e cascalho	Areia bioclástica	Lama calcária

Abreviatura: L = lama; Md = mediana

A partir desta base de dados, as amostras foram plotadas em ambiente SIG para a visualização da distribuição espacial e das classes citadas anteriormente. Em seguida, os resultados foram comparados com o mapa faciológico da plataforma continental elaborado na Etapa 1 do PCR-SEAL (UFS/PETROBRAS, 2011).



## IV.2.2 Matéria Orgânica, Carbono, Nitrogênio e Fósforo

### Matéria Orgânica

Na análise do teor de matéria orgânica foi empregado o método por via seca que consiste na calcinação do sedimento a uma temperatura de 550°C. Foram pesadas cerca de 4 g de amostra, as quais foram submetidas ao aquecimento em mufla por 2h a 550°C, segundo metodologia de Dean Jr. (1974). Em seguida, após resfriamento em dessecador, as amostras foram pesadas. A perda expressa, em percentagem, a diferença de peso correspondente às substâncias orgânicas, como mostra o cálculo abaixo:

$$MO \% = \frac{(m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}})}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (2)$$

onde:

$m_{\text{inicial}}$  = massa inicial da amostra

$m_{\text{final}}$  = massa final da amostra

Na análise de carbono orgânico, os sedimentos foram descongelados, homogeneizados no próprio recipiente de amostragem e uma alíquota dos sedimentos foi seca em estufa a 60°C até obtenção de peso constante.

As amostras foram peneiradas em malha de 2,0 mm para a remoção de fragmentos maiores antes das análises de CNS, fósforo orgânico e inorgânico, metais e hidrocarbonetos.

Em respeito às análises de enxofre os resultados indicaram valores abaixo do limite de detecção da técnica para todas as amostras.

### Carbono, Nitrogênio e Fósforo

Nas amostras de sedimento usadas na determinação de  $C_{\text{org}}$  a fração de carbono inorgânico dos sedimentos foi removida através de ataque ácido (HCl 10%), sob pH controlado (~2). O ácido foi adicionado em etapas sucessivas até o pH se estabilizar, caracterizando o fim da reação. O excesso de ácido foi

removido por lavagens sucessivas com água destilada.

Cerca de 5 a 10 mg de sedimento seco foram precisamente ( $\pm 0,01$ mg) pesados diretamente em cápsulas de estanho e inseridos no analisado elementar (Thermo Finningan, modelo EA1112) para a determinação de carbono orgânico ( $C_{org}$ ) e do nitrogênio total ( $N_{total}$ ) pelo método de combustão a seco (HEDGES & STERN, 1984). O equipamento foi calibrado com padrão de cistina (composição de 29,99% de C e 11,66% de N), analisado em triplicata, além de um branco. O cálculo da concentração foi realizado automaticamente pelo instrumento, considerando a área do pico gerado para cada composto e o fator de resposta de acordo com a calibração diária. A exatidão do método foi verificada com sedimento padrão (MESS-3), certificado para carbono orgânico.

Na análise do teor de fósforo, os sedimentos superficiais coletados especificamente para esta análise foram inicialmente secos a 60°C até massa constante e depois homogeneizados através de moagem em gral de porcelana até obter um material fino. Em seguida peneirados em malha de 2,0 mm e estocadas em frascos de vidro previamente limpos, até serem analisados.

Para a determinação do fósforo total ( $P_{total}$ ) cerca de 0,2 e 0,5 g da amostra do sedimento seco foi pesado em cadinho de porcelana e mantido em estufa durante 2 horas a uma temperatura de 105°C. Em seguida, a amostra foi calcinada a uma temperatura de 550°C durante 2 h, para oxidação da matéria orgânica e liberação de todos os compostos de fósforo sob a forma de ortofosfatos. O resíduo da calcinação foi transferido para um tubo da centrífuga e adicionado 20 mL de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. O tubo foi vedado e deixado em agitação por 16 h. Depois foi centrifugado a 4000 rpm por 15 min, transferido uma alíquota do extrato para um balão volumétrico de 100 mL e neutralizado pela adição de HCl diluído, usando fenolftaleína como indicador, e em seguida avolumado com água destilada, para posterior quantificação do fósforo.

Para a determinação do fósforo inorgânico ( $P_{inorg}$ ) foi usado o mesmo procedimento do fósforo total sem a calcinação da amostra do sedimento (ASPILA *et al.*, 1976). O teor de fósforo total ( $P_{total}$ ) ou fósforo inorgânico ( $P_{inorg}$ ) no extrato final foi quantificado pelo método espectrofotométrico do azul de molibdênio (ASTM\_APHA, 2005; GRASSHOFF *et al.*, 1983), que consiste na transferência de um volume conhecido de extrato (entre 5 e 20 mL) para uma

proveta graduada de 20 mL (o volume transferido deve ser anotado e o volume final de 20 mL deve ser completado com água destilada, se necessário).

Na etapa de quantificação deve ser adicionado 2,0 ml do reagente misto composto por molibdato de amônio/ácido sulfúrico/ácido ascórbico/tartarato emético. Após 30 minutos de reação a absorbância foi medida a 885 nm e a absorbância final de cada amostra analisada obtida pela subtração da absorbância da solução em branco. O limite de detecção do método corresponde a 0,0009 mg L<sup>-1</sup> de fósforo total (P<sub>total</sub>) ou fósforo inorgânico (P<sub>inorg</sub>).

O branco dos reagentes foi preparado com 20 mL de água destilada mais 2,0 mL do reagente misto. A absorbância do branco, medida a 885 nm após 30 min da sua preparação, deve ser menor que 0,002 para cubetas de 10 cm.

As determinações foram realizadas em duplicata e a eficiência da extração do fósforo foi determinada usando os padrões certificados de sedimento marinho, MESS-3 e PACS-2 da NRC-NCRC/Canadá. A recuperação para os dois padrões foi de 95,0 e 95,8% respectivamente, confirmando a exatidão da metodologia utilizada. Em cada amostra foram determinadas as frações de fósforo total (P<sub>total</sub>) e fósforo inorgânico usando o método proposto por Aspila *et al.* (1976). O fósforo orgânico (P<sub>org</sub>) foi calculado pela diferença entre o fósforo total (P<sub>total</sub>) ou fósforo inorgânico (P<sub>inorg</sub>).

### **IV.2.3 Métodos de Análise de Elementos Traços**

#### **Metais – Digestão Parcial**

A análise da concentração de metais obtida a partir da digestão parcial das amostras de sedimento foram realizadas de acordo com os procedimentos estabelecidos em USEPA 3051a, que inclui a digestão ácida (HNO<sub>3</sub>:HCl) em micro-ondas pressurizado (175°C ± 5°C em aproximadamente 5,5 ± 0,25 minutos, permanecendo a 175°C ± 5°C por 4,5 ± 0,25 minutos), sendo este procedimento adotado tanto para as amostras de sedimento como amostras de branco, soluções analíticas de referência para as curvas analíticas e materiais de referência.

O método 3051a (USEPA, 2013) é comparável ao método 3050 (USEPA, 2013) com aquecimento convencional, e ambos são indicados para fins regulatórios. O método 3051a tem como objetivo identificar e quantificar as concentrações de elementos ligados a matrizes e que são considerados móveis no meio ambiente. Nesse método não ocorre a solubilização total da amostra. Durante a digestão, o ácido extrai metais ligados aos sulfetos, hidróxidos, alguns óxidos, precipitados, entre outros. Desta maneira, alguns compostos refratários não são completamente solubilizados como quartzo, silicatos, dióxido de titânio, alumina e alguns tipos de óxidos. Os elementos ligados a esses materiais não são considerados móveis no meio ambiente e são excluídos de muitos mecanismos de transporte de poluição (USEPA, 1997). Alternativamente, as amostras podem ser digeridas com ácido nítrico concentrado,  $\text{HNO}_3$  e ácido clorídrico concentrado,  $\text{HCl}$ . Esta mistura ácida pode atingir altas temperaturas em matrizes com altas concentrações de matéria orgânica. Nesse caso, fornos com vasos de alta pressão podem ser requeridos. A adição de  $\text{HCl}$  é apropriada para estabilização de elementos como  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$  e altas concentrações de  $\text{Al}$  e  $\text{Fe}$ .

De acordo com as recomendações descritas no método 3051a da USEPA (1998), o uso de  $\text{HCl}$  pode limitar o uso de algumas técnicas ou aumentar as dificuldades para alguns sistemas de detecção. Uma dessas limitações pode ser observada na aplicação aos metais determinados por ET-AAS, devido às interferências geradas no tubo de grafite. Assim, essas interferências podem ser contornadas utilizando curvas de pirólise e atomização e modificadores químicos apropriados. Entretanto, dependendo dos concomitantes da matriz, nem sempre o êxito na qualidade dos resultados analíticos é satisfatório.

A limitação para o elemento  $\text{Hg}$  ocorre devido ao teor de cloro livre formado durante a digestão, uma vez que o cloro absorve no mesmo comprimento de onda do mercúrio (253,7 nm). Uma forma de contornar essa interferência é a utilização de sistemas de amalgamação.

O uso de  $\text{HCl}$  pode levar a aumentos de limites de detecção e brancos devido à suas impurezas (USEPA, 2013). Por outro lado, o uso de  $\text{HCl}$  destilado, ultra-puro ou de alta qualidade pode minimizar esses efeitos.

A concentração de  $\text{Hg}$  nas amostras de sedimentos foi determinada através da técnica de Absorção Atômica com geração de vapor frio (CV-AAS/Método SW846 EPA7470A). Utilizou-se como redutor uma solução de cloreto estanhoso.

As medidas do sinal de absorção atômica do vapor de Hg foram executadas utilizando-se um Espectrômetro de Absorção Atômica Shimadzu, modelo AA-6100, acoplado a sistema de geração de hidreto/vapor frio. O controle da qualidade analítica foi acompanhado pela análise do material de referência certificado (HISS e MESS).

Os demais metais foram extraídos seguindo uma única metodologia segundo a qual, uma massa representativa de aproximadamente 0,5 g de amostra de sedimento foi transferida para os vasos de digestão de teflon<sup>®</sup>. A digestão foi realizada em digestor de micro-ondas utilizando 9 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 3 mL de HCl concentrado. O tempo de reação foi de 10 minutos (175 °C ± 5°C em aproximadamente 5,5 ± 0,25 minutos, permanecendo a 175°C ± 5°C por 4,5 ± 0,25 minutos).

Após a digestão por micro-ondas, as amostras foram transferidas, sob filtração, para balão volumétrico de 50 mL ou tubo de polietileno com seguidas lavagens do resíduo retido no papel de filtro com água deionizada. Em seguida, o volume foi completado com água ultrapura até a marca de aferição do balão. As soluções analíticas de referência, para as curvas analíticas, os brancos, e amostras fortificadas foram processadas da mesma forma que as amostras.

Os extratos obtidos foram analisados por Espectrometria de Emissão por Plasma Indutivamente acoplado (ICP OES), em equipamento Varian 720-ES, segundo Quadro 4.2.

O arsênio foi determinado usando-se o método SW846 EPA 7061- A. A concentração de As nas amostras de sedimentos foi determinada através da técnica de Absorção Atômica com geração de Hidreto. Utilizou-se como redutor uma solução de cloreto estanhoso. As medidas do sinal de absorção atômica por geração de hidreto foram realizadas utilizando-se um Espectrômetro de Absorção Atômica Shimadzu, modelo AA-6100, acoplado a sistema de geração de hidreto. O controle da qualidade analítica foi acompanhado pela análise do material de referência certificado (USEPA, 1998).

## Metais Totais

A quantificação dos metais totais foi realizada de acordo com o método 3052 (USEPA, 2013), que inclui a digestão ácida (HNO<sub>3</sub>, HCl, HF concentrados) em

micro-ondas pressurizado. A diferença principal com os métodos anteriores é a adição do ácido HF que permite a digestão total dos metais nas matrizes, incluindo extração dos metais ligados aos sulfetos, hidróxidos, alguns óxidos, precipitados e silicatos (USEPA, 2013).

O método USEPA 3052 não é recomendado pela EPA em suas aplicações para fins regulatórios. O método USEPA 3052 é apropriado para aquelas pesquisas que requerem decomposição total da amostra, como estudos geológicos, balanços de massas, análise de materiais de referência, entre outros.

Na etapa de digestão, uma massa representativa de aproximadamente de 0,5 g de amostra de sedimento foi transferida para os vasos de digestão de teflon<sup>®</sup>. A digestão foi realizada em digestor de micro-ondas utilizando 9 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 3 mL de HCl concentrado e 3 mL de HF concentrado. O tempo de reação foi de 10 minutos (175°C ± 5°C em aproximadamente 5,5 ± 0,25 minutos, permanecendo a 175°C ± 5°C por 4,5 ± 0,25 minutos).

Após a digestão por micro-ondas, as amostras foram transferidas sob filtração para tubo de polietileno com seguidas lavagens do resíduo retido no papel de filtro com água deionizada. Em seguida, o volume foi aferido com água deionizada até a marca.

As soluções analíticas de referência para as curvas analíticas, os brancos, e material de referência foram processadas da mesma forma que as amostras. Os limites de detecção e quantificação para cada metal e semi-metal estão especificados no Quadro 4.3.

**Quadro 4.3 - Resumo dos métodos de análises dos metais e semi metais**

Elemento	Método Utilizado	LD (µg.g <sup>-1</sup> )*	LQ (µg.g <sup>-1</sup> )
Al	SM-3120 - B - Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES – <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )	0,790	0,900
As	SM-7061 – A – Espectrometria de Absorção Atômica (AA Geração de Hidreto")	0,007	0,022
B	SM-3120 - B - Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES – <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )	0,007	0,021
Ba	SM-3120 - B - Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES – <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )	0,005	0,016

(continua)

(conclusão – Quadro 4.3)

Elemento	Método Utilizado	LD ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )*	LQ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Cd	SM-3120 - B - Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES – <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )	0,040	0,130
Co	SM-3120 - B - Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES – <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )	0,030	0,030
Cr	SM-3120 - B - Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES – <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )	0,027	0,090
Cu	SM-3120 - B - Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES – <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )	0,003	0,009
Fe	SM-3120 - B - Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES – <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )	0,215	0,716
Hg	EPA 7470 A - Mercury in Liquid Waste ( <i>Manual Cold-vapor Technique</i> )	0,001	0,003
Li	SM-3120 - B - Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES – <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )	0,020	0,058
Mn	SM-3120 - B - Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES – <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )	0,006	0,020
Ni	SM-3120 - B - Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES – <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )	0,010	0,030
Pb	SM-3120 - B - Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES – <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )	0,040	0,130
V	SM-3120 - B - Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES – <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )	0,005	0,015
Zn	SM-3120 - B - Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES – <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )	0,050	0,156

\*LD = limite de detecção e LQ = limite de quantificação

#### IV.2.4 Hidrocarbonetos de Petróleo: HTP, Alifáticos, HPA

##### Extração

O procedimento de extração teve como referência o método EPA 3540c (*Soxhlet Extraction*). A amostra de sedimento preservada (-18°C) foi retirada do freezer e colocada no refrigerador a 4°C por 24 horas. Em seguida, 50 g de amostra úmida foram liofilizadas. Uma sub-amostra de 10 g foi transferida para o

cartucho do Extrator Soxhlet, onde foram adicionados 100  $\mu\text{L}$  dos padrões subrogados para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (terfenil-d 14, 1  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) e 50  $\mu\text{L}$  dos padrões subrogados para os hidrocarbonetos alifáticos (n-C<sub>12</sub>d, n-C<sub>20</sub>d, n-C<sub>24</sub>d, n-C<sub>30</sub>d, 100  $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ). Diclorometano (150 mL) foi usado como solvente extrator e foi adicionado fio de cobre ativado para eliminação de sulfetos do extrato. Depois de um tempo de extração de 4 horas o extrato foi concentrado até 2 mL em evaporador rotatório (40°C, 80 rpm), adicionados mais 10 mL de n-hexano no balão (para a troca do solvente) e novamente concentrado até 2 mL (45°C, 80 rpm). O extrato foi transferido para a coluna de fracionamento.

A coluna de fracionamento teve como método de Referência o EPA 3600c (*Clean-up*) adaptado a partir do trabalho de dos Santos (2011). A modificação foi com relação às massas dos adsorventes usados na coluna cromatográfica. O diclorometano foi usado para condicionar a fase estacionária da coluna cromatográfica, formada por 1 g de alumina neutra (desativada a 2%), 2 g de sílica (desativada a 5%) e sulfato de sódio, colocado acima e abaixo dos adsorventes. Após o acondicionamento foi feita a troca de solvente para o n-hexano.

O extrato concentrado obtido da extração Soxhlet foi transferido para a coluna de *clean-up* e a fração dos hidrocarbonetos alifáticos (F1) foi eluída lentamente com 6 mL de n-hexano. A fração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (F2) foi eluída com 20 mL da mistura diclorometano/n-hexano (1:1). As frações foram concentradas separadamente em evaporador rotatório (40°C, 80 rpm) e os extratos finais foram avolumados para 1 mL.

Volumetricamente, 0,5 mL de F1 e 0,5 mL de F2 foram transferidos para um frasco de injeção, adicionados 50  $\mu\text{L}$  do padrão interno de n-C<sub>16</sub>d (concentração 100  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) e injetado 1  $\mu\text{L}$  no cromatógrafo em fase gasosa com detector de ionização com chama (CG-DIC) para análise de hidrocarbonetos totais do petróleo (HTP). Ao extrato restante de F1 (0,5 mL) foram adicionados 25  $\mu\text{L}$  (concentração 100  $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ) do padrão interno de n-C<sub>16</sub>d e injetado 1,0  $\mu\text{L}$  no cromatógrafo em fase gasosa com detector de ionização com chama (CG-DIC) para análise de hidrocarbonetos alifáticos (HA). Ao extrato restante de F2 (0,5 mL) foram adicionados 50  $\mu\text{L}$  (concentração 0,5  $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ) da solução de padrão internos de HPA (naftaleno-d8; acenafteno-d10; fenantreno-d10; criseno-d12; perileno-d12; 1,4-diclorobenzeno-d4) e injetado 1,0  $\mu\text{L}$  no cromatógrafo em fase



gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (CG-EM) para análise dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

### **Condições Cromatográficas para Análise dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – HPA**

As análises cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo de fase gasosa (CG-EM) da marca Shimadzu, modelo GC-2010 acoplado ao espectrômetro de massas modelo QP-2010 Plus, injetor AOC20i, da marca Shimadzu, coluna capilar NST- 5MS (5% difenil 95% dimetilpolisiloxano; 30 m, 0,25 mm id, 0,25  $\mu\text{m}$ ; Nano Separation Technologies, Brazil). A programação do forno foi a seguinte: 40°C (2min); 25°C.min<sup>-1</sup>- 100°C (0min); 5°C. min<sup>-1</sup>- 230°C (0min); 2°C.min<sup>-1</sup> – 270°C (5min); 5°C.min<sup>-1</sup> – 320°C (0min). Temperatura do injetor no modo *splitless* foi 300°C, com tempo de 1 min. A temperatura da interface foi 300°C e a temperatura da fonte de íons foi de 230°C. Hélio (99,995%) foi usado como gás de arraste com vazão de 0,8 mL min<sup>-1</sup>. O espectrômetro de massas foi operado no modo SIM (monitoramento de íons selecionados) com ionização por elétrons (EI) a 70 eV. O volume de injeção dos extratos foi de 1,0  $\mu\text{L}$ . O banco de dados utilizado foi da WILEY, 8ª edição. O *tunning* realizado no espectrômetro de massas para monitoramento dos íons de quantificação dos HPA foi feito com perfluorobutilamina (PFTBA).

### **Condições Cromatográficas para Análise dos Hidrocarbonetos Totais (HTP), dos Alifáticos (HA) e da Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR)**

As análises cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo de fase gasosa (CG-DIC) da marca Shimadzu, modelo GC-2010 com detector de ionização com chama (DIC), injetor Shimadzu modelo AOC20i, coluna capilar NST05 (5% difenil 95% dimetilpolisiloxano; 30 m, 0,32 mm id, 0,25  $\mu\text{m}$ ; Nano Separation Technologies, Brasil). A programação do forno: 60°C (1,5 min); 6°C. min<sup>-1</sup> – 315°C (10min). Temperatura do injetor no modo *splitless* foi 300 °C, com tempo de 1 min, e do injetor foi de 315°C. Hélio (99,995%) foi usado como gás de

arraste com vazão de  $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ . Os gases usados para o detector DIC foram: gás *make-up*:  $\text{N}_2$  ( $45 \text{ mL.min}^{-1}$ ), ar sintético ( $360 \text{ mL.min}^{-1}$ ) e  $\text{H}_2$  ( $33 \text{ mL.min}^{-1}$ ).

Para o controle de qualidade analítica, observaram-se os seguintes procedimentos:

- 1) Após a coleta, as amostras de sedimento foram congeladas a  $-18^\circ\text{C}$ ;
- 2) Para os brancos de campo e do método analítico foi usado o sulfato de sódio anidro;
- 3) Para cada batelada de 36 amostras foi realizado um teste de fortificação. Ao sulfato de sódio anidro foram adicionados os padrões de hidrocarbonetos alifáticos ( $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$ );
- 4) Análise quantitativa - método padrão interno, com n-alcenos de n- $\text{C}_8$  a n- $\text{C}_{40}$ , os isoprenóides pristano e fitano, os padrões subrogados (n- $\text{C}_{12\text{d}}$ , n- $\text{C}_{20\text{d}}$ , n- $\text{C}_{24\text{d}}$  e n- $\text{C}_{30\text{d}}$ ) e o padrão interno (n- $\text{C}_{16\text{d}}$ ), de acordo com as concentrações na Tabela 4.1. A curva analítica foi checada semanalmente com a injeção aleatória de um dos pontos da curva.

**Tabela 4.1** - Curva analítica dos padrões de hidrocarbonetos alifáticos em CG-FID

Curva	Alifático (HA) ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )	Subrogado ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )	Padrão interno ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )
1	1	1	5
2	5	5	5
3	10	10	5
4	25	25	5
5	50	50	5

- 1) A curva analítica para análise dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos: a quantificação dos HPA foi pelo método de padrão interno, com uma mistura de 16 compostos de HPA prioritários USEPA e de três HPA não prioritários (dibenzotiofeno, benzo(e)antraceno e perileno), divididos em 2 curvas analíticas (triplicata): uma para baixas concentrações ( $5$  a  $100 \text{ ng.mL}^{-1}$ ) e outra para concentrações elevadas ( $100$  a  $1000 \text{ ng.mL}^{-1}$ ); em cada uma dessas soluções foi adicionado o padrão subrogado terfenil-d14 e solução de padrão internos de HPA

(naftaleno-d8; acenafteno-d10; fenantreno-d10; criseno-d12; perileno-d12; 1,4-diclorobenzeno-d4) de acordo com as concentrações abaixo (Tabela 4.2).

**Tabela 4.2 - Curva analítica dos padrões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em CG-MS**

Curva	HPA (ng.mL <sup>-1</sup> )	subrogado (ng. mL <sup>-1</sup> )	padrão interno (µg.mL <sup>-1</sup> )
1	5	0,5	0,5
2	10	0,5	0,5
3	25	0,5	0,5
4	50	0,5	0,5
5	100	10,0	0,5
6	250	10,0	0,5
7	500	10,0	0,5
8	750	10,0	0,5
9	1000	10,0	0,5

- 2) Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) dos hidrocarbonetos alifáticos e dos policíclicos aromáticos do método analítico validado no laboratório estão apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4.

**Tabela 4.3 - Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) dos hidrocarbonetos alifáticos**

Alcanos	LD (µg.g-1)	LQ (µg.g-1)
C8	0,006	0,020
C9	0,004	0,012
C10	0,001	0,002
C11	0,001	0,002
C12d	0,018	0,055
C12	0,001	0,002
C13	0,001	0,004
C14	0,005	0,016
C15	0,002	0,006
C16	0,006	0,019
C17	0,006	0,018

(continua)

(conclusão – Tabela 4.3)

PRISTANO	0,009	0,026
C18	0,008	0,023
FITANO	0,009	0,029
C19	0,011	0,032
C20d	0,008	0,024
C20	0,008	0,024
C21	0,006	0,018
C22	0,003	0,011
C23	0,001	0,004
C24d	0,002	0,006
C24	0,001	0,004
C25	0,002	0,007
C26	0,004	0,012
C27	0,006	0,017
C28	0,007	0,022
C29	0,002	0,007
C30	0,013	0,038
C31	0,030	0,090
C32	0,015	0,046
C33	0,023	0,069
C34	0,026	0,078
C35	0,018	0,055
C36	0,012	0,037
C37	0,022	0,067
C38	0,025	0,075
C39	0,016	0,049
C40	0,017	0,050

**Tabela 4.4 - Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**

HPA	LD* ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
Naftaleno	0,2	0,5
Acenaftileno	0,4	1,3
Acenafteno	0,4	1,3
Fluoreno	0,7	2,2
Dibenzotiofeno	0,6	2,0
Fenantreno	0,4	1,3
Antraceno	0,8	2,3

(continua)

(conclusão – Tabela 4.4)

HPA	LD* ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
Fluoranteno	0,5	1,5
Pireno	0,4	1,4
Benzo(a)antraceno	0,2	0,6
Criseno	0,2	0,6
Benzo(b)fluoranteno	0,2	0,6
Benzo(k)fluoranteno	0,6	1,8
Benzo(e)pireno	0,2	0,6
Benzo(a)pireno	0,8	2,3
Perileno	0,6	2,0
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0,3	0,9
Dibenzo(a,h)antraceno	0,6	1,7
Benzo(g,h,i)perileno	0,4	1,3

\*LD = limite de detecção e LQ = limite de quantificação

- 3) As recuperações dos padrões subrogados para os hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos foram obtidos para cada amostra e os resultados foram entre 40 e 120%. Esses valores não foram utilizados para corrigir os resultados das concentrações dos compostos obtidos nas amostras de sedimento.

#### IV.2.5 Métodos de Avaliação da Qualidade dos Sedimentos

Para efeito de validação da metodologia empregada para metais foram realizadas análises de quatro sedimentos certificados segundo o mesmo procedimento analítico empregados para as amostras desta pesquisa. As Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam os resultados das análises dos padrões de referência (HISS-1 e PACS-2) e (MESS-3) oriundos do *National Research Council* Canadá, para abertura total, e a Tabela 4.7 apresenta os resultados das análises do padrão de referência certificado (LKSD-1) para abertura parcial. A recuperação variou de 86,8 a 105,8%, indicando a adequabilidade do método a análise de sedimentos marinhos.

**Tabela 4.5 - Valores obtidos para os materiais de referência certificados HISS-1 e PACS-2 (n = 3)**

Elemento	HISS-1		PACS-2	
	Certificado (mg/kg)	Encontrado (mg/kg)	Certificado (mg/kg)	Encontrado (mg/kg)
Ba	nc	130,1 ± 4,2	nc	187,3 ± 3,1
Cd	0,024 ± 0,009	< 0,14	2,11 ± 0,15	2,030 ± 0,038
Cr	30,0 ± 6,8	28,3 ± 3,6	90,7 ± 4,6	82,8 ± 3,4
Cu	2,29 ± 0,37	2,12 ± 0,45	310 ± 12	297,9 ± 2,8
Hg	0,01	< 0,003	3,04 ± 0,20	2,91 ± 0,59
Mn	66,1 ± 4,2	54,9 ± 2,1	440 ± 19	409,9 ± 7,9
Ni	2,16 ± 0,29	1,89 ± 0,32	39,5 ± 2,3	36,8 ± 2,1
Pb	3,13 ± 0,40	2,96 ± 0,76	183 ± 8	171,9 ± 5,3
V	6,80 ± 0,78	5,2 ± 0,9	133 ± 5	122,5 ± 4,2
Zn	4,94 ± 0,79	5,19 ± 1,1	364 ± 23	377,2 ± 7,1

**Tabela 4.6 - Valores obtidos para os materiais de referência certificados MESS-3 (n = 3)**

Elemento	MESS-3	
	Certificado (mg/kg)	Encontrado (mg/kg)
Al*	8,59 ± 0,23	7,78 ± 0,91
Ba	nc	130,1 ± 4,2
Cd	0,24 ± 0,01	0,22 ± 0,03
Cr	105 ± 4	99,8 ± 4,9
Cu	33,9 ± 1,6	31,8 ± 0,98
Fe*	4,34 ± 0,11	4,59 ± 1,23
Hg	0,091 ± 0,009	0,115 ± 0,010
Mn	324 ± 12	299,2 ± 9,9
Ni	46,9 ± 2,2	49,7 ± 1,44
Pb	21,1 ± 0,7	20,6 ± 0,4
V	243,1 ± 10,8	219,9 ± 6,9
Zn	159,0 ± 8,0	168,1 ± 9,1

Legenda: \*Valor em %

**Tabela 4.7 - Concentrações medidas ( $\mu\text{g g}^{-1}$ , Fe %) com os valores do certificado do sedimento de lago LKSD-1 na análise do metal parcial (n = 3)**

Elemento	LKSD-1	
	Certificado (mg/kg)	Encontrado (mg/kg)
Co	8	8,3 ± 0,4
Cr	12	11,6 ± 0,8
Cu	44	44,7 ± 0,5

(continua)

(continuação – Tabela 4.7)

Fe*	1,8	1,75 ± 0,4
Mn	460	472,9 ± 9,3
Ni	11	10,4 ± 0,3
Pb	84	77,4 ± 1,3
Zn	337	322,0 ± 8,1

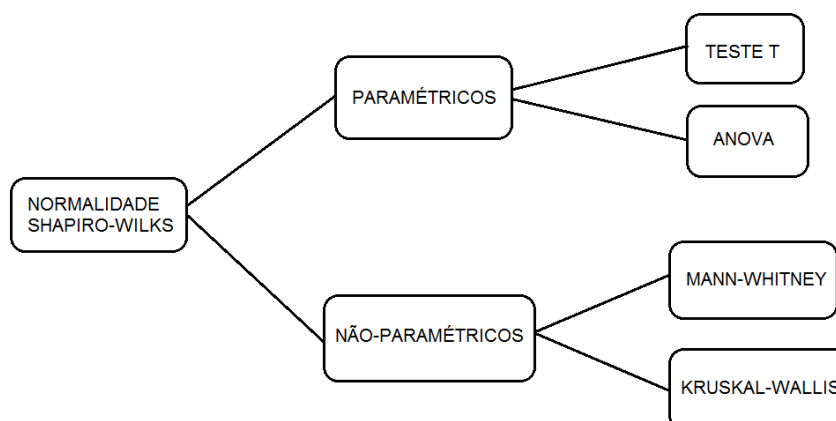
Legenda: \*Valor em %

#### IV.2.6 Testes de Hipótese Métodos Estatísticos na Análise Multivariada

A estatística descritiva foi aplicada ao conjunto de resultados no intuito da elaboração de tabelas que permitissem a análise quantitativa dos resultados bem como a comparação com resultados de outros estudos. Os valores das médias, medianas, desvios, máximos e mínimos foram apresentados na forma de tabelas e gráficos.

A estatística indutiva foi aplicada aos conjuntos de resultados através dos testes de hipótese realizados pelo emprego do *software* livre nomeado como PAST (HAMMER *et. al.*, 2001), sendo o valor de "p" o principal critério de diagnóstico na aceitabilidade das hipóteses. Todos os testes foram aplicados a 95% de confiança ( $\alpha = 0,05$ ). As hipóteses foram formuladas para avaliar o padrão normal de distribuição de resultados, o efeito da sazonalidade na magnitude das variáveis, bem como a influência da faixa batimétrica e do tipo de fundo marinho como fatores discriminantes de comportamento das variáveis.

Os testes seguiram a metodologia de classificação dos conjuntos de resultados conforme a lógica do fluxograma apresentado no esquema a seguir.



Os resultados considerados como tendo distribuição normal foram testados em respeito ao efeito de sazonalidade utilizando o teste t ( $\alpha = 0,05$ ) e para a análise da influência da profundidade e da localização das estações nos setores foi empregada a análise de variância (ANOVA). Para as variáveis de comportamento não-paramétrico foram empregados o teste U de Mann-Whitney (com o valor de  $p$  corrigido pela técnica de Bonferroni) para análise da influência da sazonalidade e o teste de Kruskal-Wallis para análise das hipóteses de influência da profundidade e dos setores geológicos pré-estabelecidos.

Para entendimento das associações entre as variáveis foram empregadas matrizes de correlação obtidas pelo método de Spearman sendo consideradas como significativas para interpretação os valores das associações positivas acima de +0,5, uma vez que os valores podem estar descritos num intervalo de -1 a 1. As associações negativas ou inversas também seguiram o mesmo critério, bem como a análise de Cluster hierárquico que permite reconhecer as similaridades e dissimilaridades dos conjuntos de variáveis a partir das distâncias euclidianas.

Os parâmetros geoquímicos foram usados para interpretação dos dados biológicos (fitobentos, macrofauna, megafauna e ictiofauna demersal): carbonato total, carbonato na fração < 2 mm, carbono orgânico, nitrogênio total, fósforo inorgânico, fósforo orgânico, fósforo total, distribuição de frequência grãos (17 classe de  $\phi$  variando de - 3,5 até > 4,0), silte, areia muito fina, areia média, areia grossa, grânulo, seixo, moda, média, desvio padrão, assimetria, curtose, temperatura, salinidade e oxigênio dissolvido na camada próxima ao fundo.



### **IV.3 GRANULOMETRIA, CARBONATOS E CLASSIFICAÇÃO TEXTURAL-COMPOSICIONAL**

Os dados das análises sedimentológicas realizadas no âmbito do estudo de caracterização química e biológica da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas foram comparados com os dados espacializados nos mapas texturais e faciográficos elaborados na Etapa I do PCR-SEAL (Caracterização Geológica da Plataforma Continental), entregue ao IBAMA em dezembro de 2011 (UFS/PETROBRAS, 2011). Os resultados sedimentológicos das novas amostras coletadas foram compatíveis com o mapeamento anteriormente realizado.

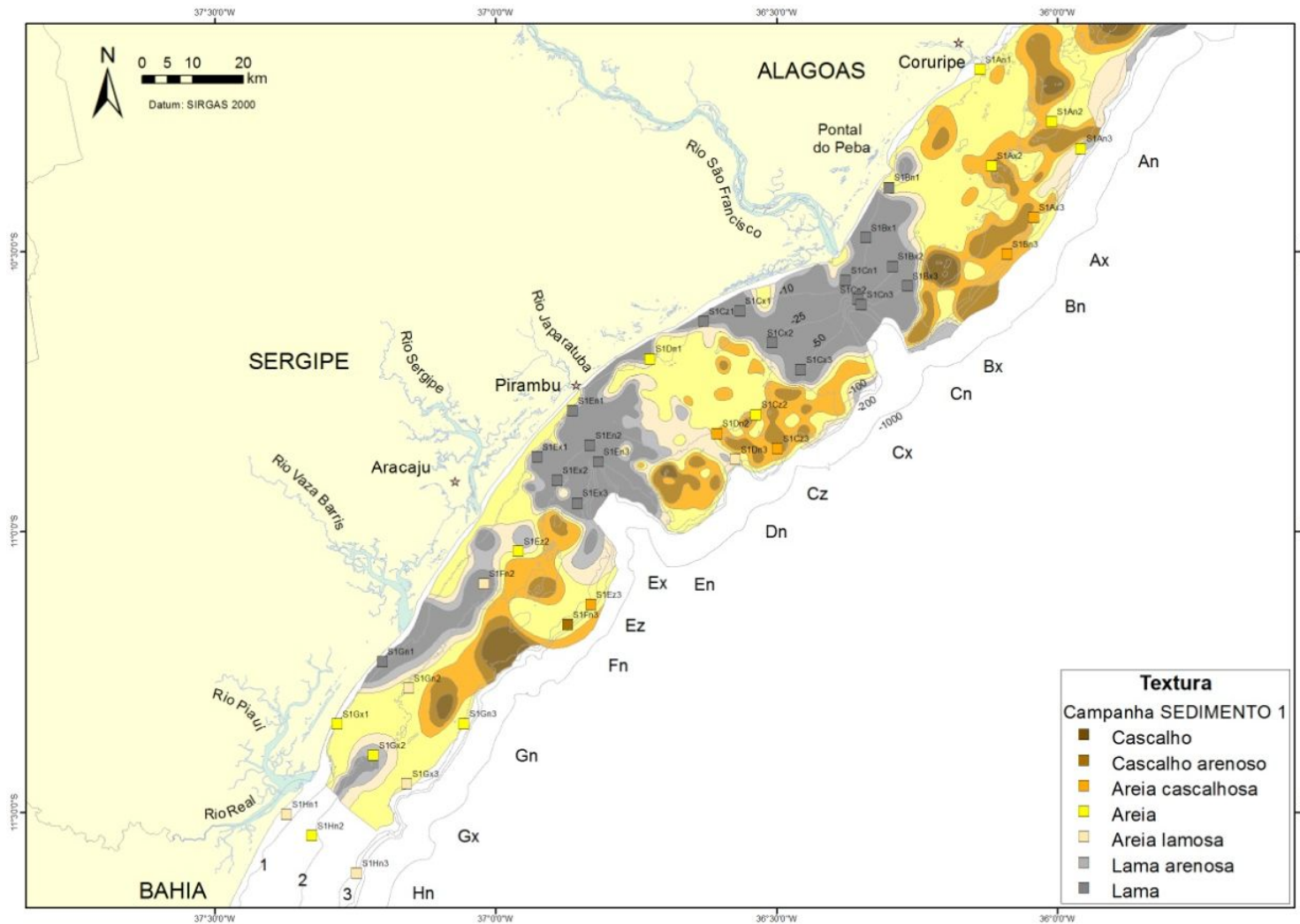
As discrepâncias observadas para a textura dos sedimentos de fundo coletados nas campanhas SED1, SED2, ARR1 e ARR2 e o mapeamento anteriormente realizado podem ser explicadas pela grande variação natural do fundo marinho na costa de Sergipe e Alagoas e as linhas de contorno das fácies texturais mapeadas. A escala usada para mapeamento (1:250.000) e o método de interpolação dos dados utilizados para gerar as curvas que delimitam as fácies texturais sedimentares podem resultar em imprecisão nas linhas de contorno. Também existe a possibilidade de ocorrer uma faixa de transição entre as fácies texturais mapeadas.

#### **IV.3.1 Granulometria**

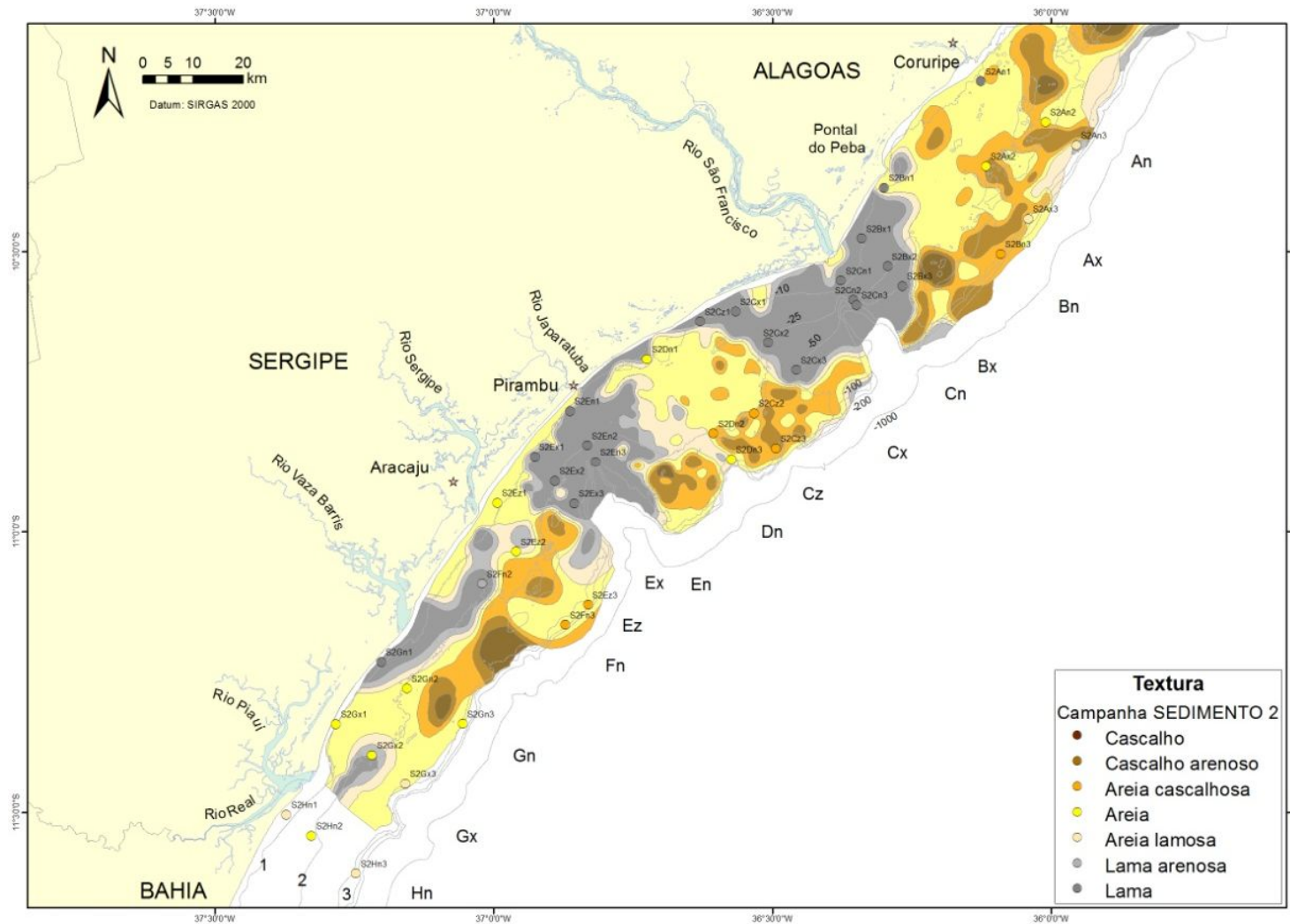
A seguir serão apresentados os resultados das análises granulométricas realizadas nas amostras coletadas nas campanhas oceanográficas SED1, SED2, ARR1 e ARR2 e comparados com a textura sedimentar prevista nos mapas com escala 1:250.000. As alterações de textura sedimentar observadas em cada estação para as coletas realizadas nos períodos seco e chuvoso também foram consideradas.

Os resultados das 41 amostras obtidas na campanha SED1 (período seco) não apresentaram variações significativas em relação ao mapeamento realizado na Etapa I do PCR-SEAL. Algumas amostras (An03, Ax02, Bn01, Cz02, Fn02, Fn03, Gn02 e Gx02) apresentaram texturas diferentes em relação mapeamento prévio do fundo, mas encontram-se próximas do contato com as suas respectivas texturas. Comparando os resultados de texturas das 42 amostras obtidas na

campanha SED2 (período chuvoso) com o mapeamento sedimentar prévio verificou-se diferenças em 11 estações (An01, An02, An03, Ax02, Ax03, Bn01, Dn03, Ez03, Fn03, Gx02 e Gx03). Entretanto, estas diferenças podem ser atribuídas às imprecisões na escala do mapa, já que estas estações encontram-se a pequenas distâncias das suas áreas de domínio textural (Figuras 4.1 e 4.2).



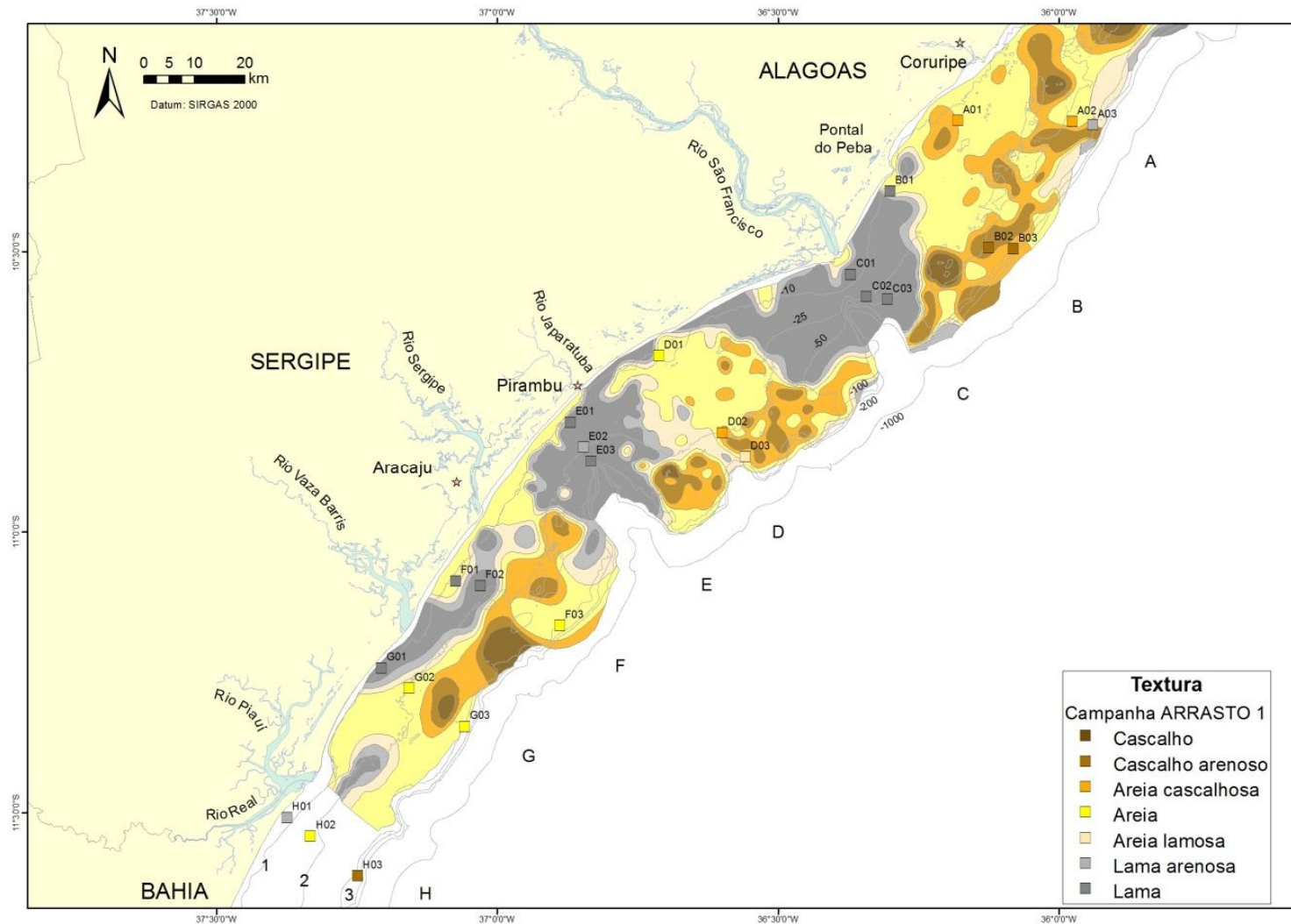
**Figura 4.1** - Textura dos sedimentos de fundo nas estações da campanha SED1 sobre mapa de fácies texturais da plataforma.



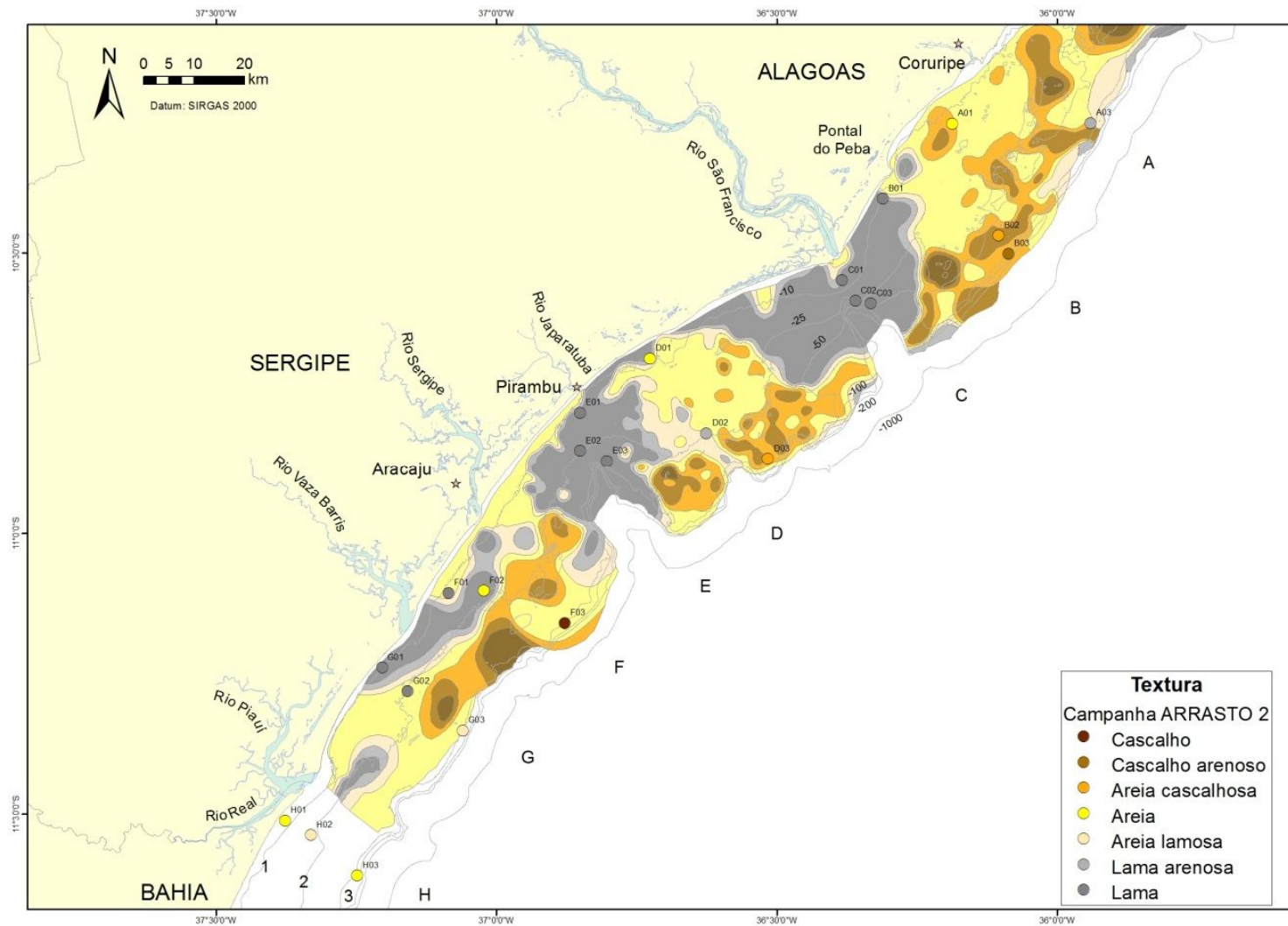
**Figura 4.2** - Textura dos sedimentos de fundo nas estações da campanha SED2 sobre mapa de fácies texturais da plataforma.

Os resultados das 24 amostras de sedimento da campanha ARR1 (período seco) sugerem que as amostras não apresentaram variações significativas em relação ao mapeamento preliminar, a exceção das estações A02, A03, B03 e F01 que apresentaram resultados diferentes do mapeamento anterior embora os mesmos estejam próximos ao do contato em relação à sua respectiva textura (Figuras 4.3 e 4.4).

Comparando os 23 resultados obtidos nas amostras de sedimento da campanha ARR2 (período chuvoso) com o mapeamento anterior verificou-se que as estações A01, A03, B02, B03, F02, F03, G02 e G03 apresentaram classificação textural diferente, porém próximas da área de contato.



**Figura 4.3** - Textura dos sedimentos de fundo nas estações da campanha ARR1 sobre mapa de fácies texturais da plataforma.



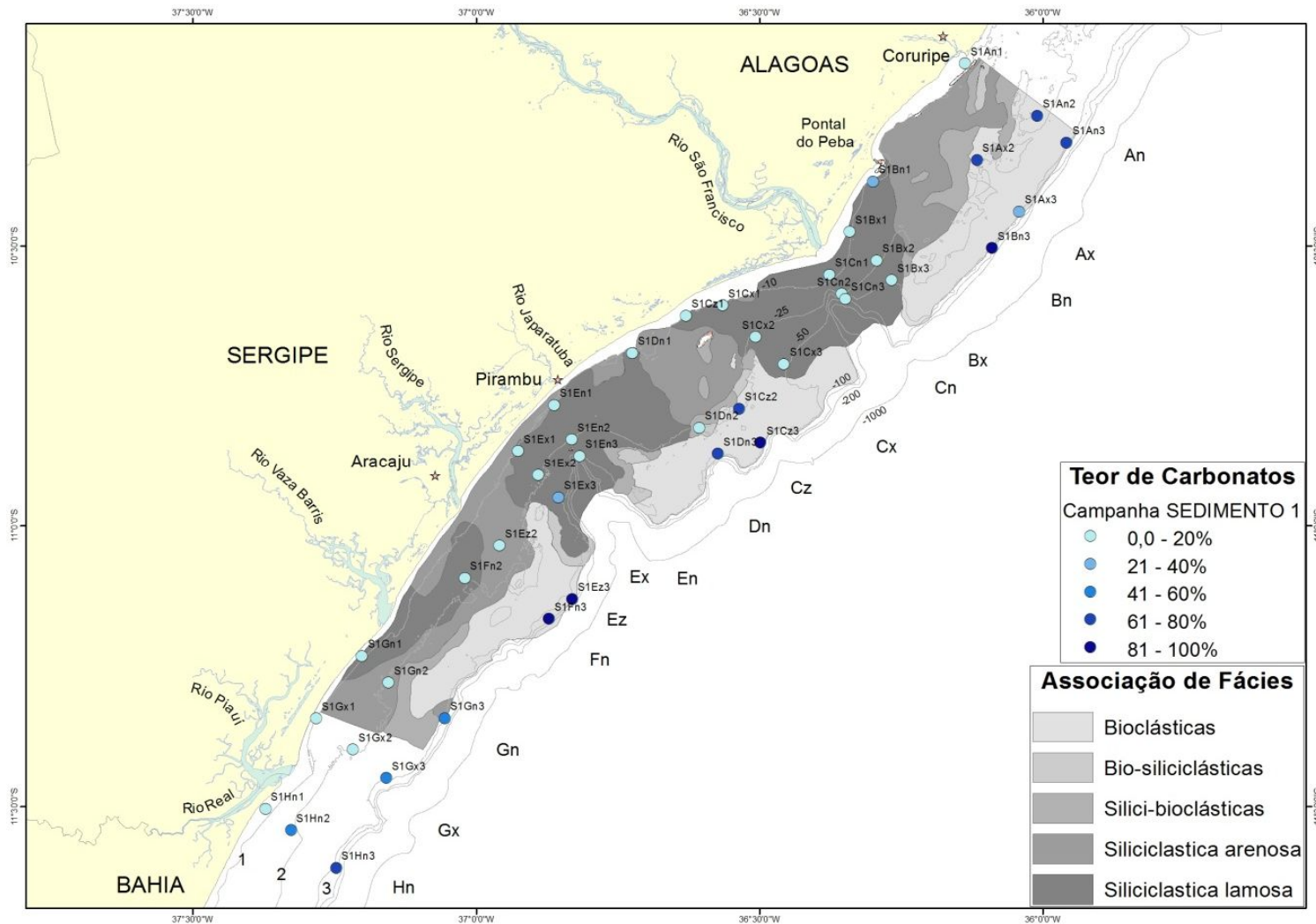
**Figura 4.4** - Textura dos sedimentos de fundo nas estações da campanha ARR2 sobre mapa de fácies texturais da plataforma.

### **IV.3.2 Teor de Carbonatos**

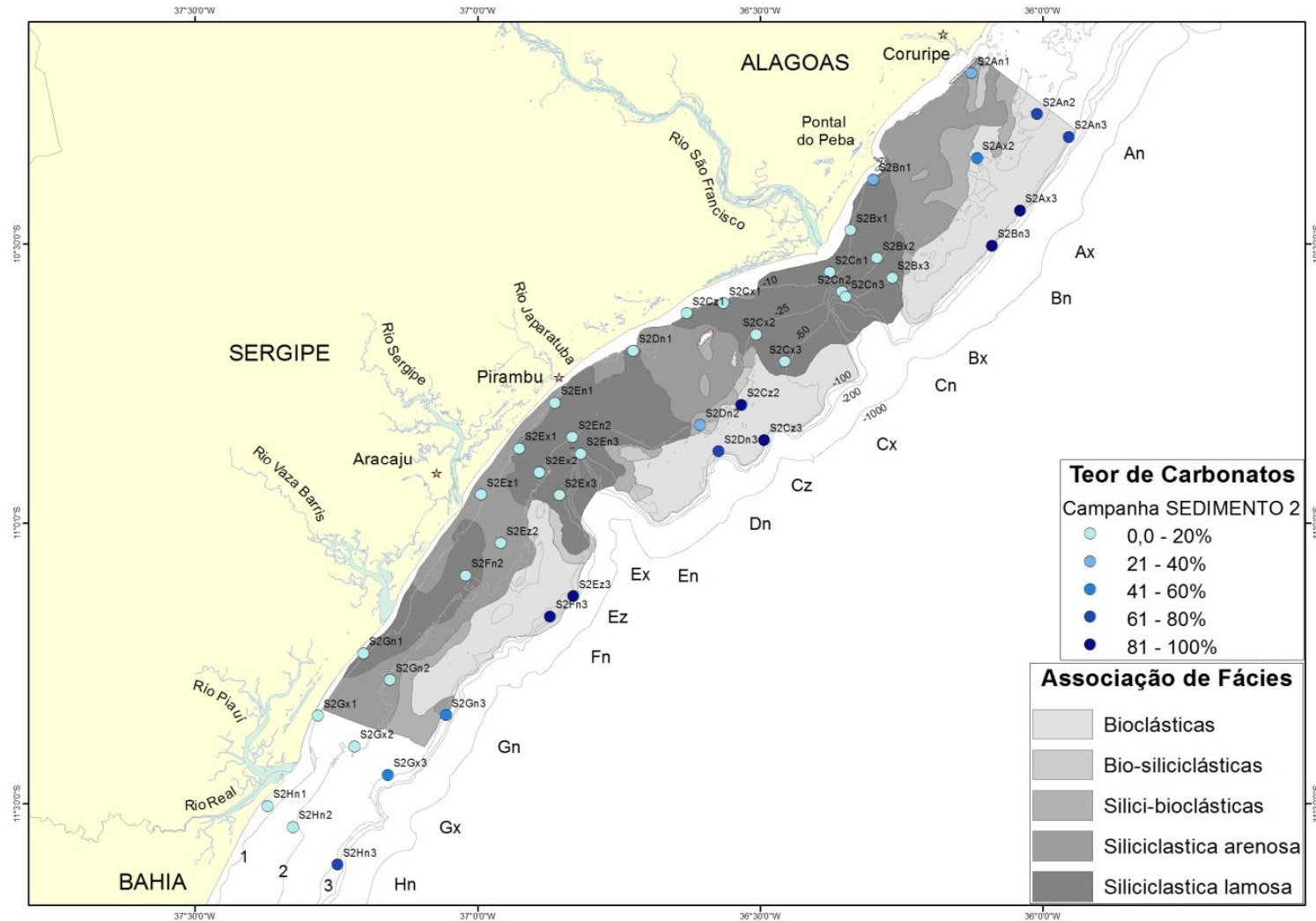
A natureza dos sedimentos (siliciclásticos, mistos ou carbonáticos) de todas as classes granulométricas foi determinada pela análise do teor de carbonatos. Os sedimentos constituídos exclusivamente por carbonatos se concentram na borda da plataforma continental e no setor 1 ao sul de Alagoas. O conteúdo de carbonatos das estações do presente estudo não apresentou diferença significativa entre os períodos seco e chuvoso nas amostras das campanhas de sedimento, porém apresentou forte variação espacial. O teor de carbonatos variou de 3,1 (Dn01) a 97,1% (Ez03) para as amostras SED1 e entre 1,8 (Dn01) a 97,8% (Fn02) para as amostras SED2 (Tabela 4.1 e Figuras 4.5 e 4.6).

Os carbonatos predominam na plataforma externa, no sul de Alagoas e no norte de Sergipe, onde os teores de carbonato total encontram-se acima de 70% nas campanhas SED1 e SED2. Os menores teores de carbonato coincidem com a região de domínio de lama, localizadas nas regiões da plataforma continental adjacentes à foz dos rios. Para as campanhas de arrasto as concentrações de carbonatos foram muito semelhantes nos períodos seco e chuvoso, não evidenciando nenhuma mudança significativa. A quantidade de carbonato variou de 1,5 (D01) a 98,4% (B02) nas amostras da campanha ARR1, e de 1,2 (D01) a 98,2% (B02) nas amostras da campanha ARR2 (Figuras 4.7 e 4.8).

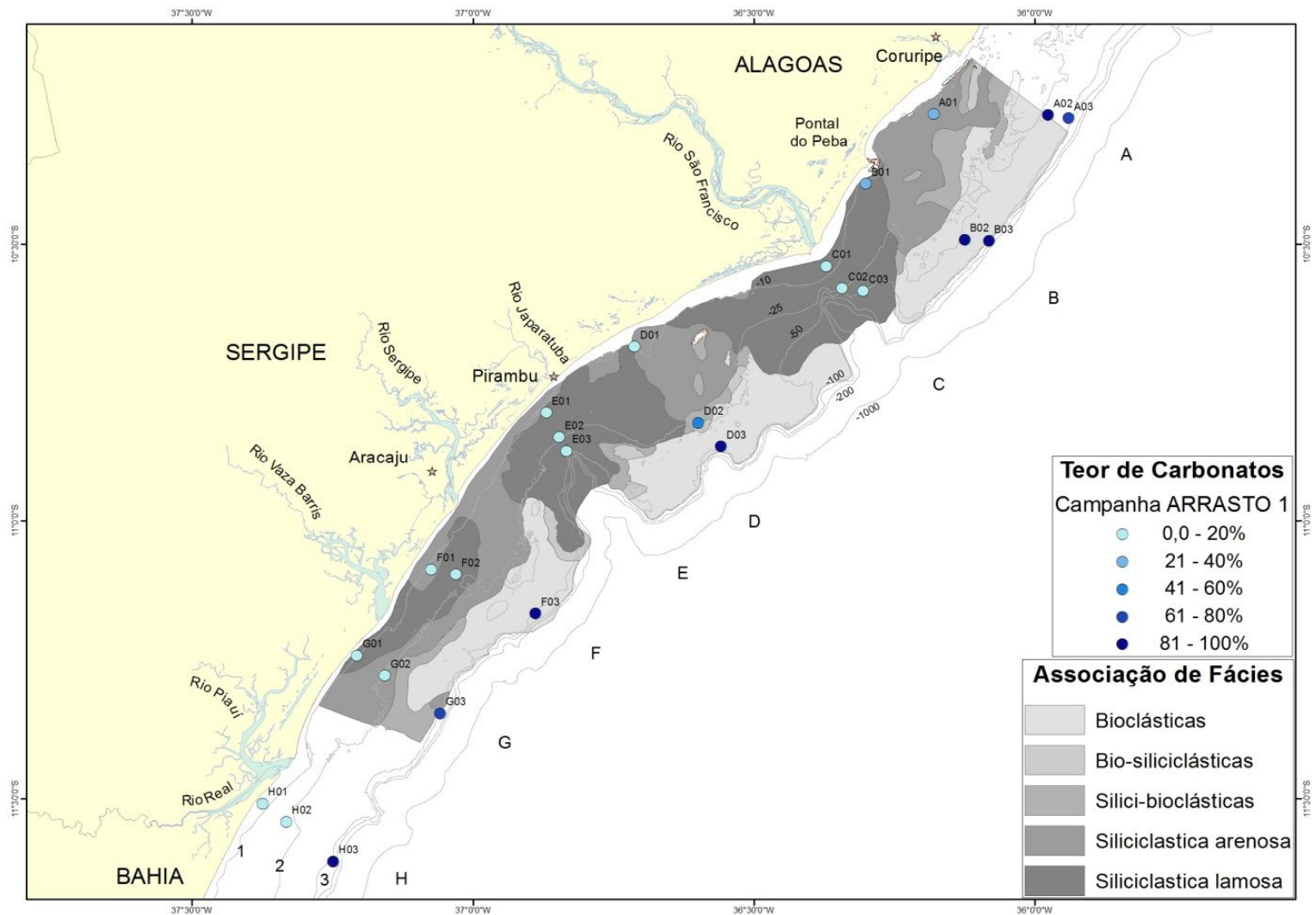




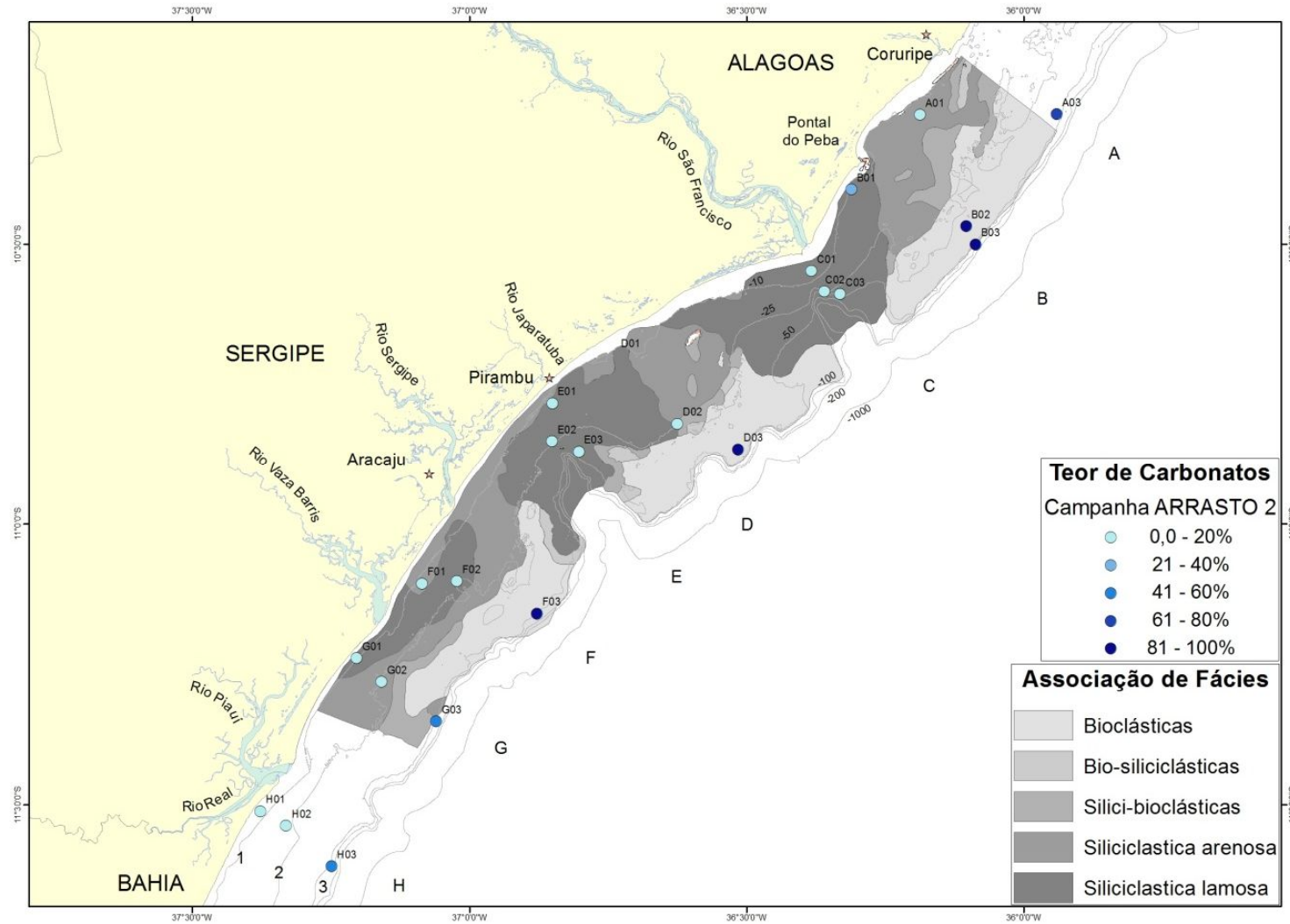
**Figura 4.5** - Distribuição dos teores de carbonatos totais dos sedimentos de fundo coletados na campanha SED1.



**Figura 4.6** - Distribuição dos teores de carbonatos totais dos sedimentos de fundo coletados na campanha SED2.



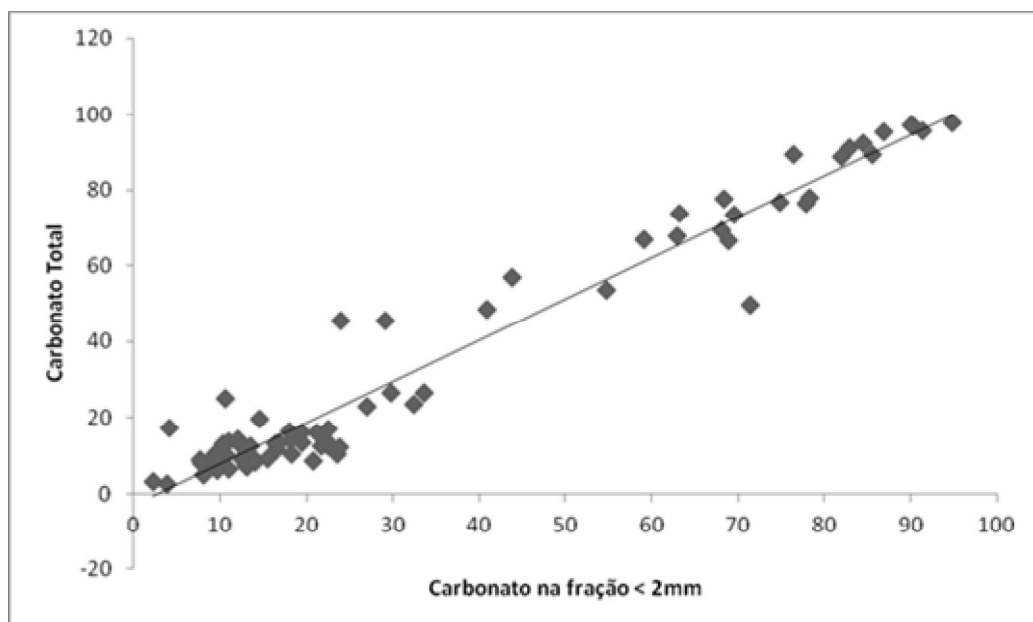
**Figura 4.7 - Distribuição dos teores de carbonatos totais dos sedimentos de fundo coletados na campanha ARR1.**



**Figura 4.8** - Distribuição dos teores de carbonatos totais dos sedimentos de fundo coletados na campanha ARR2.

O grupo dos carbonatos é composto de minerais contendo o ânion  $(\text{CO}_3)^{2-}$  e inclui a calcita e a aragonita (carbonatos de cálcio), a dolomita (carbonato de magnésio e cálcio) e a siderita (carbonato de ferro). Os carbonatos são geralmente depositados em ambientes marinhos pouco profundos, com águas límpidas e quentes, como por exemplo, em mares tropicais e subtropicais. Os carbonatos encontram-se também em rochas formadas por evaporação de águas pouco profundas e em ambientes onde a dissolução e a precipitação dos carbonatos conduziu à formação de cavernas com estalactites e estalagmites. A classe dos carbonatos inclui ainda os minerais de boratos e nitratos. A extensão dos carbonatos e a sua predominância no setor sul de Alagoas e na margem da plataforma como um todo pode ser explicada pela proliferação da Corrente Sul Equatorial oligotrófica.

A análise do carbonato na fração menor < 2mm apresentou resultados muito semelhantes àquele encontrado na fração total, como pode ser observado no gráfico da Figura 4.9. onde a correlação entre os dois conjuntos de resultados indica de r igual a 0,9756 ( $y = 1,1x - 3,2$ ).



**Figura 4.9** - Gráfico de correlação entre os teores de carbonato na fração < 2 mm e carbonato total nos sedimentos da plataforma de Sergipe e Sul de Alagoas

### IV.3.3 *Faciologia Textural-Composicional*

A integração dos resultados das análises granulométricas das amostras (que resultaram na individualização das classes texturais) com o teor de carbonato (que resultaram na individualização de fácies composicionais) permitiu individualizar as fácies texturais-composicionais, associando as classes granulométricas dominantes com a natureza dos sedimentos de fundo.

De uma forma geral, as amostras coletadas nas campanhas de sedimento e arrasto apresentaram a mesma faciologia do mapeamento realizado na Etapa 1 do PCR-SEAL – Geologia e Geomorfologia, principalmente para as amostras coletadas na região das zonas lamosas.

Os sedimentos de fundo das campanhas SED1 realizada no período seco (n=41) e SED2 realizada no período chuvoso (n=42) não apresentaram variação significativa para a classificação da faciologia textural e composicional em relação ao mapeamento anterior, a exceção das estações An02, An03, Ax03, Bn03, Cz02, Dn02, Dn03 e Gn02 (SED1) e estações An01, An02, An03, Ax02, Ax03, Dn02, Ez01, Gn02 e Gn03 (SED2), que apresentaram resultados diferentes, porém próximos à zona de domínio de suas respectivas fácies (Figuras 4.10 e 4.11 e Tabela 4.8).

As Tabelas 4.8 e 4.9 apresentam os resultados das análises granulométricas, carbonato, classificação textural (SHEPARD, 1954) e classificação faciológica (FREIRE *et al.*, 1997, adaptado por VITAL *et al.*, 2005), para as estações das campanhas oceanográficas SED1, SED2, ARR1 e ARR2. Para algumas amostras as classificações são diferentes, pois os critérios são diferentes, sendo que a de Freire *et al.* (1997) considera mais os teores de lama.

Comparando os resultados obtidos nas 24 amostras de sedimento da campanha ARR1 e 23 amostras da campanha ARR2 com a faciologia textural-composicional da plataforma continental, verificou-se que a maior parte das estações não apresentaram variações significativas em relação ao mapeamento faciológico (Figuras 4.12 e 4.13 e Tabela 4.9). Entretanto, 6 estações da campanha ARR1 (A01, D02, D03, F01, G02 e G03) e 4 estações da campanha ARR2 (D02, F02, G02 e G03) apresentaram resultados diferentes, embora posicionados próximos ao contato com as áreas de ocorrência de sua respectiva fácies.

**Tabela 4.8 - Resultados das análises granulométricas e teor de carbonato, classificação textural e classificação faciológica para as estações das campanhas oceanográficas SED1 e SED2**

Estação	Cascalho (%)	Areia (%)	Lama (%)	Carbonato (%)	Classificação Textural <sup>a</sup>	Classificação Faciológica Textural-Composicional <sup>b</sup>
S1An1	0,26	99,73	0,01	13,7	Areia	Areia Siliciclástica
S1An2	5,00	94,97	0,03	67,8	Areia	Areia bio-siliciclástica
S1An3	0,90	76,57	22,52	73,5	Areia	Lama calcária
S1Ax2	14,23	85,37	0,40	77,7	Areia	Areia bioclástica
S1Ax3	24,12	52,00	23,86	32,0	Areia cascalhosa	Marga arenosa
S1Bn1	0,00	8,39	91,61	26,7	Lama	Lama terrígena
S1Bn3	24,37	58,84	16,78	91,3	Areia cascalhosa	Lama calcária
S1Bx1	0,00	3,31	96,69	7,1	Lama	Lama terrígena
S1Bx2	0,00	0,68	99,32	9,8	Lama	Lama terrígena
S1Bx3	0,00	1,70	98,30	12,5	Lama	Lama terrígena
S1Cn1	0,00	3,40	96,60	10,2	Lama	Lama terrígena
S1Cn2	0,02	1,28	98,70	13,3	Lama	Lama terrígena
S1Cn3	0,00	1,00	99,00	11,5	Lama	Lama terrígena
S1Cx1	0,00	3,63	96,37	7,1	Lama	Lama terrígena
S1Cx2	0,00	1,86	98,14	10,1	Lama	Lama terrígena
S1Cx3	0,00	2,95	97,05	16,5	Lama	Lama terrígena
S1Cz1	0,04	20,17	79,79	12,9	Lama	Lama terrígena
S1Cz2	9,13	90,42	0,45	66,4	Areia	Areia bio-siliciclástica
S1Cz3	29,97	59,08	10,95	89,4	Areia cascalhosa	Areia bioclástica com grânulos e cascalhos
S1Dn1	0,00	92,24	7,76	3,1	Areia	Areia Siliciclástica
S1Dn2	15,23	71,30	13,48	19,8	Areia cascalhosa	Areia Siliciclástica com granulos e cascalhos
S1Dn3	6,87	65,94	27,20	69,2	Areia lamosa	Marga calcária
S1En1	0,04	10,45	89,51	8,9	Lama	Lama terrígena
S1En2	0,51	23,63	75,86	13,9	Lama	Lama terrígena
S1En3	0,28	2,54	97,18	10,4	Lama	Lama terrígena
S1Ex1	0,00	4,32	95,68	7,2	Lama	Lama terrígena
S1Ex2	0,25	8,21	91,54	13,2	Lama	Lama terrígena
S1Ex3	0,02	1,96	98,02	23,1	Lama	Lama terrígena
S1Ez2	11,72	88,24	0,05	8,9	Areia	Areia Siliciclástica
S1Ez3	32,82	66,32	0,86	97,1	Areia cascalhosa	Areia bioclástica com grânulos e cascalhos
S1Fn2	0,90	54,60	44,49	16,1	Areia lamosa	Lama terrígena

(continua)

(continuação – Tabela 4.8)

Estação	Cascalho (%)	Areia (%)	Lama (%)	Carbonato (%)	Classificação Textural <sup>a</sup>	Classificação Faciológica Textural-Composicional <sup>b</sup>
S1Fn3	56,60	41,38	2,02	97,0	Cascalho arenoso	Cascalho bioclástico
S1Gn1	0,02	18,03	81,95	14,3	Lama	Lama terrígena
S1Gn2	0,00	72,00	27,99	10,4	Areia lamosa	Lama terrígena
S1Gn3	8,23	80,48	11,30	48,4	Areia	Areia Silici-bioclástica
S1Gx1	0,00	83,13	16,87	4,8	Areia	Lama terrígena
S1Gx2	0,25	99,71	0,04	3,2	Areia	Areia Siliciclástica
S1Gx3	6,01	61,70	32,28	56,9	Areia lamosa	Marga calcária
S1Hn1	0,01	71,00	28,99	13,0	Areia lamosa	Lama terrígena
S1Hn2	0,30	95,32	4,37	45,4	Areia	Areia Silici-bioclástica
S1Hn3	3,78	69,84	26,37	76,4	Areia lamosa	Lama calcária
S2An1	0,00	7,34	92,66	23,6	Lama	Lama terrígena
S2An2	1,09	98,89	0,03	66,9	Areia	Areia bio-siliciclástica
S2An3	3,09	54,82	42,10	76,8	Areia lamosa	Lama calcária
S2Ax2	0,38	96,74	2,87	49,6	Areia	Areia Silici-bioclástica
S2Ax3	17,90	60,49	21,60	89,5	Areia lamosa	Lama calcária
S2Bn1	0,00	2,07	97,93	26,6	Lama	Lama terrígena
S2Bn3	41,78	54,63	3,60	92,5	Areia cascalhosa	Areia bioclástica com grânulos e cascalhos
S2Bx1	0,00	0,78	99,22	7,3	Lama	Lama terrígena
S2Bx2	0,00	1,46	98,54	8,7	Lama	Lama terrígena
S2Bx3	0,00	0,30	99,70	10,2	Lama	Lama terrígena
S2Cn1	0,00	4,84	95,16	7,5	Lama	Lama terrígena
S2Cn2	0,00	0,91	99,09	9,2	Lama	Lama terrígena
S2Cn3	0,04	0,16	99,80	8,6	Lama	Lama terrígena
S2Cx1	0,00	2,79	97,21	6,5	Lama	Lama terrígena
S2Cx2	0,00	0,72	99,28	7,9	Lama	Lama terrígena
S2Cx3	0,00	3,60	96,40	16,1	Lama	Lama terrígena
S2Cz1	0,04	19,10	80,86	7,9	Lama	Lama terrígena
S2Cz2	36,21	63,29	0,51	88,9	Areia cascalhosa	Areia bioclástica com grânulos e cascalhos
S2Cz3	40,53	57,26	2,20	95,4	Areia cascalhosa	Areia bioclástica com grânulos e cascalhos
S2Dn1	0,00	86,63	13,37	1,8	Areia	Areia Siliciclástica
S2Dn2	30,36	63,98	5,67	25,0	Areia cascalhosa	Areia Siliciclástica com granulos e cascalhos
S2Dn3	8,50	78,71	12,78	73,9	Areia	Areia bioclástica
S2En1	0,20	1,51	98,29	8,1	Lama	Lama terrígena
S2En2	0,50	18,19	81,31	16,3	Lama	Lama terrígena

(continua)



(conclusão – Tabela 4.8)

Estação	Cascalho (%)	Areia (%)	Lama (%)	Carbonato (%)	Classificação Textural <sup>a</sup>	Classificação Faciológica Textural-Composicional <sup>b</sup>
S2En3	0,02	1,19	98,79	12,1	Lama	Lama terrígena
S2Ex1	0,00	4,28	95,72	7,1	Lama	Lama terrígena
S2Ex2	0,72	4,56	94,72	12,5	Lama	Lama terrígena
S2Ex3	0,00	0,58	99,42	13,1	Lama	Lama terrígena
S2Ez1	0,00	80,02	19,98	2,4	Areia	Lama terrígena
S2Ez2	8,29	91,71	0,00	10,1	Areia	Areia Siliciclástica
S2Ez3	27,45	72,32	0,22	97,8	Areia cascalhosa	Areia bioclástica com grânulos e cascalhos
S2Fn2	0,35	48,11	51,54	13,8	Lama arenosa	Lama terrígena
S2Fn3	37,17	61,83	1,00	95,6	Areia cascalhosa	Areia bioclástica com grânulos e cascalhos
S2Gn1	0,00	1,61	98,39	12,5	Lama	Lama terrígena
S2Gn2	0,09	80,25	19,67	6,1	Areia	Lama terrígena
S2Gn3	4,14	80,72	15,15	45,5	Areia	Marga arenosa
S2Gx1	0,03	83,52	16,45	4,9	Areia	Lama terrígena
S2Gx2	22,55	77,32	0,14	17,3	Areia	Areia Siliciclástica com grânulos e cascalhos
S2Gx3	3,58	71,04	25,39	53,7	Areia lamosa	Marga calcária
S2Hn1	0,03	60,10	39,87	12,4	Areia lamosa	Lama terrígena
S2Hn2	0,85	98,29	0,86	16,8	Areia	Areia Siliciclástica
S2Hn3	4,22	74,10	21,68	77,9	Areia lamosa	Lama calcária

Legenda: a) Classificação segundo Shepard, 1954; b) Classificação segundo Freire et al, 1997 adaptada por Vital et al, 2005.

**Tabela 4.9 - Resultado das análises granulométricas, carbonato, classificação textural e classificação faciológica para as estações das campanhas oceanográficas ARR1 e ARR2**

Estação	Cascalho (%)	Areia (%)	Lama (%)	Carbonato (%)	Classificação Textural <sup>a</sup>	Classificação Faciológica Textural-Composicional <sup>b</sup>
A1A1	0,38	0,56	0,06	22,7	Areia cascalhosa	Areia Siliciclástica com granulos e cascalhos
A1A2	0,37	0,62	0,01	95,5	Areia cascalhosa	Areia bioclástica com grânulos e cascalhos
A1A3	0,04	0,41	0,56	71,8	Lama arenosa	Lama calcária
A1B1	0,00	0,01	0,99	28,9	Lama	Lama terrígena
A1B2	0,54	0,46	0,00	98,4	Cascalho arenoso	Cascalho bioclástico
A1B3	0,38	0,50	0,12	85,3	Cascalho arenoso	Areia bioclástica com grânulos e cascalhos
A1C1	0,00	0,19	0,81	4,6	Lama	Lama terrígena

(continua)

(continuação – Tabela 4.9)

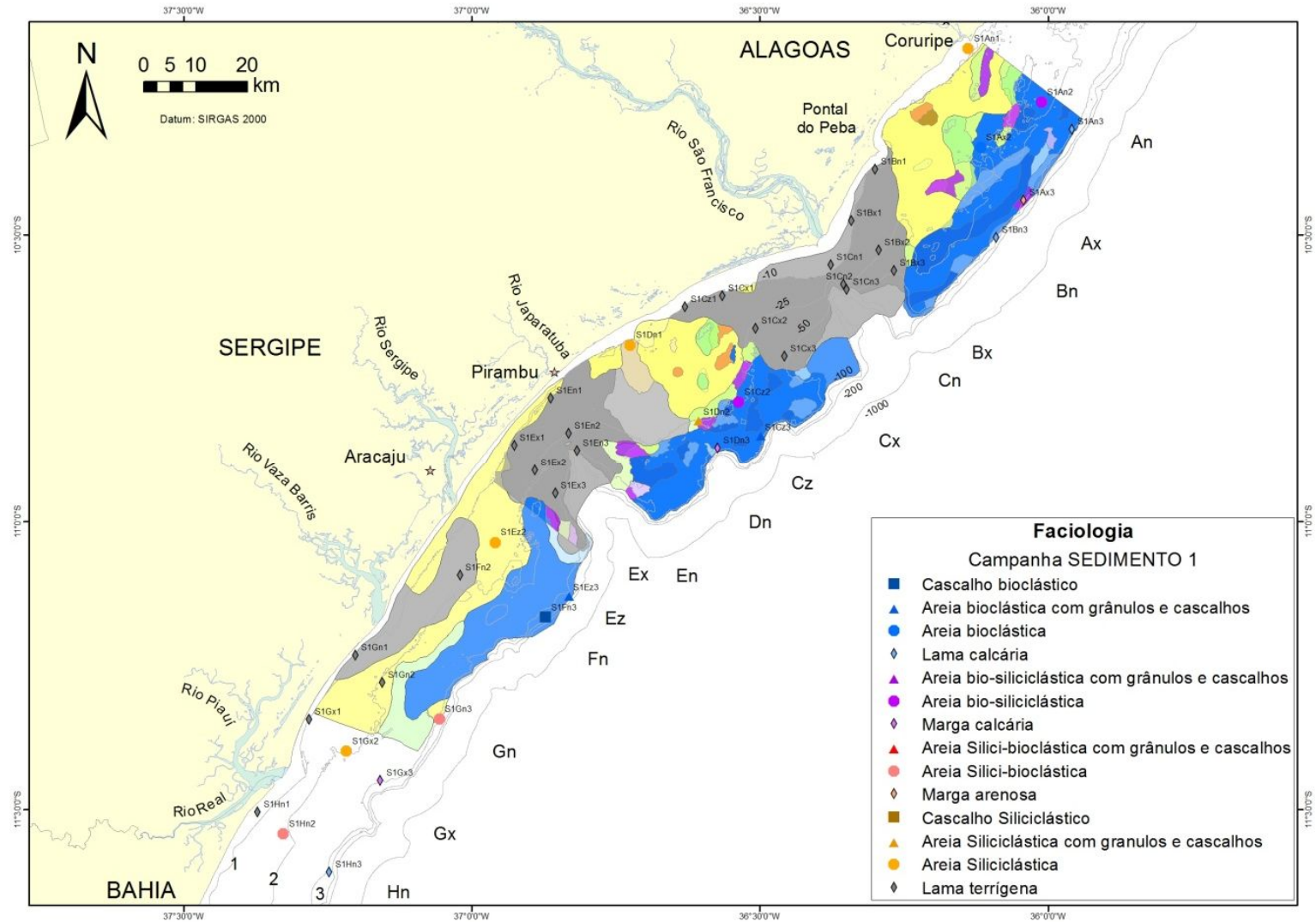
Estação	Cascalho (%)	Areia (%)	Lama (%)	Carbonato (%)	Classificação Textural <sup>a</sup>	Classificação Faciológica Textural-Composicional <sup>b</sup>
A1C2	0,00	0,04	0,96	10,0	Lama	Lama terrígena
A1C3	0,00	0,00	1,00	9,6	Lama	Lama terrígena
A1D1	0,00	0,95	0,05	1,5	Areia	Areia Siliciclástica
A1D2	0,42	0,56	0,01	46,3	Areia cascalhosa	Areia Silici-bioclástica com grânulos e cascalhos
A1D3	0,10	0,74	0,16	83,1	Areia lamosa	Lama calcária
A1E1	0,00	0,01	0,99	9,6	Lama	Lama terrígena
A1E2	0,00	0,38	0,62	13,0	Lama arenosa	Lama terrígena
A1E3	0,00	0,00	1,00	11,6	Lama	Lama terrígena
A1F1	0,00	0,10	0,90	2,7	Lama	Lama terrígena
A1F2	0,00	0,07	0,93	11,6	Lama	Lama terrígena
A1F3	0,39	0,46	0,15	91,1	Areia	Areia bioclástica com grânulos e cascalhos
A1G1	0,00	0,04	0,96	9,7	Lama	Lama terrígena
A1G2	0,00	0,84	0,16	10,6	Areia	Lama terrígena
A1G3	0,01	0,89	0,10	74,7	Areia	Areia bioclástica
A1H1	0,00	0,46	0,54	18,8	Lama arenosa	Lama terrígena
A1H2	0,00	0,98	0,02	17,5	Areia	Areia Siliciclástica
A1H3	0,51	0,04	0,03	91,9	Cascalho arenoso	Cascalho bioclástico
A2A1	0,01	0,99	0,00	7,6	Areia	Areia Siliciclástica
A2A3	0,04	0,37	0,59	67,7	Lama arenosa	Marga calcária
A2B1	0,00	0,00	1,00	20,5	Lama	Lama terrígena
A2B2	0,48	0,52	0,00	98,2	Areia cascalhosa	Areia bioclástica com grânulos e cascalhos
A2B3	0,68	0,30	0,02	94,6	Cascalho arenoso	Cascalho bioclástico
A2C1	0,00	0,00	1,00	7,0	Lama	Lama terrígena
A2C2	0,00	0,02	0,98	6,8	Lama	Lama terrígena
A2C3	0,00	0,00	1,00	8,8	Lama	Lama terrígena
A2D1	0,00	0,91	0,09	1,2	Areia	Areia Siliciclástica
A2D2	0,00	0,39	0,61	7,2	Lama arenosa	Lama terrígena
A2D3	0,39	0,60	0,01	94,3	Areia cascalhosa	Areia bioclástica com grânulos e cascalhos
A2E1	0,00	0,03	0,97	10,1	Lama	Lama terrígena
A2E2	0,02	0,23	0,76	19,6	Lama	Lama terrígena
A2E3	0,00	0,05	0,95	11,8	Lama	Lama terrígena
A2F1	0,00	0,17	0,83	6,3	Lama	Lama terrígena
A2F2	0,09	0,91	0,00	10,5	Areia	Areia Siliciclástica
A2F3	0,82	0,18	0,00	96,0	Cascalho	Cascalho bioclástico
A2G1	0,00	0,04	0,96	7,7	Lama	Lama terrígena

(continua)

(conclusão – Tabela 4.9)

Estação	Cascalho (%)	Areia (%)	Lama (%)	Carbonato (%)	Classificação Textural <sup>a</sup>	Classificação Faciológica Textural-Composicional <sup>b</sup>
A2G2	0,00	0,14	0,86	18,9	Lama	Lama terrígena
A2G3	0,06	0,67	0,27	45,1	Areia lamosa	Marga arenosa
A2H1	0,00	0,89	0,11	3,9	Areia	Areia Siliciclástica
A2H2	0,01	0,74	0,25	16,5	Areia lamosa	Lama terrígena
A2H3	0,01	0,94	0,05	51,5	Areia	Areia bio-siliciclástica

Legenda: a) Classificação segundo Shepard, 1954; b) Classificação segundo Freire et al, 1997 adaptada por Vital et al, 2005.



**Figura 4.10 -** *Faciologia textural-composicional das estações da campanha SED1.*

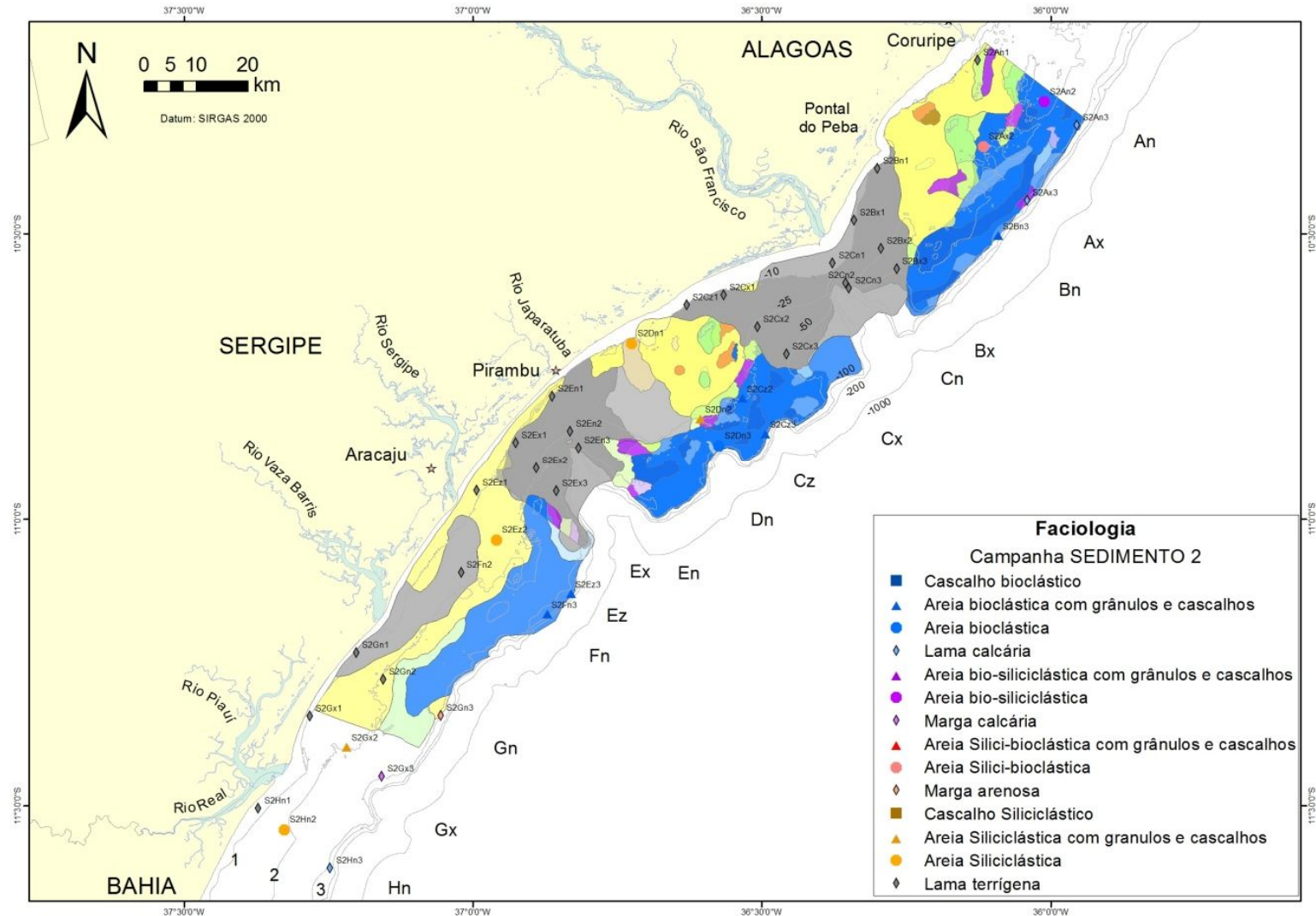
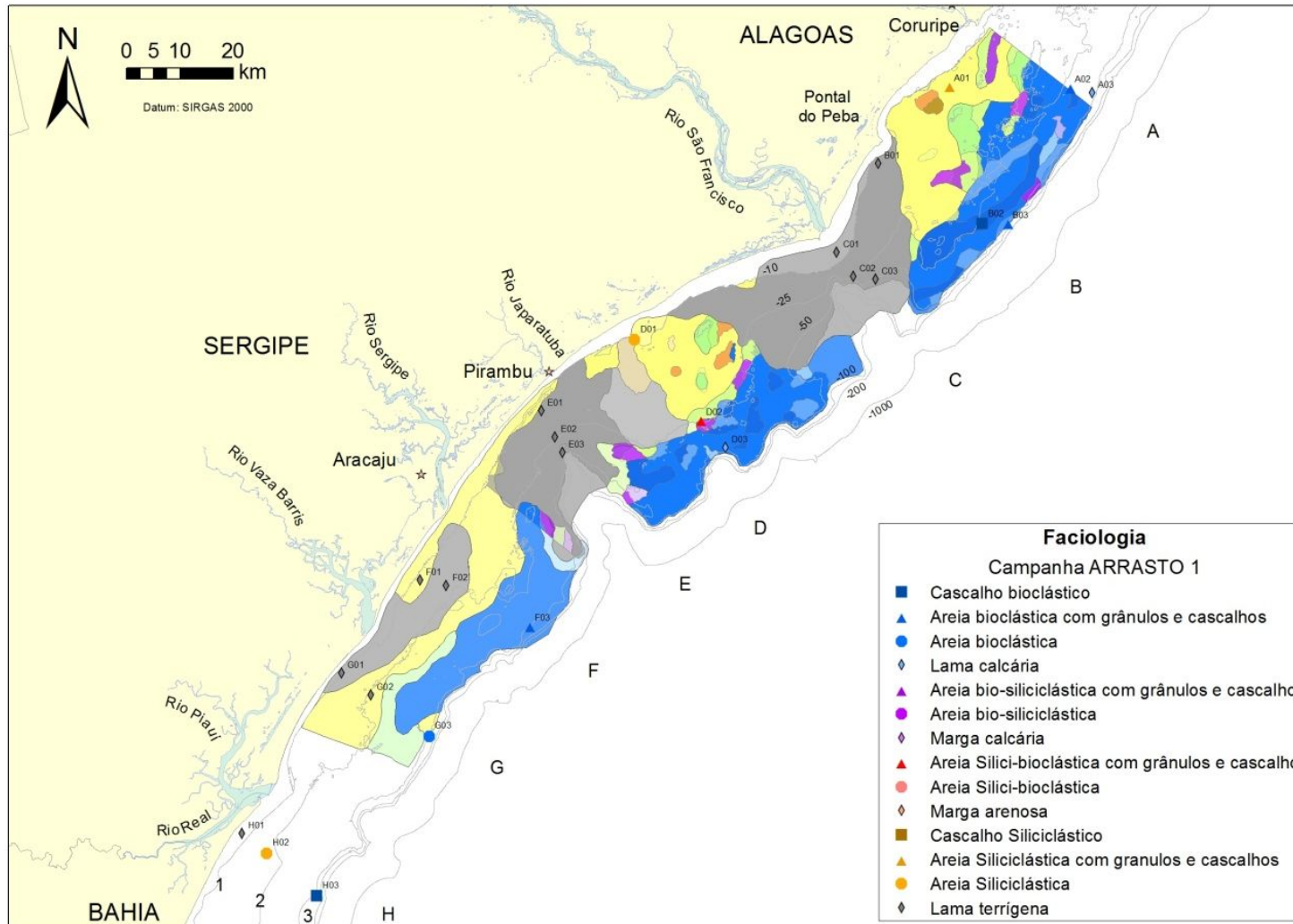


Figura 4.11 - Faciologia textural-composicional das estações da campanha SED2.



**Figura 4.12 -** *Faciologia textural-composicional das estações da campanha ARR1.*

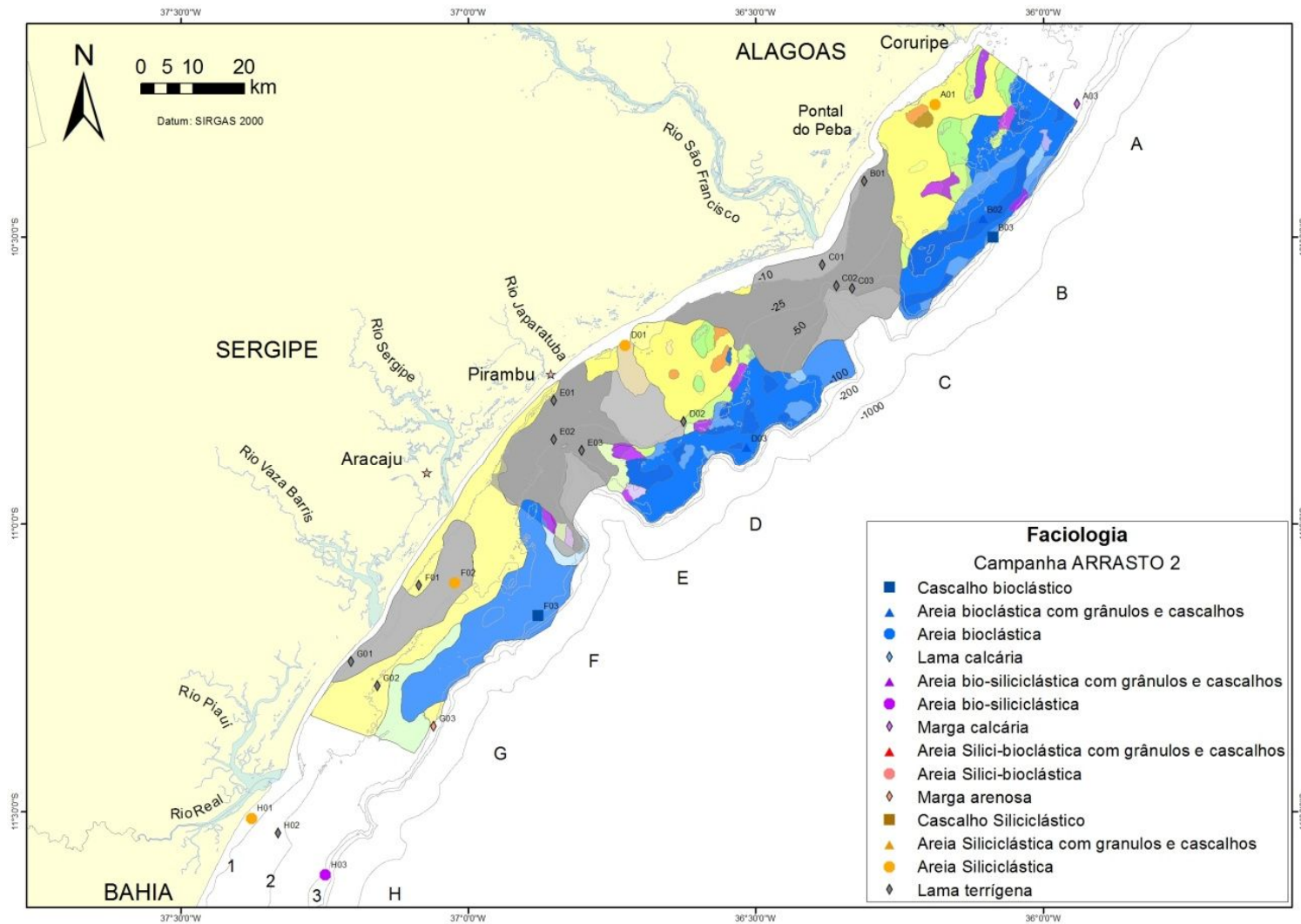


Figura 4.13 - Faciologia textural-composicional das estações da campanha ARR2.

## **IV.4 MATÉRIA ORGÂNICA E SUA COMPOSIÇÃO BIOGÊNICA**

### **IV.4.1 Introdução**

Os ambientes costeiros são importantes depósitos de matéria orgânica, representando uma parcela significativa dos estoques globais de carbono. Considerados nutrientes essenciais, o carbono, o nitrogênio e o fósforo são fortemente relacionados à fração orgânica dos sedimentos, sendo utilizados por organismos vivos nos mecanismos de conversão e transporte de energia, aspectos fundamentais do crescimento e manutenção da vida marinha (KILLOPS & KILLOPS, 2005).

Os sedimentos da zona costeira caracterizam-se pela diversidade textural e geoquímica, tornando complexa a análise de sua composição natural, haja vista a influência de agentes físicos, químicos e biológicos na dinâmica deste ambiente (JAFFÉ *et al.*, 2001). Na zona costeira, a taxa de transferência do carbono de origem terrígena pode ter a dimensão de  $10^9$  tonelada.ano<sup>-1</sup>, com uma produção primária em torno de  $10^9$  tonelada.ano<sup>-1</sup>, o que equivale a 30% de toda produção oceânica (LEVIN & SIBUET, 2012).

A interpretação dos aspectos relacionados à quantidade e à qualidade dos elementos biogênicos carbono, nitrogênio e fósforo da fração orgânica em ambientes costeiros devem considerar os múltiplos fatores que dão origem aos sinais encontrados nos sedimentos superficiais. Os aspectos múltiplos incluem a variação sazonal e espacial do clima que controla a interação entre os processos do aporte de materiais do continente e o impacto das correntes oceânicas de borda sob a plataforma continental. Estas duas fontes principais possuem sinais diferenciados quanto ao aporte e mistura de matéria orgânica em meso a macroescala, gerando assim um sinal mesclado na composição da matéria orgânica nos sedimentos. Na escala regional, deve-se considerar o aporte de matéria e a sua pulsação das fontes fluviais, a transformação da matéria por processos físico-químicos e biogeoquímicos durante a sua dispersão pelas plumas costeiras até a deposição final no fundo, e a diluição pelas correntes oligotróficas oceânicas de borda dos materiais oriundos do continente e da produção primária autóctone na coluna de água da plataforma (WALSH, 1988).



Além das fontes continentais e autóctones do sistema pelágico, ressalta-se a relevância da produção primária bentônica pelas microalgas e macroalgas, incluindo as algas carbonáticas, que, por exemplo, em função da sua abundância e biomassa, devem ser os maiores produtores primários de matéria orgânica e carbonatos na Plataforma Continental de Sergipe e Alagoas, exceto a região da plataforma do Rio São Francisco caracterizado por bancos lamosos (COUTINHO, 1976; SUMMERHAYES *et al.*, 1976; KNOPPERS *et al.*, 1999; JENNERJAHN *et al.*, 1999 e 2010; UFS/PETROBRAS, 2011).

O processo de fixação do carbono no assoalho marinho e sua relação com a produção primária são aspectos relevantes do ciclo biogeoquímico desse elemento. Embora a diagênese da matéria orgânica possa causar a constante alteração no teor de carbono orgânico, as análises por amostragem podem fornecer informações relevantes sobre o panorama da produção primária de um determinado ambiente e sua correlação com a sustentabilidade da cadeia trófica (MEYERS, 1997).

A relação  $C_{org}:N_{total}:P_{org}$  é geralmente utilizada para inferir sobre a natureza das fontes, do valor nutritivo e do teor do detrito da matéria orgânica, como também, aspectos relacionados a sua diagênese recente de sedimentos depositados ao longo das últimas décadas (HEDGES & KEIL, 1995). Desta forma, corresponde a um marcador genérico em comparação aos isótopos estáveis de C e N, lipídios entre outros. Por exemplo, a relação  $C:N:P_{org}$  ideal para a manutenção do metabolismo equilibrado do fitoplâncton se manifesta na razão de 106:16:1 molar ou seja ao redor de 41:7:1 por peso (REDFIELD, 1963). Esta assinatura corresponde a média global, mas pode variar ao redor de 20% dependendo da composição da população fitoplanctônica da região (GOLTERMAN & OUDE, 1991). A relação é mais constante em águas oceânicas ou correntes oceânicas de borda que inundam a plataforma continental, como é o caso da plataforma continental de Sergipe e Alagoas (KNOPPERS *et al.*, 1999; UFS/PETROBRAS, 2011) e mais variável nos sistemas estuarinos e nas águas costeiras, onde ocorre a mistura de águas fluviais e oceânicas. Considerando os múltiplos fatores físicos e biogeoquímicos que interagem na plataforma continental, os teores e as relações entre o carbono, o nitrogênio e o fósforo orgânico dos sedimentos de superfície, apresentam gradientes notáveis e distribuições heterogêneas entre a costa e a margem da plataforma continental

em termos globais e regionais (RUTTENBERG & GONI, 1997), incluindo a da região Sergipe-Alagoas (UFS/PETROBRAS, 2011).

Embora diversos levantamentos sobre a composição dos sedimentos da Plataforma Continental de Sergipe tenham sido realizados a partir da década de 60, estudos mais detalhados sobre os teores de C, N e P orgânico e as suas razões surgiram somente a partir de meados da década de 90.

#### **IV.4.2 Distribuição de Matéria Orgânica, Carbono, Nitrogênio e Fósforo**

No tratamento estatístico do conjunto de resultados todos os testes foram aplicados a 95% de intervalo de confiança ( $p = 0,05$ ). Os dados foram submetidos aos testes de normalidade (Shapiro-Wilks), o qual indicou que os resultados de carbono, nitrogênio e fósforo não apresentaram distribuição normal.

O teste de hipótese em função da variância (Kruskal-Wallis) foi realizado para avaliar se haveria similaridade entre os resultados das campanhas do período seco ( $n = 41$ ) e chuvoso ( $n = 41$ ). Este teste indicou que não houve diferença significativa entre os resultados das duas campanhas para os parâmetros matéria orgânica (MO), carbono orgânico ( $C_{org}$ ), nitrogênio ( $N_{total}$ ) e fósforo orgânico ( $P_{org}$ ) e inorgânico ( $P_{inorg}$ ) em função do efeito temporal ( $p = 0,05$ ). Desta maneira, foi possível utilizar na interpretação dos resultados um conjunto de dados contendo as médias das 82 amostras correspondentes ao total de amostras analisadas durante as duas campanhas.

Em relação ao enxofre, apesar de sua importância como elemento indicador de ambientes anóxicos (BAIRD, 2002), os resultados estiveram abaixo do limite de detecção da técnica.

#### **Matéria Orgânica e Carbono**

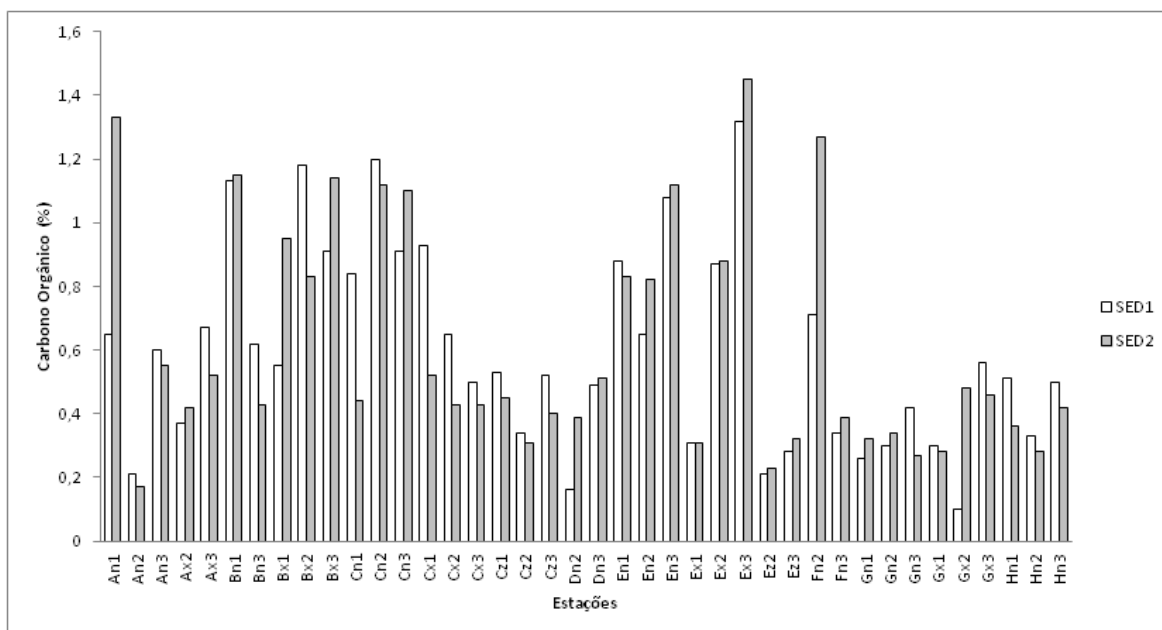
Os teores de matéria orgânica variaram entre 0,90 e 17%, sendo que os maiores teores de coincidiram com as regiões de lama, não havendo diferença significativa para os resultados das duas campanhas com relação a esse parâmetro. Como pode ser observado na Tabela 4.10, os resultados de MO foram semelhantes aos encontrados em outros estudos nesta mesma região. As

amostras SED1 que apresentaram valores de MO na faixa de 8,4 a 9,0% estão localizadas em área de lama e próximas as áreas sob influência dos rios Piauí-Real e São Francisco. Por outro lado, as amostras SED2 com valores de MO na faixa de 11 a 17,0% estão localizadas próximas ao Rio Coruripe (An01) a foz do rio São Francisco (Bn01 e Bx03), área de lama do Rio Japarutuba (Ex03) e área de lama do rio Vaza-Barris (Gn01) e os resultados estatísticos encontram-se descritos na Tabela 4.10.

**Tabela 4.10** - Resultados de matéria orgânica (MO) e carbono orgânico ( $C_{org}$ ) em amostras de sedimentos da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas. Estatística descritiva para valores em %

	n	Média ± desvio	Mediana	Mínimo - Máximo
Matéria Orgânica (MO)	39	6,2 ± 3,8	5,4	0,90 - 17
Carbono Orgânico ( $C_{org}$ )	80	0,60 ± 0,33	0,50	0,1 - 1,45

Em relação à distribuição do carbono orgânico, a Figura 4.14 apresenta a distribuição dos valores médios de carbono orgânico em função das estações. A maioria das estações da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas (62,5%) apresentou teores de carbono orgânico abaixo de 0,6%, sendo que 21% do total apresentaram resultados entre 0,6 e 1,0%. Os maiores valores para este parâmetro foram encontrados nas estações Ex03 (1,45%), localizada a 45 m de profundidade na região de influência do Japarutuba, e An01 (1,33%), localizada ao sul de Alagoas a 16 m de profundidade, sendo que ambas as estações apresentaram sedimentos de composição textural classificada como lama. Por sua vez, os menores teores foram encontrados nas estações Gx02 (0,10%), localizada ao sul de Sergipe e caracterizada texturalmente como areia e Dn02 (0,16%), caracterizada como areia grossa, localizada a 28 m de profundidade na região norte de Sergipe, entre as áreas lamosas do São Francisco e Japarutuba. Vale ressaltar que, uma série de fatores pode influenciar a preservação da matéria orgânica no sedimento, tais como, sua origem, a taxa de sedimentação, a composição química e textural além dos próprios processos de ciclagem da matéria orgânica (HEDGES & KEIL, 1995; LEHMANN *et al.*, 2002).



**Figura 4.14** - Distribuição de Carbono Orgânico ( $C_{org}$ ) nas estações da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas.

A Tabela 4.11 apresenta os valores de concentração da matéria orgânica e carbono orgânico encontrados em diferentes regiões da plataforma continental brasileira.

Em relação à análise de matéria orgânica, uma série de estudos indica que na Plataforma Continental Brasileira uma ampla faixa de valores médios que variam entre 0,05% a 9,9%, por exemplo. Na plataforma continental nordeste, pesquisas realizadas entre 1976 e 2009 apresentaram teores de matéria orgânica de 0,6 e 0,5%, respectivamente (COUTINHO, 1976; REVIZEE, 2009). Na Bacia do Ceará foram encontrados teores médios de MO entre 0,05 e 0,39%, enquanto que na Plataforma Continental de Sergipe, onde há um maior número de estuários, estudos entre 1992 e 2004 indicam teores médios entre 3,2 e 6,5% (UFS/PETROBRAS, 1992, 1997, 2000 e 2004).

Nesta comparação é possível perceber que os teores de carbono orgânico obtidos no presente estudo encontram-se num intervalo muito semelhante ao que foi encontrado no entorno das plataformas de Salgo e Piranema, localizadas ao norte e sul de Sergipe, respectivamente. Nas áreas de referência do estudo realizado com sedimentos das plataformas de produção de petróleo e gás PGA-1 e PCM-9 os resultados de carbono orgânico total de 18 amostras estiveram num valores variando entre abaixo de 0,3 e até 1,4% (PETROBRAS, 2011b).

Utilizando a mesma metodologia, valores de  $C_{org}$  na faixa de 0,02 a 91,3  $mg.g^{-1}$  foram obtidos em estudo de Caracterização da Bacia Potiguar (PETROBRAS, 2006) e de 0,05 a 1,76% com média de 0,42% em estudo de Caracterização da Bacia de Campos.

Neste estudo, a distribuição espacial dos teores de  $C_{org}$  das duas campanhas encontra-se representada no mapa da Figura 4.15. Neste mapa fica evidente a associação de valores mais altos de carbono orgânico nas regiões caracterizadas por sedimentos lamosos depositados adjacente à foz dos rios Japarutuba (setor 2) e São Francisco (setor 4). Apesar deste padrão de comportamento se refletir ao longo de toda a plataforma continental, também foi observado valores de  $C_{org}$  semelhantes àqueles encontrados nas regiões costeiras próximas aos rios, nas estações Ax3 (0,62%) e Bx3 (0,67%), localizadas ao sul de Sergipe na borda da plataforma. Estudos geomorfológicos realizados durante o projeto AKAROA, na década de 70, e mais recentemente realizados na Etapa 1 PCR-SEAL (UFS/PETROBRAS, 2011a), com grande detalhamento da malha amostral, indicam que a região ao norte do São Francisco permanece como sendo uma zona de sedimentação carbonática ativa com predominância de matéria orgânica de origem marinha (autigênica).

**Tabela 4.11** - Comparação entre os valores de máximo, mínimo, média e desvio dos teores de matéria orgânica (MO) e carbono orgânico ( $C_{org}$ ) em diferentes regiões da Plataforma Continental (PC) brasileira

Região	Método	n	MO (%)	$C_{org}$ (%)	Referência
Sergipe e sul de Alagoas	MO: $\Delta$ (550°C) e $C_{org}$ : AE	80	6,2 $\pm$ 3,8 0,9 - 17	0,6 $\pm$ 0,3 <sup>a</sup> 0,1 - 1,45	Presente Estudo
PC- SE	$\Delta$ (550°C)	7	3,2 $\pm$ 2,7 <sup>a</sup> 1,1 - 8,2		UFS/PETROBRAS, 1992
PC- SE	$\Delta$ (550°C)	7	3,4 $\pm$ 3,0 <sup>a</sup> 0,56 - 9,1		UFS/PETROBRAS, 1997
PC- SE	$\Delta$ (550°C)	18	6,4 $\pm$ 4,4 <sup>a</sup> 1,37 - 13,5		UFS/PETROBRAS, 2000
PC- SE	$\Delta$ (550°C)	41	6,5 $\pm$ 3,6 <sup>a</sup> 1,3 - 14,6		UFS/PETROBRAS, 2004
Talude- SE Piranema	MO: $\Delta$ (550°C) e $C_{org}$ : AE	36	9,9 $\pm$ 3,0 <sup>a</sup> 2,85 - 14,10	0,96 $\pm$ 0,34 <sup>a</sup> <0,04 - 1,3	PETROBRAS, 2009

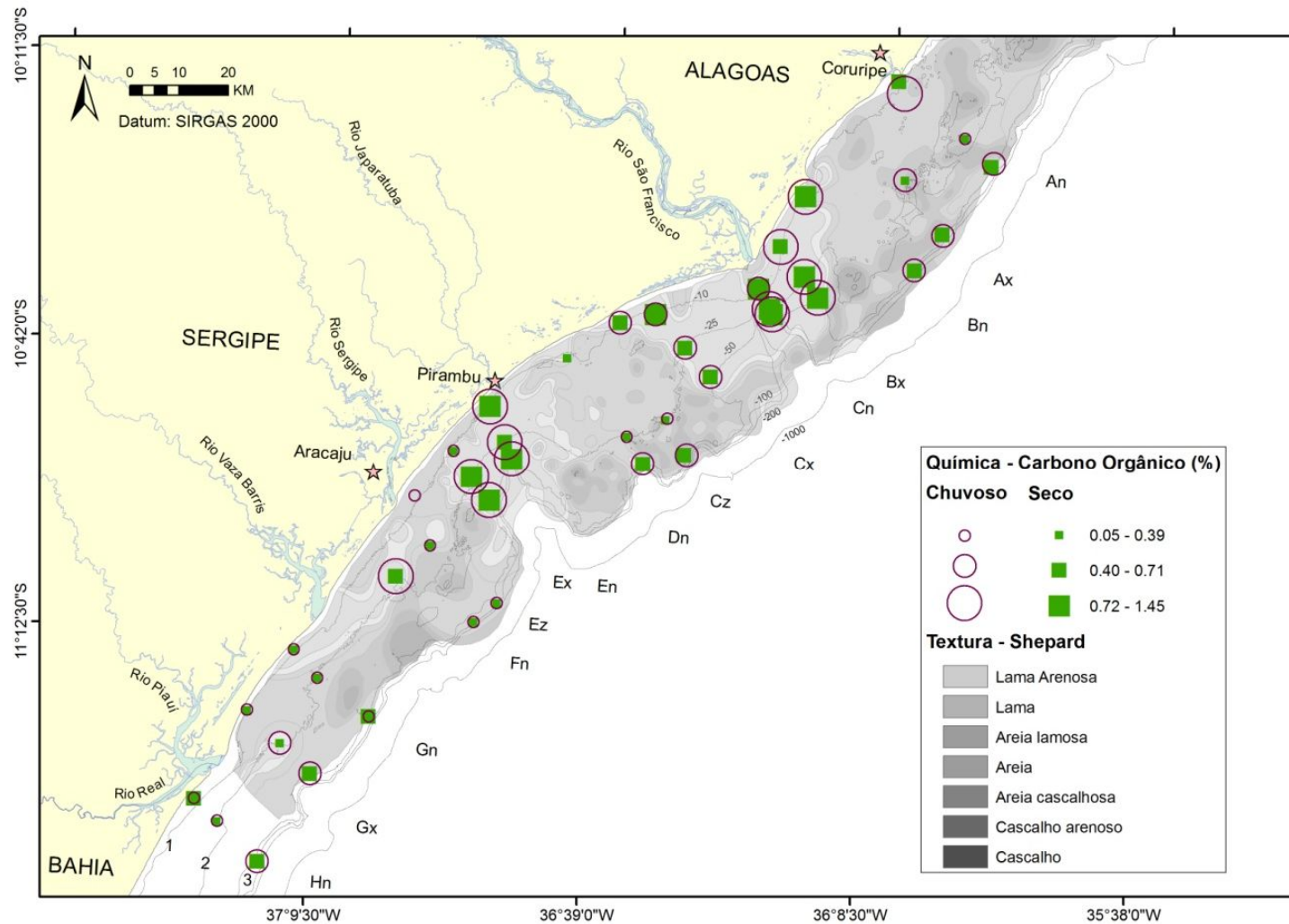
(continua)

(continuação – Tabela 4.11)

Região	Método	n	MO (%)	C <sub>org</sub> (%)	Referência
PC – SE Entre rios Sergipe Vaza-Barris	MO: $\Delta$ (550°C) e C <sub>org</sub> : AE	18 <sup>d</sup>		1,2 ± 0,2 <sup>a</sup> <0,3 - 1,4	PETROBRAS, 2011b
PC - Amazonas	$\Delta$ (550°C)	16	2,8 ± 1,5 <sup>a</sup> 0,7 - 7,1		Lima <i>et al.</i> , 2005
MA a BA PC-nordeste	$\Delta$ (550°C)	101	0,6 ± 0,5 <sup>a</sup> 0,1 - 3,2		Coutinho, 1976
MA a BA PC-nordeste	$\Delta$ (550°C)	36	0,5 <sup>a</sup> 0 - 1,4		REVIZEE, 2009
PC - CE	$\Delta$ (550°C)	25	0,17 <sup>a</sup> 0,05 - 0,39		Aguiar, 2007
PC - CE	$\Delta$ (550°C)	25	0,05 - 0,38		PETROBRAS, 2007
PC e Talude RN	AE	401		0,98 <sup>c</sup> 0,02 - 91,3	PETROBRAS, 2006
PC - RJ Bacia de Campos	AE	36 <sup>b</sup>		0,67 ± 0,49 <sup>a</sup> 0,08 - 1,76	PETROBRAS, 2011b
PC - SP	$\Delta$ (550°C)	43	1,0 ± 0,80 <sup>a</sup> 0,3 - 3,7		Barcellos e Furtado, 1999
PC - SC	$\Delta$ (550°C)	55	7,5 ± 4,5 <sup>a</sup> 0,9 - 20,9		Pellens, 1998

Legenda: PC: Plataforma Continental;  $\Delta$  (550°C): Combustão em mufla por 4h, AE: Análise elementar; a-média e desvio; b-intervalo de médias (seco e chuvoso); c- mediana e intervalo em mg.g<sup>-1</sup>, d-áreas de referência do estudo das plataforma PCM-9 (n=6) e PGA-1 n=12).

De acordo com Knoppers *et al.* (2006), a matéria orgânica de origem terrígena outrora em evidência na região, tem diminuído drasticamente, em parte devido a queda na taxa de transporte de sedimentos finos pelo Rio São Francisco nas últimas décadas (MEDEIROS, 2003; SOUZA & KNOPPERS, 2003). Em estudo recente, na região do Baixo São Francisco, análises orgânicas indicam que nas últimas décadas houve diminuição da riqueza orgânica e da contribuição de seu estuário na fertilização da zona costeira adjacente. Estas mudanças na coluna d'água se refletem na textura e na composição do fundo marinho a longo prazo (KNOPPERS *et al.*, 2006; SOUZA *et al.*, 2011).

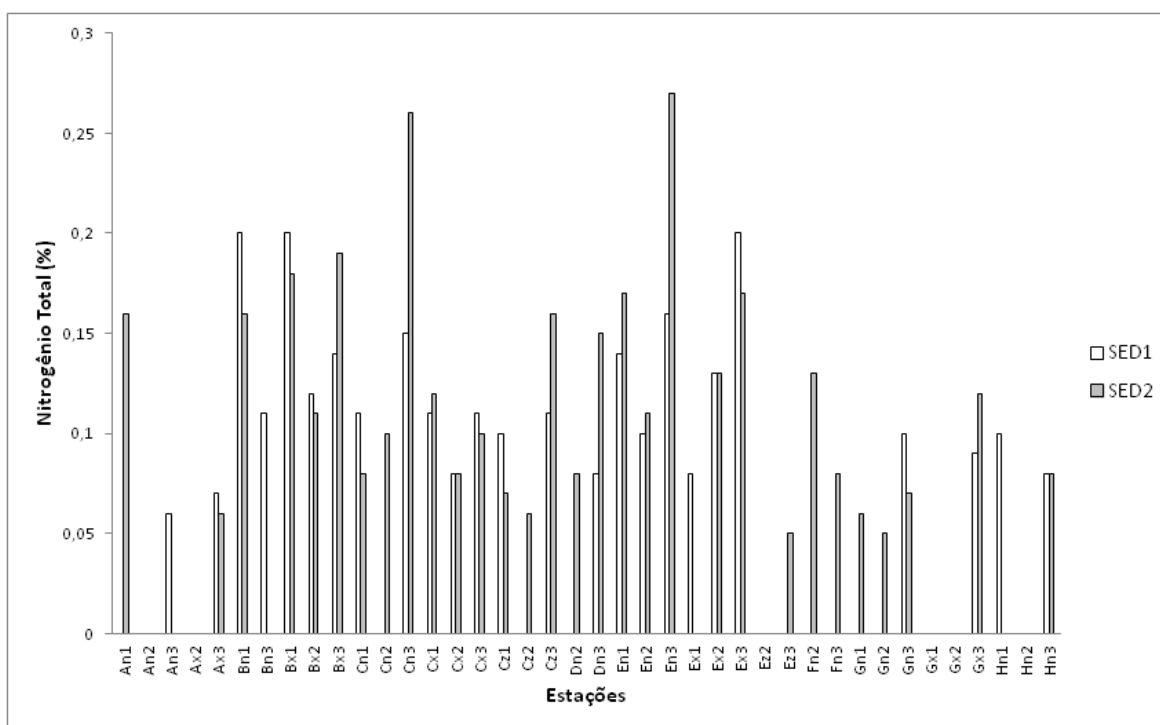


**Figura 4.15** - Mapa representativo da distribuição espacial do carbono orgânico (%) na Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas.

## Nitrogênio

Em relação aos demais parâmetros de caracterização química ambiental, a distribuição espacial do nitrogênio na plataforma continental brasileira tem sido menos explorada. Isto se deve em parte aos baixos valores encontrados, muitas vezes menores que o limite de detecção das técnicas empregadas, em torno de 0,01 e 0,05% para a análise elementar. Apenas as pesquisas dos programas AKAROA e REVIZEE realizaram análises na região de Sergipe utilizando o método de Kjeldahl (via úmida) para obtenção de resultados. Outros estudos na costa brasileira utilizaram o método de análise elementar por combustão a seco.

No presente trabalho, das 80 amostras coletadas, apenas 56 amostras tiveram teor de nitrogênio total acima do limite de detecção da técnica (0,04%). Os resultados obtidos indicam que a maior parcela das estações amostradas (55%) apresentou teores de nitrogênio total abaixo de 0,1%, enquanto 39% das estações apresentou teores de nitrogênio entre 0,1 e 0,2% (Figura 4.16).



**Figura 4.16** - Distribuição de nitrogênio total (%) nas estações da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas.



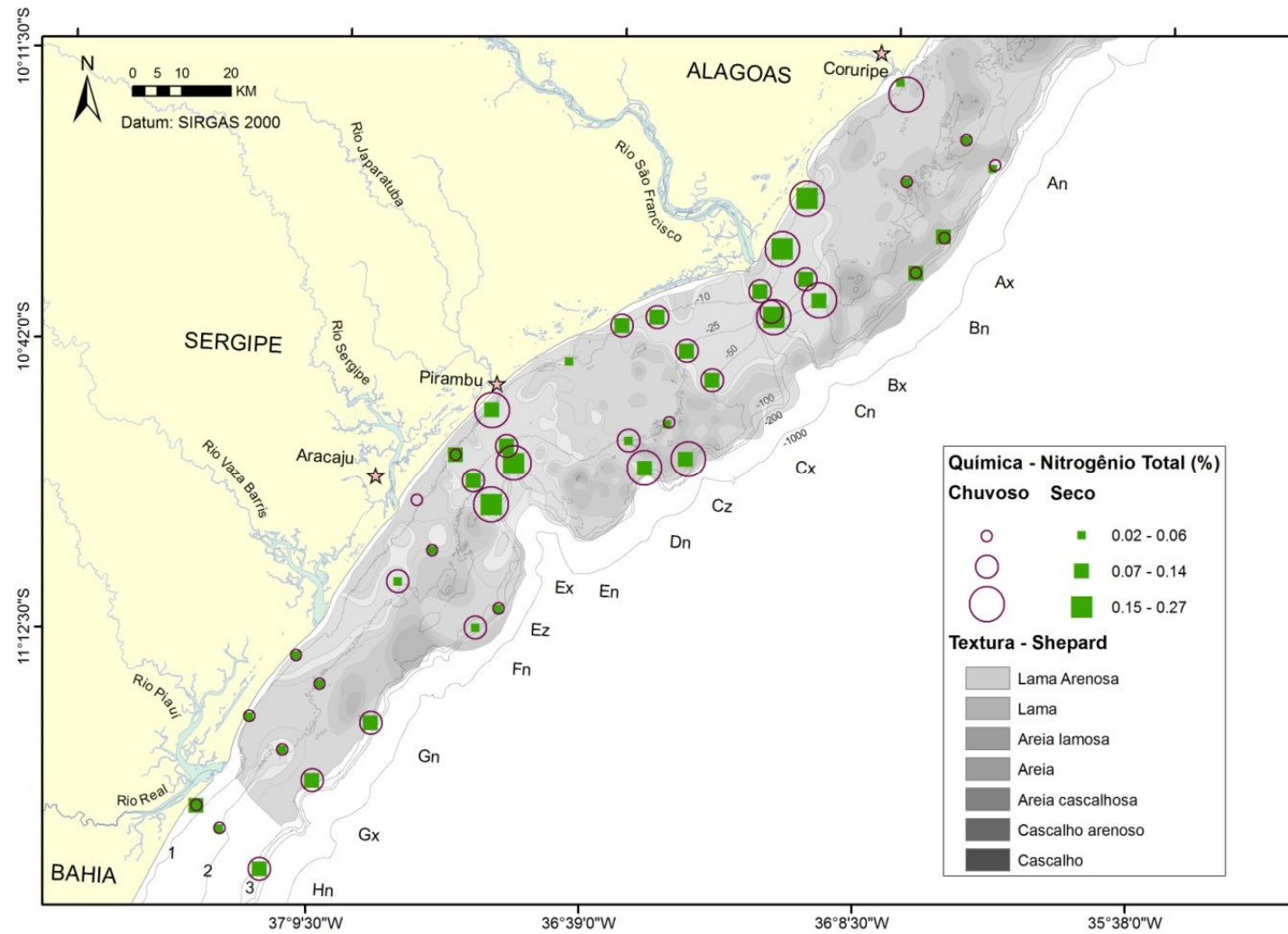
A Tabela 4.12 apresenta os resultados estatísticos do conjunto de resultados válidos. Como para a maioria das amostras o nitrogênio ficou abaixo do limite de detecção, optou-se por utilizar a metade do valor de LD para os cálculos estatísticos.

**Tabela 4.12** - Resultados de Nitrogênio total ( $N_{total}$ ) em amostras de sedimento da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas. Estatística descritiva para valores em %

	n	Média ± desvio	Mediana	Mínimo - Máximo
Nitrogênio ( $N_{total}$ )	80	0,09 ± 0,06	0,08	0,04 - 0,27

No presente estudo os teores de nitrogênio total nos sedimentos distribuídos por toda a Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas apresentou valores variando entre abaixo de 0,04% e máximo de 0,27% (En3), com média de 0,09 ± 0,06%. Em termos comparativos, a Tabela 4.13 apresenta alguns dados da literatura como, por exemplo, no estudo de caracterização da Bacia Potiguar que indicou valores de nitrogênio variando entre 0,01 e 0,4% (PETROBRAS, 2006). Em relatório de monitoramento na Plataforma Continental de Sergipe foram obtidos resultados para nitrogênio com média de 0,1% para 24 estações (PETROBRAS, 2009), onde o mesmo resultado foi obtido em pesquisa recente em 18 estações em áreas de referência para plataformas marítimas localizadas no talude (PETROBRAS, 2011a).

Nesta pesquisa, os maiores teores de nitrogênio foram encontrados essencialmente nas regiões com sedimentos lamosos sob influência direta dos rios, seguindo o mesmo padrão de comportamento do carbono orgânico (Figura 4.17). Os resultados desse trabalho quando comparados aos estudos pretéritos indicam que os teores de nitrogênio nos sedimentos da costa sergipana estão dentro de um intervalo comum à plataforma continental brasileira.



**Figura 4.17** - Mapa representativo da distribuição espacial de nitrogênio total na Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas.

**Tabela 4.13 - Distribuição de nitrogênio total ( $N_{total}$ ) na Plataforma Continental (PC) de Sergipe e sul de Alagoas e outras regiões da costa brasileira**

Região	Método	n	$N_{Total}$ , %	Referências
PC - SE	AE	80	$0,09 \pm 0,06^a$ <0,04 - 0,27	Neste Estudo, 2012
Talude – SE Piranema	AE	36	$0,20 \pm 0,05^a$ <0,1 - 0,1	PETROBRAS, 2009
PC – SE Entre rios Sergipe e Vaza-Barris	AE	18 <sup>d</sup>	0,1 <sup>a</sup> <0,1 - 0,1	PETROBRAS, 2011b
PC - RN	AE	371	0,01 <sup>b</sup> <0,01 - 0,4	PETROBRAS, 2006

Legenda: PC: Plataforma Continental; a-média e desvio, b-mediana, c- intervalo de médias, d-áreas de referência para estudo das plataformas PCM-9 (n=6) e PGA-1 (n=12)

## Fósforo

As principais fontes de fósforo (P) para os ambientes costeiros e oceânicos são o transporte fluvial, o aporte atmosférico e as atividades vulcânicas. O intemperismo das rochas, que contêm em média 0,1% de pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ), representa a maior fonte do P que é transportado pelos rios. O transporte fluvial é a fonte predominante e estima-se que contribui com um máximo de  $3 \cdot 10^{10}$  a  $15 \cdot 10^{10}$  mol de  $P_{total} \cdot ano^{-1}$ . O aporte via atmosfera é mais importante para águas oceânicas e é estimado em  $1 \cdot 10^{10}$  mol de  $P_{total} \cdot ano^{-1}$  (BENITEZ-NELSON, 2000).

Os sedimentos marinhos representam o depósito final do fósforo e exercem um papel importante na sua disponibilidade para a coluna d'água. O único processo de remoção do fósforo da coluna d'água é através da sedimentação que é um processo pouco eficiente, pois menos que 1% do fósforo que alcança o fundo marinho fica incorporado aos sedimentos (PAYTAN & MCLAUGHLIN, 2007 e HUO *et al.*, 2011). A incorporação se dá por vários processos, dentre os quais destacam-se a sedimentação com a matéria orgânica alóctone, como fases minerais detriticas e amorfas, adsorvido aos óxidos-hidróxidos de ferro e manganês e associado aos carbonatos (AYDIN *et al.*, 2009). Por outro lado, o fósforo do sedimento pode ser liberado por dessorção, quando ocorre a redução do ferro dos óxidos-hidróxidos, por degradação microbiana da matéria orgânica e

dissolução do fósforo contido nas formas minerais, durante as subsequentes alterações (KUSTER-HEINS *et al.*, 2010; SHENAU & LANGE, 2001).

Neste estudo foram encontrados teores de fósforo inorgânico ( $P_{inorg}$ ) em sedimento entre 61,7 (Gx2) e 327,9  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (Ez3) com valor médio de  $197,4 \pm 59,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Por sua vez, os teores de fósforo orgânico ( $P_{org}$ ) obtidos por diferença entre o teor de fósforo total e o teor de fósforo inorgânico, seguindo o método de ignição proposto por Aspila (1976), encontram-se no intervalo entre 0,9 (An2) e 216,5  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (Hn3), com valor médio de  $45,8 \pm 35,2 \mu\text{g.g}^{-1}$  (Tabela 4.14). Pela distribuição dos valores pelas estações (Figura 4.18) podemos observar que todas as estações apresentaram concentrações de fósforo orgânico regularmente abaixo dos teores de fósforo inorgânico, exceto para dois sedimentos de composição textural característica de areia lamosa, coletados na estação Hn3, localizada a 50 m da costa e ao sul de Sergipe. A Tabela 4.14 apresenta os resultados estatísticos da análise de fósforo inorgânico e orgânico nas 82 estações analisadas.

**Tabela 4.14** - Resultados de fósforo total ( $P_{total}$ ), fósforo inorgânico ( $P_{inorg}$ ) e fósforo orgânico ( $P_{org}$ ) em sedimento da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas. Estatística descritiva para valores em  $\mu\text{g.g}^{-1}$

	N	Média $\pm$ desvio	Mediana	Mínimo - Máximo
Fósforo Total ( $P_{total}$ )	82	243,4 $\pm$ 58,7	253,5	123,6 - 358,3
Fósforo Inorgânico ( $P_{inorg}$ )	82	197,4 $\pm$ 59,3	203,6	61,7 - 327,9
Fósforo Orgânico ( $P_{org}$ )	82	45,8 $\pm$ 35,2	38,8	0,9 - 216,5

Em termos de distribuição espacial, o fósforo inorgânico ( $P_{inorg}$ ) apresenta teores maiores nas estações mais distantes da costa, particularmente em sedimentos de granulometria mais grosseira e maior teor de carbonato, ao contrário do padrão de comportamento do  $C_{org}$  e do  $N_{total}$  (Figura 4.19). Por outro lado, o fósforo orgânico ( $P_{org}$ ) apresentou menor correlação com outros parâmetros analisados e distribuição espacial mais irregular (Figura 4.20), o que pode ser resultado de sua menor estabilidade, estando mais sujeito a variações ambientais, tais como diluição, transporte ou mesmo degradação, enquanto que o fósforo inorgânico pode estar, numa forma mineralógica mais estável, como por exemplo, a apatita,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$ . Segundo Berbel (2007), cerca de 95% do

fósforo mineral encontra-se nessa forma, não estando portanto associado a nenhum dos elementos analisados.

Para fins de comparação, a Tabela 4.15 apresenta um resumo dos resultados encontrados em outros estudos. Destacam-se a seguir alguns desses trabalhos, contendo a determinação de fósforo em sedimentos costeiros. Não há diferenças significativas nas metodologias de análise, sendo que na maioria dos estudos optou-se pelo método de Aspila na etapa de extração (ASPILA *et al.*, 1976) e o método de quantificação por espectrofotometria com azul de molibdênio (KOROLEFF, 1983).

**Tabela 4.15** - Distribuição de fósforo total ( $P_{total}$ ), fósforo inorgânico ( $P_{inorg}$ ) e fósforo orgânico ( $P_{org}$ ) em sedimentos superficiais da Plataforma Continental (PC) de Sergipe e sul de Alagoas e outras regiões da costa brasileira

Região	n	$P_{total}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$P_{inorg}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$P_{org}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Referências
PC SE	82	243,4 ± 58,7 <sup>a</sup> 123,6 - 358,3	197,4 ± 59,3 <sup>a</sup> 61,7 - 327,9	45,0 ± 35,2 <sup>a</sup> 0,90 - 216,5	Neste Estudo, 2012
Talude-SE Piranema	36			258 ± 218 <sup>a</sup> 2,8 - 874	PETROBRAS, 2009
PC-Talude RN	398		31,4 <sup>b</sup> 0,04 - 368		PETROBRAS, 2006
PC - Bacia de Campos - RJ	36	457,5 ± 216			PETROBRAS, 2011b
PC - Amazonas	PC- interna n = 21	244,9 <sup>a</sup> 46,5 - 334,8	155,0 <sup>a</sup> 37,2 - 204,6	164,3 <sup>a</sup> 6,2 - 300,7	Santos <i>et al.</i> , 2010
	PC-média n = 21	251,1 <sup>a</sup> 37,2 - 365,8	145,7 <sup>a</sup> 6,2 - 207,7	108,5 <sup>a</sup> 31,0 - 201,5	
	PC- externa n = 21	306,9 <sup>a</sup> 291,4 - 341,0	182,9 <sup>a</sup> 99,2 - 210,0	223,2 <sup>a</sup> 130,2 - 285,2	

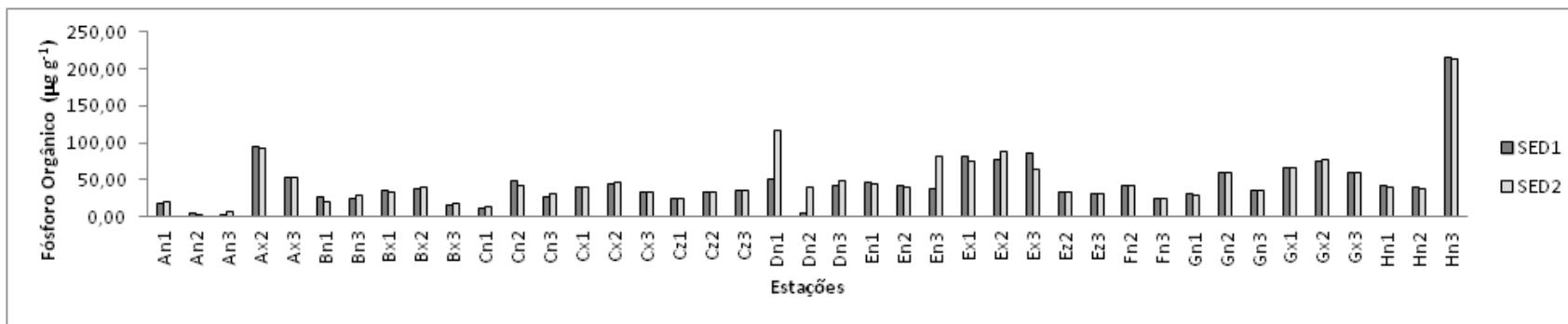
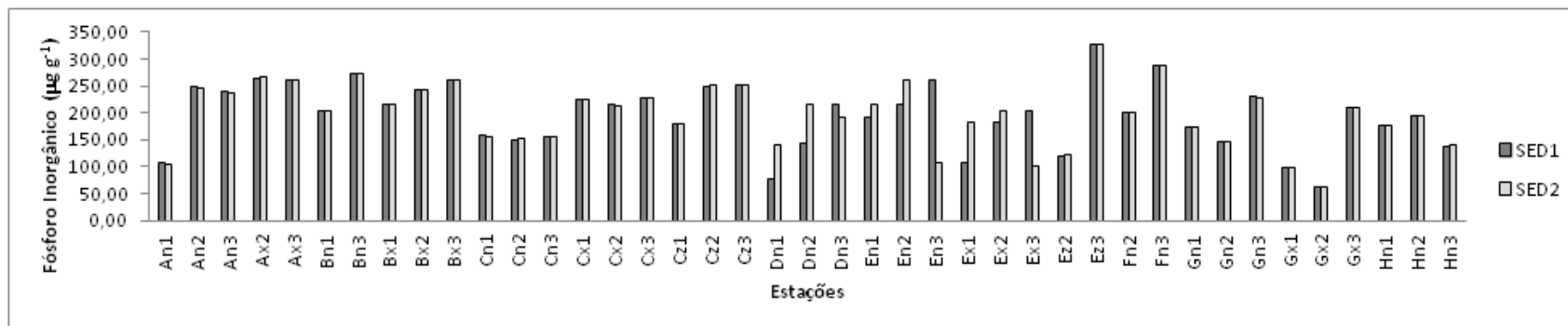
Legenda: PC = Plataforma Continental; a-média e desvio, b-mediana.

Na Plataforma Continental do Amazonas foram determinados os teores de fósforo total, orgânico e inorgânico em sedimentos superficiais. Esta plataforma, situada na região norte do Brasil, foi subdividida em: (i) Plataforma interna que vai da linha de costa até a isóbata de 20 m; (ii) Plataforma intermediária, localizada entre as isóbatas de 20 a 40 m e (iii) Plataforma externa situada entre as isóbatas

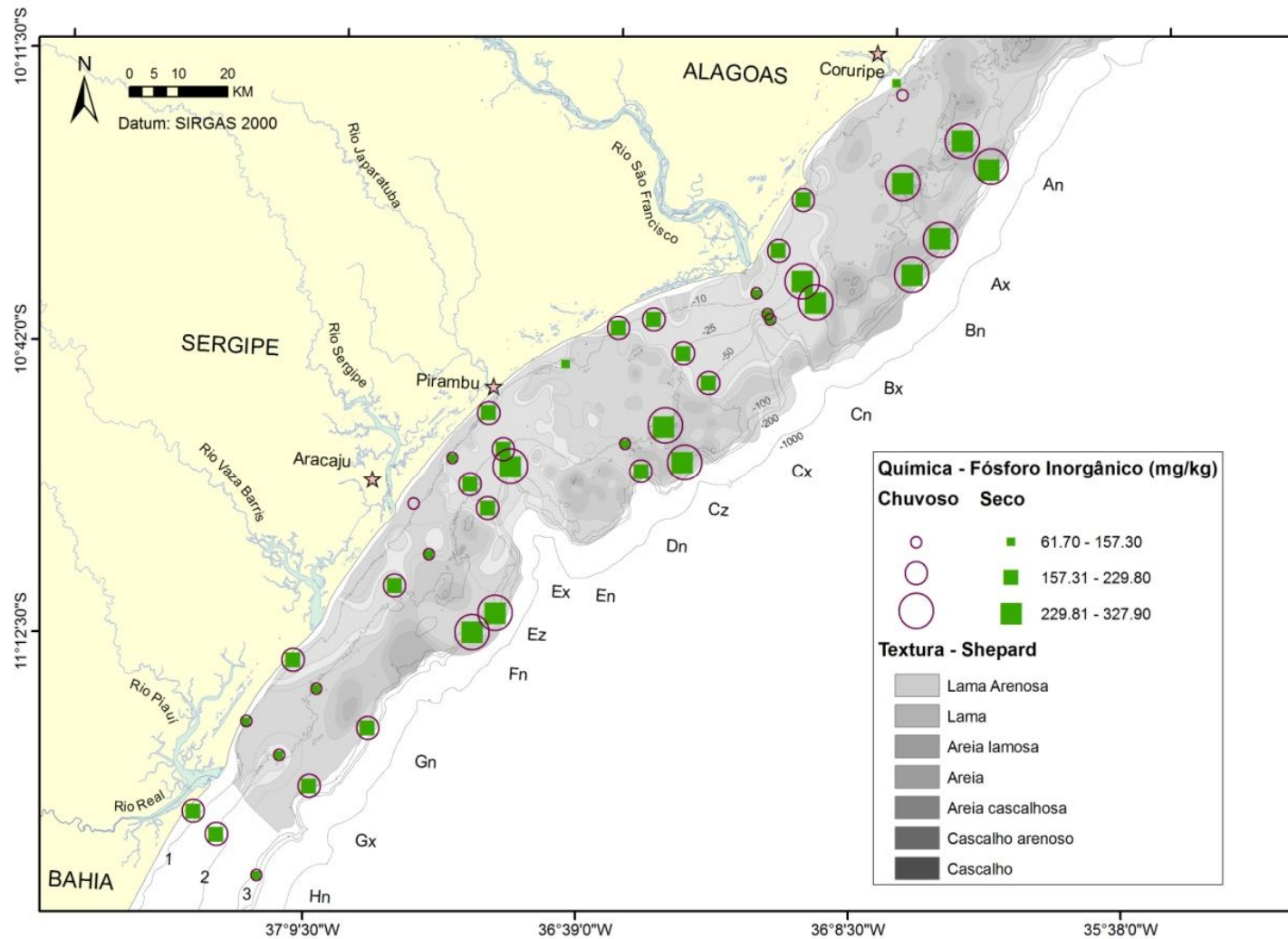
de 40 a 80 m. As amostras de sedimento foram coletadas em 21 estações no período de 01 a 30 de agosto de 2001, a bordo do Navio Oceanográfico Antares (SANTOS *et al.*, 2010). Neste estudo, o fósforo mostrou a seguinte variação:  $P_{total}$  de 37,2 a 365,8  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ;  $P_{inorg}$  de 6,2 a 300,7  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , com valor médio para 63 estações igual a  $165,3 \pm 57,4 \mu\text{g.g}^{-1}$  e  $P_{org}$  de 6,2 a 207,7  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , com valor médio de  $161,2 \pm 19,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Os valores médios do  $P_{inorg}$  encontram-se próximos aos valores do  $P_{org}$ . Em geral, os maiores valores ocorreram nos sedimentos da plataforma externa, para todas as três formas de fósforo.

Em estudo no talude sul de Sergipe o fósforo orgânico foi determinado em concentração média de  $258 \pm 218 \mu\text{g.g}^{-1}$ , com valor máximo de 874  $\mu\text{g.g}^{-1}$  e mínimo abaixo do limite de detecção do método que é de 2,8  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (PETROBRAS, 2009).

Em estudos recentes na Bacia Potiguar a faixa de valores para fósforo encontra-se, por sua vez, num intervalo mais estreito, 59,1 a 128  $\mu\text{g.g}^{-1}$  para  $P_{inorg}$  e de 61 a 108 para  $P_{org}$ . Já a plataforma continental amazônica apresenta um ambiente mais enriquecido com teores de fósforo 3 a 4 vezes maiores (PETROBRAS, 2006).

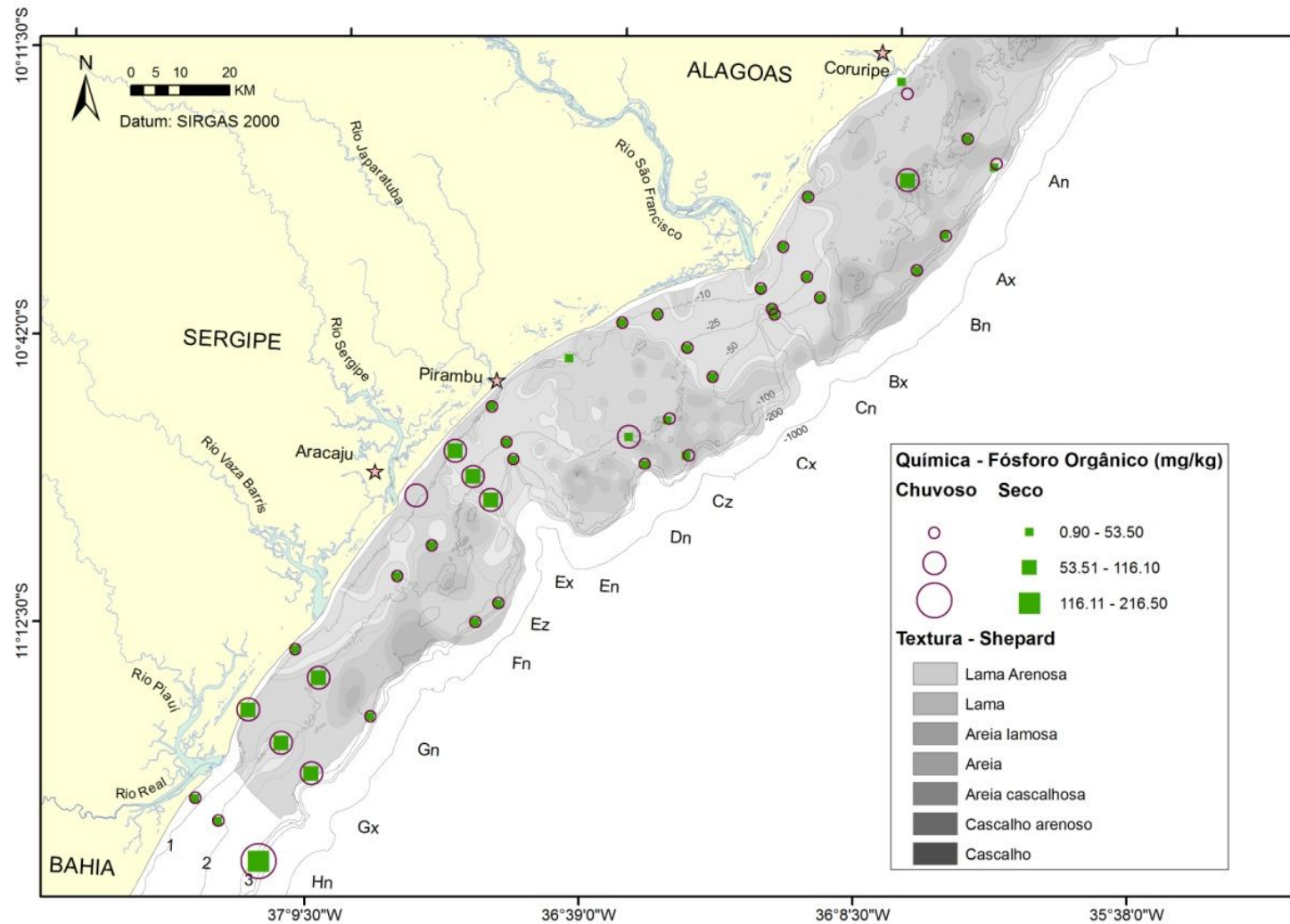


**Figura 4.18** - Distribuição de fósforo inorgânico ( $P_{inorg}$ ) e fósforo orgânico ( $P_{org}$ ) nas estações da campanha SED1 ( ) e SED2 ( ) da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas.



**Figura 4.19** - Mapa representativo da distribuição espacial de fósforo inorgânico na Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas.





**Figura 4.20** - Mapa representativo da distribuição espacial de fósforo orgânico na Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas.

## Correlações entre os Parâmetros C, N, P, Al, Fe, Li e Granulometria

Para análise das correlações mais significativas os resultados das análises de carbono orgânico ( $C_{org}$ ), nitrogênio ( $N_{total}$ ), fósforo inorgânico ( $P_{inorg}$ ) e fósforo orgânico ( $P_{org}$ ) no sedimento marinho foram combinados aos resultados das análises de alumínio (Al), Ferro (Fe) e Lítio (Li), estes cujos resultados serão detalhadamente descritos na próxima seção (4.5.) deste relatório. Estes metais tem sido empregados como marcadores de origem terrígena em vários estudos ambientais.

Em termos de associações podemos observar que a matriz de correlação apresentada na Tabela 4.16 para os parâmetros carbono, nitrogênio, fósforo, alumínio, ferro, lítio e granulometria evidencia a correlação positiva do carbono orgânico ( $C_{org}$ ) com nitrogênio ( $N_{total}$ ), e com os parâmetros com Al, Fe, Li e a fração silte. Se carbono orgânico e nitrogênio são gerados a partir da mesma fonte, estes devem apresentar correlação significativa entre si e também entre os demais parâmetros aos quais estejam associados (LOURENÇO, 2003; FERNANDES *et al.*, 2011). Além disso, a correlação positiva com os elementos normalizadores e com a fração fina do sedimento sugere uma predominância da origem terrígena do  $C_{org}$  e  $N_{total}$ . Os valores de  $C_{org}$  na Plataforma Continental de Sergipe e Alagoas foram inferiores a 5%, todavia teores mais elevados de  $C_{org}$  de origem terrígena acima de 5% podem ocorrer, o que se deve em parte, à decomposição de tecidos protéicos das plantas terrestres e fragmentos de invertebrados. A relação entre os teores de  $C_{org}$  e  $N_{total}$  e sua origem poderá futuramente ser esclarecida pela análise da razão isotópica das abundâncias de carbono ( $\delta^{13}C$ ) e nitrogênio ( $\delta^{15}N$ ), uma vez que o envelhecimento do sedimento e a dinâmica dos processos diagenéticos são forças atuantes na diminuição dos teores originais de carbono orgânico depositado no fundo marinho (WHITE *et al.*, 2007; INGALLS *et al.*, 2004).

Em relação ao fósforo depositado nos sedimentos superficiais, o fósforo inorgânico ( $P_{inorg}$ ) apresentou correlação positiva com o carbono inorgânico ( $C_{inorg}$ ) e com sedimento classificado como seixo. Estas associações podem ser explicadas pela capacidade de adsorção do fosfato aos minerais carbonáticos de origem autigênica. Entretanto, o fósforo orgânico apresentou valores muito abaixo daqueles obtidos para o fósforo inorgânico, além de uma variância elevada e

nenhuma correlação com os demais parâmetros. Em função desse comportamento, é possível que, em determinadas regiões da plataforma continental, o fósforo exerça a função de agente limitante do crescimento fitoplanctônico (McCLANAHAN *et al.*, 2007).

**Tabela 4.16** - Índice de correlação de Spearman ( $r$ ) entre carbono orgânico ( $C_{org}$ ), nitrogênio ( $N_{total}$ ) e fósforo orgânico, fósforo inorgânico, elementos normalizadores e composição textural do sedimentos superficiais da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas

	$C_{inorg}$	$C_{org}$	$N_{total}$	$P_{inorg}$	$P_{org}$	$P_{total}$	Al	Fe	Li	Silte	AMF	AF	AM	AG	AMG	GRA	SEIXO
$C_{inorg}$	1,00																
$C_{org}$	-0,36	1,00															
$N_{total}$	-0,31	<b>0,70</b>	1,00														
$P_{inorg}$	<b>0,46</b>	-0,07	-0,01	1,00													
$P_{org}$	0,15	-0,11	-0,12	-0,39	1,00												
$P_{total}$	<b>0,57</b>	-0,16	-0,11	0,64	0,45	1,00											
Al	-0,50	<b>0,70</b>	<b>0,65</b>	0,02	-0,23	-0,17	1,00										
Fe	-0,58	<b>0,65</b>	<b>0,58</b>	-0,05	-0,16	-0,18	0,95	1,00									
Li	-0,46	<b>0,59</b>	<b>0,55</b>	-0,16	-0,10	-0,24	0,79	0,75	1,00								
Silte	-0,80	<b>0,59</b>	<b>0,49</b>	-0,27	-0,20	-0,43	0,73	0,81	0,62	1,00							
AMF	0,36	-0,38	-0,35	-0,04	0,10	0,04	-0,47	-0,43	-0,40	-0,57	1,00						
AF	0,43	-0,49	-0,40	0,04	0,13	0,15	-0,53	-0,55	-0,45	-0,72	0,60	1,00					
AM	<b>0,71</b>	-0,46	-0,45	0,23	0,19	0,39	-0,65	-0,71	-0,55	-0,88	0,43	0,79	1,00				
AG	<b>0,84</b>	-0,47	-0,40	0,34	0,29	0,57	-0,59	-0,70	-0,51	-0,85	0,22	0,34	0,74	1,00			
AMG	<b>0,58</b>	-0,41	-0,33	0,22	0,25	0,43	-0,51	-0,59	-0,43	-0,73	0,12	0,19	0,48	0,81	1,00		
GRA	<b>0,59</b>	-0,40	-0,28	0,31	0,11	0,40	-0,49	-0,59	-0,40	-0,71	0,06	0,17	0,45	0,76	0,94	1,00	
SEIXO	<b>0,70</b>	-0,36	-0,22	0,47	-0,06	0,40	-0,45	-0,59	-0,36	-0,64	0,00	0,17	0,52	0,71	0,54	0,63	1,00

Legenda: \*nível de significância a 95% ( $p < 0,05$ ) - assinalado com cor amarelo e  $n=82$ ; \*AMF (areia muito fina), AF (areia fina), AM (areia média), AG (areia grossa), AMG (areia muito grossa).

### IV.4.3 Normalidade e Sazonalidade

A análise estatística indutiva foi empregada como ferramenta investigativa da distribuição e comportamento temporal das variáveis. O diagnóstico das hipóteses correlacionando os indicadores potencialmente significativos nos permite reconhecer a malha de influência e relevância das variáveis como descritores da qualidade ambiental.

Neste estudo, a primeira hipótese aventada, diz respeito à distribuição normal do conjunto de resultados de cada variável. A normalidade é uma condição essencial para a escolha dos testes estatísticos mais adequados ao conjunto de resultados. A Tabela 4.17 apresenta os resultados do teste de normalidade conhecido como Shapiro-Wilks (W) aplicado ao conjunto de resultados para responder a hipótese nula, na qual afirmamos que os resultados apresentam distribuição normal. O teste indicou que somente o fósforo inorgânico apresenta um comportamento normal com valor de “p” igual a 0,1902 ao nível de significância de 5% ( $p > 0,05$ ). As demais variáveis devem ser estatisticamente analisadas como um conjunto de resultados não-paramétricos.

**Tabela 4.17** - Teste de Shapiro-Wilks (W) aplicado a distribuição de Carbono, Nitrogênio e Fósforo na Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas

Shapiro-Wilks	Variáveis	N	W	p (normal)
C <sub>org</sub>	Carbono Orgânico	80	0,9071	3,91 10 <sup>-5</sup>
N <sub>total</sub>	Nitrogênio Total	80	0,9071	2,45 10 <sup>-5</sup>
P <sub>inorg</sub>	<b>Fósforo Inorgânico</b>	<b>82</b>	<b>0,9787</b>	<b>0,1902</b>
P <sub>org</sub>	Fósforo Orgânico	82	0,7369	8,10 10 <sup>-11</sup>

A segunda hipótese diz respeito ao efeito sazonal, a existência de diferença significativa entre os resultados das duas campanhas realizadas nos períodos seco e chuvoso. Uma vez que carbono orgânico, nitrogênio total e fósforo orgânico não apresentaram distribuição normal foi escolhido o teste de Mann-Whitney ( $p < 0,05$ ) com correção de Bonferroni para avaliar o efeito da sazonalidade, a exceção do fósforo inorgânico que foi analisado pelo teste T ( $p < 0,05$ ) indicado para dados de comportamento normal. Os testes indicaram que não houve diferença significativa entre as duas campanhas para todas as

variáveis, uma vez que os valores da probabilidade de erro ( $p$ ) associada a hipótese apresentaram resultados acima de 0,05. O fósforo inorgânico apresentou um valor de  $p = 0,9373$  pelo teste T, contudo o teste de Mann-Whitney para esta variável mostrou-se também aplicável ao fósforo inorgânico como pode ser observado pelos valores descritos na Tabela 4.18.

**Tabela 4.18** - Teste de Mann-Whitney ( $U$ ) aplicado a distribuição de Carbono, Nitrogênio e Fósforo na Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas

Mann-Whitney	Variáveis	N	U	p (normal)
C <sub>org</sub>	Carbono Orgânico	80	773,5	0,8024
N <sub>total</sub>	Nitrogênio Total	80	361	0,6669
P <sub>inorg</sub>	Fósforo Inorgânico	82	837	0,9778
P <sub>org</sub>	Fósforo Orgânico	82	801,5	0,7210

#### IV.4.4 Distribuição de C, N e P nas Faixas Batimétricas

Como observado nos mapas de distribuição, os teores de carbono, nitrogênio e fósforo na Plataforma Continental de Sergipe apresentam grande variabilidade, o que se deve em parte a heterogeneidade do fundo marinho, ao aporte de terrígeno, correntes marítimas entre outros fatores. Para melhor compreender os padrões de comportamento dessas variáveis foram realizados os mesmos testes estatísticos utilizados nas outras seções.

As hipóteses de diferenciação nas faixas batimétricas foi testada considerando três conjuntos de resultados discriminados como faixa rasa (F1) para resultados das estações entre 8 e 16 m, faixa média (F2) entre 23 a 28 m e faixa profunda (F3) entre 48 e 63 m.

Na Tabela 4.19 estão discriminados os resultados estatísticos descritivos para carbono, nitrogênio e fósforo em função das faixas batimétricas.

**Tabela 4.19 - Distribuição de Carbono, Nitrogênio e Fósforo nas faixas batimétricas na Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas**

Localização das estações			Carbono Orgânico (C <sub>org</sub> )			Nitrogênio (N <sub>total</sub> )		
Faixa	Prof. (m)	n	Média ± desvio	Mediana	Intervalo	Média ± desvio	Mediana	Intervalo
F1	8 a 16	21	0,61 ± 0,32	0,52	0,26 - 1,33	0,09 ± 0,06	0,1	<0,04 - 0,2
F2	23 a 28	30	0,55 ± 0,35	0,42	0,10 - 1,27	0,06 ± 0,05	0,035	<0,04 - 0,2
F3	48 a 63	29	0,65 ± 0,33	0,52	0,27 - 1,45	0,11 ± 0,06	0,1	<0,04 - 0,27

Localização das estações			Fósforo Inorgânico (P <sub>inorg</sub> )			Fósforo Orgânico (P <sub>org</sub> )		
Faixa	Prof. (m)	n	Média ± desvio	Mediana	Intervalo	Média ± desvio	Mediana	Intervalo
F1	8 a 16	23	157,6 ± 46,8	173,7	76,8 - 223,8	39,8 ± 20,6	38,9	10,7 - 81,5
F2	23 a 28	30	190,3 ± 55,4	199,8	61,7 - 265,5	47,8 ± 26,2	42,3	0,9 - 116,1
F3	48 a 63	29	236,3 ± 48,4	239,7	138,4 - 327,9	48,9 ± 49,9	35,7	1,7 - 216,5

A partir dos resultados na Tabela 4.19 foi avaliada a hipótese da diferenciação pela profundidade. Segundo o teste de Kruskal-Wallis ( $p < 0,05$ ) não houve diferença significativa em função profundidade para  $C_{org}$  e  $P_{org}$ , em relação ao  $N_{total}$  houve diferenciação entre a faixa média e profunda, enquanto que o  $P_{inorg}$  apresentou diferença significativa entre as três faixas como pode ser observado na Tabela 4.20.

**Tabela 4.20** - Testes de hipótese (Kruskal-Wallis,  $p < 0,05$ ) para  $C_{org}$ ,  $N_{total}$ ,  $P_{inorg}$  e  $P_{org}$  em função das faixas batimétricas na Plataforma Continental de Sergipe e Sul de Alagoas

Variável*	Variáveis	Hc	P	Comparação Faixas
$C_{org}$	Carbono Orgânico	2,455	0,293	F1=F2=F3
$N_{total}$	Nitrogênio Total	8,996	0,011	F1=F2=F3; <b>F2≠F3</b>
$P_{inorg}$	Fósforo Inorgânico	24,91	$3,89 \cdot 10^{-6}$	<b>F1≠F2≠F3</b>
$P_{org}$	Fósforo Orgânico	3,080	0,214	F1=F2=F3

Legenda: \* $C_{org}$  (carbono orgânico);  $N_{total}$  (nitrogênio total);  $P_{inorg}$  (fósforo inorgânico) e  $P_{org}$  (fósforo orgânico)

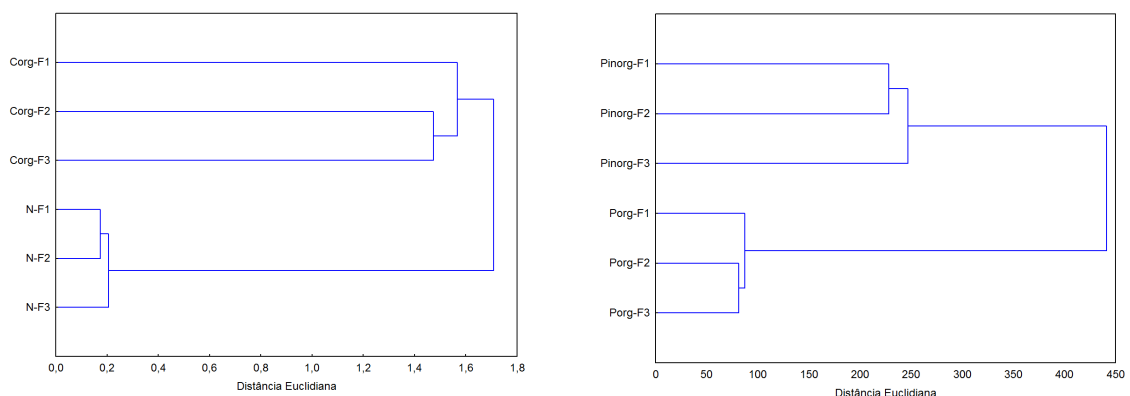
Bastante empregada em estudos ambientais, a análise por agrupamento é uma ferramenta estatística muito versátil, uma vez que permite identificar padrões de comportamento pouco evidentes na análise descritiva. Neste estudo foi empregado, na análise de cluster hierárquico, o método do vizinho mais próximo (*Single-Linkage method*). A análise da distância mínima entre dois grupos corresponde a semelhança máxima entre eles e estas distância podem ser apresentadas na forma de um dendograma, cuja árvore informa as similaridades e dissimilaridades entre os grupos ou parâmetros.

A Figura 4.21 apresenta as similaridades encontradas para esses parâmetros quando associados as três faixas de profundidade, a faixa rasa (F1) entre 8 e 16 m, a faixa média (F2) entre 23 a 28 m e a faixa profunda (F3) entre 48 e 63 m. Nesta figura é possível observar para  $C_{org}$  evidências de distinção entre a faixa rasa (F1) e as faixas média e profunda (F2 e F3), o  $N_{total}$  apresenta uma diferença muito sutil entre a faixa rasa e as demais. Contudo, seus valores muito baixos tornam difícil a interpretação de seu comportamento. Por sua vez, o  $P_{org}$  e o  $P_{inorg}$  apresentaram uma maior distinção entre a faixa mais profunda (F3) e as faixas rasa e média (F1 e F2).

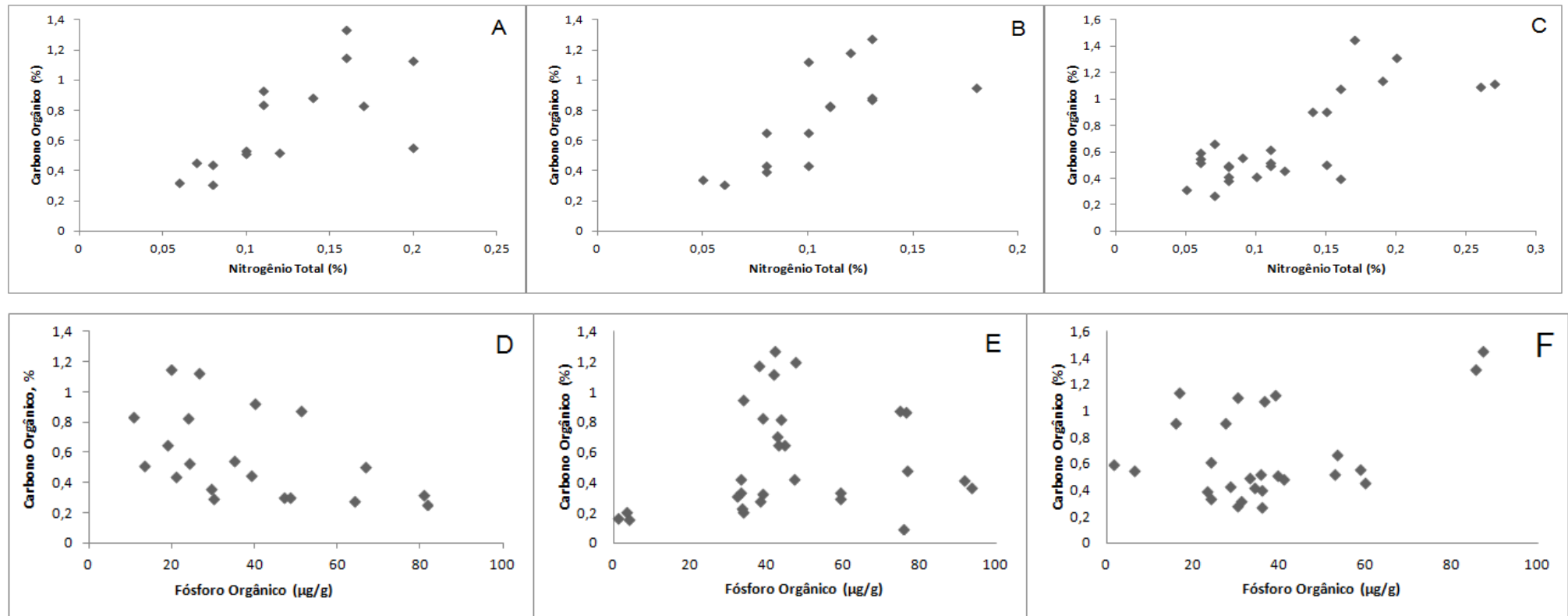


A origem autigênica do fósforo inorgânico está bem correlacionada ao seu comportamento nas faixas batimétricas. Contudo, para o fósforo orgânico, a predominância da origem aparece quando analisamos as tendências de distribuição dos resultados; conforme pode-se observar nos gráficos da Figura 4.22, ao que tudo indica, o fósforo orgânico apresenta correlação positiva com a matéria orgânica na faixa rasa, passando por uma zona de transição (origem terrígeno-marinha) na faixa média, com surgimento de predominância marinha na faixa mais distante da costa (F3). Estas diferentes contribuições para o teor de fósforo orgânico tornam a análise estatística mais complexa, uma vez que só é possível compreender suas correlações a partir de conjuntos de resultados pré-selecionados por faixas ou setores. As similaridades dos parâmetros  $C_{org}$  e  $N_{total}$  nas diferentes profundidades são indícios da fixação desses elementos na fração orgânica com a profundidade, que podem estar associadas ao aporte terrígeno das fontes fluviais e dos manguezais como, por exemplo, aquele que se desenvolve no Canal do Funil, o braço secundário do Rio São Francisco desembocando 30 km ao Sul da Foz, como também, dos diversos rios e estuários de pequeno porte que se distribuem até ao sul de Sergipe, que afetando a região mais próxima a costa.

De modo geral, a análise de cluster hierárquico em função da profundidade apresentou resultados que corroboram com a interpretação dos mapas de distribuição dessas variáveis apresentados no início desta seção.



**Figura 4.21** - Dendograma da análise de cluster entre os parâmetros C, N e P nas faixas batimétricas na Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas



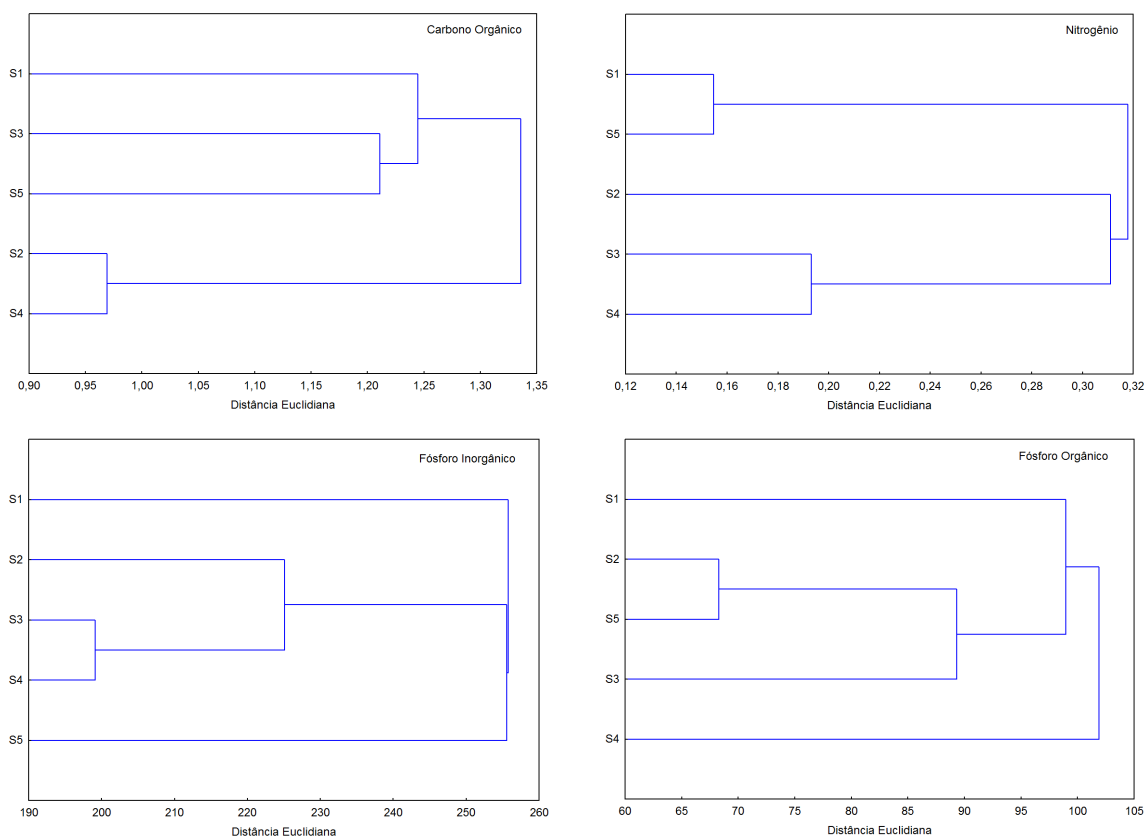
**Figura 4.22** - Comportamento do nitrogênio total ( $N_{total}$ ) e do fósforo orgânico ( $P_{org}$ ) em função do carbono orgânico ( $C_{org}$ ) nas faixas batimétricas da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas. a) F1 (8 a 16m); b) F2 (23 a 28m) e c) F3 (48 a 63m). a)  $C_{org} = 4,82N_{total} + 0,12$  ( $r=0,68$ ), b)  $C_{org} = 7,01N_{total} + 0,01$  ( $r=0,72$ ), c)  $C_{org} = 4,18N_{total} + 0,17$  ( $r=0,76$ ), d)  $C_{org} = -0,006P_{org} + 0,825$  ( $r=0,48$ ), e)  $C_{org} = 0,002P_{org} + 0,462$  ( $r=0,14$ ) e f)  $C_{org} = 0,006P_{org} + 0,432$  ( $r=0,37$ ).

#### **IV.4.5 Distribuição de C, N e P nos Setores Geológicos**

Uma das hipóteses relevantes ao entendimento do ambiente, diz respeito ao comportamento das variáveis em função da localização espacial. Para tanto, os resultados das variáveis de C, N e P foram distribuídos em cinco grupos em função da sua localização nos setores sedimentares previamente estabelecidas na Etapa 1 do PCR-SEAL - Caracterização Geológica da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas (UFS/PETROBRAS, 2011), segundo o qual esta Plataforma pode ser classificada em cinco setores em função das suas características geomorfológicas. O Setor 1 (S1) corresponde a região sul de Alagoas onde há predomínio de areia, baixo aporte fluvial e predominância de sedimentos carbonáticos organogenéticos, o Setor 2 (S2) localiza-se na região de influência do rio São Francisco e apresenta predomínio de lama terrígena de deposição recente, o Setor 3 (S3) apresenta predomínio de areia, mas com mancha de areia lamosa entre os rios São Francisco e Japarutuba e o setor 4 (S4) localiza-se na região de influência do Japarutuba, mas precisamente entre a desembocadura do rio Japarutuba e a cidade de Aracaju, apresentando predomínio de lama com característica de relíquia com aporte fluvial baixo e difuso; o Setor 5 (S5) localiza-se ao sul de Sergipe onde há presença de lama em locais mais costeiros e areia cascalhosa e cascalho em locais mais afastados.

Neste mosaico que compõe o fundo marinho da Plataforma Continental de Sergipe, podemos perceber a distribuição heterogênea do carbono orgânico ao longo da costa através dos mapas de distribuição, cujo comportamento se reflete nos resultados estatísticos dos setores geológicos representados nos dendogramas da Figura 4.23 e nos dados da Tabela 4.21.

A análise de similaridade em função das distâncias euclidianas indica para o carbono orgânico a formação de 3 grupos distintos. O grupo I (S2 e S4) é formado pelas setores sob influência dos rios Japarutuba e São Francisco (aporte terrígeno), o grupo II contendo apenas o setor ao sul de Sergipe (S5) com característica mista (bancos carbonáticos, lama e areia) e o grupo III formado pela região ao Sul de Alagoas e a região entre os rios Japarutuba e São Francisco (S1 e S3).



**Figura 4.23** - Dendrograma da análise de cluster do fósforo inorgânico e do fósforo orgânico nos setores geológicos na Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas.

O nitrogênio cujos resultados também estão apresentados na Tabela 4.21 e na Figura 4.23 apresenta um menor grau de agrupamento em relação ao carbono, com mudança de agrupamento para o setor entre rios (S3), o que se acredita ser consequência do grande número de estações com valores abaixo do limite de detecção, uma vez que nas demais análises o nitrogênio apresentou um comportamento similar ao carbono orgânico.

A análise estatística por Kruskal-Wallis ( $p < 0,05$ ) também indicou diferença significativa para carbono orgânico nos setores sob influência direta dos rios São Francisco (S2) e Japarutuba (S4) e o setor sul de Sergipe (S5).

**Tabela 4.21 - Distribuição de Carbono Orgânico ( $C_{org}$ ) e Nitrogênio Total ( $N_{total}$ ), Fósforo Inorgânico ( $P_{inorg}$ ) e Fósforo Orgânico ( $P_{org}$ ) em função dos setores geológicos da Plataforma Continental de Sergipe e Sul de Alagoas**

Localização das estações		Carbono Orgânico ( $C_{org}$ ) - %			
Setor	Região	N	Média ± desvio	Mediana	Mínimo - Máximo
S1	Sul de Alagoas	12	0,54 ± 0,30	0,54	0,17 - 1,33
S2	Área de Influência do São Francisco	20	0,79 ± 0,30	0,84	0,43 - 1,20
S3	Entre São Francisco e Japarutuba	11	0,54 ± 0,29	0,49	0,16 - 1,10
S4	Área de Influência do Japarutuba	11	0,88 ± 0,36	0,88	0,31 - 1,45
S5	Sul de Sergipe	26	0,40 ± 0,22	0,34	0,10 - 1,27
Localização das estações		Nitrogênio Total ( $N_{total}$ ) - %			
Setor	Região	N	Média ± desvio	Mediana	Mínimo - Máximo
S1	Sul de Alagoas	12	0,05 ± 0,04	0,04	<0,04 - 0,16
S2	Área de Influência do São Francisco	20	0,12 ± 0,05	0,11	<0,04 - 0,20
S3	Entre São Francisco e Japarutuba	11	0,11 ± 0,07	0,11	<0,04 - 0,26
S4	Área de Influência do Japarutuba	11	0,14 ± 0,06	0,13	<0,04 - 0,27
S5	Sul de Sergipe	26	0,05 ± 0,04	0,02	<0,04 - 0,13
Localização das estações		Fósforo Inorgânico ( $P_{inorg}$ ) - $\mu\text{g.g}^{-1}$			
Setor	Região	N	Média ± desvio	Mediana	Mínimo - Máximo
S1	Sul de Alagoas	12	231,4 ± 60,2	254,8	104 - 272,2
S2	Área de Influência do São Francisco	20	207,6 ± 34,8	215,6	151 - 262
S3	Entre São Francisco e Japarutuba	12	191,6 ± 56,9	204,2	77 - 251,2
S4	Área de Influência do Japarutuba	12	186,1 ± 55,1	197,6	100 - 262
S5	Sul de Sergipe	26	181,7 ± 71,7	176,2	62 - 327,9
Localização das estações		Fósforo Orgânico ( $P_{org}$ ), $\mu\text{g.g}^{-1}$			
Setor	Região	N	Média ± desvio	Mediana	Mínimo - Máximo
S1	Sul de Alagoas	12	32,9 ± 33,0	21,8	0,9 - 93,5
S2	Área de Influência do São Francisco	20	31,1 ± 11,4	33,5	10,7 - 47,5
S3	Entre São Francisco e Japarutuba	12	41,2 ± 26,4	35,8	4,0 - 116,1
S4	Área de Influência do Japarutuba	12	63,2 ± 20,0	69,2	36,4 - 87,2
S5	Sul de Sergipe	26	57,7 ± 49,0	40,8	23,2 - 216

Em relação à distribuição do fósforo inorgânico nos setores é possível perceber pelos valores (Tabela 4. 21) uma diminuição gradual dos teores médios no sentido Norte (S1) - Sul (S5) da plataforma continental, não havendo evidência de um aporte significativo de fósforo inorgânico via estuários, uma vez que não há valores máximos nas regiões sob influência dos rios. Por sua vez, o fósforo orgânico não apresenta um comportamento muito claro, o que pode ser explicado pela origem mista e não-predominância de um fator específico como a localização espaço-temporal (Tabela 4.21 e Figura 4.23).

Na Tabela 4.22 estão apresentados os resultados dos testes estatísticos empregando o método de Kruskal-Wallis e mostra que somente houve diferença significativa para o carbono orgânico entre S2 (foz do São Francisco) e os setores S4 e S5, sendo que fósforo orgânico também apresentou diferença significativa entre S2 e S4. Estes resultados corroboram que as demais observações, porém variações na forma de gradiente não foram identificadas.

**Tabela 4.22** - Testes de hipótese (Kruskal-Wallis,  $p < 0,05$ ) para  $C_{org}$ ,  $N_{total}$ ,  $P_{inorg}$  e  $P_{org}$  em função dos setores geológicos da Plataforma Continental de Sergipe e Sul de Alagoas

Variável*	Variáveis	Hc	P	Comparação Faixas
$C_{org}$	Carbono Orgânico	27,8	$1,37 \cdot 10^{-5}$	S1=S2=S3=S4=S5; <b>S2 TS5; S4 .S5</b>
$N_{total}$	Nitrogênio Total	29,51	$4,01 \cdot 10^{-6}$	S1=S3=S5; S2=S4
$P_{inorg}$	Fósforo Inorgânico	10,41	$3,40 \cdot 10^{-2}$	S1=S2=S3=S4=S5
$P_{org}$	Fósforo Orgânico	19,55	$6,11 \cdot 10^{-4}$	S1=S2=S3=S4=S5; <b>S2#S4</b>

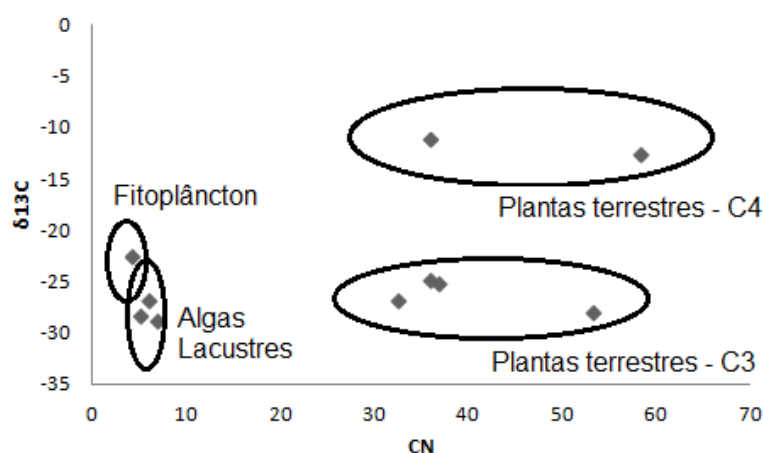
#### IV.4.6 Razão Carbono, Nitrogênio e Fósforo - C:N:P

O uso de relações elementares como indicadores de origem da matéria orgânica é uma abordagem comum em estudos geoquímicos. Na ausência de outros indicadores, a razão entre os nutrientes (carbono, nitrogênio e fósforo) tem sido empregada como um bom indicador genérico da origem da matéria orgânica em sedimentos marinhos de várias regiões (COSTA *et al.*, 2011a, b; MAHAPATRA *et al.*, 2011). Esta informação quantitativa e aprimorada perante o uso das razões C:N:P, inicialmente já apontadas no tópico Introdução, corresponde a base para discussões sobre a sustentabilidade da cadeia trófica

das áreas costeiras e as constantes transformações desse ambiente, em função das alterações antrópicas induzidas nas bacias de drenagem sobre o aporte fluvial e os processos do impacto das correntes oligotróficas de borda da região. Contudo, ao discriminar a origem da matéria orgânica, a dinâmica do ambiente sob investigação deve ser levada em consideração, considerando a interação quantitativa e qualitativa entre as diversas fontes de matéria orgânica, i.e. fluvial e oceânica alóctone, e pelágico e bentônico autóctone da plataforma continental (MEYERS, 1993; KRISTENSEN *et al.*, 2008).

Neste sentido, Redfield e colaboradores através de dados empíricos estabeleceram em um estudo clássico que o fitoplâncton requer para seu crescimento, sob condições ideais, proporções fixas de carbono, nitrogênio e fósforo na razão mássica de 41:7:1, respectivamente (REDFIELD *et al.*, 1963). Essa composição evidencia a importância da biodisponibilidade desses nutrientes para o sistema marinho, constituindo-se assim, em fatores controladores da produção primária oceânica. Como o nitrogênio e fósforo são as formas mais prontamente disponíveis de nutrientes, a razão de Redfield tem sido utilizada com frequência na avaliação do nutriente limitante nos vários oceanos (DOWNING, 1997; SILVA & REZENDE, 2002). Desta maneira, as abundâncias relativas têm sido relacionadas à origem dos elementos, segundo o qual, as plantas terrestres possuem baixos teores de P e N, e suas razões C:N mássicas variam entre 8,6 e 86, já nas plantas de tecidos moles e tecidos lenhosos, a razão encontra-se na faixa entre 86 e 857. Sendo assim, as razões C:N com valores entre 8,6 e 857 são bons indicadores da origem terrígena da matéria orgânica (alóctone), principalmente quando associada a análise isotópica. A Figura 4.24 ilustra a tendência associativa entre a razão C:N mássica e a abundância de  $\delta C^{13}$  e seu uso na distinção do tipo de contribuição (MEYERS, 1994).

Por outro lado, razões C:N entre 5,9 e 8,6 correspondem a uma faixa intermediária com influência terrígena e marinha, sendo que valores abaixo de 5,9 indicam sedimento com predominância de origem autóctone (fitoplâncton marinho). A Tabela 4.23 apresenta alguns valores de referência que podem ser utilizados na interpretação de resultados de C:N em função das singularidades do ambiente em estudo.



**Figura 4.24** - Valores distintos da razão entre  $C_{org}$  e  $N_{total}$  (C:N) e  $\delta^{13}C$  para algas marinhas, lacustres, plantas terrestres de metabolismo C3 e C4. Fonte: Adaptado de Meyers, 1994.

**Tabela 4.23** - Comparação entre valores de referência para a razão mássica (C:N) entre carbono ( $C_{org}$ ) e nitrogênio ( $N_{total}$ )

Origem Marinha	Transição Marinho-Terrígena	Origem Terrígena	Referência
< 5,9	5,9 a 8,6	>8,6	Redfield, 1963
5,1 a 6,9	6,9 a 10	>10	Jafeé, 2001
3,4 a 8,6	8,6 a 17	>17	Meyers, 1994
4,3 a 6,9	6,9 a 17	>17	Meyers, 1997

Em geral, a razão C:N, ao invés do C:N:P, é de uso mais comum para caracterizar a qualidade e a origem da matéria orgânica, uma vez que o fósforo é influenciado por diversos processos físico-químicos, necessitando de uma definição analítica da relação entre o fósforo inorgânico e orgânico e seu comportamento com a granulometria e carbonatos. Considerando somente a razão C:N<sub>org</sub>, o fitoplâncton possui uma razão mássica de 5,9:1, as macroalgas (clorófitas e rodófitas) apresentam razão entre 7,7:1 e 13:1 e as macrófitas entre 13:1 e 17,1:1, o material detrítico oriundo do fitoplâncton apresenta razão entre 8,6:1 e 10:1. Contudo, se fitoplâncton tem origem nos manguezais pode apresentar valores no intervalo entre 17:1 a 86:1; nos rios tropicais brasileiros em geral este valor costuma ser da ordem de 17:1. A exceção é a área de estudo sob influência do Rio São Francisco, onde a razão C:N molar associada ao aporte fluvial da matéria orgânica oscila entre 8,6:1 e 10:1, devido ao impacto das



barragens no seu leito, que ocasionou em função dos processos de retenção e processamento de matéria nos reservatórios, alterações na assinatura do aporte fluvial (KNOPPERS *et al.*, 2006).

No presente trabalho, a razão C:N nos sedimentos superficiais apresentou um valor médio de  $6,2 \pm 1,9$ . Os resultados apresentam uma grande variação, na maioria das vezes devido à flutuação nos teores de carbono orgânico do sedimento. Os maiores valores da razão C:N estão presentes nas regiões de influência estuarina. A área de influência dos rios compõe um micro-ambiente que pode apresentar maior produção primária quando comparada com regiões de maior profundidade. Além dos valores da Tabela 4.23, outros intervalos também tem sido apresentados na literatura, a exemplo da correlação entre razões mássicas de C:N entre 4,3 e a presença de zooplâncton e de razões de 5,1 e o fitoplâncton protéicos. Razões mássicas entre 5,1 e 7,7 podem ser associadas a presença de matéria orgânica recentemente depositada e de origem planctônica (MAHAPATRA *et al.*, 2011).

A distribuição espacial da razão C:N nas estações amostradas indica que 29% das estações apresentaram razões mássicas abaixo de 5,5 característica de fontes autóctonas, enquanto que a maior parcela das estações (61%) apresentam razões mássicas entre 5,5 e 9,0, associados a faixa de transição de influência terrígeno-marinha. Em termos de valores absolutos, apenas 10% das estações analisadas apresentam razão C:N maior que 9,0, sendo que todas estão localizadas na zona de influência direta dos estuários. De acordo com a literatura, uma das fontes de razão CN desta magnitude ( $>9,0$ ) são as plantas terrestres contendo lignina e celulose, consideradas pobres em nitrogênio, e que podem estar presentes nas estações que localizam-se próxima as áreas sob influência dos rios. Contudo, as razões sedimentares C:N podem ser significativamente alteradas durante a diagênese precoce e pela degradação seletiva de aminoácidos que tem menor razão C:N (FREUNDENTHAL *et al.*, 2001; INGALLS *et al.*, 2004).

Em respeito a razão C:P, esta relação também pode ser associada a origem da matéria orgânica. Segundo a literatura, razões mássicas entre 6 e 69 (7 e 80 para razões molares) indicam origem bacteriana enquanto que valores entre 69 e 257 indicam um ambiente de transição, com presença de matéria orgânica de origem marinha e terrígena, por fim, razões C:P acima de 257 (300 para C:P

molar) indicam uma matéria orgânica de origem predominantemente terrígena (RUTTENBERG & GONI, 1997; BARCELLOS *et al.*, 2005). No presente estudo foi obtido um valor de razão C:P (mássica) de  $185 \pm 158$  para um intervalo de valores entre 13,2 (Bn1 - areia ao sul de Alagoas) e 785 (Bx2 - lama do São Francisco). O valor de C:P é nitidamente influenciado pela grande variabilidade de  $P_{org}$ , haja visto os valores elevados de desvio padrão associado ao valor médio de C:P.

Em estudo de caracterização da Bacia Potiguar, localizada na plataforma nordeste foi encontrada média de razão C:N de 7,7 e intervalo interquartil (25% - 75%) para razão C:P entre 50 e 140. A Tabela 4.24 apresenta uma comparação desses e demais resultados com ambientes costeiros em diferentes regiões do mundo, na qual é possível perceber que a Plataforma Continental de Sergipe apresenta razão C:N próximo ao encontrado em outras regiões costeiras.

**Tabela 4.24** - Comparação entre a razão de Redfield e resultados de razão estequiométrica em diferentes ambientes marinhos

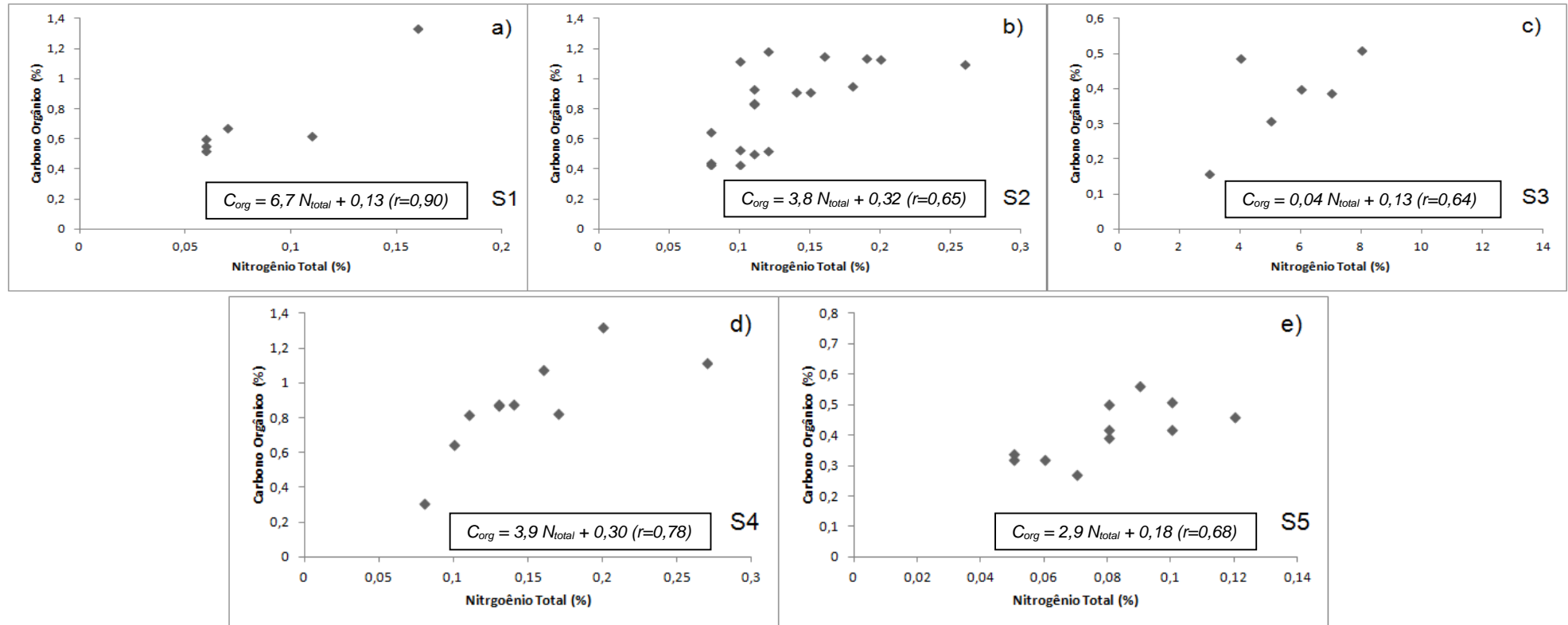
Ambientes Costeiros	n	C:N	C:P
Razão de Redfield		5,9	41
Neste estudo	56	6,1 <sup>b</sup>	$128 \pm 87^a$
Talude-Sergipe (Piranema) <sup>1</sup>	36	$6,7 \pm 3,1^a$	
PC- Sergipe <sup>2</sup>	18	$12,5 \pm 1,3$	
Bacia Potiguar (PC e Talude) <sup>3</sup>	371	7,7	50 - 140 <sup>c</sup>
Noruega <sup>4</sup>	1549	7,6	137
Riga (Mar Báltico) <sup>4</sup>	57	9,9	171
Yenisei (Ártico) <sup>4</sup>	37	7,8	108
Oceano Atlântico <sup>4</sup>	19	6,7	112

Legenda: 1-PETROBRAS, 2009; 2- PETROBRAS, 2011 (áreas de referência do estudo das plataformas PCM-9 (n=6) e PGA-1 (n=12)); 3-PETROBRAS, 2006 e 4-Sterner *et al.*, 2008. a - média, b-mediana, c-intervalo de percentil (25 a 75%)

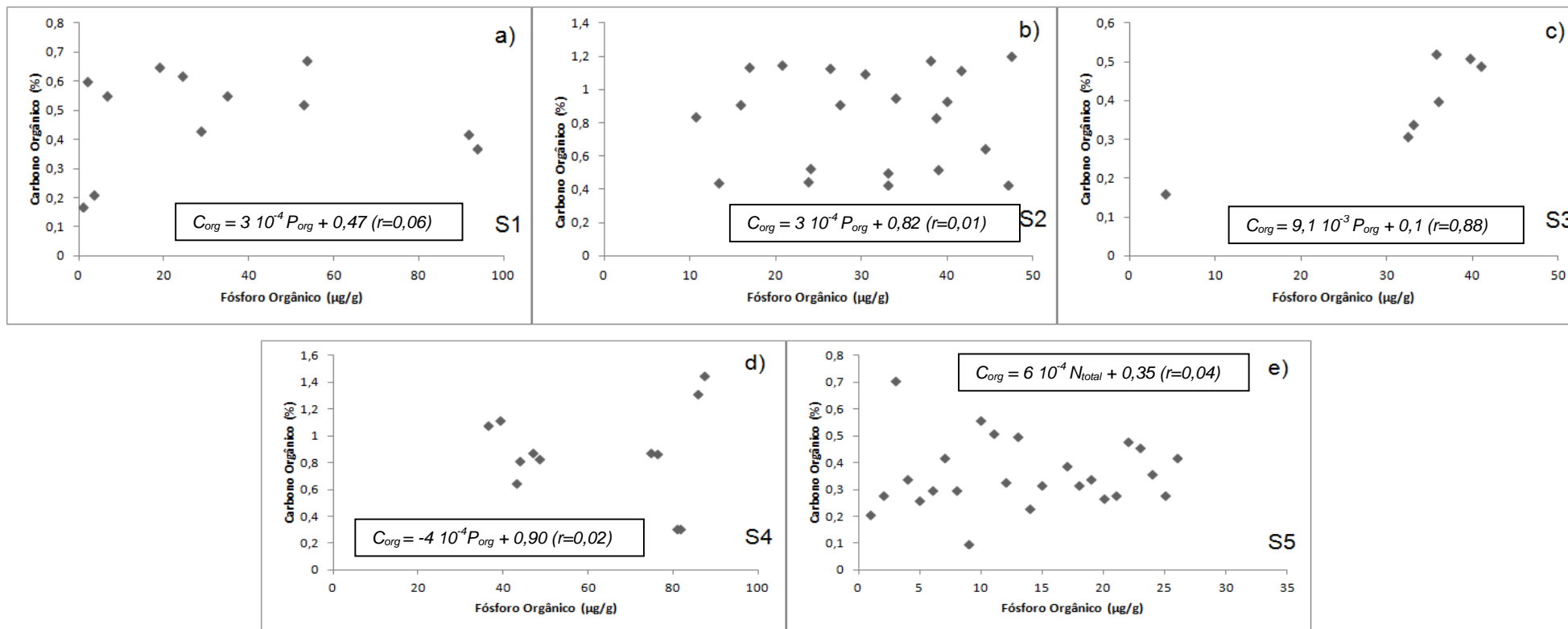
Embora os parâmetros não tenham apresentado distribuição normal, a análise de Spearman da correlação linear entre  $C_{org}$  e  $N_{total}$  nos permite avaliar de forma genérica o quanto estes parâmetros estão correlacionados de maneira significativa. De acordo com a Figura 4.25 as correlações lineares (r) entre carbono orgânico e nitrogênio (C:N) são significativas em todos os setores. O mesmo não é observado na distribuição de C:P que apresenta correlação forte apenas no setor S3 (área entre Japarutuba e São Francisco). Por sua vez, a correlação entre nitrogênio e fósforo orgânico (N:P) não há correlação significativa

entre as variáveis. Vale ressaltar que as correlações de C:P e N:P são muito influenciadas pela variabilidade do fósforo orgânico discutida na seção anterior. O que justifica o fato da razão C:N ser a mais empregada na análise do equilíbrio químico da matéria orgânica, em ambientes hidrodinâmicos.

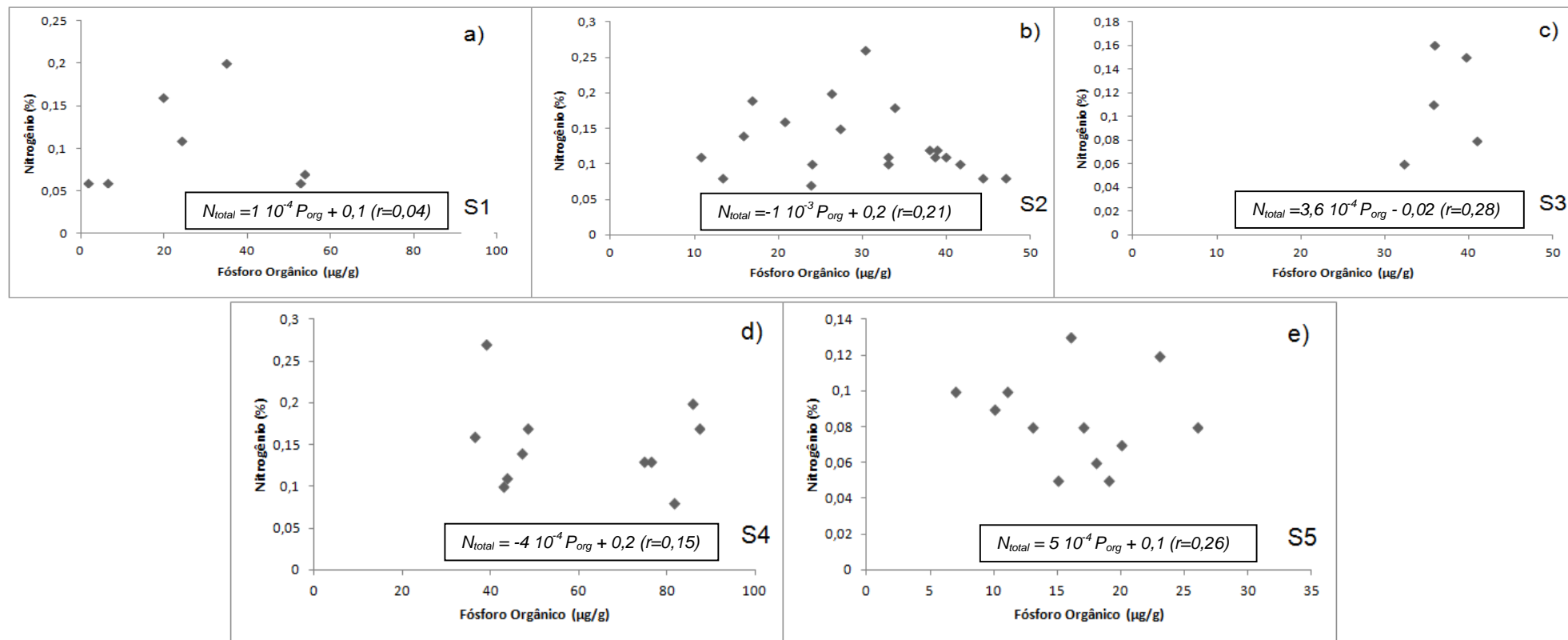
### Carbono Orgânico x Nitrogênio Total



**Carbono Orgânico x Fósforo Orgânico**



### Nitrogênio Total x Fósforo Orgânico



**Figura 4.25** - Comportamento entre carbono orgânico e nitrogênio total, carbono orgânico e fósforo orgânico e nitrogênio total fósforo orgânico, nos setores geológicos da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas.

Legenda: a) S1 (sul de Alagoas); b) S2 (área de influência do São Francisco); c) S3 (área entre os rios Japarutaba e São Francisco); d) S4 (área de influência do Japarutaba); e) S5 (sul de Sergipe).

As Tabelas 4.25 e 4.26 apresenta os dados descritivos das razões estequiométricas discriminadas pela faixa batimétrica e pelo setor geológico, desconsiderando os valores expúrios. Em relação a profundidade e setores, a razão C:N apresenta maior valor na faixa média de profundidade (23 a 28 m) e nos setores ao sul de Alagoas (S5) e nas regiões sob influência direta do rio São Francisco (S2) e Japarutuba (S4), vale ressaltar que os valores do setor sul de Alagoas podem estar super-estimados em função do baixo número de pontos (n=6).

**Tabela 4.25 - Distribuição das razões C:N, C:P e N:P nas faixas batimétricas na Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas**

C:N	N	Média ± Desvio	Mediana	Mínimo - Máximo
F1	15	5,8 ± 1,6	5,5	2,8 - 8,4
F2	15	7,0 ± 2,0	6,8	4,3 - 11
F3	26	5,9 ± 2,0	6,0	2,5 - 10
	56			
C:P	N	Média ± Desvio	Mediana	Mínimo - Máximo
F1	21	232 ± 197	172	32 - 785
F2	26	134 ± 88	109	13 - 310
F3	25	200 ± 151	146	75 - 675
N:P	N	Média ± Desvio	Mediana	Mínimo - Máximo
F1	15	47 ± 30	39	7,4 - 103
F2	14	24 ± 10	24	8,5 - 53
F3	25	39 ± 27	32	11 - 112

Legenda: \* F1 (8 a 16 m); F2 (23 a 28 m) e F3 (48 a 63).

**Tabela 4.26 - Distribuição das razões C:N, C:P e N:P nas faixas de profundidade da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas**

C:N	n	Média ± Desvio	Mediana	Mínimo - Máximo
S1	6	8,6 ± 1,6	8,9	5,6 - 10
S2	19	6,4 ± 2,0	6,0	2,8 - 11
S3	9	4,7 ± 1,1	4,9	2,5 - 6,1
S4	10	6,4 ± 1,4	6,6	3,9 - 8,5
S5	12	5,7 ± 1,6	5,3	3,8 - 9,8
S1 a S5	56	6,2 ± 1,9	6,1	2,5 - 11
C:P	n	Média ± Desvio	Mediana	Mínimo - Máximo
S2	20	307 ± 19,7	243	91,3 - 785

(continua)

(conclusão – Tabela 4.26)

C:N	N	Média ± Desvio	Mediana	Mínimo - Máximo
S3	9	158 ± 94	124	31 - 332
S4	11	158 ± 8,4	154	38,0 - 297
S5	24	96 ± 5,8	86	13,2 - 302
S1 a S5	72	185 ± 158	134	13,2 - 785
N:P	n	Média ± Desvio	Mediana	Mínimo - Máximo
S1	4	37,9 ± 33	29	11 - 82
S2	19	49,5 ± 29	33	17 - 112
S3	9	37,1 ± 23	35	6,9 - 88
S4	10	27,9 ± 17	23	9,8 - 69,2
S5	10	21,9 ± 8	20	8,5 - 34,5
S1 a S5	52	37 ± 25	29	6,9 - 112

Legenda: \* S1 (sul de Alagoas); S2 (área de influência do São Francisco); S3 (área entre os rios Japarutuba e São Francisco); S4 (área de influência do Japarutuba) e S5 (sul de Sergipe).

Em relação aos valores absolutos da razão em função dos setores geológicos, não há uma diferença significativa entre os valores, uma vez que o carbono e o nitrogênio apresentam distribuição semelhante ao longo da costa. Conforme observado nos mapas de distribuição, o aumento nos teores de  $C_{org}$  e  $N_{total}$  nos setores sob influência de aporte fluvial, não se reflete em um efeito muito grande no valor da razão, uma vez que ambos os termos estão aumentando ou diminuindo concomitantemente. Contudo, os valores de C:N no setor S2 e S4 apresentam-se relativamente maiores do que nos setores com menor incidência de sedimentos lamosos.

A razão C:P apresenta um padrão de comportamento similar a C:N com valores máximos nos setores S2 e S4. Enquanto que os valores de N:P apresentam valor máximo na região entre rios (S3) e valor mínimo na região sul de Sergipe (S5).

#### IV.4.7 Carbono, Nitrogênio e Fósforo na Área de Influência dos Rios

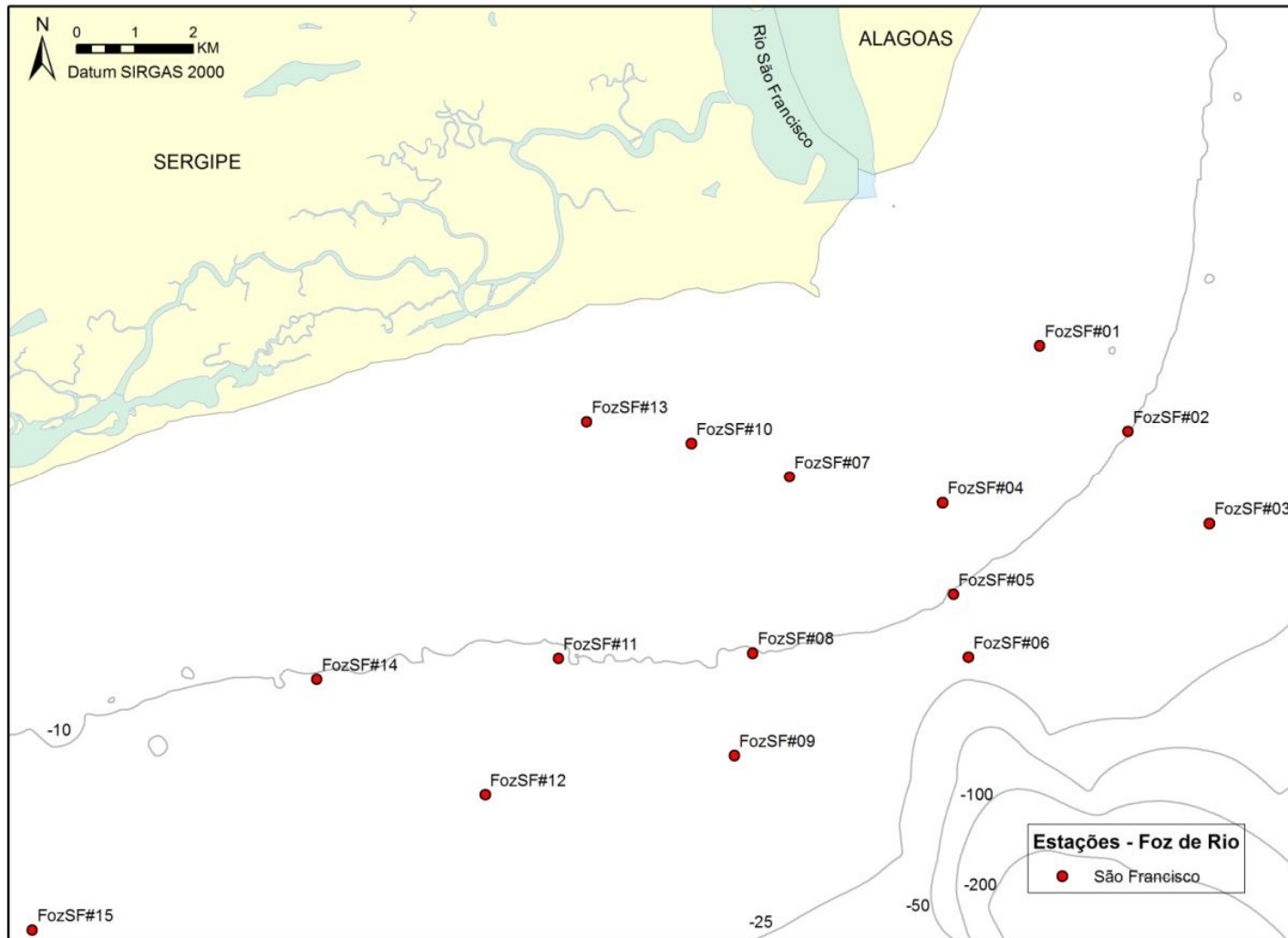
Os mapas das Figuras 4.26 a 4.29 indicam a localização das estações onde foram coletados os sedimentos das campanhas nos períodos seco e chuvoso.



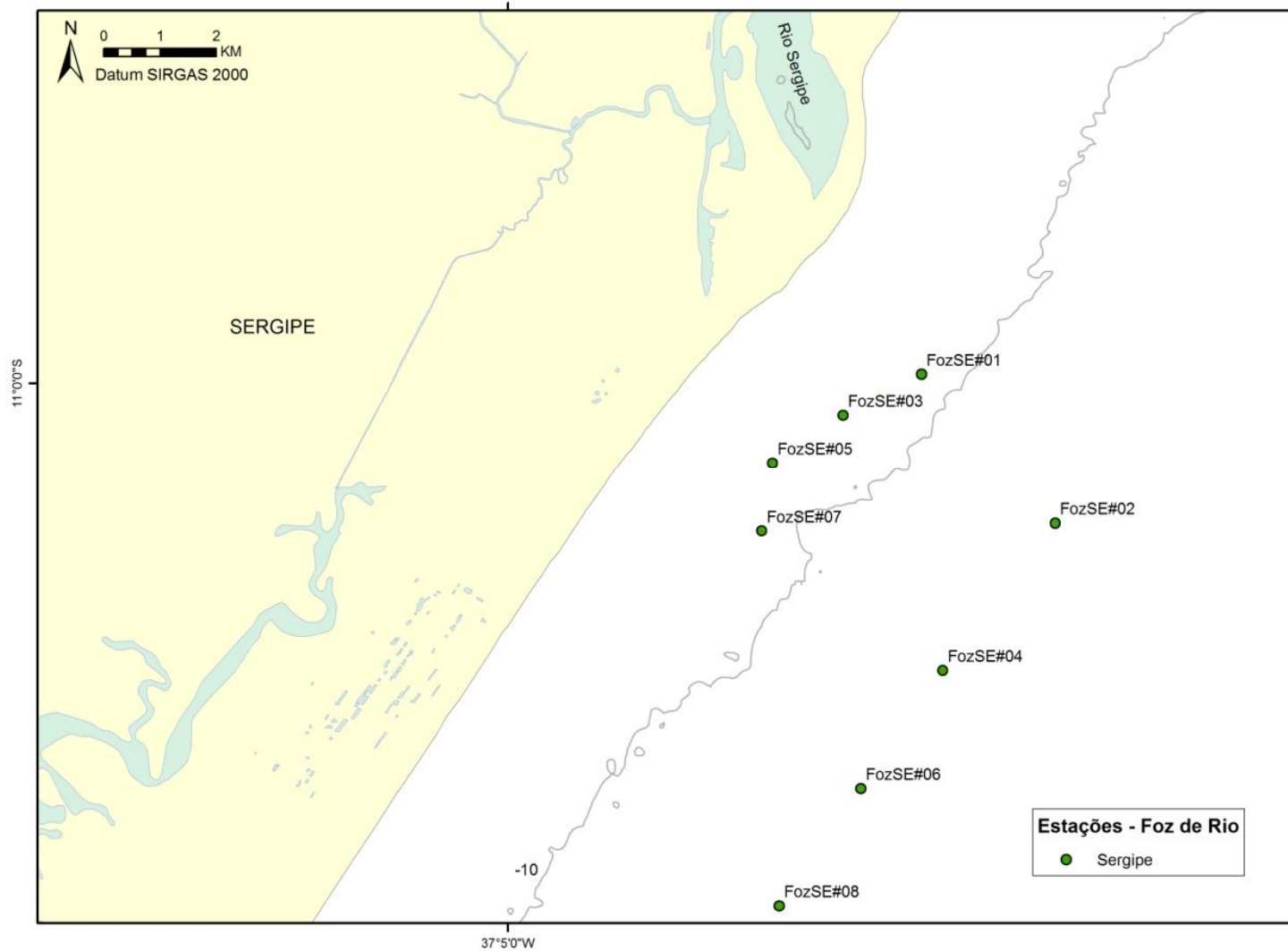
Os testes estatísticos para diagnóstico de normalidade indicam que os parâmetros  $C_{org}$ ,  $N_{total}$ ,  $P_{total}$ ,  $P_{inorg}$  e  $P_{org}$  apresentam distribuição normal em todas as regiões de influência direta dos rios, exceto para o São Francisco onde o fósforo orgânico ( $P_{org}$ ) e o nitrogênio ( $N_{total}$ ) na condição limítrofe para esta classificação que não foram normais (Tabela 4.27). Uma vez que os conjuntos de resultados comportam-se de maneira normal optou-se pelo teste t a um nível de confiança 95% para averiguar o efeito de sazonalidade, o qual apresentou como resultado variação sazonal nos teores de carbono e nitrogênio dos estuários do rio Sergipe, Vaza-Barris e Piauí-Real, sendo que este efeito não foi observado no estuário do São Francisco.

A comparação entre os resultados de carbono, nitrogênio e fósforo obtidos nos sedimentos coletados na região estuarina do rio São Francisco e aqueles coletados na plataforma continental quando submetidos ao teste t (*one-sample*) a um nível de confiança de 95% indicaram que há diferença significativa nos teores de carbono orgânico e nitrogênio presentes nos estuários dos rios Sergipe, Vaza-Barris e Piauí em relação à plataforma continental adjacente.

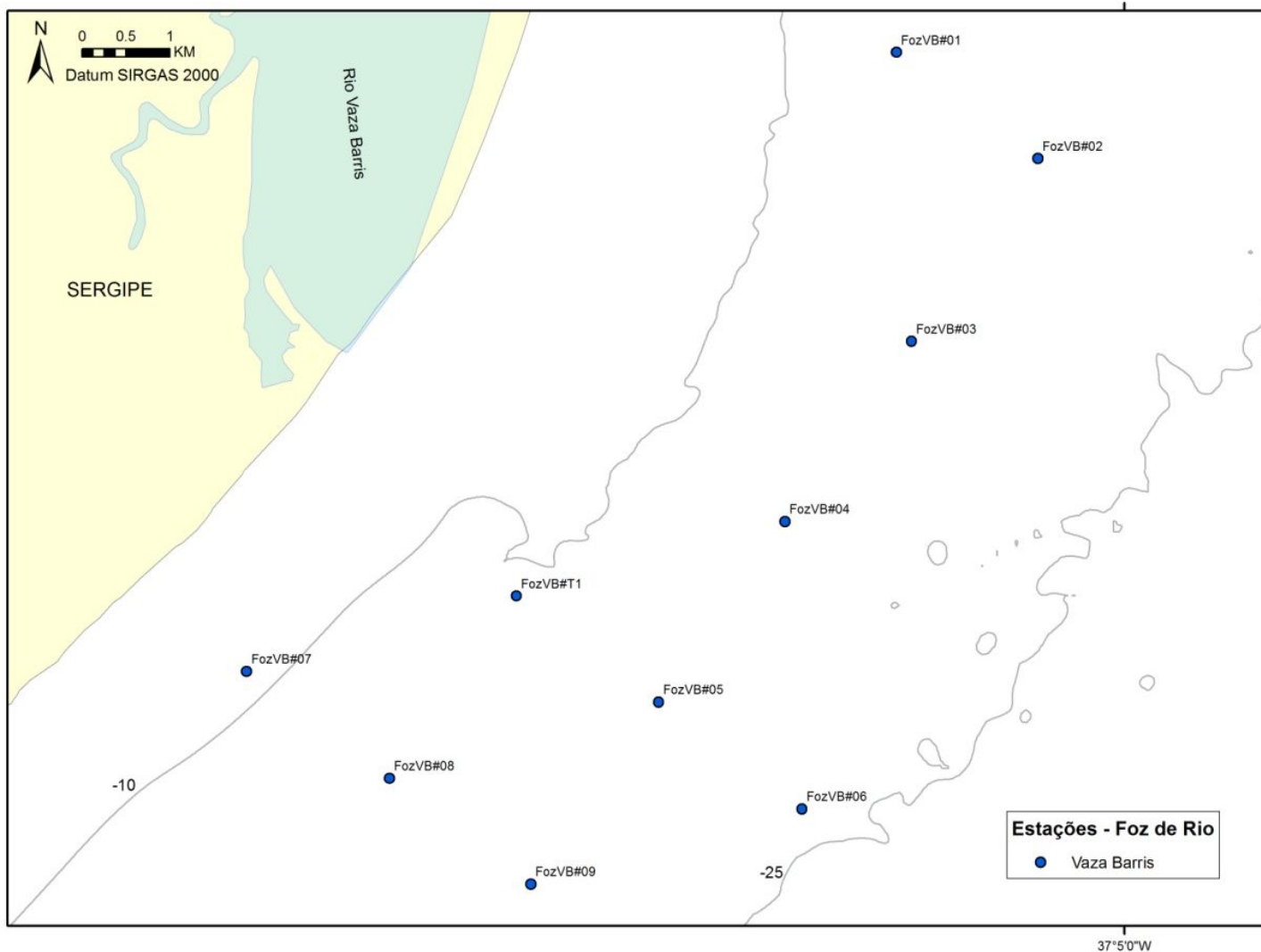
O fósforo orgânico não apresentou diferença significativa em nenhum dos estuários, contudo a diferença é observada para o fósforo inorgânico, o que se reflete também na mesma resposta para o fósforo total. Nos demais micro-ambientes não houve diferenciação entre os resultados do estuário e da plataforma pontinental (SED1 e SED2) para fósforo orgânico, o que se explica por seu comportamento correlacionado ao carbono e ao nitrogênio na faixa rasa e nos setores geológicos com predominância de sedimento lamoso.



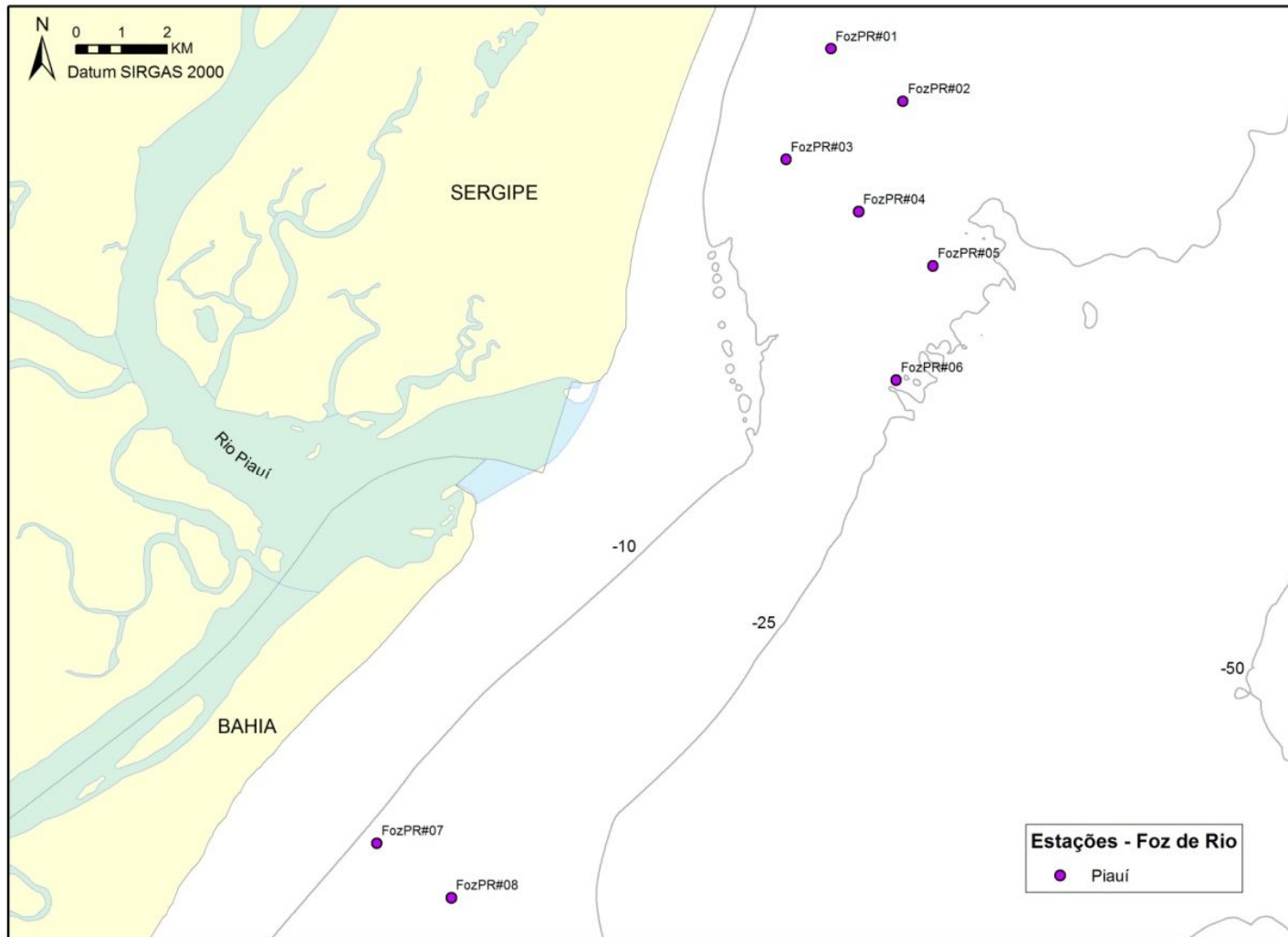
**Figura 4.26** - Mapa de localização das estações no estuário do rio São Francisco.



**Figura 4.27** - Mapa de localização das estações na área de influência do rio Sergipe.



**Figura 4.28** - Mapa de localização das estações na área de influência do rio Vaza-Barris.



**Figura 4.29** - Mapa de localização das estações na área de influência do rio Piauí.

Os resultados da estatística descritiva das análises em regiões sob influência direta dos rios São Francisco, Sergipe, Vaza-barris e Piauí estão apresentados nas Tabelas 4.27 a 4.30. A comparação entre os resultados de CNP obtidos nos sedimentos coletados na área de influência direta dos rios e aquele coletados na plataforma continental quando submetidos ao teste t (*one-sample*) a um nível de confiança de 95% indicaram que há diferença significativa nos teores de carbono orgânico e nitrogênio presentes nos estuários dos rios Sergipe, Vaza-Barris e Piauí em relação a Plataforma Continental adjacente, exceto para o carbono orgânico ( $C_{org}$ ) na região de influência direta do São Francisco (Tabela 4.31). Por sua vez, o fósforo orgânico não apresentou diferença significativa em nenhuma das comparações estuário-plataforma, embora a diferença seja observada para o fósforo inorgânico, o que se reflete também na mesma resposta para o fósforo total. Este comportamento do fósforo inorgânico pode ser explicado pela provável origem autigênica marinha, discutida nas seções anteriores.

Nos demais micro-ambientes não houve diferenciação entre os resultados do estuário e da plataforma continental (SED1 e SED2) para fósforo orgânico, o que se explica por seu comportamento correlacionado ao carbono e ao nitrogênio na faixa rasa e nos setores geológicos com predominância de sedimento lamoso.

**Tabela 4.27** - Concentrações de  $C_{org}$ ,  $N_{total}$ ,  $P_{total}$ ,  $P_{inorg}$  e  $P_{org}$  em sedimentos da área de influência do rio São Francisco, coletados nos período seco e chuvoso ( $n=30$ ) e da Plataforma adjacente (Bx1, Bx2, Cn1, Cn2, Cx1, Cx2), das campanhas SED1 e SED2 ( $n=6$ )

	Média ± Desvio	Mediana	Mínimo - Máximo	Plataforma Adjacente	
				Mediana	Mínimo - Máximo
$C_{org}$ (%)	0,87 ± 0,20	0,87	0,51 - 1,21	0,83	0,55 - 1,2
$N_{total}$ (%)	0,14 ± 0,05	0,12	0,07 - 0,25	0,11	0,02 - 0,2
$P_{total}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	175 ± 58	172	92 - 267	255	168 - 282
$P_{inorg}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	112 ± 39	108	45 - 184	216	151 - 242
$P_{org}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	64 ± 45	52	12 - 156	39	11 - 48

**Tabela 4.28** - Concentrações de  $C_{org}$ ,  $N_{total}$ ,  $P_{total}$ ,  $P_{inorg}$  e  $P_{org}$  em sedimentos da área de influência do rio Sergipe, coletados nos períodos seco e chuvoso ( $n=16$ ) e da Plataforma adjacente (Fn2 e Fn3), das campanhas SED1 e SED2 ( $n=4$ )

	Média ± Desvio	Mediana	Mínimo - Máximo	Plataforma Adjacente	
				Mediana	Mínimo - Máximo
$C_{org}$ (%)	1,1 ± 0,35	1,0	0,43 - 1,7	0,55	0,34 - 1,3
$N_{total}$ (%)	0,12 ± 0,06	0,10	0,04 - 0,27	0,05	0,02 - 0,13
$P_{total}$ ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	132 ± 70	124	61 - 246	277	242 - 312
$P_{inorg}$ ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	41 ± 26	35	11 - 83	244	200 - 289
$P_{org}$ ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	90 ± 75	69	14 - 235	33	23 - 42,5

Legenda: \* $C_{org}$  e  $N_{total}$  em % e  $P_{total}$ ,  $P_{inorg}$  e  $P_{org}$  em  $\mu\text{g/g}$ .

**Tabela 4.29** - Concentrações de  $C_{org}$ ,  $N_{total}$ ,  $P_{total}$ ,  $P_{inorg}$  e  $P_{org}$  em sedimentos da área de influência do rio Vaza-Barris, coletados nos períodos seco e chuvoso ( $n=20$ ) e da Plataforma adjacente (Gn1, Gn2, Gn3, Gx1, Gx2 e Gx3), nas campanhas SED1 e SED2 ( $n=12$ )

	Média ± Desvio	Mediana	Mínimo - Máximo	Plataforma Adjacente	
				Mediana	Mínimo - Máximo
$C_{org}$ (%)	0,56 ± 0,18	0,48	0,35 - 0,88	0,31	0,1 - 0,56
$N_{total}$ (%)	0,09 - 0,03	0,08	0,05 - 0,2	0,04	0,02 - 0,12
$P_{total}$ ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	246 ± 34	235	207 - 307	204	138 - 268
$P_{inorg}$ ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	165 ± 36	167	105 - 231	159	62 - 230
$P_{org}$ ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	81 ± 33	79	38 - 133	59	29 - 76,5

Legenda: \* $C_{org}$  e  $N_{total}$  em % e  $P_{total}$ ,  $P_{inorg}$  e  $P_{org}$  em  $\mu\text{g/g}$ .

**Tabela 4.30** - Concentrações de  $C_{org}$ ,  $N_{total}$ ,  $P_{total}$ ,  $P_{inorg}$  e  $P_{org}$  em sedimentos da área de influência do rio Piauí-Real, coletados nos períodos seco e chuvoso ( $n=18$ ) e da Plataforma adjacente (Hn1, Hn2 e Hn3), nas campanhas SED1 e SED2 ( $n=6$ )

	Média ± Desvio	Mediana	Mínimo - Máximo	Plataforma Adjacente	
				Mediana	Mínimo - Máximo
$C_{org}$ (%)	0,36 ± 0,10	0,33	0,20 - 0,52	0,39	0,28 - 0,51
$N_{total}$ (%)	0,12 ± 0,03	0,12	0,05 - 0,17	0,05	0,02 - 0,1
$P_{total}$ ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	261 ± 30	255	233 - 314	232,5	217 - 355
$P_{inorg}$ ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	208 ± 17	205	188 - 236	176	138 - 194
$P_{org}$ ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	53 ± 35	40	6,1 - 117	41	38,2 - 216,5

Legenda: \* $C_{org}$  e  $N_{total}$  em % e  $P_{total}$ ,  $P_{inorg}$  e  $P_{org}$  em  $\mu\text{g/g}$ .

**Tabela 4.31** - Teste de Shapiro-Wilks (*W*) aplicado a distribuição de Carbono, Nitrogênio e Fósforo na área de influência dos rios estudados ( $p < 0,05$ )

	São Francisco (n=15)		Sergipe (n=8)		Vaza-Barris (n=10)		Piauí-Real (n=9)	
	W	p	W	p	W	p	W	p
C <sub>org</sub>	0,9587	0,2873	0,9786	0,9556	0,8637	0,08432	0,9305	0,4865
N <sub>total</sub>	0,9255	<b>0,0373</b>	0,9473	0,6839	0,8701	0,1000	0,9153	0,3551
P <sub>total</sub>	0,9355	0,3293	0,8746	0,1672	0,9154	0,3203	0,9362	0,5422
P <sub>inorg</sub>	0,9765	0,9397	0,9178	0,4124	0,9594	0,7785	0,9256	0,4402
P <sub>org</sub>	0,8809	<b>0,0489</b>	0,9103	0,3562	0,9477	0,6412	0,9154	0,3559

Legenda: \*C<sub>org</sub> e N<sub>total</sub> em % e P<sub>total</sub>, P<sub>inorg</sub> e P<sub>org</sub> em µg/g.



## IV.5 ELEMENTOS TRAÇO

### IV.5.1 Introdução

Os metais nos sedimentos são originários de processos naturais e podem ter ainda uma contribuição das atividades humanas, onde se destacam a queima de combustíveis fósseis, o beneficiamento de minérios, o descarte de efluentes urbanos e industriais, e a exploração mineral (MIL-HOMENS *et al.*, 2009; NOBI *et al.*, 2010). Em geral os sedimentos da plataforma continental são compostos por proporções variáveis de componentes de origem litogênica (terrígenos), biogênica e autigênica. A fração litogênica contém partículas terrígenas resultantes do intemperismo de rochas da crosta continental, as quais são transportadas pelos rios com o material em suspensão, sendo considerada a principal fonte de sedimentos para o ambiente costeiro. Essa fração é dominada pela presença de argilas minerais detríticas, ricas em óxido de alumínio hidratado e óxido de silício, com elevada habilidade de adsorção e/ou troca iônica, capaz de reter e concentrar elementos traço (MARTINS *et al.*, 2012). Os sedimentos biogênicos são compostos de restos de esqueletos de organismos marinhos, tendo como principal constituinte os carbonatos minerais. Apesar dos carbonatos não serem considerados um componente eficiente na acumulação de metais traço, vários trabalhos têm mostrado a correlação de alguns elementos traço com os carbonatos, provavelmente como resultado da adsorção e coprecipitação dos metais sobre os hidróxidos e carbonatos de cálcio em suspensão (BILINSKI *et al.*, 1991). Os componentes autigênicos são precipitados diretamente da água do mar ou produzidos pela reação de partículas do sedimento com a água marinha ou ainda através da atividade microbiana (MARTINS *et al.*, 2012). Os óxidos - hidróxidos de ferro e manganês não estão associados exclusivamente com as argilas minerais litogênicas, mas podem também ter uma origem autigênica. O ferro e manganês ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) introduzidos no oceano pelo escoamento superficial dos rios são oxidados pelo oxigênio convertendo-se em óxidos - hidróxidos insolúveis, que podem posteriormente depositar e serem incorporados ao sedimento de fundo. Muitos metais traço são co-precipitados e/ou adsorvidos aos óxidos de ferro e manganês (DILL, 2010).

A matéria orgânica dos sedimentos pode ter origem continental resultante da lixiviação da matéria orgânica dos solos e/ou origem autóctone produzida pela degradação química, fotoquímica e bacteriana do material biológico natural (BUFFLE, 1990; COSTA *et al.*, 2011a). Os metais traço podem ligar-se a matéria orgânica formando complexos com os ácidos húmicos e fúlvicos pela substituição do H<sup>+</sup> ionizável, formar compostos organometálicos pela ligação direta com o carbono, ou podem ainda ser adsorvidos as partículas coloidais do material orgânico (BAIRD, 2002).

Outro fator que influencia na interação dos metais traço com os sedimentos é o tamanho das partículas. Em geral os metais estão preferencialmente associados às partículas finas do sedimento marinho devido a sua elevada área superficial e determinadas características composicionais. Como exemplo, os filossilicatos e a matéria orgânica são concentrados na fração argila e silte. Outros minerais, como feldspato e minerais pesados, são encontrados na fração fina (20 - 63 µm), enquanto a fração areia (63 µm – 2 mm) é constituída principalmente de carbonatos (calcita, aragonita, dolomita) e/ou minerais de sílica (quartzo, opala) (Herut & SANDLER, 2006).

Para identificar possíveis alterações nas concentrações dos metais nos sedimentos da plataforma continental é necessário conhecer a sua variabilidade natural, para poder determinar que proporção do metal sedimentar é natural e que proporção é de origem antropogênica. Isso não é simples, porque o metal natural pode apresentar uma variação de várias ordens de magnitude em função da natureza, granulometria e composição mineralógica do sedimento. Para resolver esse problema uma das alternativas utilizadas tem sido a normalização granulométrica e geoquímica (HERUT & SANDLER, 2006; HO *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2012). A normalização granulométrica está baseada no fato dos metais se concentrarem nas frações mais finas do sedimento e desse modo, é possível estabelecer uma relação linear entre o conteúdo total do metal e a percentagem dessa fração. Contudo, isso pode não compensar a variabilidade do metal, pois o conteúdo natural não varia somente com o tamanho das partículas, mas depende também dos minerais primários e secundários que compõem o sedimento. A normalização geoquímica consiste em estabelecer correlações matemáticas entre a concentração de um determinado metal e a concentração de um elemento de referência, que represente um ou mais dos principais carreadores naturais de

metais para os sedimentos. O elemento normalizador deve ainda satisfazer os seguintes requisitos (SCHIFF & WEISBERG, 1999): (a) apresentar uma variação proporcional à ocorrência do metal de interesse; (b) não ser influenciado por fontes antropogênicas e (c) ser estável e não sofrer influências ambientais tais como oxidação/redução, adsorção/desorção e outros processos diagenéticos que possam alterar seu conteúdo no sedimento.

O elemento mais usado para a normalização de sedimentos marinhos tem sido o alumínio, pois ele representa os alumino-silicatos, constituinte principal dos minerais que compõem a fração fina dos sedimentos. Além disso, comporta-se conservativamente no meio marinho e seu conteúdo não é alterado significativamente pelos aportes antropogênicos nem pelas condições redox dos sedimentos. Vários estudos tem usado o ferro como normalizador, contudo diferentemente do alumínio, ele é influenciado pelas condições redox do meio e isso pode levar a variações na relação metal/Fe em sedimentos anóxicos. O lítio mostrou-se um melhor normalizador que o alumínio para sedimentos marinhos originários da erosão glacial, como os do Mar do Norte e também foi o melhor normalizador para sedimentos do Mediterrâneo (HERUT & SANDLER, 2006).

#### **IV.5.2 Distribuição dos Metais e Semimetais Totais**

A digestão total inclui além dos ácidos clorídrico e nítrico, o uso do ácido fluorídrico, para garantir a dissolução completa de todo metal incorporado ao sedimento. Os metais e semimetais determinados nas amostras coletadas nas campanhas SED1 e SED2, utilizando o processo de digestão total, correspondem ao conteúdo total desses constituintes nos sedimentos e serão descritos como “metal e/ou semimetal total”.

A eficiência do procedimento de digestão e a qualidade analítica foram controladas usando o material de referência certificado MESS-3 (sedimento marinho). A comparação entre as concentrações medidas com os valores certificados ilustram a boa concordância para todos os elementos analisados (Tabela 4.32).

**Tabela 4.32** - Comparação entre as concentrações medidas ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ , Fe e Al %) com os valores do certificado do sedimento marinho MESS-3 na análise de metal total ( $n = 3$ )

Elemento	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Medido	7,78	0,19	99,8	30,3	4,59	0,102	299,2	49,7	20,6	219,9	168,1
	± 0,91	± 0,03	± 4,9	± 0,98	±1 ,23	± 0,016	± 9,9	± 1,44	± 0,4	± 6,9	± 9,1
Certificado	8,59	0,024	105	33,9	4,34	0,091	324	46,9	21,1	243,1	159,0
	± 0,23	± 0,01	± 4	± 1,6	± 0,11	± 0,009	± 2,2	± 2,2	± 0,7	± 10,8	± 8,0
Recuperação (%)	91	79	94	89	106	112	92	106	98	90	106

As concentrações totais dos elementos traço, obtidos para as amostras dos sedimentos coletados no período seco (SED1) e chuvoso (SED2), foram submetidas ao teste estatístico W Shapiro-Wilks, o qual indicou que os resultados não apresentam uma distribuição normal. A análise de significância, pelo método U de Mann-Whitney ( $p = 0,05$ ), aplicada entre as campanhas SED1 e SED2, mostrou não haver efeito de sazonalidade para a “concentração total” dos elementos traço, exceto para o Cd e Hg, com variações limitadas à algumas poucas amostras. Assim, os resultados serão apresentados como um conjunto único, sem separação entre os períodos seco e chuvoso.

A composição dos elementos traço na Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas apresentou uma grande variação. Na Tabela 4.33 são apresentados os intervalos de concentração para cada elemento, os valores médios e para efeito de comparação, os níveis médios da crosta terrestre e do arenito. Os intervalos de concentrações do Al, Mn, Li e Zn foram compatíveis com a composição média de arenito. As variações do Fe, Co, Cr, Hg e V foram mais concordantes com a média de concentração da crosta terrestre. Valores muito superiores a média da crosta terrestre e arenito foram obtidos para As, Ba, Cd e Pb, enquanto o Cu foi inferior as duas referências, e o intervalo de variação do Ni superior ao arenito e inferior a crosta terrestre.

**Tabela 4.33** - Concentrações totais dos metais traço ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Al (%) e Fe (%) em sedimentos da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas nas campanhas SED1 e SED2 ( $n=82$ ) e a na Crosta Terrestre e Arenito (Fonte: Salomons e Forstner, 1984)

Elementos Traço	Média $\pm$ Desvio	Mediana	Mínimo - Máximo	Crosta Terrestre	Arenito
Al	1,84 $\pm$ 1,53	1,29	0,46 - 5,99	8,2	4,3
As	3,38 $\pm$ 1,35	3,10	0,81 - 8,59	1,5	1
Ba	656,8 $\pm$ 563,5	464,4	12,1 - 2488	500	320
B	24,29 $\pm$ 25,55	15,56	0,01 - 96,28	-	-
Cd	0,87 $\pm$ 0,36	0,79	0,29 - 2,73	0,11	0,05
Pb	26,55 $\pm$ 16,63	19,96	5,45 - 71,87	14	10
Cu	6,92 $\pm$ 6,17	4,03	0,33 - 19,47	50	30
Cr	26,21 $\pm$ 19,27	19,23	0,05 - 70,00	100	35
Fe	1,79 $\pm$ 1,16	1,61	0,36 - 3,98	4,1	2,9
Mn	250,9 $\pm$ 161,9	203,1	34,21 - 578,9	950	460

(continua)

(conclusão – Tabela 4.33)

Elementos Traço	Média ± Desvio	Mediana	Mínimo - Máximo	Crosta Terrestre	Arenito
Hg	0,047 ± 0,090	0,031	0,002 - 0,148	0,05	0,29
Ni	10,97 ± 9,82	6,63	0,02 - 30,89	8	9
V	45,49 ± 23,80	42,36	6,47 - 97,58	160	20
Zn	22,85 ± 11,92	19,59	3,44 - 48,09	75	30
Co	5,29 ± 4,45	3,70	0,27 - 16,04	20	0,3
Li	14,98 ± 9,75	9,75	6,25 - 40,69	20	38

As Figuras 4.30 a 4.34 apresentam as distribuições dos metais e semimetais total, e da fração silte nos sedimentos da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas para os períodos seco e chuvoso, com as seguintes variações nas concentrações: Al (0,46 – 5,99%), Fe (0,36 – 3,98%) e Li (6,25 – 40,69  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Pb (5,45 – 71,87  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), B (0,01 – 96,28  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Ba (12,12 – 2488  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Cu (0,33 – 19,47  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Cr (0,05 – 70,00  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Co (0,27 – 16,04  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Mn (34,21 – 578,9  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Ni (0,02 – 30,89  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), V (6,47 – 97,58  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) e Zn (3,44 – 48,09  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ). A distribuição desses elementos acompanhou a mesma distribuição das frações granulométricas, com máximos de concentração ocorrendo nos sedimentos mais finos (estação Bn1, Bx3, Cn3, En3, Ex3). O Co também apresentou um conteúdo elevado no depósito sedimentar composto por areia cascalhosa localizado na estação Cz2 (Figura 4.32). A distribuição dos valores do As (0,81 – 8,59  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) teve uma menor variação quando comparada com a distribuição da maioria dos metais, com valores mais elevados nas estações Ax2 e Ez2, locais com conteúdo elevado de areia (Figura 4.30). O Cd (0,29 – 2,73  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) mostrou uma distribuição quase uniforme, exceto para os picos de concentração observados nas estações An3, Fn2, Gn1 e Gx3, com predominância de sedimentos arenosos (Figura 4.31). O Hg (0,002 – 0,148  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) registrou concentrações mais elevadas em sedimentos ricos na fração lama e localizadas na boca dos rios São Francisco e Japarutuba (Figura 4.33, estações Cn2, En3).

Com base na integração das informações geomorfológicas (morfologia de fundo, batimetria e declividade), sedimentológicas (textura, composição, biodetritos), teor de carbonato de cálcio e controles da sedimentação, a plataforma de Sergipe e sul de Alagoas foi dividida em cinco setores morfo-sedimentares (UFS/PETROBRAS, 2011), com mencionado no item Introdução: 1)

Setor 1 (carbonático-terrígeno do sul de Alagoas) está limitada ao sul pela província morfo-sedimentar da foz do rio São Francisco; 2) Setor 2 (lamoso terrígeno da foz do rio São Francisco) está associada à foz do rio São Francisco e possui relevo de fundo bastante suave, ocupando a região central da área de estudo; 3) Setor 3 (terrígeno-carbonático do norte de Sergipe) estende-se desde a província lamosa do rio São Francisco, na região em frente à foz do rio Parapuca e à região de Ponta dos Mangues, até a província lamosa do rio Japarutuba; 4) Setor 4 (lamoso terrígeno da foz do rio Japarutuba); 5) Setor 5 (plataforma sul de Sergipe) está situada entre o rio Sergipe até o Rio Real-Piauí e caracteriza-se por apresentar sedimentos ricos em areia, alcançando teores de 80 a 90 % em algumas áreas da plataforma.

A distribuição espacial dos metais acompanha a mesma distribuição das fácies sedimentares. Desta forma as estações An1, An2, An3, Ax2, Ax3, Bn1 e Bn3, localizadas ao sul de Alagoas, estão inseridas no Setor 1 e apresentaram concentrações baixas de metais, resultantes do predomínio de sedimentos arenosos e cascalhosos, exceto para a estação Bn1, onde as concentrações dos metais foram sempre elevadas, devido ao maior conteúdo de silte (92%). As concentrações do Al, Fe, Ni, Cu, Co, Pb, Ba, Hg, V, B, Mn e Zn nos sedimentos dessas estações aumentaram em função da profundidade, com valores mais elevados na isóbata de 50 m. As diferenças de concentração foram menos pronunciadas na radial formada pelas estações Ax2, Ax3, para V, B, Mn e Zn uma vez que as concentrações nessa radial foram maiores na isóbata de 10 m. É possível observar ainda, que nesses sedimentos, o conteúdo do metal aumenta com a presença do silte e diminui com o aumento do conteúdo de carbonato, o que fica bastante evidente em Bn1, que tem a segunda menor quantidade de carbonato (27%) e a maior de silte (92%) e por isso, detém a maior concentração desses metais no conjunto dessas estações.

As estações Bx1, Bx2, Bx3, Cn1, Cn2, Cn3, Cx1, Cx2 e Cx3 estão compreendidas no Setor 2 – área de influência do rio São Francisco e mostraram concentrações maiores para os metais, o que parece está diretamente relacionado à origem terrígena e à granulometria fina dos seus sedimentos (Figura 4.34).

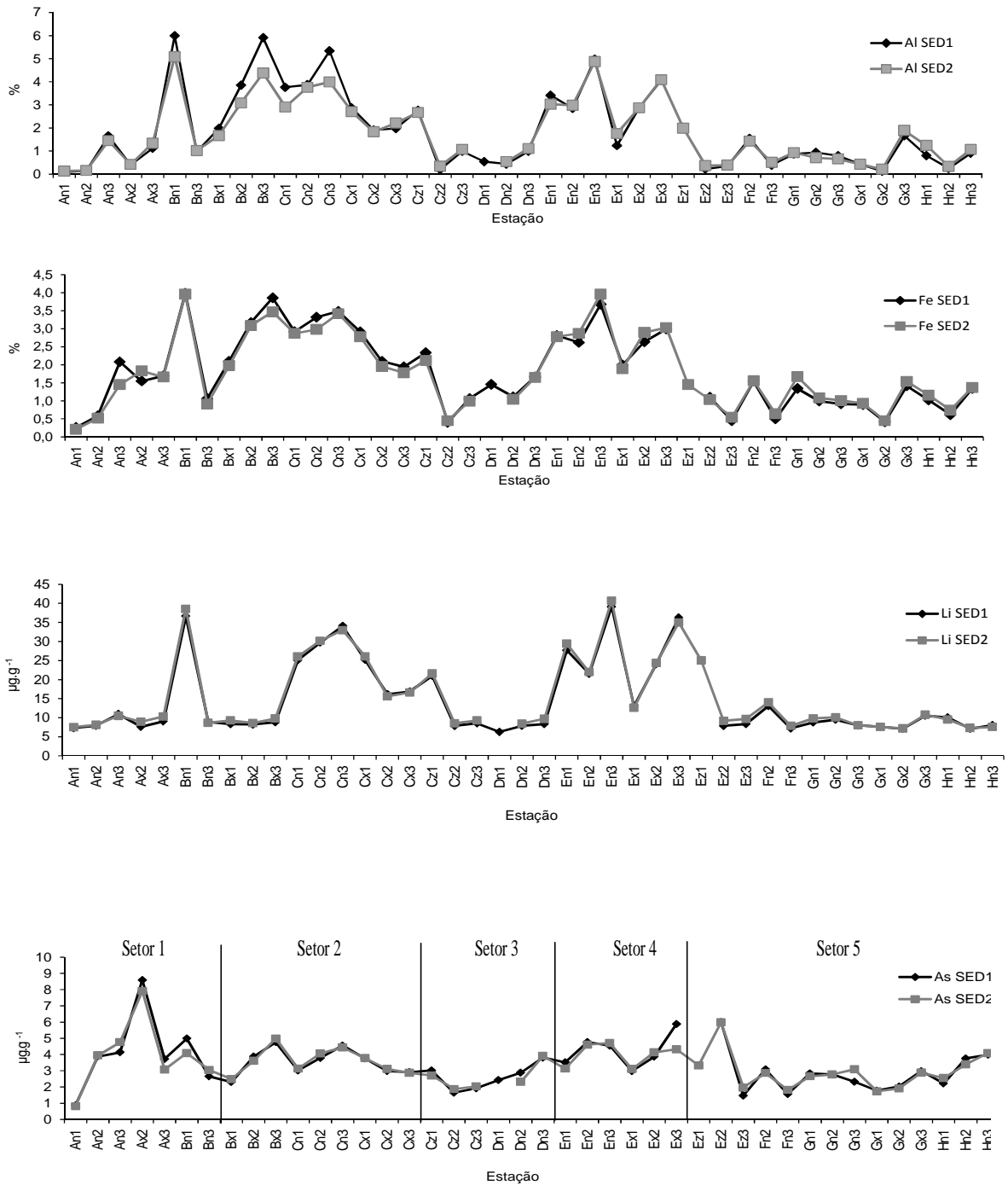
As estações Cz1, Cz2, Cz3, Dn1, Dn2, Dn3 estão incluídas no Setor 3, terrígeno-carbonático do norte de Sergipe, com sedimentos compostos por areia

silicástica e caracterizados por baixo conteúdo de metais, exceto para a estação Cz1, formada por sedimentos siliclásticos finos (silte 79%), onde as concentrações dos metais foram mais elevadas (Figuras 4.30 a 4.34).

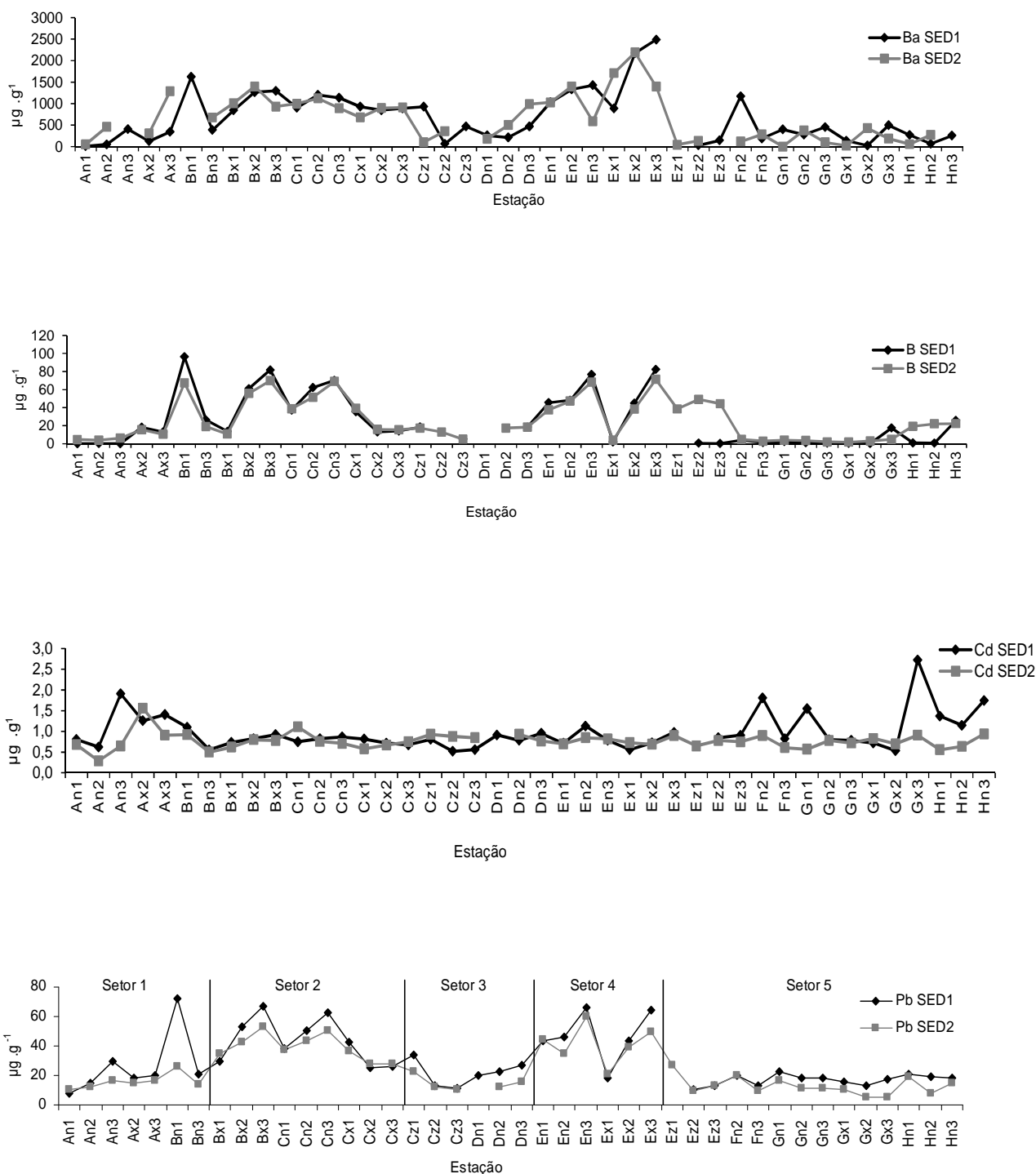
As estações localizadas na região em frente à foz do Japarutuba (En1, En2, En3, Ex1, Ex2, Ex3) estão inseridas no Setor 4, caracterizado por sedimentos lamosos do rio Japarutuba, com os maiores teores de silte (76 – 98%) e elevadas concentrações dos metais (Figuras 4.30 a 4.34).

Finalmente aparecem na distribuição, as estações Ez1, Ez2, Ez3, Fn2, Fn3, Gn1, Gn2, Gn3, Gx1, Gx2, Gx3, Hn1, Hn2 e Hn3, que estão inseridas no Setor 5 – sul de Sergipe, com sedimentos ricos em areia e por isso, com baixas concentrações dos metais (Figuras 4.30 a 4.34).

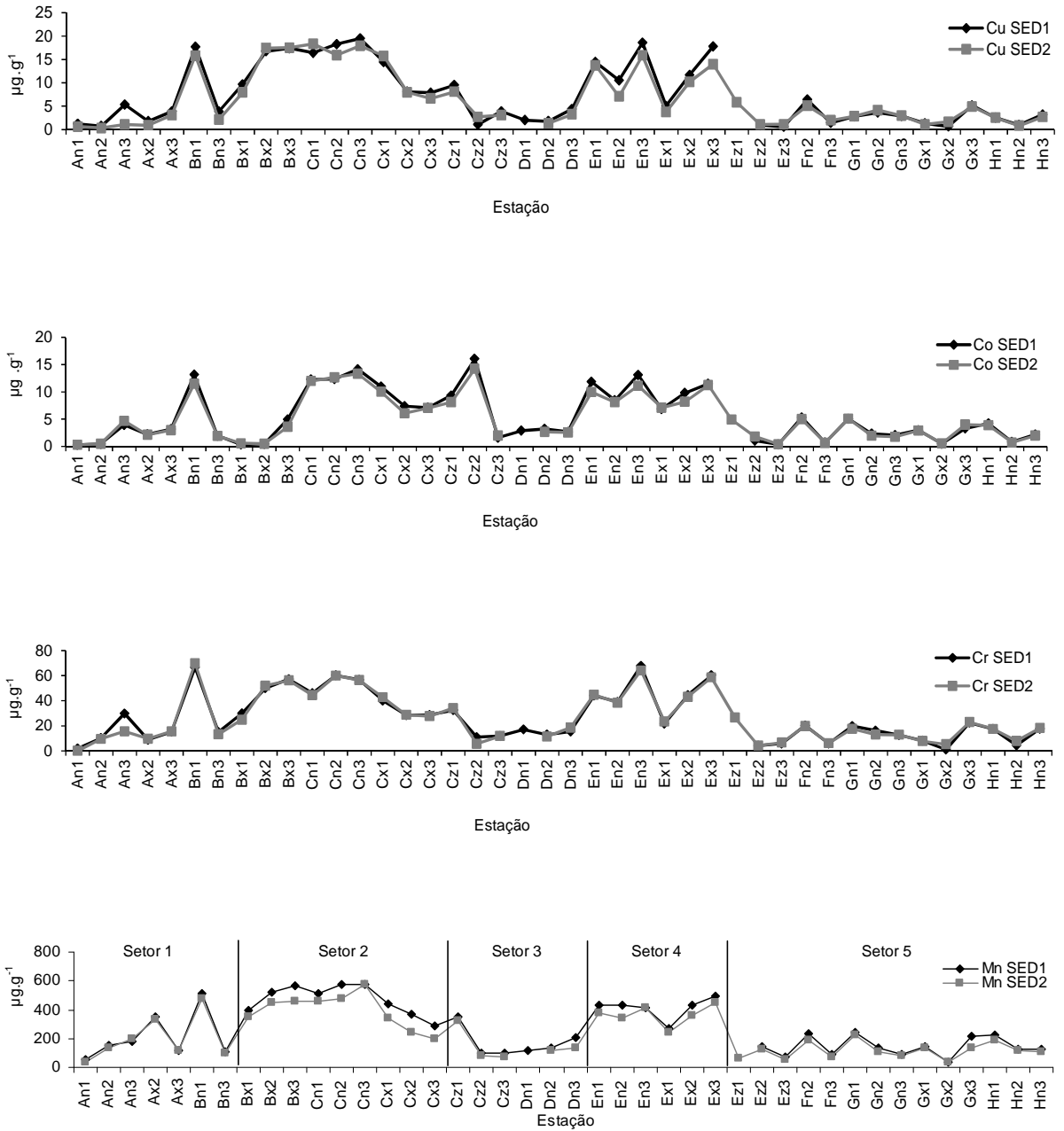




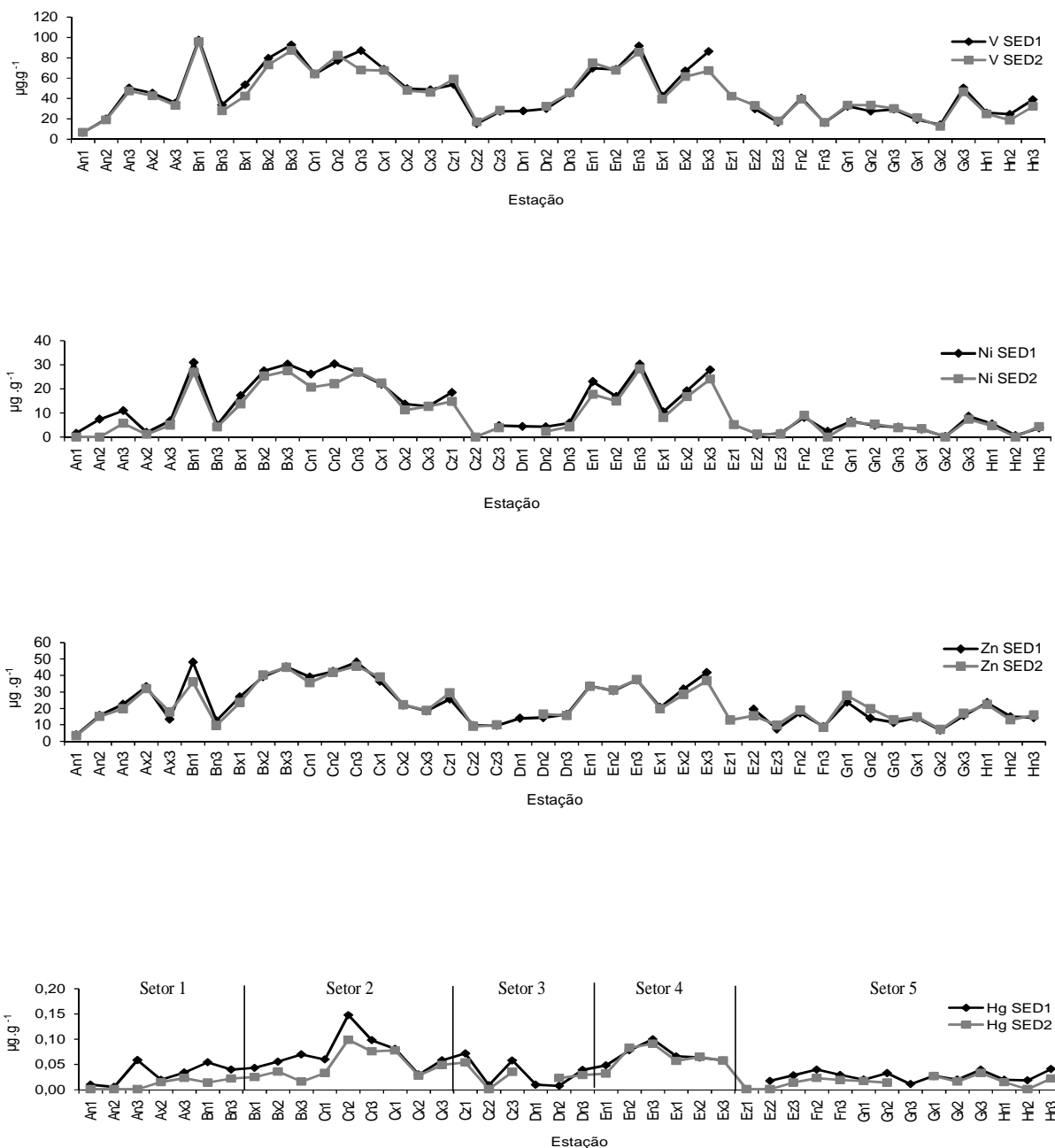
**Figura 4.30 - Distribuição de Al, Fe, Li e As na fração total nos sedimentos da Plataforma Continental de Sergipe e Sul de Alagoas.**



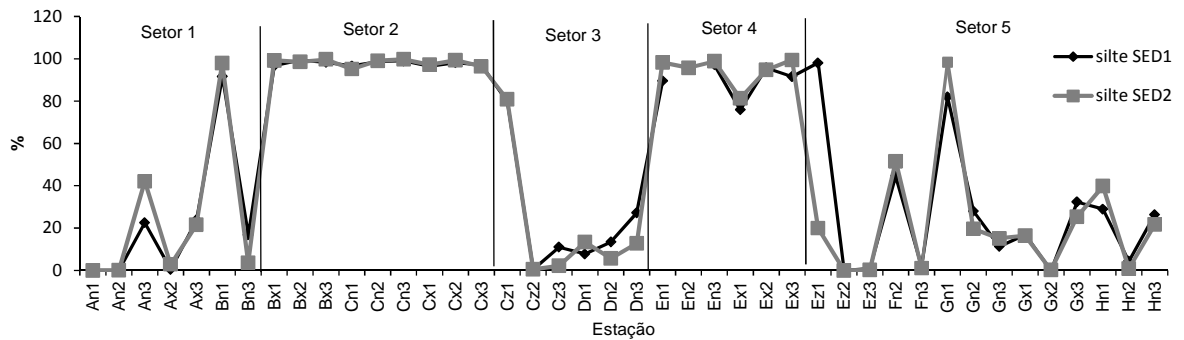
**Figura 4.31** - Distribuição de Ba, B, Cd e Pb, na fração total, nos sedimentos da Plataforma Continental de Sergipe e Sul de Alagoas.



**Figura 4.32 - Distribuição de Cu, Co, Cr e Mn, na fração total, nos sedimentos da Plataforma Continental de Sergipe e Sul de Alagoas**



**Figura 4.33** - Distribuição de V, Ni, Zn e Hg, na fração total, nos sedimentos da Plataforma Continental de Sergipe e Sul de Alagoas



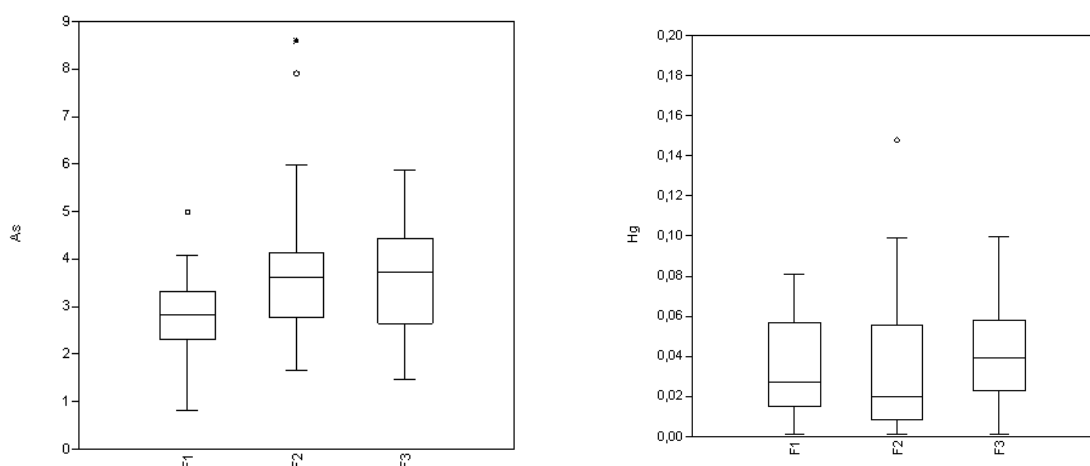
**Figura 4.34** - Distribuição da fração silte nos sedimentos da Plataforma Continental de Sergipe e Sul de Alagoas

O teste de hipótese  $H_c$  de Kruskal-Wallis (análise de variância não paramétrica) e as comparações entre medianas através do teste de Mann-Whitney, com as correções de Bonferroni nos valores de  $p$ , foram usados para avaliar a existência ou não, de diferenças significativas entre as concentrações dos elementos traços nos sedimentos coletados, nas três faixas de profundidades (raso - F1 (8 - 16 m); médio - F2 (23 - 28 m); profundo - F3 (48 - 63 m)) e nos setores geológicos S1: carbonático-terrígeno do sul de Alagoas; S2: lamoso terrígeno da foz do rio São Francisco; S3: terrígeno-carbonático do norte de Sergipe; S4: lamoso terrígeno da foz do rio Japarutuba; S5: plataforma sul de Sergipe.

Não foram observadas diferenças significativas em relação às concentrações nas três faixas de profundidade, exceto para As e Hg (Tabela 4.34). O As (Figura 4.35) apresentou concentrações menores nas amostras da faixa rasa (F1) e concentrações maiores nas amostras das faixas média (F2: 23 - 28 m) e profunda (F3: 48 - 63 m), não tendo sido observada diferença significativa entre as concentrações de F2 e F3. Para o Hg (Figura 4.35) as concentrações maiores ocorreram nas amostras da faixa profunda (F3) e menores nas faixas rasa (F1) e média (F2), não se observando diferença significativa entre as concentrações de F1 e F2.

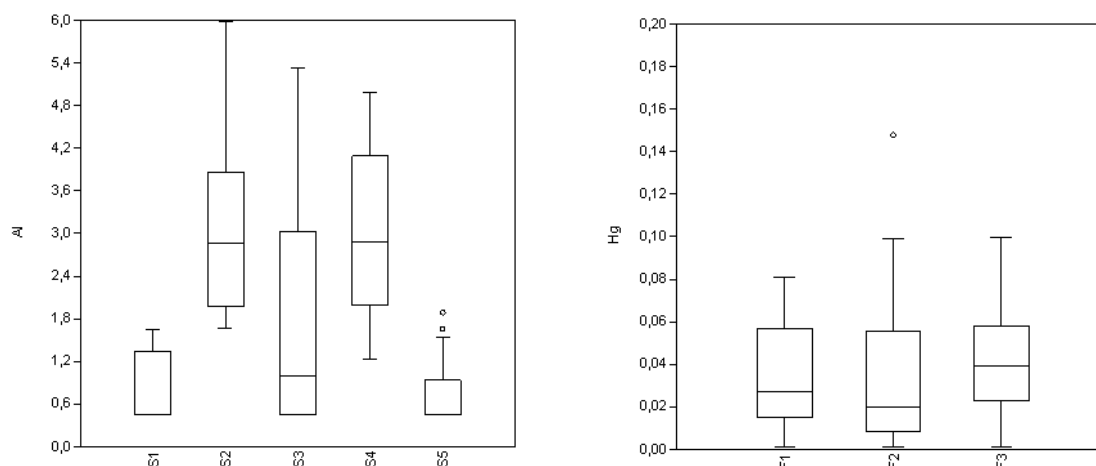
**Tabela 4.34** - Resultados dos testes de hipótese para avaliar a existência de diferenças significativas entre as concentrações dos elementos traço, nos sedimentos das faixas de profundidade e dos setores geológicos, nas campanhas SED1 e SED2

Elementos Traço	Comparação Entre Faixas de Profundidade (Hc Kruskal-Wallis)			Comparação Entre Setores Geológicos Hc Kruskal-Wallis)		
	Hc	p	Comparação entre faixas	Hc	p	Comparação entre Setores
Al	3,51	0,17	F1 = F2 = F3	51,33	$1,9 \times 10^{-10}$	S1=S3=S5 < S2=S4
As	6,00	0,02	F1<F2; F1<F3; F2=F3	16,88	$2,0 \times 10^{-3}$	S1=S4 > S2=S3=S5
Ba	2,84	0,24	F1 = F2 = F3	50,61	$2,7 \times 10^{-10}$	S1=S3=S5 < S2=S4
B	1,72	0,42	F1 = F2 = F3	29,87	$5,2 \times 10^{-6}$	S1=S3=S5 < S2=S4
Cd	1,23	0,54	F1 = F2 = F3	0,90	0,92	S1=S2=S3=S4=S5
Pb	1,87	0,39	F1 = F2 = F3	46,82	$1,7 \times 10^{-9}$	S1=S3=S5 < S2=S4
Cu	3,17	0,21	F1 = F2 = F3	50,22	$3,3 \times 10^{-10}$	S1=S3=S5 < S2=S4
Cr	3,70	0,16	F1 = F2 = F3	50,02	$3,6 \times 10^{-10}$	S1=S3=S5 < S2=S4
Fe	2,35	0,31	F1 = F2 = F3	49,66	$4,2 \times 10^{-10}$	S1=S3=S5 < S2=S4
Mn	3,00	0,22	F1 = F2 = F3	41,43	$2,2 \times 10^{-8}$	S1=S3=S5 < S2=S4
Hg	4,64	0,04	F1<F3; F2<F3; F1=F2	28,29	$1,1 \times 10^{-5}$	S1=S3=S5 < S2=S4
Ni	4,09	0,13	F1 = F2 = F3	48,69	$6,8 \times 10^{-10}$	S1=S3=S5 < S2=S4
V	1,12	0,57	F1 = F2 = F3	45,61	$3,0 \times 10^{-9}$	S1=S3=S5 < S2=S4
Zn	2,52	0,28	F1 = F2 = F3	35,78	$3,2 \times 10^{-7}$	S1=S3=S5 < S2=S4
Co	2,67	0,26	F1 = F2 = F3	31,31	$2,7 \times 10^{-6}$	S1=S3=S5 < S2=S4
Li	3,13	0,21	F1 = F2 = F3	36,24	$2,6 \times 10^{-7}$	S1=S3=S5 < S2=S4

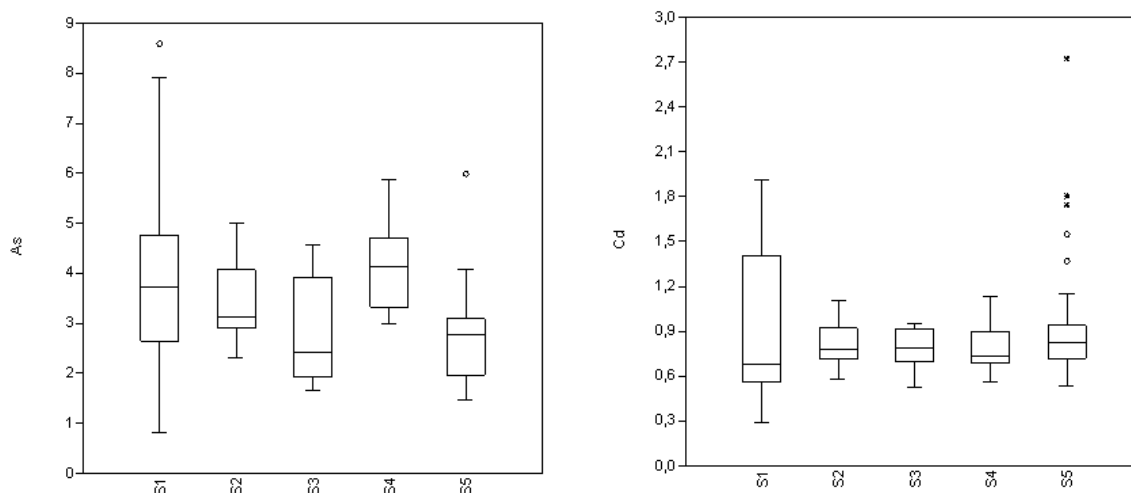


**Figura 4.35** - Distribuição do arsênio e mercúrio na fração total ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), médias, medianas, 25 75%, nas faixas de profundidade F1 (8-16 m), F2 (23-28 m), F3 (48-63 m) para os sedimentos da Plataforma Sergipe e sul de Alagoas, nas campanhas SED1 e SED2

Em relação aos setores geológicos os metais totais Al, Fe, Mn, Ba, B, Pb, Cu, Cr, Hg, Ni, V, Zi, Co e Li apresentaram o mesmo padrão de distribuição, com valores semelhantes e maiores nos setores lamosos S2 e S4 e concentrações menores e sem diferenças significativas nos setores S1, S3 e S5. A Figura 4.36 exemplifica este padrão de distribuição para o alumínio e bário. Exceção foi observada para Cd que não apresentou diferenças significativas entre os cinco setores e para o As que apresentou concentrações maiores nos setores S1 e S4 e diferentes significativamente dos setores S2, S3 e S5 (Tabela 4.34 e Figura 4.37).



**Figura 4.36** - Distribuição do alumínio (%) e bário ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), médias, medianas, 25 75%, na fração total nos setores geológicos S1, S2, S3, S4, S5, para os sedimentos da Plataforma Sergipe e sul de Alagoas, nas campanhas SED1 e SED2.



**Figura 4.37** - Distribuição do arsênio e cádmio ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), médias, medianas, 25 - 75%, nos setores geológicos S1, S2, S3, S4, S5, para os sedimentos da Plataforma Sergipe e sul de Alagoas nas campanhas SED1 e SED2

### IV.5.3 Geoquímica Sedimentar

A granulometria dos sedimentos foi um fator determinante na distribuição espacial dos metais, isso fica bem evidente na matriz de correlação (Tabela 4.35), onde se observa claramente, que todos os metais, com exceção do Cd e As, apresentaram correlação positiva com a fração silte e correlação negativa com o conjunto das frações arenosas, indicando que as concentrações aumentam nos sedimentos mais finos e são reduzidas nas frações mais grossas. Esse mesmo comportamento foi observado nos mapas geoquímicos da plataforma de Sergipe–Alagoas elaborado por Coutinho (1976), com os dados do projeto Akaroa e nos novos mapas gerados no projeto Águas Rasas – Geologia (UFS/PETROBRAS, 2012). Correlações semelhantes foram registradas para sedimentos costeiros do Rio São Francisco (SANTOS, 2007), sedimentos de diferentes regiões costeiras da Índia (NOBI *et al.*, 2010) e sedimentos da Plataforma Continental de Portugal (MARTINS *et al.*, 2012). Para o As, as correlações foram fracas, mas positiva com silte e areia grossa, e negativa com as demais frações arenosas. No caso do Cd, as correlações também foram fracas, negativa com silte e areia média e positiva com areia fina e muito fina. Por isso que para esse elemento a concentração



máxima ocorreu para o As na estação Ax2 (areia grossa) e para o Cd em Gx3 (areia fina).

Para entender a dinâmica dos metais traço e monitorar as suas concentrações é essencial conhecer a origem e o transporte dos sedimentos na plataforma continental (LACERDA *et al.*, 2004). Do mesmo modo que foi observado para a Plataforma Continental Nordeste (LACERDA & MARINS, 2006), a área da plataforma, do presente estudo, apresenta também a distribuição dos seus sedimentos controlada pela sedimentação terrígena e carbonácea. Na sedimentação terrígena predomina sedimentos finos (silte e argila) que está mais concentrada na região da plataforma próxima aos estuários dos rios São Francisco e Japarutuba, com uma contribuição moderna mais significativa na área da foz do Rio São Francisco (UFS/PETROBRAS, 2011).

As partículas terrígenas são derivadas do intemperismo das rochas continentais e transportadas pelos rios como material em suspensão. Esse material é formado principalmente por um número limitado de silicatos minerais, tais como quartzo, feldspato, mica e argilas minerais.

As argilas têm elevada capacidade de adsorção e troca iônica e por isso são importantes carreadores de metais traços para os sedimentos. Desse modo os argilominerais se constituem um suporte geoquímico de origem continental e como têm o alumínio e ferro como seus maiores constituintes, as correlações com esses metais e o silte são utilizadas para identificar metais traço originários do aporte terrígeno (Martins *et al.*, 2012). As elevadas correlações do Ba, B, Pb, Cu, Cr, Mn, Hg, Ni, V, Zn e Co com o Al ( $r = 0,66 - 0,96$ ), com Fe ( $r = 0,68 - 0,96$ ), com silte ( $r = 0,58 - 0,84$ ) e entre eles, revelam que esses elementos tem origem comum e são predominantemente de origem litogênica (Tabela 4.35). A erosão litorânea e as falésias da Formação Barreiras constituem-se nas fontes importantes desses elementos (SANTOS, 2007; UFS/PETROBRAS, 2011).

A matéria orgânica ( $C_{org}$ ) é também considerada um importante suporte geoquímico. Não apresentou correlação com os carbonatos ( $C_{inorg}$ ), mas mostrou uma forte correlação com Fe, Al, corroborando a sua origem continental. Os valores do  $C_{org}$  foram mais elevados na área de influência dos rios São Francisco e Japarutuba, e exibiram correlação positiva com Ba, Pb, Cu, Cr, Mn, Ni, V, Zn e B, sugerindo um aporte fluvial desses elementos para a plataforma continental, através daqueles estuários.

As elevadas correlações entre Fe e Mn ( $r = 0,93$ ) podem sugerir que esses metais não sejam exclusivamente litogênicos, ocorrendo também nos sedimentos óxidos e oxidohidróxidos autigênicos de Fe e Mn (DILL, 2010), uma vez que os íons  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  que entram na água do mar são oxidados e convertidos em oxidohidróxidos insolúveis. Parte desse precipitado deposita-se nos sedimentos de fundo, constituindo-se assim num outro carreador de metais traços via co-precipitação e/ou adsorção.

As correlações do Co com os demais metais traço e silte foram moderadas ( $r < 0,7$ ), fraca com  $C_{org}$  (0,49) e forte com o Fe (0,89), o que permite supor que exista, no caso do Co, também uma contribuição autigênica significativa.

O As exibiu correlação forte com Al ( $r = 0,70$ ) e Fe ( $r = 0,73$ ), moderada a fraca com os demais metais e fraca com  $C_{org}$  ( $r = 0,25$ ) e silte ( $r = 0,18$ ), parece nesse caso que a origem litogênica não é significativa. As elevadas concentrações nas estações com conteúdo elevado de areia (Ax2, Ez2) e a forte correlação com Al e Fe, sugere uma origem associada a partículas de quartzo detrital, que podem estar revestidas de oxidohidróxido de Fe – Mn nas estações de maior concentração (MARTINS *et al.*, 2012).

O Cd não correlaciona positivamente com Al, Fe, Li, Cinorg,  $C_{org}$  e frações granulométricas e nem com os outros metais traço, sugerindo que sua distribuição talvez seja independente de todas as variáveis medidas.

No estudo do monitoramento da Plataforma de Sergipe (UFS/PETROBRAS, 2004) foram identificados como de origem continental os metais Zn, Pb, Co, Ni, V e Cr. Já o Cu, Cd e Hg, se associaram melhor aos carbonatos sugerindo uma origem biogênica. Ba e Mn, naquele estudo, não mostraram associação com nenhum dos suportes geoquímicos.

Nos sedimentos do estuário do rio São Francisco a única fonte dos metais Mn, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foi a litogênica associada a Formação Barreiras, localizada próximo a costa (SANTOS, 2007).

Lacerda e Marins (2006) estudando os sedimentos da plataforma continental do Nordeste Oriental, indicaram para o Ba, Cd e Pb uma contribuição continental, e ainda, de acordo com os mesmo autores, esse mesmo comportamento tem sido observado para outros setores da plataforma continental brasileira. Nesse mesmo trabalho consideraram que As, B e V foram eminentemente de origem marinha.

Em sedimentos da plataforma continental portuguesa, os metais Pb, Ni, Zn, Cu e Cr mostraram uma contribuição continental predominante (MARTINS *et al.*, 2012).

Os intervalos de concentrações dos metais e semimetais, nesse trabalho, foram em geral, inferiores àqueles obtidos no projeto de monitoramento da plataforma Sergipe – Alagoas realizado em 2004 (UFS/PETROBRAS, 2004). As concentrações médias em relação a 2004, para Al, Ba, Co, Cu, Cr, Hg, Ni, Mn, Zn e V foram inferiores, enquanto a de Fe e Pb foram equivalentes e a do Cd superior. Com exceção do Cd, os demais metais são predominantemente de origem continental, por isso, as barragens construídas ao longo do rio São Francisco podem ter contribuído para a redução das concentrações dos metais naqueles sedimentos (Tabela 4.36). De acordo com Santos (2007) as barragens reduziram drasticamente a vazão, o aporte de material dissolvido e particulado para a zona costeira e praticamente eliminou o padrão sazonal de descarga fluvial. As, B e Li não foram determinados nos trabalhos anteriores. Essa redução de concentração também se observa quando se compara os valores de Cu, Ni, Co, Cr, Al e Li com aqueles indicados para a região Nordeste em 1976 (Tabela 4.36).

Os valores para os metais traço Cu, Pb, Ni, Co, Ba, V, Cr, Cr, e Zn foram superiores àqueles registrados para a plataforma continental do Ceará e Rio Grande do Norte (Tabela 4.36), isso provavelmente é devido ao predomínio de sedimentos calcários organogênicos naquelas plataformas, com granulometria dominada por cascalho e areia carbonática.

A maioria dos valores foi equivalente aos obtidos para a plataforma do Rio de Janeiro, menores do que os da Plataforma Sudeste e superiores aos da Plataforma Continental da Bacia de Campos (Tabela 4.36). Os sedimentos das plataformas continentais do Sudeste e plataforma interna do Rio de Janeiro (TESSLER, 2001; MACHADO, 2010) são predominantemente terrígeno, formados por areias e lamas de natureza quartzosa. O maior conteúdo de metais nos sedimentos da plataforma Sudeste pode estar relacionado ao aporte mais significativo desses constituintes pela desembocadura dos rios (TESSLER, 2001). A Plataforma Continental da Bacia de Campos apresenta um substrato com areia fina e com teores de calcário variando de 20 a 30%, isso pode explicar as menores concentrações de metais obtidas naquela região em relação aos valores desse estudo (PETROBRAS, 2001).

**Tabela 4.35 - Matriz de correlação de Spearman (r) entre as concentrações dos metais e semimetais total, carbono orgânico ( $C_{org}$ ), carbono inorgânico ( $C_{inorg}$ ) e composição textural dos sedimentos superficiais da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas**

	Al	As	Ba	B	Cd	Pb	Cu	Cr	Fe	Mn	Hg	Ni	V	Zn	Co	Li	Corg	Cinorg	Silte	AMF	AF	AM	AG	AMG	Grânulo	Seixo
Al	1,00																									
As	0,70	1,00																								
Ba	0,89	0,35	1,00																							
B	0,88	0,50	0,76	1,00																						
Cd	-0,01	0,23	0,02	-0,01	1,00																					
Pb	0,92	0,42	0,84	0,87	0,02	1,00																				
Cu	0,94	0,33	0,83	0,85	-0,02	0,92	1,00																			
Cr	0,96	0,39	0,87	0,87	0,02	0,92	0,96	1,00																		
Fe	0,94	0,73	0,89	0,84	0,06	0,90	0,93	0,96	1,00																	
Mn	0,89	0,50	0,81	0,80	0,04	0,89	0,92	0,91	0,93	1,00																
Hg	0,66	0,23	0,62	0,54	0,03	0,67	0,68	0,68	0,68	0,64	1,00															
Ni	0,96	0,35	0,86	0,84	-0,02	0,93	0,98	0,97	0,95	0,93	0,69	1,00														
V	0,94	0,54	0,85	0,86	0,10	0,90	0,92	0,96	0,97	0,91	0,66	0,94	1,00													
Zn	0,87	0,59	0,76	0,82	0,05	0,88	0,90	0,90	0,93	0,96	0,60	0,90	0,92	1,00												
Co	0,79	0,21	0,63	0,57	-0,03	0,64	0,68	0,71	0,89	0,66	0,56	0,66	0,64	0,63	1,00											
Li	0,82	0,33	0,78	0,75	-0,04	0,76	0,80	0,85	0,80	0,75	0,65	0,81	0,79	0,74	0,83	1,00										
Corg	0,77	0,25	0,77	0,73	0,04	0,74	0,75	0,77	0,73	0,69	0,49	0,76	0,72	0,65	0,49	0,67	1,00									
Cinorg	-0,43	-0,09	-0,43	-0,31	0,11	-0,44	-0,48	-0,45	-0,48	-0,53	-0,32	-0,50	-0,42	-0,51	-0,33	-0,41	-0,33	1,00								
Silte	0,78	0,18	0,78	0,61	-0,09	0,77	0,82	0,82	0,83	0,82	0,58	0,84	0,78	0,76	0,61	0,68	0,67	-0,63	1,00							
AMF	-0,34	-0,04	-0,34	-0,33	0,24	-0,29	-0,36	-0,32	-0,26	-0,25	-0,19	-0,34	-0,29	-0,19	-0,25	-0,30	-0,30	0,05	-0,34	1,00						
AF	-0,50	-0,08	-0,48	-0,46	0,12	-0,50	-0,51	-0,52	-0,53	-0,56	-0,31	-0,54	-0,47	-0,50	-0,48	-0,44	-0,48	0,27	-0,64	0,27	1,00					
AM	-0,52	-0,13	-0,52	-0,42	-0,11	-0,53	-0,54	-0,55	-0,62	-0,57	-0,47	-0,55	-0,58	-0,55	-0,45	-0,44	-0,44	0,34	-0,68	-0,11	0,54	1,00				
AG	-0,54	-0,05	-0,55	-0,32	0,06	-0,54	-0,56	-0,58	-0,58	-0,57	-0,48	-0,60	-0,54	-0,56	-0,32	-0,47	-0,42	0,54	-0,72	-0,14	0,16	0,54	1,00			
AMG	-0,45	0,04	-0,45	-0,24	0,07	-0,42	-0,47	-0,46	-0,43	-0,45	-0,36	-0,49	-0,38	-0,40	-0,29	-0,39	-0,39	0,46	-0,60	-0,12	0,04	0,23	0,82	1,00		
Grânulo	-0,41	-0,14	-0,41	-0,25	-0,02	-0,42	-0,44	-0,44	-0,44	-0,49	-0,30	-0,46	-0,40	-0,45	-0,34	-0,37	-0,35	0,57	-0,58	-0,12	0,06	0,18	0,65	0,86	1,00	
Seixo	-0,32	-0,34	-0,31	-0,24	-0,09	-0,34	-0,32	-0,36	-0,42	-0,42	-0,20	-0,36	-0,39	-0,44	-0,23	-0,29	-0,25	0,64	-0,45	-0,11	0,09	0,15	0,37	0,33	0,51	1,00

\*nível de significância a 95%, N=82 e p<0,05.

\*AMF (areia muito fina), AF (areia fina), AM (areia média), AG (areia grossa), AMG (areia muito grossa).

**Tabela 4.36 - Comparação entre concentrações dos metais e semimetais total, com sedimentos de outras regiões da Plataforma Continental Brasileira**

Metais $\mu\text{g.g}^{-1}$	Neste estudo n = 82	SE 2004 <sup>a</sup>	CE 2007 <sup>b</sup>	RN 2006 <sup>c</sup>	Nordeste 1976 <sup>d</sup>	RJ 2000 <sup>e</sup>	Sudeste 2004 <sup>f</sup>	Bacia de Campos <sup>g</sup> 2012
Cu	6,92 ± 6,17 (0,33 – 19,5)	9,47 ± 2,7 (5,35 - 13,06)	2,01 ± 2,3 (0,6 – 7,70)	(0,1 – 1,3)	27,9 ± 21,2 (0,2 – 80)	7,29 (0,30 - 11,2)	(19 – 29)	2,42±1,61 (0,81 – 5,00)
Cd	0,87 ± 0,36 (0,29 – 2,7)	0,48 ± 0,11 (0,30 – 0,62)	-----	(< 0,1 – 0,1)	-----	0,52 <0,10 - 2,61	(0,10 – 0,32)	-----
Pb	26,6 ± 16,6 (5,4 – 71,9)	25,2 ± 4,9 (17,1 – 35,4)	19,7 ± 11,4 (7,5 - 42,3)	(0,4 – 4,2)	-----	15,4 (0,40 - 34,1)	(17 – 38)	7,64±4,44 (0,81 – 26,8)
Ni	10,97 ± 9,82 (0,01 – 30,9)	45,6 ± 19,6 (21,9 - 70,5)	11,7 ± 7,4 (1,5 – 28,9)	(0,2 – 1,1)	38,1 ± 15,8 (20 - 60)	12,2 (2,90 - 31,4)	(25 – 36)	7,52±5,21 (2,32 – 19,1)
Mn	250,9 ± 161,9 (34,2 – 578,9)	304,6 ± 92,8 (128,2 - 453,1)	0,18 ± 460,9 (86,5 – 96,3)	(16 – 60)	216,4 ± 197,2 (0,08 – 800)	168 (140 - 217)	(70 – 90)	122±87,4 (8,52 – 241)
Co	5,29 ± 4,45 (0,27 – 16,0)	38,5 ± 10,6 (20,9 - 62,1)	-----	-----	28,8 ± 11,7 (20 - 60)	-----	-----	-----
Ba	656,8 ± 563,5 (12,1 – 2488,2)	1710 ± 361 (1368 - 2333)	426,5 ± 177,8 (51,7 – 810,9)	(14,2 – 109)	-----	193 (103 - 242)	(112-124)	126±59,6 (21,2 – 232)
V	45,5 ± 23,8 (6,47 – 97,6)	69,5 ± 27,9 (29,7 - 107,1)	32,5 ± 18,8 (6,3 – 70,7)	(3,0 – 5,2)	-----	28,4 (6,13 - 51,5)	(6 – 51)	20,6±20,2 (2,12 – 85,3)
Cr	26,2 ± 19,3 (0,04 - 70,0)	80,6 ± 27,4 (31,1 - 128,2)	11,4 ± 5,0 (2,5 – 23,5)	(5,5 – 7,5)	66,1 ± 36,6 (8 - 160)	24,4 (5,74 - 47,2)	(76 – 84)	11,3±7,40 (3,22 – 25,4)
Hg	0,05 ± 0,09 (0,0 – 0,8)	0,36 ± 0,26 (0,15 - 1,09)	-----	-----	-----	-----	(0,013 – 0,08)	0,0064±0,0053 (0,0017 – 0,022)
Fe, %	1,79 ± 1,06 (0,36 – 4,0)	1,96 ± 0,9 (0,5 - 3,9)	2,8 ± 2,7 (0,01 – 9,90)	(0,73 - 1,72)	1,96 ± 1,70 (0,05 – 4,9)	0,99 (0,61 – 1,64)	(0,60 – 1,64)	1,01±1,07 (0,04 – 3,68)
Al, %	1,84 ± 1,53 (0,46 – 6,0)	3,95 ± 2,4 (0,68 - 9,0)	1,13 ± 0,51 (0,03 – 1,97)	(0,62 - 2,96)	7,7 ± 12,8 (0,1 – 100)	2,11 (1,12 – 3,14)	(0,86 – 3,14)	0,74±0,72 (0,07 – 2,41)
As	3,38 ± 1,35 (0,81 – 8,6)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	9,53±6,71 (0,81 – 26,8)
B	24,3 ± 25,6 (0,01 – 96,3)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Zn	22,9 ± 11,9 (3,44 – 48,1)	-----	2,01 ± 2,3 (0,6 - 16,9)	(0,2 - 3,1)	47 ± 25,4 (14 – 108)	(24,5 – 28,9)	-----	16,2±13,7 (1,31 – 45,4)
Li	14,98 ± 9,75 (6,26 – 40,7)	-----	-----	-----	32,9 ± 20,4 (5 - 70)	-----	-----	-----

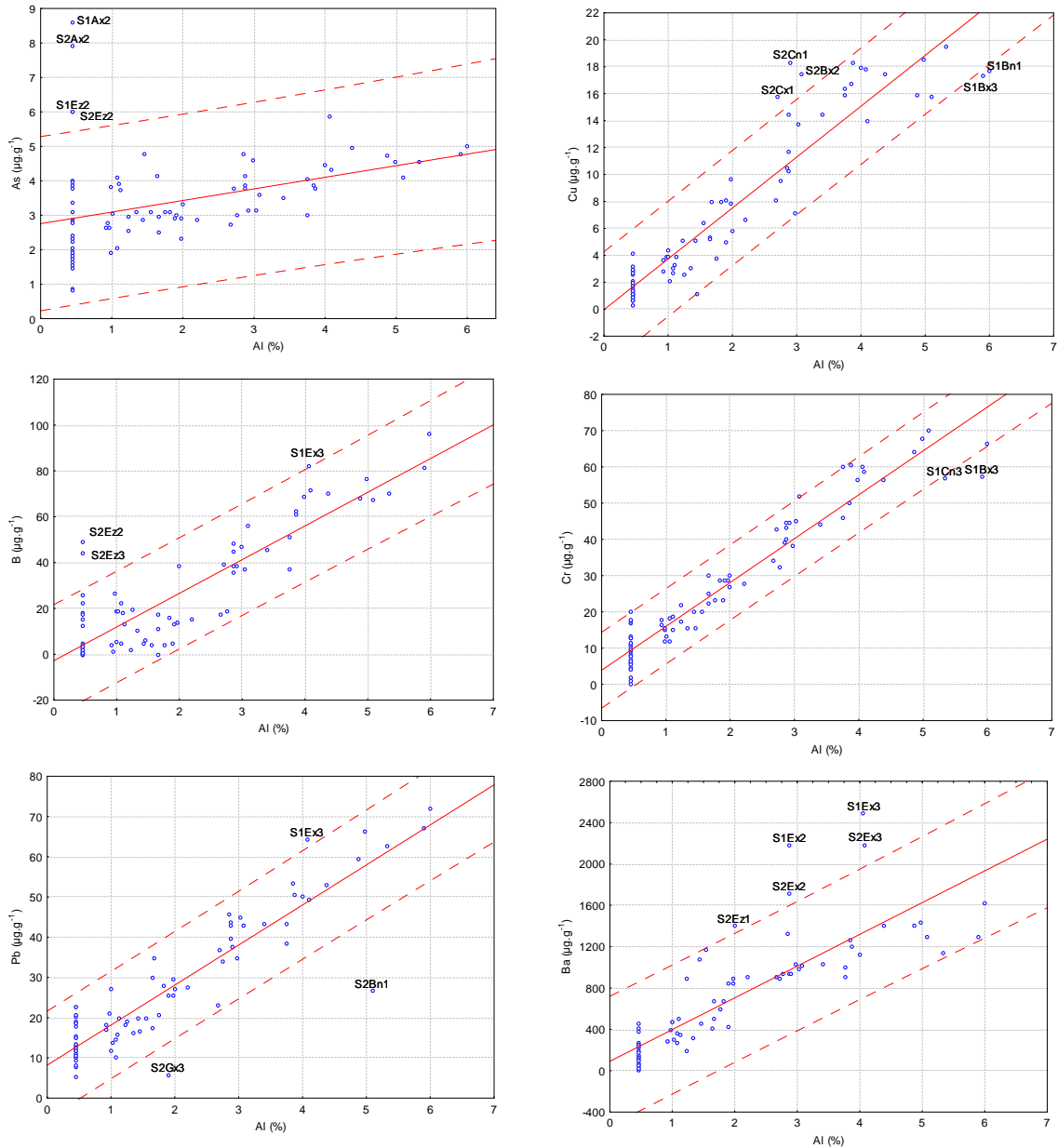
Legenda: a) SE, 2004 – UFS/PETROBRAS, 2004; b) CE, 2007 - Aguiar *et al.*, 2007; Aguiar, 2007; c) RN, 2006 – PETROBRAS, 2006; d) Nordeste, 1976 - Coutinho, 1976; e) RJ, 2000 – Ovale *et al.*, 2000; f) Sudeste, 2004 – In: Lacerda e Marins, 2006; g) Plataforma Continental da Bacia de Campos, isóbata de 25 m – Rezende *et al.*, 2002.

#### IV.5.4 Normalização e Fator de Enriquecimento

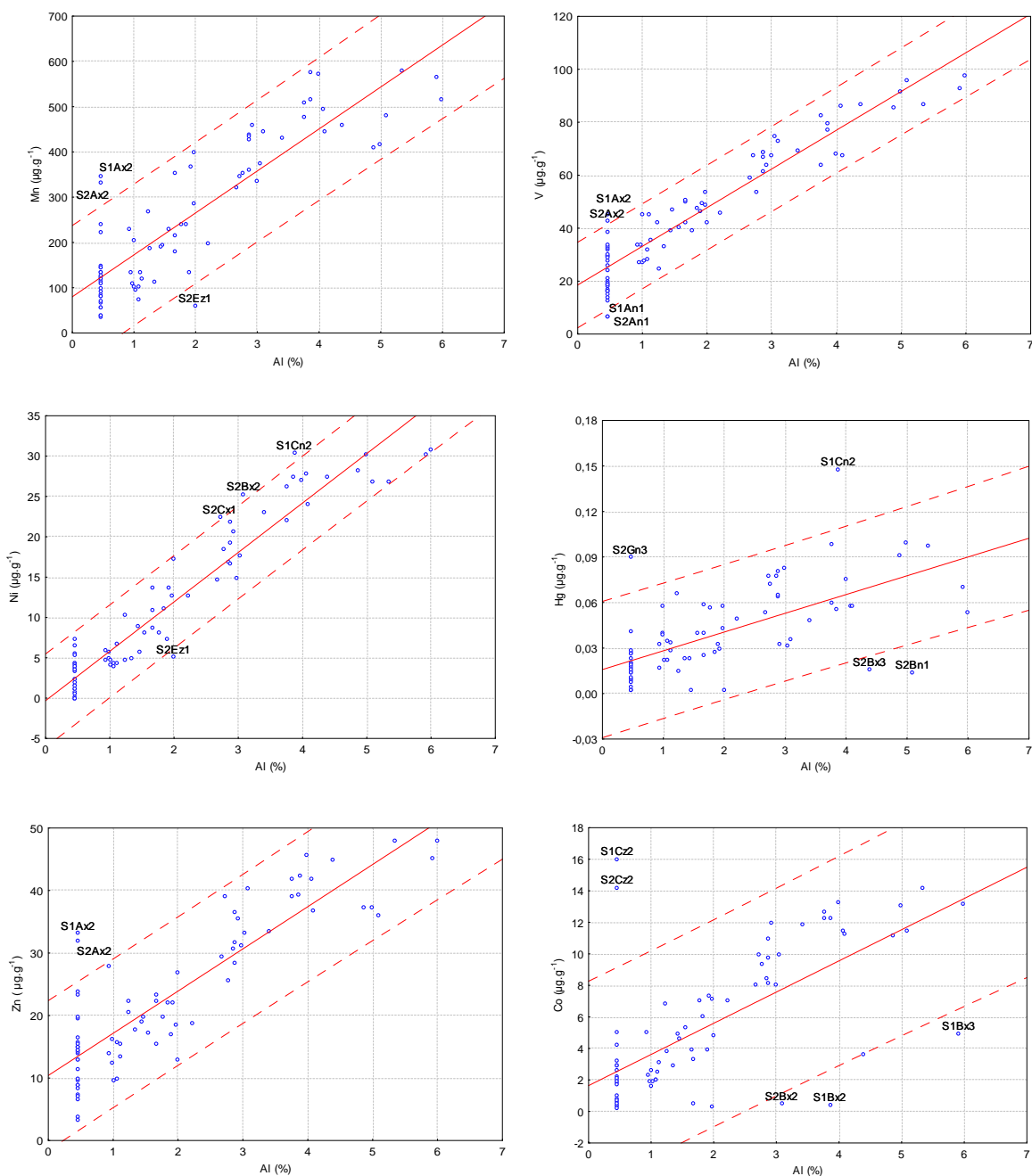
Um procedimento comum usado para identificar contribuições anômalas nos sedimentos é normalizar as concentrações em relação aos carreadores que refletem os efeitos da variabilidade granulométrica e mineralógica.

Al, Fe e Li correlacionaram significativamente ( $p < 0,05$ ) entre si ( $r = 0,80 - 0,94$ ), com os metais traço As e B ( $r = 0,65 - 0,97$ ), exceto com Cd ( $r = -0,01 - 0,06$ ) e com a fração silte ( $r = 0,68 - 0,83$ ). O Li apresentou uma fraca correlação com o As ( $r = 0,33$ ) e os menores coeficientes de correlação quando comparados com os obtidos com o Al e Fe, por isso foi descartada a sua utilização como normalizador. As correlações com o Al ( $r = 0,66 - 0,96$ ) e Fe ( $r = 0,68 - 0,96$ ) foram semelhantes, mas o Al foi escolhido como normalizador, considerando que se comporta conservativamente no meio marinho e seu conteúdo não é alterado significativamente pelos aportes antropogênicos nem pelas condições redoxes dos sedimentos.

As Figuras 4.38 e 4.39 mostram a regressão entre as concentrações dos metais B e As com o Al. Para o cálculo final da linha de regressão e dos limites de confiança de 95%, foram removidos os pontos que ficaram muito acima da linha de regressão linear. As linhas pontilhadas representam o limite de confiança de 95% e todas as concentrações dentro desse limite são consideradas representar as concentrações naturais da região. Os pontos fora do limite de confiança e que não foram utilizados nos cálculos, também estão plotados nos gráficos, com alegenda das suas respectivas estações. Para a maioria das amostras as concentrações de metais totais estiveram dentro da faixa do limite de confiança, indicando concentrações naturais. As concentrações acima do nível de confiança foram observadas para algumas poucas amostras e podem indicar enriquecimento dos sedimentos por contribuições antropogênicas. Mostraram concentração acima do nível de confiança os elementos As, Ba, B, Pb, Cu, Mn, Hg, Ni, V, Zn e Co.



**Figura 4.38** - Relação entre as concentrações de As, Cu, B, Cr, Pb e Ba com o Al. A linha sólida representa a regressão linear e as linhas pontilhadas o intervalo de confiança de 95%.  $[Ba] = 107,4 + 269,0 [Al]$ ,  $r^2 = 0,80$ ;  $[As] = 2,28 + 0,47 [Al]$ ,  $r^2 = 0,49$ ;  $[B] = -2,79 + 14,69 [Al]$ ,  $r^2 = 0,78$ ;  $[Pb] = 8,21 + 9,95 [Al]$ ,  $r^2 = 0,84$ ;  $[Cu] = -0,036 + 3,78 [Al]$ ,  $r^2 = 0,88$ ;  $[Cr] = 3,90 + 12,10 [Al]$ ,  $r^2 = 0,93$ .



**Figura 4.39** - Relação entre as concentrações de Mn, Hg, Ni, V, Zn e Co com o Al. A linha sólida representa a regressão linear e as linhas pontilhadas o intervalo de confiança de 95 %.  $[Mn] = 79,99 + 92,69 [Al]$ ,  $r^2 = 0,77$ ;  $[Hg] = 0,016 + 0,012 [Al]$ ,  $r^2 = 0,42$ ;  $[Ni] = -0,32 + 6,13 [Al]$ ,  $r^2 = 0,92$ ;  $[V] = 18,54 + 14,62 [Al]$ ,  $r^2 = 0,89$ ;  $[Zn] = 10,40 + 6,75 [Al]$ ,  $r^2 = 0,76$ ;  $[Co] = 0,59 + 2,56 [Al]$ ,  $r^2 = 0,79$



Para quantificar a contribuição antropogênica foi calculado para cada elemento que aparece acima do nível de confiança, o Fator de Enriquecimento (FE), de acordo com a seguinte equação:  $(\text{metal} / \text{Al})_{\text{amostra}} / (\text{metal} / \text{Al})_{\text{background}}$ . Para a mesma concentração do Al, a concentração do metal na linha de regressão foi usada como a de *background* e a concentração no limite superior de 95 %, usada como Valor de Comparação (VC). Os sedimentos foram considerados enriquecidos se o FE excede o VC. Esse cálculo é mais consistente com a variabilidade granulométrica e mineralógica, natural da região (ALOUPI & ANGELIDIS, 2001; SILVA *et al.*, 2012; GARCIA *et al.*, 2011).

Os valores da Tabela 4.37 confirmam o enriquecimento dos sedimentos para o As (Ax2 e Ez2), Ba (Ex2, Ex3 e Ez1), B (Ez2 e Ez3), Cu (Cn1), Mn (Ax2), Hg (Cn2 e Gn3), Zn (Ax2) e Co (Cz2). O Pb e Ni apesar de apresentarem pontos acima do limite de confiança, nos gráficos de normalização, tiveram valores do FE igual e inferior ao VC, indicando que aqueles valores devem ser resultados da variabilidade geoquímica natural da região e não consequência de enriquecimento antropogênico.

Outros autores utilizam para avaliação do FE, faixas de concentração ao invés da comparação com o VC. Zang e Liu (2002) consideram a faixa  $0,5 \leq \text{FE} \leq 1,5$  como da composição geológica da região ou influencia de processos climáticos naturais. Para valores de  $\text{FE} > 1,5$ , consideram haver evidências de enriquecimento relacionado à contaminação ambiental. Sutherland (2000) define cinco graus de contaminação associados ao FE:  $\text{FE} < 2$ , enriquecimento baixo ou deficiente; FE 2 – 5, moderado enriquecimento; FE 5 – 20, enriquecimento significativo; FE 20 – 40, enriquecimento muito elevado e  $\text{FE} > 40$ , enriquecimento extremamente elevado. As faixas e os graus de contaminação corroboram com a avaliação feita acima através da comparação como VC.

No caso específico do Cu, como o FE (1,67) obtido em Cn1 está muito próximo do CV (1,54) e abaixo de 2, não foi possível se concluir pela contaminação daquele sedimento em relação ao Cu. É importante chamar a atenção para o agrupamento de alguns elementos em diferentes graus de contaminação, como: As, Ba, Mn, Hg, e Zn (FE 2 – 5), com enriquecimento moderado; B e Co (FE 5 – 20) com enriquecimento significativo e Pb, Cu, Ni e V ( $\text{FE} < 2$ ) sem evidências de enriquecimento.

Na plataforma continental as principais origens de contaminação dos sedimentos são o aporte terrestre, atividades de exploração mineral (óleo e gás),

e descarga direta de contaminantes por emissários submarinos. Santos (2007) estudando sedimentos do estuário do Rio São Francisco, observou enriquecimento pelos metais Mn, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn e indicou os fertilizantes e pesticidas utilizados na agricultura regional e a ração da carcinicultura como as possíveis fontes de contaminação. Os esgotos domésticos podem também ser uma fonte de contaminação para sedimentos costeiros, neste sentido Maia (2004) encontrou enriquecimento em sedimentos da costa cearense por Cu, Zn, Hg, Cd e Pb, atribuindo com fonte principal de contaminação a descarga de esgotos domésticos. Rezende *et al.* (2002) e Pozebon *et al.* (2005) verificaram um potencial aumento de Ba, Cr, As, Cu, Ni, Zn e Cd em sedimentos da plataforma da Bacia de Campos, relacionados as operações de perfuração (ex. Ba aumentou de 207,4 para 670,4  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).

As fortes correlações de As, Ba, B, Mn, Hg, Zn e Co com os marcadores litogênicos e com o  $C_{\text{org}}$ , sugerem que o aporte continental seja a principal origem da contaminação em relação a esses elementos. É difícil avaliar algum efeito da exploração de óleo e gás sobre as concentrações desses metais, pois o bário que tem uma relação estreita com a atividade de exploração, devido a sua presença nas lamas de perfuração usadas para estabilizar os poços e remover fragmentos de rochas (MORA *et al.*, 2004; REZENDE *et al.*, 2002), aparece enriquecido nas estações próximas da foz do rio Japarutuba e tem elevada correlação com Al, Fe,  $C_{\text{org}}$ , silte, evidenciando a sua origem terrígena.

De acordo com Martins *et al.* (2012), o enriquecimento do Ba em alguns sedimentos da plataforma continental portuguesa, associado a sua correlação positiva com o Al, pode refletir a partição mineralógica desse elemento entre o feldspato e filossilicatos, principalmente ilita. Considerando ainda que o Ba apresentou forte correlação com o Al ( $r = 0,89$ ), com os sedimentos finos ( $r = 0,78$ ) e que, os sedimento finos do estuário do rio São Francisco são ricos em caulinita e ilita (SANTOS, 2007), parece mais evidente que o enriquecimento do Ba, se deve a diferenças mineralógicas e não a contaminação antropogênica.

**Tabela 4.37** - Fatores de Enriquecimento (FE) e Valores de Comparação (VC), para os metais totais que excederam o limite de confiança na normalização com o alumínio, em sedimentos da Plataforma Continental de Sergipe e Sul de Alagoas. (em negrito os valores superiores ao CV e indicativos de enriquecimento)

Estações	As		Ba		B		Pb		Cu		Mn		Hg		Ni		V		Zn		Co	
	FE	VC	FE	VC	FE	VC	FE	VC	FE	VC	FE	VC	FE	VC	FE	VC	FE	VC	FE	VC	FE	VC
Ax2	<b>3,18</b> <b>3,44</b>	1,83									<b>2,83</b> <b>2,73</b>	2,33 2,33					1,69 1,80	1,95	<b>2,37</b> <b>2,46</b>	1,88 1,88		
Bx2									1,50	1,51					1,29	1,40						
Cn1									1,67	1,54					1,20	1,40						
Cx1									1,54	1,58					1,30	1,40						
Cn2													<b>2,32</b>	1,78								
Cz2																					<b>8,84</b> <b>7,84</b>	3,32 3,32
Ex2			<b>2,07</b> <b>2,47</b>	1,37 1,51																		
Ex3			<b>2,07</b>	1,37	1,44	1,43	1,32	1,33														
Ez1			<b>2,07</b>	1,37																		
Ez2	<b>2,40</b>	1,83			<b>12,56</b>	7,33																
Ez3					<b>11,33</b>	7,33																
Gn3													<b>4,19</b>	3,33								

### IV.5.5 Metais e Semimetais Parciais

Os metais traço nos sedimentos podem existir em diferentes formas ou modos de ligação, os quais influenciam a mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade para organismos aquáticos (RAURET, 1998; TUZEN, 2003). Na ausência de efeitos antropogênicos os metais estão associados principalmente aos silicatos e minerais primários e, portanto, são relativamente imóveis. Enquanto os metais introduzidos pela atividade humana mostram maior mobilidade, pois estão associados a outras fases dos sedimentos, tais como carbonatos, óxidos, hidróxidos e sulfetos (HELTAL *et al.*, 2005).

A extração sequencial tem sido utilizada para prever a disponibilidade, mobilidade e o transportes dos metais associados às diferentes fases dos sedimentos. Esse procedimento simula as mudanças ambientais que podem ocorrer num corpo d'água (pH, potencial redox, decomposição da matéria orgânica, atividade microbiana etc.) e avaliam a redistribuição do metal, do sedimento para a fase aquosa, como consequência dessas variações ambientais (RAURET, 1998). Os metais adsorvidos na superfície sólida, por interações eletrostáticas relativamente fracas, são liberados por processos de troca iônica. Os metais associados aos carbonatos constituem uma fase fracamente ligada e susceptível a mudanças do pH do corpo d'água. Os óxidos de ferro e manganês compõem uma fase importante dos sedimentos e variações no potencial redox (condições anóxicas) do ambiente podem levar a liberação dos metais traços associados a essa fase. Os metais podem ainda ligar-se as várias formas de matéria orgânica existente no meio aquático, principalmente os complexantes naturais, como os ácidos húmicos e fúlvicos. A degradação da matéria orgânica sob condições oxidantes, pode levar a mobilização dos metais associados a essa fase. O somatório do metal adsorvido à superfície do sedimento e dos ligados aos carbonatos tem sido utilizada para avaliar a biodisponibilidade e o fator de risco relacionado com a presença desse metal no sedimento (JAIN, 2004).

A concentração do metal obtida seguindo método USEPA 3051a usando para extração  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  (também denominado extração com água régia) é considerada como uma concentração "pseudo-total". Apesar disso muitos estudos têm utilizado o metal extraído com água régia como uma alternativa mais simples para obtenção do metal total, justificando que o método é simples, mais seguro

porque não usa o ácido fluorídrico e produz uma recuperação adequada do metal em relação ao valor total. As concentrações obtidas por esse procedimento de digestão tem sido utilizadas, inclusive, para determinação dos valores de *background* de metais traço nos sedimentos (ALBANESE *et al.*, 2007). Por outro lado, alguns métodos de referência para estudos da poluição marinha, têm advertido contra o uso da água régia, porque esse procedimento não dissolve os silicatos e óxidos refratários e, portanto, não se obtém desse modo, o metal total do sedimento (LORING & RANTALA, 1992; UNEP/IOC/IAEA, 1995).

No processo de digestão com água régia são extraídos os elementos traço ligados a sais solúveis em água, a cátions trocáveis, a partículas de argilas, a quelatos orgânicos, a óxidos e hidróxidos amorfos de ferro e manganês, a carbonatos e sulfetos. Parcialmente podem ainda ser solubilizados os elementos ligados aos silicatos e óxidos cristalinos de ferro e manganês. Portanto a proporção dissolvida em água régia é variável e dependente da matriz e do elemento analisado (ALBANESE *et al.*, 2007).

O termo “parcial” será usado para indicar o conteúdo do metal ou semimetal do sedimento determinado pelo método USEPA 3051a (água régia).

A eficiência do procedimento de digestão e a qualidade analítica foram controladas usando o material de referência certificado LKSD-1 (sedimento de lago). A comparação entre as concentrações medidas com os valores certificados ilustram a boa concordância para todos os elementos analisados (Tabela 4.38). A exatidão é considerada satisfatória quando está entre 80 a 120% (CHEN & MA, 2001).

**Tabela 4.38** - Comparação entre as concentrações medidas ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) Fe (%) com os valores do certificado do sedimento de lago LKSD-1 na análise do metal parcial ( $n = 3$ )

Elemento	Mn	Zn	Ni	Cu	Cr	Co	Pb	Fe
Medido	472,9±9,3	322±8,1	10,4±0,3	44,7±0,5	11,6±0,8	8,3±0,4	77,4±1,3	1,75±0,4
Certificado	460	337	11	44	12	8	84	1,8
Recuperação (%)	103	96	95	102	97	104	92	97

Na Tabela 4.39 são apresentados os intervalos de concentração, os valores médios e medianos dos metais e semimetais parciais, a percentagem em relação

ao conteúdo total e a correção entre o conteúdo total e parcial das amostras de sedimentos da Plataforma de Sergipe e sul de Alagoas, coletadas nas campanhas SED1 (período seco) e SED2 (período chuvoso).

**Tabela 4.39** - Distribuição dos metais e semimetais parciais nos sedimentos da Plataforma de Sergipe e sul de Alagoas, das campanhas SED1 e SED2 (n=82)

Metais	Média ± DP	Mediana	Intervalo Mín – Máx	Relação (%) Mparcial / Mtotal (média ± dp)	Correlação (r2) Mparcial: Mtotal
Al (%)	1,63 ± 1,36	1,05	0,45 – 5,72	90 ± 14	0,98±0,00
As (µg g <sup>-1</sup> )	3,10 ± 1,28	2,95	0,76 – 7,99	92 ± 7	0,98±0,01
Ba (µg g <sup>-1</sup> )	589,8 ± 508,7	418,5	9,50 – 2177	88 ± 11	1,00±0,00
B (µg g <sup>-1</sup> )	21,66 ± 23,17	15,56	0,01 - 76,31	76 ±33	1,00±0,00
Cd (µg g <sup>-1</sup> )	0,66 ± 0,14	0,66	0,23 – 1,23	81 ± 16	0,69±0,36
Pb (µg g <sup>-1</sup> )	21,65 ± 15,46	14,99	0,07 – 60,77	78 ± 20	0,98±0,02
Cu (µg g <sup>-1</sup> )	5,81 ± 5,29	3,46	0,17 – 16,93	80 ±20	0,99±0,00
Cr (µg g <sup>-1</sup> )	23,37 ± 18,66	15,18	0,05 – 66,21	83 ± 17	1,00±0,00
Fe (%)	1,52 ± 0,92	1,31	0,36 – 3,21	86 ± 11	0,99±0,00
Mn (µg g <sup>-1</sup> )	223,8 ± 145,9	184,8	28,33 – 547,2	89 ± 10	0,99±0,01
Hg (µg g <sup>-1</sup> )	0,032 ± 0,025	0,024	0,002 - 0,102	83 ± 19	0,94±0,05
Ni (µg g <sup>-1</sup> )	9,83 ± 9,47	5,11	0,02 – 29,69	83 ± 23	0,99±0,01
V (µg g <sup>-1</sup> )	41,63 ± 22,50	39,08	5,34 – 92,88	91 ± 7	0,99±0,01
Zn (µg g <sup>-1</sup> )	20,44 ± 11,15	17,89	3,12 – 45,85	89 ± 8	0,99±0,01
Co (µg g <sup>-1</sup> )	4,47 ± 3,90	2,96	0,22 – 13,47	82 ± 10	1,00±0,00
Li (µg g <sup>-1</sup> )	12,42 ± 8,61	7,81	4,89 – 36,74	82 ± 8	1,00±0,00

As concentrações parciais dos elementos traço, obtidos para as amostras dos sedimentos coletados no período seco (SED1) e chuvoso (SED2), foram submetidas ao teste estatístico W Shapiro-Wilks, o qual indicou que os resultados não apresentam uma distribuição normal. A análise de significância, pelo método de U Mann-Whitney (p = 0,05), aplicada entre as campanhas SED1 e SED2, mostrou não haver efeito de sazonalidade, exceto para o Cd e Hg, com variações limitadas à algumas poucas amostras. Assim, os resultados serão apresentados como um conjunto único, sem separação entre os períodos seco e chuvoso.

A distribuição das concentrações parciais do Al (0,45 – 5,72%), Fe (0,36 – 3,21%), Li (4,89 – 36,74  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Pb (0,07 – 60,77  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), B (0,01 – 76,31  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Ba (9,50 – 2177  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Cu (0,17 – 16,93  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Cr (0,05 – 66,21  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Co (0,22 – 13,47  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Mn (28,33 – 547,2  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Ni (0,02 – 29,69  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), V (5,34 – 92,88  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Zn (3,12 – 45,85  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), As (0,76 – 7,99  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Hg (0,002 – 0,102  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) seguiu a mesma distribuição apresentada pelas concentrações totais (Figuras 4.30 a 4.34), como fica evidenciado pelas elevadas correlações médias ( $r^2 = 0,94$  a  $1,00$ ), com pequenos desvios-padrões (0,00 a 0,05), observadas entre as concentrações parciais e totais (Tabela 4.39). O Cd (0,23 – 1,23) mostrou uma correlação média baixa ( $r^2 = 0,69$ ), refletindo a grande diferença entre as correlações obtidas para as amostras de SED1 ( $r^2 = 0,44$ ) e de SED2 ( $r^2 = 0,95$ ). Os picos de concentração total observados em SED1 nas estações An3, Fn2, Gn1 e Gx3 não se repetiram na concentração parcial, reduzindo grandemente a fração do metal extraído com água régia em relação ao conteúdo total (37% em An3, 38% em Fn2, 34% em Gn1, 29% em Gx3). Ainda foram obtidos para o Cd concentrações parciais baixas em relação ao total, nas estações Ax3 (43%), Hn1 (38%) e Hn2 (47%). Essas discrepâncias não se observaram para as amostras de SED2 e por isso o Cd foi o único metal que apresentou uma diferença significativa entre as concentrações parciais do período seco e chuvoso.

As percentagens médias dos metais e semimetais extraídos com água régia, em relação ao conteúdo total do sedimento, variaram de 76% a 92%, com menores valores para B (76%) e Pb (78%) e valores mais elevados para As (92%) e Al (90%), mas para a grande maioria dos metais a fração extraída ficou no intervalo de 80 a 89 %. Paudyn e Smith (1992) reportaram que a recuperação típica elementar em sedimentos usando água régia é em torno de 80%. Recuperações com água régia entre 47 e 77% foram obtidas, para Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn do sedimento de referência AGAL-11 (SIAKA *et al.*, 1998). Scancar *et al.* (2000) usando a extração com água régia obtiveram para sedimentos de reservatório, uma eficiência de 55 – 100% para Co; 90 – 100% para Zn e Cu; 15 – 65% para Cd; 30 – 85% para Cr e 35 – 80% para Ni e afirmaram ainda, que elementos com baixa eficiência devem estar ligados aos silicatos e/ou aos óxidos cristalinos de ferro e manganês, os quais não são dissolvidos na água régia.

## IV.5.6 Qualidade dos Sedimentos

A avaliação da qualidade dos sedimentos, em geral, tem sido feita através da comparação dos resultados obtidos com os valores de referência estabelecidos nos diferentes Guias de Qualidade para Sedimentos (SQG), disponíveis na literatura. Os SQG mais utilizados para sedimentos estuarinos e marinhos são os desenvolvidos pelo “National Oceanic and Atmospheric Administration/USA” (NOAA, 1999; LONG *et al.*, 1995) e o da Legislação Canadense indicados para sedimentos de água salobra e salina (MACDONALD *et al.*, 1992).

Os SQG vem sendo usados como uma ferramenta de referencia auxiliar para avaliar dados de sedimentos superficiais, em relação a ocorrência de possíveis efeitos adversos sobre a vida aquática (LONG & MACDONALD, 1998; LONG *et al.*, 2000). Foram desenvolvidos, para sedimentos marinhos e estuarinos, usando um amplo banco de dados de concentrações de metais, metaloides e orgânicos, associados a múltiplos testes de toxicidade. Com base em comparações estatísticas, entre concentrações químicas e efeitos biológicos adversos, foi possível estabelecer para cada constituinte de interesse, dois conjuntos de diretrizes, ERL/ERM e TEL/PEL, para sedimentos dos Estados Unidos e Canadá, respectivamente. Nos dois critérios são estabelecidas três faixas de qualidade para os sedimentos: (1) TEL (*Threshold Effect Level*) e ERL (*Effects Range Low*), níveis de concentração abaixo da qual raramente deve ocorrer efeito adverso à biota aquática; (2) PEL (*Probable Effect Level*) e ERM (*Effects Range Medium*), níveis acima dos quais devem ocorrer com frequência efeitos adversos e (3) para concentrações entre TEL/ERL e PEL/ERM podem acontecer ocasionalmente efeito adverso.

Os SQG não foram promulgados como critérios ou padrões regulatórios, mas como uma referência para ajudar na interpretação de dados químicos dos sedimentos e podem ser utilizados como valores orientadores da toxicidade de sedimentos, assim como para identificar áreas de interesse prioritário com base na frequência em que os limites são excedidos. Os valores limites ERL/ERM e TEL/PEL não foram definidos como valores absolutos de toxicidade, mas em vez disso descrevem faixas de concentração de contaminantes que são provavelmente, possivelmente e não susceptíveis de serem associadas a efeitos adversos, ou seja, não há garantia absoluta de que haverá ausência de toxicidade



quando as concentrações químicas forem menores que o TEL/ERL. Similarmente não há garantia absoluta de que as amostras que excederem o PEL/ERM sejam tóxicas. Por isso é reconhecido que o SQG quando aplicado junto com testes de toxicidade e/ou bioacumulação assegura uma melhor avaliação da qualidade do sedimento (BURTON, 2002; MACCAULEY *et al.*, 2000).

Em termos de predibilidade de toxicidade, as amostras com uma ou mais substâncias que excedem o respectivo PEL/ERM foram preditas como tóxicas e foram consideradas não tóxicas quando todas as concentrações ficaram abaixo do TEL/ERL. Amostras com um ou mais valor acima do TEL/ERL e abaixo do PEL/ERM não foram avaliadas em relação a toxicidade (McDONALD *et al.*, 1996).

Os dois SQG foram desenvolvidos para avaliar a qualidade de sedimentos de áreas costeiras dos Estados Unidos (ERL/ERM) e Canadá (TEL/PEL), a sua aplicabilidade em outras regiões costeiras não tem sido completamente avaliada, mesmo assim, vem sendo usado na interpretação de dados de diferentes regiões do mundo, inclusive do Brasil (MUNIZ *et al.*, 2004, MORA *et al.*, 2004; HORTELLANI *et al.*, 2008; GARCIA *et al.*, 2011; MARTINS *et al.*, 2012; GOA *et al.*, 2012).

Os SQG foram propostos para oito metais e um metaloide (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Ag, Zn) e foram aqui adotados como uma ferramenta para avaliar os dados químicos dos elementos estudados, em relação a possíveis efeitos adversos sobre a biota aquática e ainda, para discriminar estações cujos sedimentos apresentem probabilidade de desenvolver efeitos tóxicos. Para permitir avaliar a qualidade dos sedimentos usando o SQG, os valores foram determinados através da extração com ácido nítrico e ácido clorídrico (concentrações parciais), pois essa metodologia é compatível com a que foi utilizada no desenvolvimento do SQG.

Na Tabela 4.40 encontram-se os níveis do ERL/TEL e ERM/PEL e o intervalo de concentração dos elementos avaliados nesse trabalho e que constam no SQG. Para nenhum dos elementos foram registradas concentrações acima do PEL e ERM, portanto a probabilidade é que os sedimentos avaliados sejam não tóxicos em relação ao As e aos metais traços (Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn), e raramente devam exercer efeitos adversos a biota aquática. Para todos os sedimentos o conteúdo de Cu, Zn e Hg ficaram abaixo do TEL e ERL (Figura 4.40).

**Tabela 4.40** - Comparação da concentração dos metais traço e As com os Valores Guia de Qualidade para Sedimentos

Metais	Neste estudo / $\mu\text{g.g}^{-1}$	TEL <sup>1</sup>	PEL <sup>1</sup>	ERL <sup>2</sup>	ERM <sup>2</sup>
As	0,79 – 8,59	7,24	41,6	8,2	70
Cd	0,23 – 1,23	0,7	4,21	1,2	9,6
Pb	< 0,04 – 60,77	30,2	112	46,7	218
Cu	0,23 – 16,93	18,7	108	34	270
Cr	< 0,03 – 66,21	52,3	110	81	370
Hg	< 0,001 – 0,10	0,13	0,70	0,15	0,71
Ni	< 0,01 – 29,69	15,9	42,8	20,9	51,6
Zn	3,12 – 45,85	124	271	150	410

Legenda: <sup>1</sup>Long *et al.*, 1995; <sup>2</sup>MacDonald *et al.*, 1992.

Verifica-se que o As (Figura 4.41) apresentou apenas uma amostra acima do TEL (Ax3) e nenhuma acima do ERL e do PEL/ERM, essa amostra, no entanto, encontra-se dentro do intervalo de confiança do gráfico de normalização do arsênio com o alumínio, sugerindo que o valor do As em Ax3 deve corresponder ao valor natural. Nesse caso deve prevalecer o valor de *background* e, portanto a concentração do As em Ax3 deve ser assumida como dentro do valor natural daquela região.

O Cd (Figura 4.41) mostrou para várias estações (An3, Ax2, Ax3, Bx2, Bn1, Cn1, Cz1, Cz2, Cz3, Dn2, Dn3, En2, En3, Ex3, Ez2, Ez3, Fn2, Gx1, Gx3, Hn3), distribuídas ao longo da plataforma, valores acima do TEL e acima do ERL apenas para Ax3. Uma dificuldade na avaliação desses resultados é que não se obteve uma correlação do Cd com os elementos terrígenos e biogênicos, não permitindo determinar o seu *background* nem confirmar a sua origem predominante.

Para o Pb (Figura 4.41) foram encontrados valores acima do TEL nas estações Bn1, Bx1, Bx2, Bx3, Cn1, Cn2, Cn3, Cx1, En1, En2, En3, Ex2, Ex3 e acima do ERL em Bn1, Bx2, Bx3, Cn3, En3 e Ex3. Dessas estações apenas Ex3 aparece no gráfico de normalização acima do limite de confiança, mas o valor do FE foi igual ao VC. Desse modo, as concentrações que excederam o TEL devem ser resultado da variabilidade geoquímica natural da região e não consequência de enriquecimento antropogênico.

Para o Ni (Figura 4.42) valores acima do TEL foram encontrados em Bn1, Bx2, Bx3, Cn1, Cn2, Cn3, Cx1, En1, En2, En3, Ex2, Ex3 e acima do ERL em Bn1, Bx2, Bx3, Cn1, Cn2, Cn3, En3 e Ex3. Dessas estações, pela normalização, apenas Cn2, Bx2 e Cx1 ficaram acima do intervalo de confiança, mas os valores de FE foram inferiores ao VC, sugerindo com isso, que todos os valores acima do TEL estão dentro do *background* da região.

O Cr (Figura 4.42) mostrou valores acima do TEL em Bn1, Bx3, Cn2, Cn3, En3 e Ex3, nenhum valor ficou acima do ERL. A normalização, no entanto mostrou que todas as concentrações do cromo devem estar dentro do nível natural.

Uma observação importante é que com exceção do Cd, para os demais metais as estações que registraram concentrações acima do TEL/ERL localizam-se na região em frente a foz dos rios São Francisco e Japarutuba, e das estações indicadas pela normalização como contaminadas (enriquecidas), apenas Ex3 para o Pb e Cn2, Bx2 e Cx1 para o Ni tiveram valores acima do TEL/ERL. A localização da estação e as fortes correlações do Pb com Al (0,92), Fe (0,90), Mn (0,89), C<sub>org</sub> (0,74) e silte (0,77) sugerem como possível fonte de contaminação o aporte fluvial associados aos despejos da agricultura, principal atividade antropogênica na região do Baixo São Francisco. Fertilizantes e pesticidas comumente contêm concentrações significativas de Fe, Mn, Cu, Zn, Pb e Ni (SANTOS, 2007).

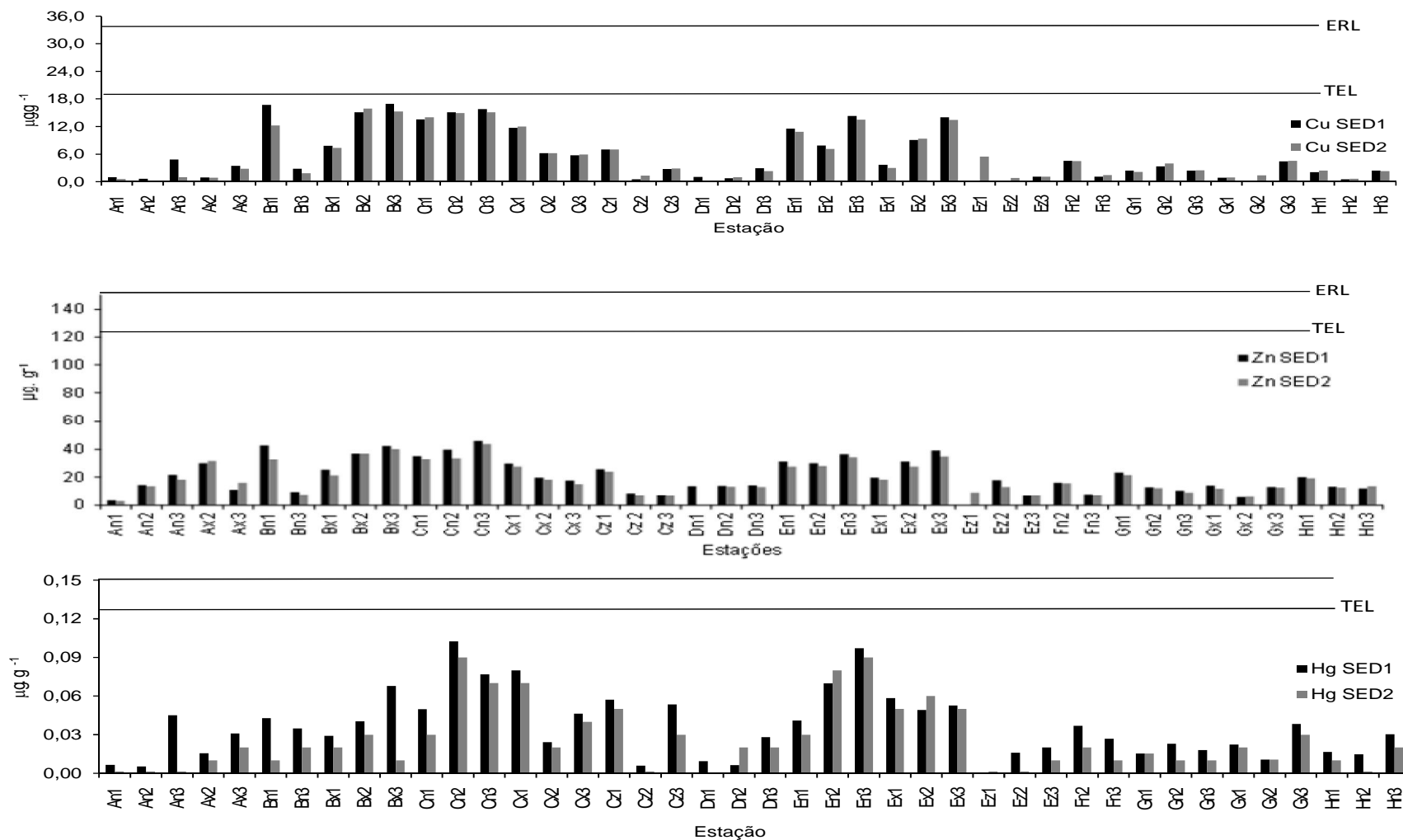


Figura 4.40 - Distribuição das concentrações parciais do Cu, Zn e Hg em comparação com os valores do TEL e ERL.

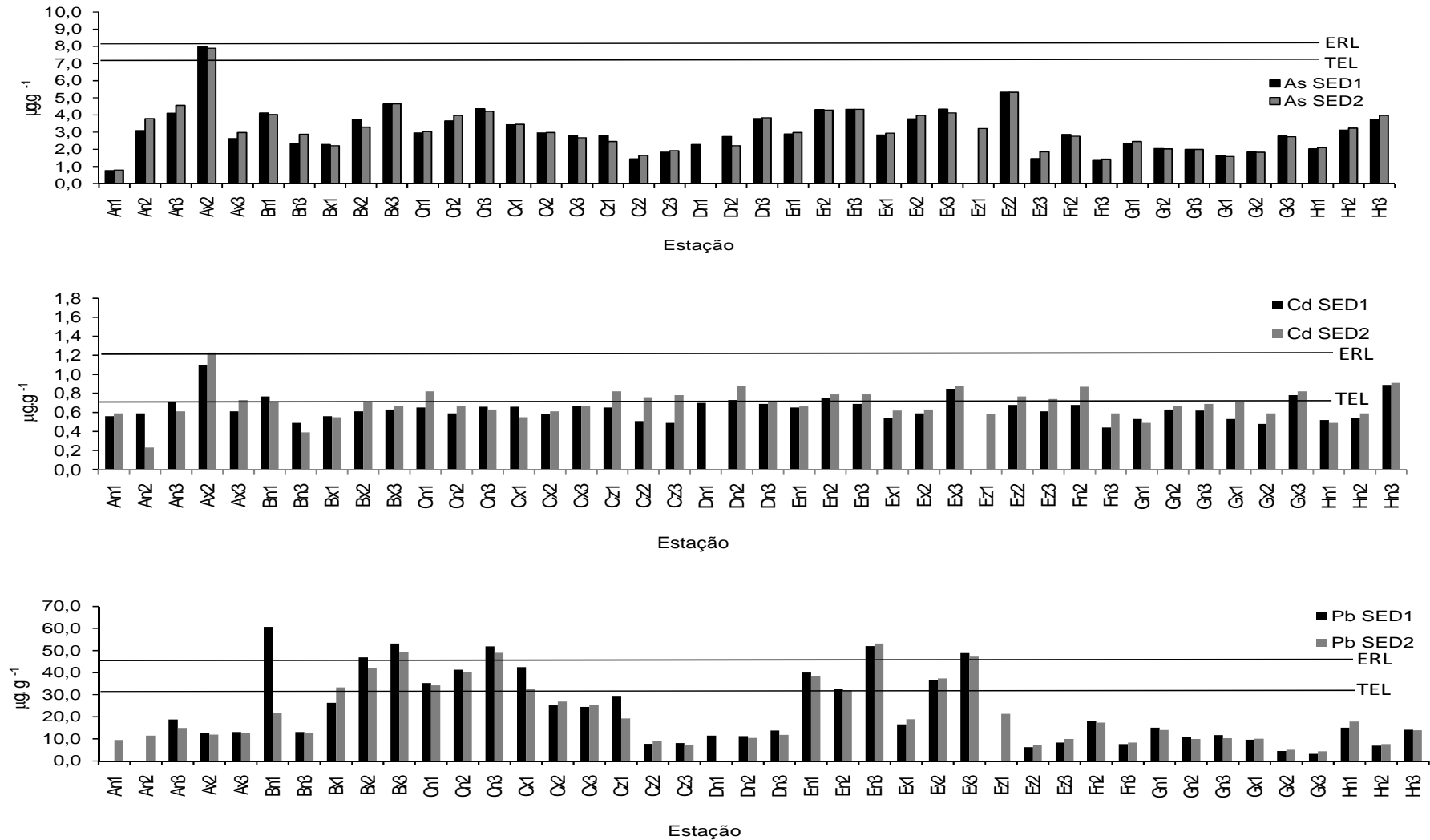


Figura 4.41 - Distribuição das concentrações parciais do As, Cd e Pb em comparação com os valores do TEL e ERL.

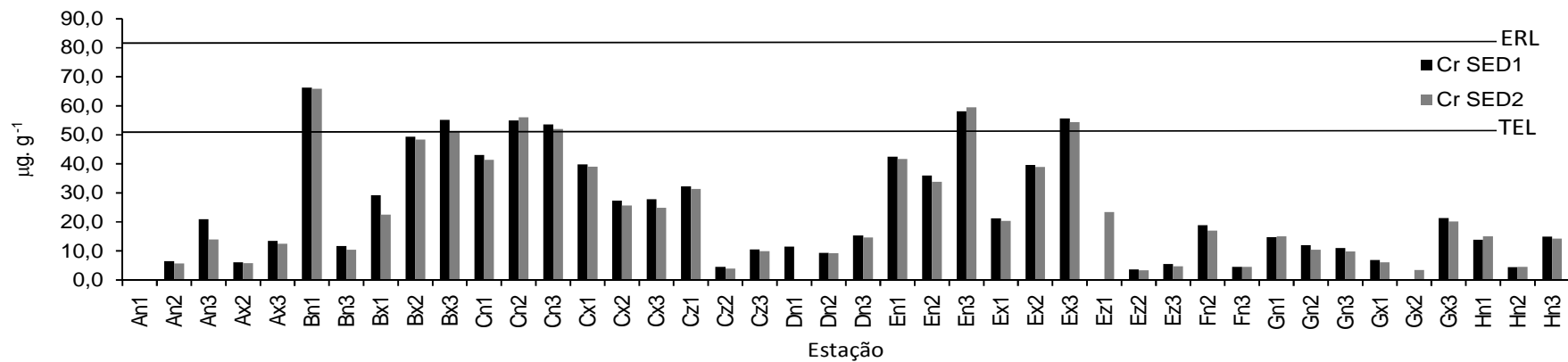
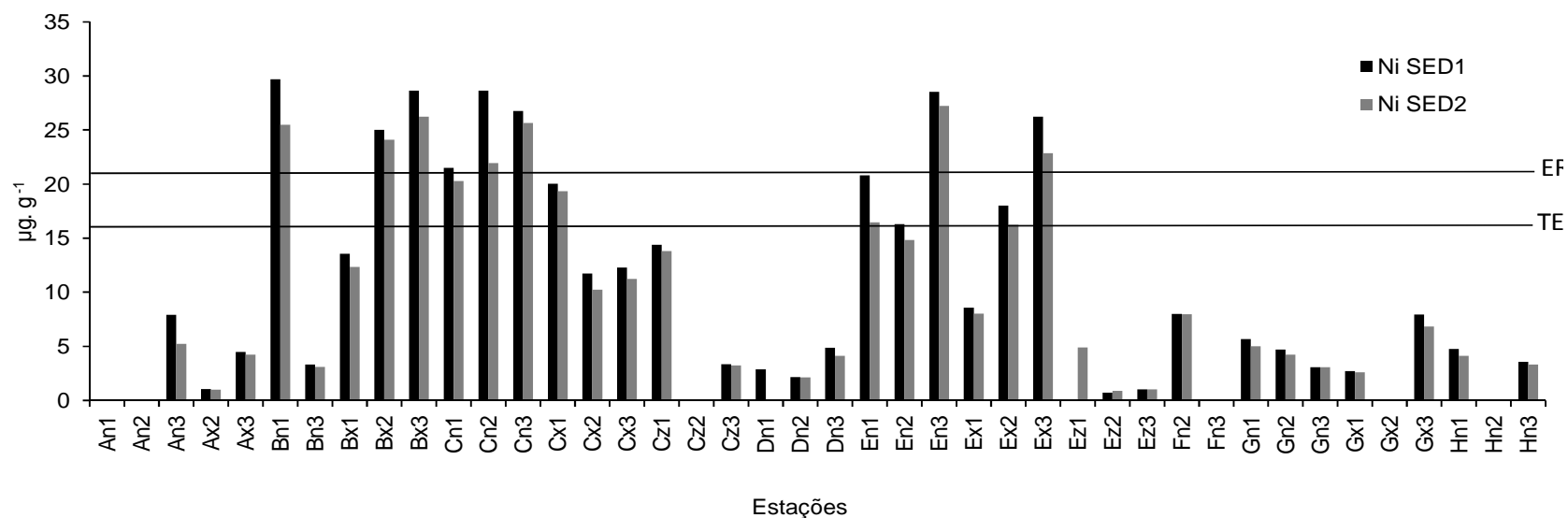


Figura 4.42 - Distribuição das concentrações parciais do Ni e Cr em comparação com os valores do TEL e ERL.

#### IV.5.7 Metais e Semimetais Total na Área de Influência dos Rios

A composição dos elementos traço nos sedimentos coletados na área de influência dos rios São Francisco (SF), Sergipe (SE), Vaza-Barris (VB) e Piauí-Real (PR) são apresentadas nas Tabelas 4.43 a 4.45. Os valores médios, medianas e intervalos de concentração são comparados com os valores obtidos para os sedimentos da plataforma adjacente à área de influência de cada rio. Para as quatro áreas observa-se que as maiores concentrações foram obtidas para os sedimentos da área de influencia do rio São Francisco, com exceção do Pb que foi maior nos sedimentos da área de influência do rio Vaza-Barris. Os elementos mostraram a seguinte variação (mediana): Al: SF>PR>SE>VB; Fe, Cr, Li: SF>SE>PR>VB; Mn, Ba, Ni, Co e B: SF>SE>VB>PR; Zn, Pb, V, Cu: SF>VB>SE>PR; As: VB>PR>SF>SE; Cd: SF>VB>SE>PR e Hg: SF>VB>PR>SE.

As concentrações de Al, As, Ba, B, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Ni, V, Co e Li nos sedimentos da área de influência do Rio São Francisco foram compatíveis com os valores das medianas e/ou intervalos obtidos para os sedimentos da plataforma adjacente (Tabela 4.41), confirmando a significativa contribuição do aporte fluvial desses elementos para a plataforma continental, através daquele estuário. O Pb apresentou uma mediana nas áreas mais rasas menor se comparada com a mediana dos sedimentos da plataforma adjacente, sugerindo que esse metal, nos sedimentos daquela região, não deve ser exclusivamente de origem litogênica, existindo também uma considerável contribuição autigênica. Elementos traço como Cu, Ni, Zn e Pb tendem a coprecipitar ou ser adsorvidos aos óxidos autigênicos de ferro e manganês (MARTINS *et al.*, 2012).

**Tabela 4.41** - Concentrações totais dos metais traço, As, B ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Al (%), Fe (%) em sedimentos da área de influência do Rio São Francisco, coletados nos períodos seco e chuvoso ( $n=30$ ) e da plataforma adjacente (Bx1, Bx2, Cn1, Cn2, Cx1, Cx2), nas campanhas SED1 e SED2 ( $n=12$ )

Elementos Traço	Média $\pm$ Desvio	Mediana	Mínimo - Máximo	Plataforma Adjacente	
				Mediana	Mínimo - Máximo
Al	3,29 $\pm$ 0,88	3,41	1,69 - 4,51	3,00	1,67 – 5,91
As	3,43 $\pm$ 0,99	3,60	1,55 - 5,06	3,69	2,31 – 4,98
Ba	821,8 $\pm$ 218,3	861,6	372,3 - 1175	931,1	678,2 - 1399
B	65,49 $\pm$ 11,66	67,79	35,83 - 79,71	39,02	10,76 – 81,70

(continua)

(conclusão – Tabela 4.41)

Elementos Traço	Média ± Desvio	Mediana	Mínimo - Máximo	Plataforma Adjacente	
				Mediana	Mínimo - Máximo
Cd	0,96 ± 0,07	0,96	0,80 – 1,07	0,76	0,58 – 1,11
Pb	27,12 ± 10,86	27,40	6,07 – 44,49	40,70	25,53 – 67,08
Cu	10,91 ± 4,90	12,27	1,49 – 20,58	16,15	6,66 – 19,47
Cr	44,23 ± 13,47	48,77	18,29 – 58,38	45,26	24,98 – 60,30
Fe	2,76 ± 0,72	3,04	1,35 – 3,80	2,92	1,78 – 3,86
Mn	483,8 ± 140,8	531,8	163,8 – 664,0	453,5	200,0 – 578,9
Hg	0,071 ± 0,023	0,063	0,044 – 0,134	0,057	0,016 – 0,148
Ni	18,29 ± 6,15	19,40	5,79 – 25,50	22,29	11,20 – 30,37
V	82,30 ± 24,49	87,70	33,51 – 124,4	67,74	42,47 – 92,80
Zn	49,56 ± 12,52	53,03	26,42 – 65,76	39,03	18,44 – 48,09
Co	10,30 ± 3,54	11,44	2,53 – 17,07	7,25	0,35 – 14,12
Li	25,71 ± 8,30	25,98	10,49 – 36,21	16,72	8,22 – 34,07

Os sedimentos da área de influência do Rio Sergipe mostraram, em relação aos sedimentos da plataforma adjacente, concentrações compatíveis para As, Ba, Cd, Pb, Cu, Hg, V, Co e Li, e concentrações maiores para Al, Fe, B, Cr, Mn e Ni (Tabela 4.42). As menores concentrações de Al e Fe nos sedimentos da plataforma adjacente, denotam um menor aporte terrígeno das argilas naquela região, levando a redução da concentração naqueles sedimentos, dos elementos que estão predominantemente fixados sobre os argilominerais.

**Tabela 4.42** - Concentrações totais dos metais traço, As, B ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), Al (%), Fe (%) em sedimentos da área de influência do Rio Sergipe, coletados nos períodos seco e chuvoso ( $n=16$ ) e da plataforma adjacente (Fn2, Fn3), nas campanhas SED1 e SED2 ( $n=4$ )

Elementos Traço	Média ± Desvio	Mediana	Mínimo - Máximo	Plataforma Adjacente	
				Mediana	Mínimo - Máximo
Al	2,87 ± 0,95	2,96	1,11 – 4,01	0,94	0,45 – 1,55
As	3,21 ± 0,34	3,22	2,54 – 3,76	2,34	1,56 – 3,09
Ba	794,0 ± 500,0	614,3	296,4 – 1643	636,3	119,3 - 1169
B	51,41 ± 4,20	52,04	44,11 – 57,30	3,47	1,35 – 4,74
Cd	0,80 ± 0,05	0,81	0,73 – 0,93	0,86	0,61 – 1,81
Pb	18,97 ± 5,03	21,34	10,49 – 25,35	16,26	9,47 – 19,87
Cu	3,99 ± 1,56	4,07	1,33 – 6,27	3,55	1,46 – 6,41
Cr	22,45 ± 4,93	23,12	13,12 – 28,72	13,08	5,90 – 20,24
Fe	2,44 ± 0,29	2,50	1,98 – 2,92	0,95	0,36 – 1,56

(continua)



(conclusão – Tabela 4.42)

Elementos Traço	Média ± Desvio	Mediana	Mínimo - Máximo	Plataforma Adjacente	
				Mediana	Mínimo - Máximo
Mn	359,1 ± 111,1	365,0	152,3 – 421,2	138,5	71,98 – 229,5
Hg	0,042 ± 0,025	0,036	0,008 – 0,088	0,026	0,019 – 0,040
Ni	11,47 ± 2,94	12,35	6,00 – 15,65	5,27	0,02 – 9,02
V	26,08 ± 3,41	27,15	19,47 – 29,62	27,73	16,26 – 40,47
Zn	24,30 ± 5,35	24,17	14,72 – 33,02	13,09	8,45 – 13,09
Co	3,09 ± 0,60	3,18	1,63 – 3,83	2,84	0,65 – 5,32
Li	12,20 ± 3,56	13,44	5,85 – 16,63	10,45	7,21 – 14,02

Os sedimentos da área de influência do Rio Vaza-Barris apresentaram em geral, concentrações dos elementos traço superiores àquelas observadas para os sedimentos da plataforma continental adjacente, isso sugere que nessa região estuarina ocorra o menor aporte fluvial desses elementos para a plataforma continental (Tabela 4.43).

**Tabela 4.43** - Concentrações totais dos metais traço, As, B ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Al (%), Fe (%) em sedimentos da área de influência do Rio Vaza-Barris, coletados nos períodos seco e chuvoso ( $n=20$ ) e da plataforma adjacente (Gn1, Gn2, Gn3, Gx1, Gx2, Gx3), nas campanhas SED1 e SED2 ( $n=12$ )

Elementos Traço	Média ± Desvio	Mediana	Mínimo – Máximo	Plataforma Adjacente	
				Mediana	Mínimo - Máximo
Al	1,79 ± 0,90	1,39	0,85 – 3,55	0,46	0,46 – 1,89
As	3,71 ± 0,57	3,70	2,62 – 4,59	2,72	1,73 – 3,09
Ba	239,0 ± 109,3	266,0	85,99 – 389,1	283,6	23,43 – 496,9
B	35,03 ± 5,24	35,78	26,54 – 42,57	2,16	0,21 – 17,50
Cd	1,26 ± 0,70	0,85	0,76 – 2,43	0,78	0,54 – 2,73
Pb	35,30 ± 16,16	30,89	13,93 – 94,08	14,36	5,45 – 22,36
Cu	7,46 ± 2,18	7,33	3,98 – 11,22	2,88	0,69 – 5,16
Cr	18,46 ± 5,02	17,27	11,31 – 27,33	13,00	1,08 – 23,00
Fe	1,74 ± 0,46	1,52	1,23 – 2,69	1,00	0,36 – 1,67
Mn	222,2 ± 54,16	219,6	158,9 – 300,6	134,3	39,26 – 241,4
Hg	0,080 ± 0,090	0,063	0,023 – 0,455	0,023	0,011 – 0,090
Ni	7,27 ± 1,90	7,11	4,28 – 10,52	4,45	0,02 – 8,66
V	50,86 ± 10,36	50,22	35,04 – 67,70	29,77	12,44 – 50,46
Zn	26,27 ± 5,28	25,61	18,01 – 34,78	14,60	6,72 – 27,84
Co	2,53 ± 0,45	2,46	1,76 – 3,20	2,61	0,48 – 5,08
Li	10,92 ± 3,01	10,04	6,74 – 16,44	8,39	7,13 – 10,77

Os sedimentos da área de influência do rio Piauí-Real, em geral mostraram concentrações dos elementos traço, equivalentes às obtidas na plataforma continental adjacente, com exceção de Al, B, Fe e Co (Tabela 4.44). O Al, Fe e B foram menores na plataforma adjacente, provavelmente pela redução do aporte terrígeno dos argilominerais, e o Co maior, refletindo a significativa contribuição autigênica.

**Tabela 4.44** - Concentrações totais dos metais traço, As, B ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), Al (%), Fe (%) em sedimentos da área de influência do Rio Piauí-Real, coletados no período seco e chuvoso ( $n=18$ ) e da Plataforma adjacente (Hn1, Hn2, Hn3), nascampanhas SED1 e SED2 ( $n=6$ )

Elementos Traço	Média $\pm$ Desvio	Mediana	Mínimo - Máximo	Plataforma Adjacente	
				Mediana	Mínimo - Máximo
Al	3,09 $\pm$ 0,78	3,18	1,85 – 4,22	0,76	0,46 – 1,24
As	3,55 $\pm$ 0,54	3,67	2,19 – 4,20	3,27	2,22 – 4,09
Ba	247,1 $\pm$ 66,25	258,8	141,9 – 371,2	265,1	189,0 – 274,2
B	35,95 $\pm$ 8,23	33,13	27,08 – 51,70	20,78	0,97 – 25,64
Cd	0,70 $\pm$ 0,06	0,71	0,60 – 0,80	1,16	0,56 – 1,74
Pb	17,16 $\pm$ 3,35	16,31	11,81 – 23,31	18,77	14,61 – 20,67
Cu	3,81 $\pm$ 1,05	3,92	2,21 – 5,90	3,02	1,98 – 4,22
Cr	22,22 $\pm$ 4,77	22,31	14,80 – 30,47	17,63	17,45 – 18,32
Fe	2,25 $\pm$ 0,41	2,37	1,64 – 2,92	1,25	1,02 – 1,37
Mn	100,7 $\pm$ 14,75	100,6	82,30 – 128,9	155,6	103,5 – 222,4
Hg	0,049 $\pm$ 0,025	0,043	0,018 – 0,095	0,021	0,015 – 0,041
Ni	5,34 $\pm$ 1,32	5,69	3,37 – 7,52	4,53	3,80 – 5,47
V	25,39 $\pm$ 4,31	25,98	18,50 – 30,83	29,02	24,76 – 38,91
Zn	14,85 $\pm$ 3,13	14,74	10,08 – 19,98	19,13	14,37 – 23,45
Co	1,52 $\pm$ 0,37	1,59	0,94 – 2,11	3,02	1,98 – 4,22
Li	11,24 $\pm$ 2,45	11,60	7,46 – 14,85	8,77	7,55 – 10,05

## IV.6 HIDROCARBONETOS NOS SEDIMENTOS

### IV.6.1 Introdução

Poluentes orgânicos derivados do petróleo, tais como os hidrocarbonetos alifáticos (HA) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são considerados compostos orgânicos tóxicos persistentes (GUO *et al.*, 2011). Sua persistência no ambiente depende principalmente de suas características químicas e físicas. Quanto mais complexa a sua estrutura, menor é a polaridade da molécula e mais hidrofóbica ela é, conseqüentemente, esses poluentes tendem a se acumular nos sedimentos, onde a degradação é particularmente lenta (PERELO, 2010). Existem diversas fontes para a entrada desses compostos no ambiente marinho, podendo ser naturais e/ou provenientes de atividades humanas (BAPTISTA NETO *et al.*, 2008). As fontes naturais autóctones, como a biossíntese de organismos bentônicos, fitoplâncton, zooplâncton, bactérias ou fungos despertam menor atenção quando comparadas as fontes naturais alóctones como os vazamentos ou percolações naturais através de falhas geológicas estruturais no assoalho oceânico, erosão de sedimentos continentais e os incêndios florestais naturais. Porém, as fontes antrópicas se sobressaem das demais, uma vez que é extremamente acentuada a intervenção humana no meio ambiente, aumentando desta forma a concentração desses compostos, causando assim conseqüências graves à biota.

Os hidrocarbonetos podem ser considerados uma das classes de compostos orgânicos mais importantes que estão presentes no meio marinho, principalmente aqueles associados à porção sedimentar. Por isso, o estudo da distribuição desses compostos no meio aquático normalmente está associado à análise do material particulado ou da porção sedimentar (MACLAS-ZAMORA, 1996; MAIOLI *et al.*, 2011).

Normalmente associado à análise dos hidrocarbonetos individuais no meio, os valores de concentração do Total de Hidrocarbonetos de Petróleo ou Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP) são utilizados também para acessar o grau de impacto da produção petrolífera ou antrópico no meio ambiente. Devido, no entanto, à variedade de técnicas analíticas para determinação do HTP sua

definição está sempre associada à maneira pela qual esse valor é medido (TPH *CRITERIA WORKING GROUP*, 1998).

Mesmo sendo considerado de extrema importância na caracterização de ambientes susceptíveis à contaminação por petróleo e seus derivados, o HTP é pouco reportado para ambientes costeiros (AGARD, 1985; MOREIRA *et al.*, 2011). Isso provoca uma lacuna na avaliação do potencial tóxico desses compostos à fauna e a flora de ambientes costeiros.

Os HA podem conter quantidades de carbono que variam de 1 a 78 átomos em alguns tipos de petróleo enquanto que os de fontes naturais contêm cerca de 13 a 37 átomos de carbono (BAPTISTA NETO *et al.*, 2008). Vale ressaltar que esses hidrocarbonetos que surgem no ambiente de forma natural (biogênica) são sintetizados por plantas superiores, bactérias ou organismos marinhos como o fitoplâncton e zooplâncton (COMMENDATORE & ESTEVES, 2004), apresentando assim predominância de carbonos ímpares na sua constituição. Por outro lado, os HA de fontes petrogênicas não apresentam predominância dos compostos com número de átomos de carbono ímpares sobre os pares em sua distribuição, além de apresentarem muitas vezes uma mistura complexa de compostos que não são resolvidos quando analisadas por Cromatografia Gasosa, denominada assim de Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR).

Por sua vez, os HPA são uma classe de compostos orgânicos amplamente distribuídas e representam um importante grupo de poluentes ambientais que devem ser investigados, devido a sua persistência, toxicidade e características mutagênicas e carcinogênicas (WANG & GUO, 2010; LIU *et al.*, 2008; CAVALCANTE *et al.*, 2008).

Os HPA podem derivar de fontes naturais (biogênicas), tais como a síntese por bactérias, plantas ou fungos. Podem também alcançar a superfície marinha percolando através de falhas geológicas estruturais no assoalho oceânico (BAPTISTA NETO *et al.*, 2008) ou ainda podem surgir de fontes antropogênicas. Em geral, acredita-se que as atividades antropogênicas são as maiores responsáveis pela entrada desses compostos no ambiente marinho (BAPTISTA NETO *et al.*, 2008). Existem dois tipos de fontes antropogênicas de HPA, as petrogênicas e as pirogênicas. Dos hidrocarbonetos presentes no petróleo, os HPA são compostos que apresentam maior toxicidade ao meio ambiente, no entanto, estes compostos presentes no petróleo apresentam menor toxicidade que

aqueles produzidos por processos de combustão. Para identificação da origem desses poluentes, seja petrogênica ou pirogênica, deve-se avaliar o processo de formação, analisando então, a diferença entre os calores de formação dos compostos de mesma massa molecular, obtidos através de complexos modelos cinéticos e matemáticos. Quando a diferença entre os calores de formação é alta, ocorre uma ampla diferença com relação à estabilidade individual entre os isômeros, possibilitando associar cada isômero com uma fonte distinta (BAPTISTA NETO *et al.*, 2008).

O petróleo bruto e refinado contém HPA petrogênicos que podem ser introduzidos nos ambientes aquáticos através de derramamentos acidentais de petróleo, descarga de navios-tanque de rotina, operações de exploração e produção, atividades portuárias, etc.. A queima de combustíveis fósseis (carvão e petróleo) e biomassa produz HPA pirogênicos, que podem ser levados para o ambiente aquático por deposição seca/úmida e escoamento superficial continental (urbano e agrícola) (LIU *et al.*, 2008; BAPTISTA NETO *et al.*, 2008).

Com a entrada excessiva e a grande exposição destes poluentes frente ao homem, a Agência de Proteção Ambiental Americana (US-EPA) fixou como poluentes prioritários um grupo de 16 HPA, considerando sua ocorrência e potencial carcinogênico. São eles: Naftaleno (Naf); Acenaftileno (Aci); Acenafteno (Ace); Fluoreno (Fl); Fenantreno (Fen); Antraceno (Ant); Fluoranteno (Flr); Pireno (Pir); Benzo(a)antraceno (BaA); Criseno (Cri); Benzo(b)fluoranteno (BbF); Benzo(k)fluoranteno (BkF); Benzo(a)pireno (BaP); Indeno(1,2,3-cd)pireno (In-cdP); Dibenzo(a,h)antraceno (DahA) e Benzo(g,h,i)perileno (BghiP). Assim sendo, fica claro a extrema importância dos trabalhos voltados para a determinação destes tipos de compostos nos diversos compartimentos ambientais, principalmente aqueles onde há intensa exploração petrolífera, como no caso da plataforma continental brasileira.

#### **IV.6.2 Sedimentos da Plataforma Continental**

Os primeiros dados da distribuição de compostos derivados do petróleo no meio aquático datam da década de 1960 (MEINSHEIN, 1961). No Brasil, os estudos mais recentes da distribuição de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos no meio marinho demonstram a preocupação em relação ao aporte destes

compostos nesse meio (CARREIRA *et al.*, 2009; SILVA & BÍCEGO, 2010; Maioli *et al.*, 2010; WAGENER *et al.*, 2010; YOSHIMINE *et al.*, 2012). Nenhum estudo reportou os valores de HTP para sedimentos da plataforma continental brasileira, salvo os trabalhos de caracterização encomendados pela PETROBRAS (PETROBRAS, 2011b).

Nos recentes esforços para avaliar as regiões estuarinas brasileiras, percebe-se que os dados obtidos ainda não são suficientes para avaliar de maneira eficiente toda a costa. É sabido que o principal motivo de tal carência se dá principalmente pela vasta área a ser estudada (> 7000 km). Mesmo assim, um grande avanço tem sido percebido nos últimos anos, principalmente em locais de exploração.

Wagener *et al.* (2011) reportam a distribuição e quantificação de HA e HPA na coluna d'água e em sedimentos superficiais da Bacia Potiguar, localizada na região que abrange a costa do estado do Ceará e Rio Grande do Norte. Os valores de HA e HPA encontrados nos sedimentos estudados são considerados pelos próprios pesquisadores como baixos, variando entre 0,88 e 18,9 ng.g<sup>-1</sup> para o somatório dos 16 HPA considerados prioritários pela Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA-US) e entre 0,61 e 2,06 µg.g<sup>-1</sup> para o somatório total de HA.

Na Bacia do Ceará, um estudo coordenado pelo Departamento de Engenharia de Pesca da Universidade Federal do Ceará, em parceria com a PETROBRAS, teve como objetivo maior a sua caracterização ambiental. A natureza e quantidade dos HA e HPA nos sedimentos foram determinadas. Valores de HA totais entre 0,02 a 4,34 µg.g<sup>-1</sup> foram observados, enquanto que para os HPA totais foram encontrados valores entre 0,3 a 13,2 ng.g<sup>-1</sup> (PETROBRAS/CENPES, 2007). Estudos realizados na Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas (UFS/PETROBRAS, 2004) indicaram valores de HPA, para 154 amostras analisadas, que variaram entre 0,4 e 187,1 ng.g<sup>-1</sup>.

No presente estudo, os valores de HTP, HA, HPA e MCNR são reportados para as 42 amostras coletadas na Plataforma Continental de Sergipe e Sul de Alagoas em duas campanhas, que compreendem dois períodos distintos (seco e chuvoso). Também para as áreas de influências dos rios, foram realizadas duas campanhas amostrais, sendo avaliadas no total 30 amostras para o Rio São

Francisco, 16 amostras do Rio Sergipe e Piauí-Real e 18 amostras do Rio Vaza Barris.

### Certificação e Análise Estatística

Inicialmente, 7 variáveis (Tabela 4.45) foram testadas, a saber: os somatórios dos valores de concentração dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos considerados prioritários pela Agência de Proteção Ambiental Americana (HPA<sub>16</sub>); o somatório dos valores de concentração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos totais, que inclui os HPA parentais e alquilados (HPA<sub>T</sub>); o somatório dos valores de concentração dos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP); o somatório do total de n-alcanos (NAL<sub>T</sub>); o somatório dos hidrocarbonetos resolvidos de petróleo (HRP); o somatório do total de n-alcanos, incluindo os isoprenóides pristano e fitano (NAL<sub>RPI\_FIT</sub>); e o somatório do total de hidrocarbonetos alifáticos (ALI<sub>T</sub>). Os conjunto de dados das duas campanhas de amostragem (n = 82 amostras) foram testados para verificar a normalidade, utilizando teste tipo W de Shapiro-Wilks (Zar, 1999). Dados de mistura complexa não resolvida (MCNR) não foram utilizados na análise, pois apenas uma única amostra apresentou MCNR (amostra S2Ez2), e ainda com valores bastante inferiores a de outros ambientes da mesma região, como no caso do estudo realizado por Lima *et al.* (2012), que mostrou resultados para MCNR no baixo estuário do Rio Sergipe de até 500 µg.g<sup>-1</sup>. Assim, optou-se por não considerar essa variável nos testes realizados.

**Tabela 4.45 - Teste de Normalidade (W = Shapiro-Wilks, α = 0,05)**

	Variável	N	W	p (normal)
HPA <sub>16</sub>	16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos prioritários EPA	82	0,7675	4,60x10 <sup>-10</sup>
HPA <sub>T</sub>	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos totais	82	0,8467	9,51x10 <sup>-8</sup>
HTP	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo	82	0,7987	3,2x10 <sup>-9</sup>
NAL <sub>T</sub>	Total de n-alcanos	82	0,826	2,054x10 <sup>-8</sup>
HRP	Hidrocarbonetos Resolvidos de Petróleo	82	0,8548	1,792x10 <sup>-7</sup>
NAL <sub>PRi_FIT</sub>	Total de n-alcanos incluindo pristano e fitano	82	0,856	1,97x10 <sup>-7</sup>
ALI <sub>T</sub>	Hidrocarbonetos ALifáticos Totais	82	0,8632	3,552x10 <sup>-7</sup>

Verificando que nenhuma das variáveis testada apresentou distribuição normal ( $p < 0,05$ ), optou-se pelos testes não-paramétricos para verificar as hipóteses inicialmente formuladas, a saber:

- Hipótese 1: Existem diferenças entre Período Seco e Chuvoso
- Hipótese 2: Existem diferenças significativas entre as faixas de profundidade
- Hipótese 3: Existem diferenças significativas entre setores geológicos

*Hipótese 1:* para o teste dessa hipótese estatística, optou-se pelo teste U de Mann-Whitney que compara a ordem média entre dois tratamentos (Tabela 4.46).

**Tabela 4.46** - Teste de variação sazonal ( $U =$  Mann Whitney,  $\alpha = 0,05$ )

	Variável	Tipo	Teste	p
HPA_16	16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos prioritários EPA	U	652,5	0,079
HPA_T	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos totais	U	737	0,3387
HTP	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo	U	556	0,0082
NAL_T	Total de n-alcanos	U	838	0,9839
HRP	Hidrocarbonetos Resolvidos de Petróleo	U	822	0,8665
NAL_PRI_FIT	Total de n-alcanos incluindo pristano e fitano	U	833	0,9452
ALI_T	Hidrocarbonetos Alifáticos Totais	U	828,5	0,9186

Nesta primeira hipótese, apenas a distribuição dos HTP apresentou diferença nos períodos seco e chuvoso (sazonalidade), com variação significativa ( $p < 0,05$ ). Esta variação pode ser explicada considerando que os HTP, neste estudo, representam o somatório de todos os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos contidos em uma amostra, coletadas em diferentes períodos dos anos e sob regimes de precipitação diferentes, como é o caso da região nordeste brasileira, que tem um verão seco e um regime de intensa chuva no inverno, principalmente na região litorânea.

*Hipótese 2:* Existem diferenças significativas entre as faixas de profundidade: raso (F1), médio (F2) e profundo (F3)



Uma vez que as variáveis não apresentaram distribuição normal e as comparações foram não-balanceadas (número diferentes de amostras por tratamento), optou-se por utilizar o teste Hc (corrigido em função dos empates) de Kruskal-Wallis (análise de variância não paramétrica) e as comparações entre as medianas dos tratamentos foram feitas duas a duas através de um teste de Mann-Whitney com correção de Bonferroni nos valores de p (probabilidade associada ao erro de negar a Hipótese nula quando esta for verdadeira) (Tabela 4.47).

**Tabela 4.47** - Teste de variação entre faixas de profundidade (Kruskal-Wallis e Mann-Whitney com correção de Bonferroni)

	Variável	Hc	p	Comparação
HPA_16	16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos prioritários EPA	2,044	0,3598	-
HPA_T	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos totais	3,177	0,2042	-
HTP_Sc	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo – SECO	4,083	0,1298	-
HTP_Ch	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo - CHUVOSO	4,997	0,08222	-
NAL_T	Total de n-alcanos	0,1414	0,9317	-
HRP	Hidrocarbonetos Resolvidos de Petróleo	0,05317	0,9738	-
NAL_PRI_F IT	Total de n-alcanos incluindo pristano e fitano	0,1527	0,9265	-
ALI_T	Hidrocarbonetos ALifáticos Totais	0,4383	0,8032	-

Nenhuma das variáveis testadas apresentaram diferenças significativas com relação à faixa de profundidade, inclusive quando considerado os regimes de chuva e seca para os dados de HTP. Dessa forma, não houve qualquer tendência de acúmulo dos hidrocarbonetos de petróleo nas faixas batimétricas estudadas.

*Hipótese 3:* Existem diferenças significativas entre os setores geológicos: S1,S2,S3,S4 e S5, os procedimentos metodológicos foram os mesmos da Hipótese 2 (Tabela 4.48).

Apenas a variável HPA\_T (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais) apresentou diferenças significativas entre setores, que foi significativamente maior

no Setor 2 (sedimentos lamosos do São Francisco) em relação ao Setor 5 (sedimentos mistos do sul de Sergipe).

**Tabela 4.48** - Teste de variação entre setores geomorfológicos (Kruskal-Wallis e Mann-Whitney com correção de Bonferroni)

	Variável	Hc	p	Comparação
HPA_16	16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos prioritários EPA	9,044	0,06001	-
HPA_T	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos totais	12,51	0,01396	S2>S5
HTP_Sc	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo - Seco	1,95	0,7449	-
HTP_Ch	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo - Chuvoso	1,445	0,8364	-
NAL_T	Total de n-alcanos	7,573	0,1085	-
HRP	Hidrocarbonetos Resolvidos de Petróleo	8,566	0,07292	(S1<S4)
NAL_PRI_FIT	Total de n-alcanos incluindo pristano e fitano	8,586	0,07233	(S1<S4)
ALI_T	Hidrocarbonetos ALifáticos Totais	8,531	0,07394	(S1<S4)

Apesar de não terem sido detectadas diferenças significativas entre os setores para as demais variáveis ( $p > 0,05$ ), verificou-se uma tendência nas variáveis HRP, NAL\_PRI\_FIT e ALI\_T de apresentarem menores valores no Setor 1 (sedimentos carbonáticos localizados ao sul de Alagoas) quando comparados ao Setor 4 (sedimentos lamosos da área do Japarutuba). Considerando que as três variáveis acima apresentaram significância marginal quando testadas por Mann-Whitney, pode-se explicar essa diferença entre os dois setores nessas três variáveis. Além disso, quando faz-se o teste de diferença entre os dados dessas três variáveis utilizando o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis percebe-se que não há diferença significativa a 95% ( $p = 0,9821$ ) entre elas e que, portanto, é esperado um comportamento semelhante.

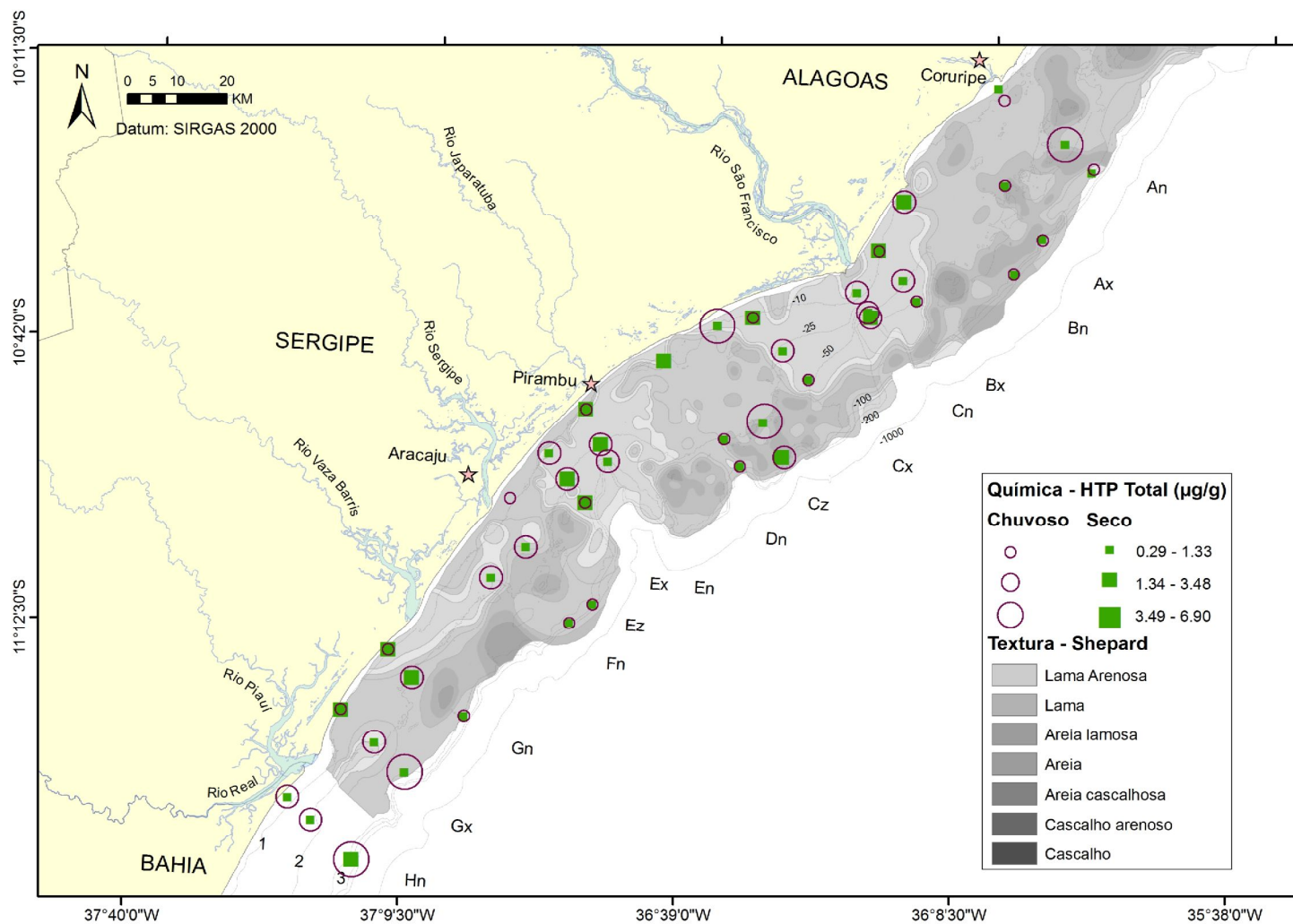
### Hidrocarbonetos Totais do Petróleo – HTP

No presente estudo, foram avaliados os teores de HTP em 41 amostras de sedimentos coletados em duas campanhas amostrais, a primeira no período seco

e a segunda no período chuvoso. As análises dos brancos não apresentaram quantidades significativas de compostos que pudessem interferir nas análises. O método utilizado para as análises apresentou valores de recuperação média de 71,54% (para o alceno C12 deuterado) a 107,38% (para o alceno C24 deuterado). Apesar de apresentarem valores muito baixos, variando entre 0,29 a 6,90  $\mu\text{g.g}^{-1}$  de sedimento seco para as duas campanhas, foi observado que há variação significativa (U de Mann Whitney,  $p= 0,05$ ) entre os resultados obtidos para os teores de THP nas amostras coletadas no período seco e chuvoso (Tabela 4.46 e Figura 4.43). Esta diferença pode ser atribuída aos valores de mediana para as duas campanhas, que são bastante diferentes e que seguem a mesma tendência dos máximos observados (Tabela 4.49).

Apesar de estatisticamente diferentes, as variações observadas na distribuição sazonal dos HTP são evidenciadas em pouco mais do que 20% da amostras, sendo as mais proeminentes aquelas associadas ao norte do setor 5 e no setor 3 (Figura 4.43 e Tabela 4.50). Assim como para os hidrocarbonetos alifáticos, não houve uma tendência de correlação dos dados entre os setores nem houve diferença significativa ( $p>0,05$ ) quando considerados os dados para cada regime de precipitação/período de coleta. Fica claro, no entanto, que o período chuvoso é caracterizado pelo aumento da concentração dos HTP de aproximadamente 100% para a análise de todas as estações e para os setores (setores 1, 3 e 5) (Tabela 4.49 e 4.50).

Quando comparados com os valores da Plataforma Continental da Bacia de Campos, percebe-se que os valores encontrados no presente estudo são até 6 vezes menores do que aqueles encontrados na Plataforma Continental da Bacia de Campos no período seco e similares aos valores reportados no período chuvoso. Como não são reportados valores limites para os níveis de THP, e quando se compara os valores encontrados neste trabalho com outros ambientes (AGARD, 1985) percebe-se que os valores encontrados são bastante baixos e que apesar de haver variação sazonal, os valores de concentração de THP nos sedimentos não caracterizam os mesmos como contaminados.



**Figura 4.43** - Mapa da distribuição dos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) na Plataforma Continental Sergipe e sul de Alagoas nos períodos seco (■) e chuvoso (○).

**Tabela 4.49 - Resultados de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) nas amostras de sedimentos das campanhas do período seco e chuvoso da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas. Estatística descritiva para valores em  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$**

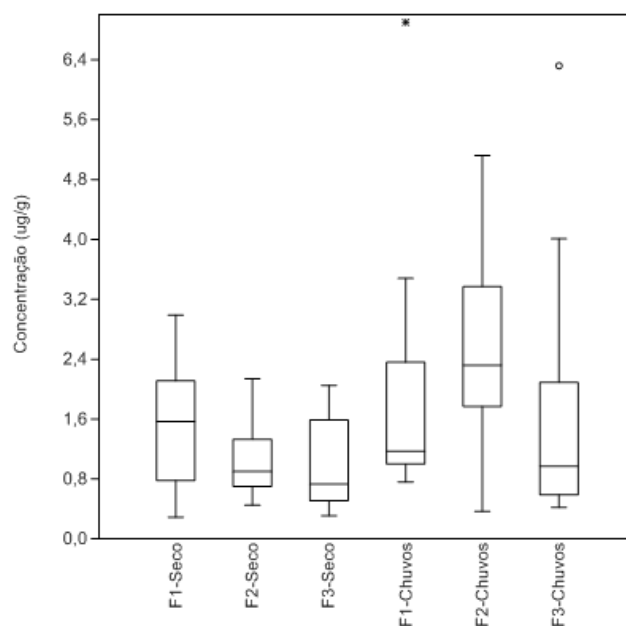
	n	Média	Mediana	Desvio	Q25%	Q75%	Mínimo	Máximo
HTP P. Seco	41	1,14	0,87	0,68	0,59	1,73	0,29	2,99
HTP P. Chuvoso	41	2,00	1,59	1,68	0,86	2,73	0,37	6,9

Legenda: n=número de amostras; Q25% = menor quartil (25%); Q75% = maior quartil (75%).

**Tabela 4.50 - Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP) nas diferentes setores sedimentares da Plataforma Continental Sergipe e sul de Alagoas no período seco e chuvoso. Valores em  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (peso seco)**

Setores	n	HTP Período Seco	N	HTP Período Chuvoso
S1	7	0,95 ± 0,54 (0,51 – 2,11)	7	1,80 ± 1,80 (0,44 – 5,12)
S2	9	1,15 ± 0,91 (0,31 – 2,99)	9	1,57 ± 0,86 (0,54 – 3,37)
S3	6	1,02 ± 0,60 (0,29 – 1,79)	5	2,86 ± 2,74 (0,37 – 6,90)
S4	6	1,43 ± 0,71 (0,32 – 2,09)	6	1,52 ± 0,59 (0,59 – 2,10)
S5	13	1,16 ± 0,64 (0,4 – 2,30)	14	2,27 ± 1,63 (0,42 – 6,32)

Quando se considera a distribuição dos HTP nas diferentes faixas batimétricas (Figura 4.44), percebe-se que no período de seca, há uma tendência de menor acumulação com o aumento da profundidade, o que não fica claro no período de chuva devido ao acréscimo de quase 100% no valor encontrado na faixa batimétrica de 25m em relação as outras faixas. Pode-se atribuir essa tendência às diferentes fácies geomorfológicas da região, que se apresentam mais arenosa com o aumento da profundidade, especialmente nos setores onde há uma maior diferença entre valores de concentração no período de seca e de chuva (Figura 4.44).



**Figura 4.44** - Gráfico Box-Plot comparativo dos valores dos hidrocarbonetos totais de petróleo, medias, medianas, 25 - 75%, nas diferentes faixas batimétricas F1 (8-16 m), F2 (23 - 28 m) e F3 (48 - 63 m) e nos regimes de seca e chuva (F1 a F3-Seco e F1 a F3-Chuvoso)

## Hidrocarbonetos Alifáticos - HA

Os valores de concentrações para os hidrocarbonetos alifáticos não apresentaram diferença significativa entre as duas campanhas realizadas (teste de U de Mann-Whitney,  $p = 0,05$ ; Tabela 4.46). Isto pode ser visto para os hidrocarbonetos alifáticos totais (ALI\_T), os hidrocarbonetos normais totais (NAL\_T), os hidrocarbonetos resolvidos de petróleo (HRP) e para o total e n-alcenos incluindo os isoprenóides Pristano e Fitano (NAL\_PRI\_FIT).

A estatística descritiva dos dados dos hidrocarbonetos alifáticos é apresentada na Tabela 4.51. Foram avaliadas 82 amostras em duas campanhas (41 amostras em cada campanha). Os testes de branco de campo e laboratório não apresentaram nenhuma quantidade significativa de compostos que poderiam interferir nas análises. As recuperações variaram entre 48,06% (para o alcano C12 deuterado) a 95,27% (para o alcano C24 deuterado). Em todas as amostras avaliadas, somente uma apresentou MCNR (amostra S2Ez2), porém em concentração de  $0,40 \mu\text{g.g}^{-1}$ , considerada bastante baixa.

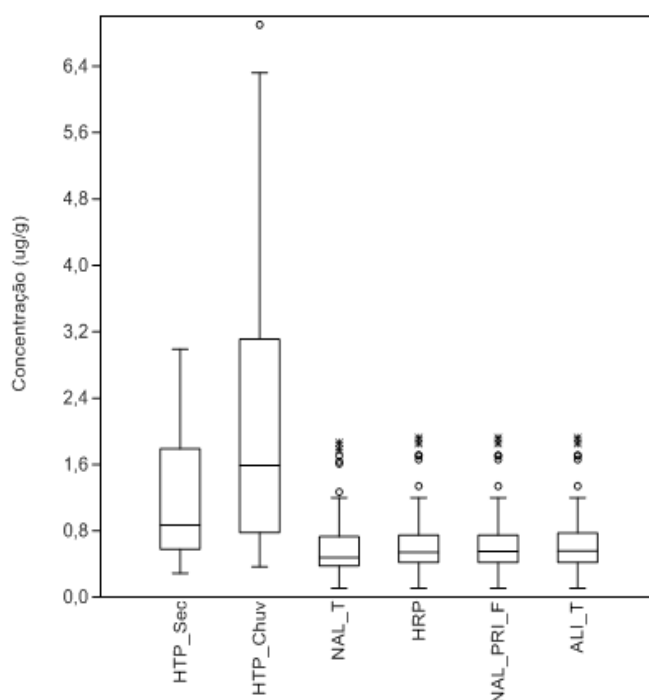
**Tabela 4.51 - Hidrocarbonetos alifáticos (HA) nas amostras de sedimentos da Plataforma Continental do Sergipe e sul de Alagoas. Estatística descritiva para valores em  $\mu\text{g.g}^{-1}$**

	n	Média	Mediana	Desvio	Q25%	Q75%	Mínimo	Máximo
NAL_T	82	0,59	0,48	0,38	0,38	0,74	0,11	1,86
ALI_T	82	0,64	0,55	0,39	0,42	0,79	0,11	1,92
NAL_PRI_FIT	82	0,64	0,54	0,39	0,42	0,76	0,11	1,92
HRP	82	0,64	0,54	0,39	0,42	0,76	0,11	1,92

Legenda: n=número de amostras; c.v.(coeficiente de variância); Q25% = menor quartil (25%); Q75% = maior quartil (75%); n-alc. = somatório dos n-alcanos entre n-C8 e n-C40; n-alc\_pri\_fit = somatório dos n-alcanos entre n-C8 e n-C40 mais os isoprenóides pristano e fitano.; HRP = Hidrocarbonetos Resolvidos de Petróleo

Como pode ser observado (Tabela 4.51), a concentração máxima dos hidrocarbonetos alifáticos não ultrapassa  $1,92 \mu\text{g.g}^{-1}$  com o mínimo sendo igual ou menor ao limite de detecção. Esses valores estão abaixo dos valores encontrados em outros estudos nas plataformas continentais da Bacia do Ceará (cerca de duas vezes menores) e de Potiguar (cerca de 15 vezes menores). Como não há diferença significativa na distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos em relação ao teor de carbono orgânico (teste de Kruskal-Wallis,  $p = 0,05$ ) e, considerando que o total das amostras tem predominância de areia (~63%) e silte (~37%), podemos atribuir esse baixo teor de hidrocarbonetos alifáticos as características geomorfológicas dos sedimentos em estudos. Corroborando com os valores descritivos, os somatórios dos hidrocarbonetos alifáticos são inferiores a  $100 \mu\text{g.g}^{-1}$  nas duas campanhas e apresentam, quando foi possível a quantificação, predominância dos compostos ímpares sobre os pares (Apêndice 4.1 e 4.2), sendo esses indicativos de sedimentos não contaminados (WOLKMAN *et al.*, 1992).

Na Figura 4.45 observa-se que os valores de concentração dos hidrocarbonetos alifáticos não apresentam diferença estatística quando compara-se os dados de concentração de todas as amostras ( $n=82$ ) dos NAL\_T, HRP, NAL\_PRI\_FIT e ALI\_T.



**Figura 4.45** - Gráfico Box-Plot comparativo dos valores de HTP, médias, medianas, 25 e 75 dos dados, nos períodos de chuva e seca, NAL\_T, HRP, NAL\_PRI\_FIT e ALI\_T de todas as amostras da plataforma continental Sergipe e sul de Alagoas

Ainda na Figura 4.45 percebe-se que até mesmo os dados que extrapolam os valores de desvio dos valores médios encontrados (outliers) são semelhantes. Em todas as amostras consideradas, não houve valor superior a  $2,00 \mu\text{g.g}^{-1}$  (Tabela 4.51). Como podemos concluir, não há diferença significativa entre os dados dos hidrocarbonetos alifáticos (NAL\_T, HRP, NAL\_PRI\_FIT e ALI\_T), assim, podemos tratá-los de forma semelhantes, considerando-os como um único grupo.

Apesar do resultado do teste estatístico não ter indicado diferenças significativas entre setores (Tabela 4.52), algumas tendências foram observadas em relação às características geomorfológicas (Figura 4.43), que foram definidas a partir dos dados integrados de morfologia de fundo, batimetria e declividade, sedimentologia (textura, composição, biodetritos), teor de carbonato de cálcio e controles da sedimentação (UF/PETROBRAS, 2011). Foi observado que os maiores valores de concentração média encontram-se no Setor 4, região caracterizada pelo aporte de lama terrígena provenientes do Rio Japaraturba, e



no Setor 5, ao sul do Rio Sergipe, que é caracterizado por um mosaico sedimentar e sofre influência dos rios Segipe, Vaza-Barris e Piauí-Real.

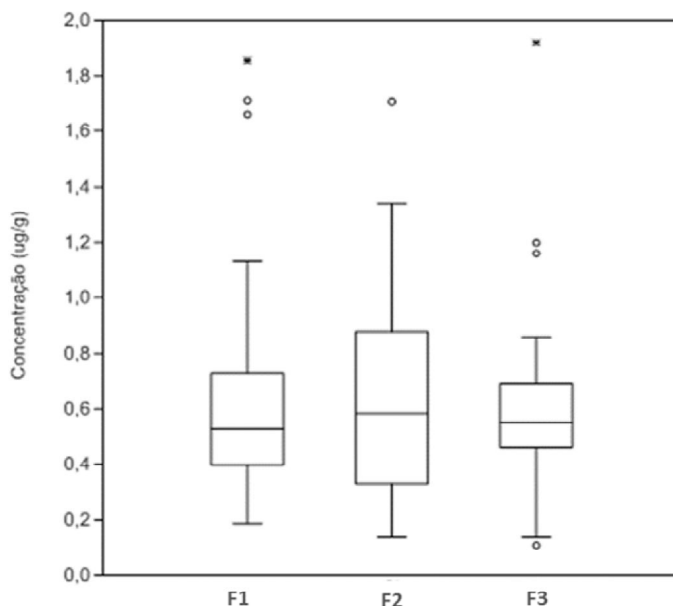
**Tabela 4.52 - Hidrocarbonetos Alifáticos (HA) nas diferentes províncias sedimentares da Plataforma Continental Sergipe e sul da Alagoas. Valores em  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (peso seco)**

Setores	n	NAL_T	ALI_T	NAL_PRI_FIT	HRP
S1	14	0,41 ± 0,19* (0,11 – 0,71)**	0,44 ± 0,20 (0,11 – 0,75)	0,44 ± 0,20 (0,11 – 0,75)	0,44 ± 0,20 (0,11 – 0,75)
S2	18	0,56 ± 0,37 (0,12 – 1,64)	0,60 ± 0,38 (0,14 – 1,71)	0,60 ± 0,38 (0,14 – 1,71)	0,60 ± 0,38 (0,14 – 1,71)
S3	11	0,54 ± 0,18 (0,37 – 0,93)	0,61 ± 0,18 (0,45 – 1,02)	0,61 ± 0,18 (0,45 – 1,02)	0,61 ± 0,18 (0,45 – 1,02)
S4	12	0,69 ± 0,22 (0,36 – 1,07)	0,76 ± 0,24 (0,38 – 1,16)	0,76 ± 0,24 (0,38 – 1,16)	0,76 ± 0,24 (0,38 – 1,16)
S5	27	0,67 ± 0,52 (0,12 – 1,86)	0,72 ± 0,53 (0,14 – 1,92)	0,72 ± 0,53 (0,14 – 1,92)	0,73 ± 0,53 (0,14 – 1,92)

Legenda: \*valores de média ± desvio padrão; \*\* valores mínimo – máximo

Já com relação a faixas batimétricas, assim definidas pela proximidade dos pontos de coletas nas profundidades de 10, 25 e 50 metros, não houve nenhuma diferença na distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos (Figura 4.46). Também não houve nenhuma preferência de acúmulo destes compostos em relação a profundidade uma vez que a média das concentração nas faixas batimétricas ficaram ao redor  $0,50 \mu\text{g.g}^{-1}$  e nas três situações houve a presença de *outliers* (definidos anteriormente) com valores maiores do que a média das concentrações.

Como visto anteriormente, os hidrocarbonetos podem ser considerados uma das classes de compostos mais abundantes da matéria orgânica presente nas zonas costeiras, apresentando uma ampla distribuição, principalmente em ambientes estuarinos formados por rios, lagos, lagoas, etc. (CARREIRA, *et al.* 2009). Por essa razão, diversos autores têm utilizado a distribuição desses compostos como parâmetro da qualidade ambiental de ambientes estuarinos (TOLOSA *et al.*, 2009; EMÍDIO & DÓREA, 2010; LIMA *et al.*, 2012)



**Figura 4.46** - Gráfico Box-Plot comparativo dos valores dos hidrocarbonetos alifáticos totais, médias, medianas, 25 - 75%, nas diferentes faixas batimétricas F1 (8 a 16 m), F2 (23 - 28 m) e F3 (48 - 63 m).

Para a interpretação dos dados de hidrocarbonetos são empregados alguns índices como: a) Índice Preferencial de Carbonos (IPC), que fornece informações sobre a predominância entre os n-alcenos; b) razões entre compostos ou grupos de compostos, tais como, a razão Pristano/Fitano, que caracteriza o tipo de processo deposicional da matéria orgânica sedimentada; c) razão Terrestre Aquática (RTA) que indica qual tipo de fonte da matéria orgânica, se autóctone ou alóctone, bem como outros parâmetros importantes que auxiliam na interpretação dos resultados obtidos.

O uso dos n-alcenos como biomarcadores é possível porque eles apresentam diferenças em relação ao tamanho da cadeia carbônica e distribuição, permitindo assim a identificação de sua origem como sendo de fontes autóctones, alóctones ou ainda contaminação petrogênica (CARREIRA *et al.*, 2009).

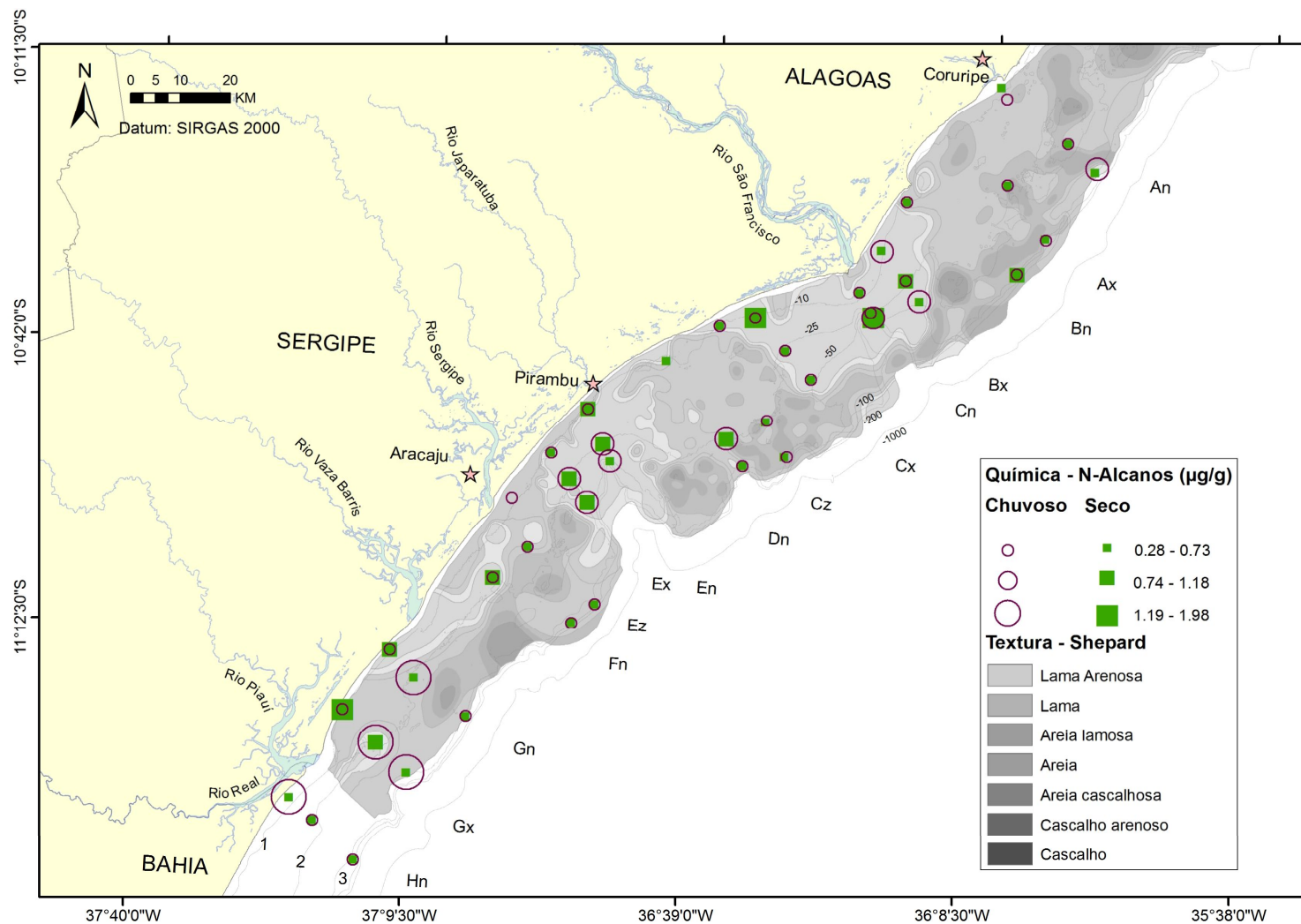
Neste estudo, os valores de concentração encontrados em todas as amostras de hidrocarbonetos alifáticos foram pequenos, sendo que em todas as amostras, do total dos hidrocarbonetos considerados nestes estudos (n-C9 até n-C40), nenhuma apresentou valores de concentração para os alcanos n-C36 até n-C40 e mais de 50% das amostras não apresentaram valores para os alcanos compreendidos entre os n-C9 ao n-C15 ou valores iguais ao limite de detecção do

método. Além disso, diversas amostras não apresentaram valores superiores aos limites de quantificação dos compostos compreendidos entre n-C16 e n-C36 (Figura 4.47).

Isso, no entanto, apesar de comprometer parcialmente o estudo de avaliação das fontes de HA no meio (pois algumas amostras não apresentam dados suficientes para obter tais razões e/ou índices devido aos valores abaixo do limite de detecção), permite traçar um panorama geral das fontes de matéria orgânica para o meio (Tabela 4.52) bem como o diagnóstico de determinados tipos de fontes.

Sabe-se que a origem dos hidrocarbonetos, quando natural, exhibe uma preferência de n-alcenos ímpares sobre os pares. Esta preferência natural ocorre se sua origem for marinha ou terrestre, sendo a primeira devido à diagênese de compostos proveniente de organismos aquáticos, tais como os fitoplânctons, e a última devido a decomposição de plantas superiores (WOLKMAN *et al.*, 1992). Por outro lado se a origem desses n-alcenos se dá de maneira não natural, ou seja, se a origem é fóssil, não há predominância de n-alcenos pares ou ímpares (KILLOPS & KILLOPS, 2005).

Assim sendo, na avaliação das fontes de HA, utiliza-se o Índice Preferencial de Carbono (IPC), a Razão Terrestre Aquática (RTA), os valores da razão dos compostos de Baixa Massa Molecular e Alta Massa Molecular (BMM/AMM) e as razões entre os isoprenóides Pristano e Fitano (Tabela 4.53).



**Figura 4.47** - Mapa da distribuição dos hidrocarbonetos n-alcenos totais na plataforma continental Sergipe e sul de Alagoas nos períodos seco (■) e chuvoso (○).

**Tabela 4.53 - Índices e razões de distribuição dos HA nas amostras coletadas na plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas**

Amostra	SED01					SED02				
	IPC	RTA	BMM/AMM	Cmáx	PRI/FIT	IPC	RTA	BMM/AMM	Cmáx	PRI/FIT
An1	0,76		0,13	30	1,21	0,81	1,30	0,66	29	0,85
An2	0,43	0,52	0,43	29		1,88	0,77	2,23	29	0,84
An3	1,14	2,10	0,43	29		1,69	0,56	1,97	29	
Ax2	1,35	1,17	0,72	29		9,63		0,82	29	
Ax3	1,18	2,41	0,31	29		4,09	0,36	2,75	17	
Bn1	2,71	0,04	6,80		0,94	2,15	1,64	0,78	29	0,88
Bn3	0,57	0,80	0,42	29		5,32	0,25	6,87	17	0,81
Bx1	1,81	2,43	0,40	29		2,19	14,06	0,12	29	
Bx2	3,16	4,98	0,22	29		2,31	5,09	0,43	29	
Bx3	3,55	0,96	1,19	29		3,05	1,06	1,26	29	0,80
Cn1		14,24	0,23	29		9,86	0,50	3,88	29	0,82
Cn2	1,48	1,19	0,63	29		4,86	0,32	5,54	19	0,81
Cn3	1,27	3,93	0,15	29		2,34	1,59	0,79	29	0,86
Cx1	1,02	3,95	0,28	29	0,83	1,80	0,79	1,61	29	0,81
Cx2		0,19	5,66	19	0,80	1,20	1,35	0,77	29	0,85
Cx3		0,25	5,36	19	0,83		0,43	5,81	17	0,81
Cz1	26,85	0,41	3,74	29	0,87	4,95	0,39	4,21	29	0,80
Cz2	0,58	0,01	4,62	19	0,81	5,47	0,20	10,84	17	0,81
Cz3	5,65	0,22	4,19	17	0,80	11,90	0,23	9,03	17	0,80
Dn1		0,24	3,52	17	0,89					0,68
Dn2	0,77	0,71	1,07	30	0,81	0,90	4,30	0,27	29	
Dn3		0,24	5,52	17	0,88	3,09	0,44	2,52	17	
En1	2,14	1,31	0,96	29	0,81	4,24	1,45	1,50	29	0,82
En2	7,04	0,52	2,19	29	0,85	2,62	1,32	1,17	29	1,00
En3	27,40	0,73	2,06	29	0,82	3,63	0,75	2,09	29	0,74
Ex1	30,58	0,66	2,13	29	0,82	2,77	0,94	1,54	29	0,85
Ex2	18,47	0,82	1,88	29	0,94	2,14	1,46	0,89	29	0,85
Ex3	2,97	1,27	1,01	29		7,11	0,84	2,33	29	0,80
Ez2	116,79	0,19	7,29	17	0,80	5,26	0,30	5,77	17	0,78
Ez3	10,03	0,33	4,31	17	0,82	90,36	0,17	13,77	17	0,80
Fn2	4,24	1,07	1,55	29	0,88	27,61	0,97	2,33	29	0,77
Fn3		0,16	7,22	17	0,84	2,96	1,96	0,96	29	0,80
Gx1	0,91	4,68	0,20	29	0,80	2,55	1,48	0,85	29	
Gx2	3,21	0,92	0,64	29	0,57	0,96	4,37	0,19	29	
Gx3	1,15	1,01	0,86	29		0,93	3,68	0,31	29	
Hn1	3,09	0,91	1,30	17	0,85	1,01	2,98	0,69	29	
Hn2	2,29	0,34	2,78	17	0,81	0,98	1,51	0,64	29	0,78
Hn3	1,56	0,52	1,64	17	0,80	3,83	0,35	3,86	19	0,87

Para avaliação dessa preferência entre n-alcanos numa série homóloga, utiliza-se o IPC, uma razão de grandeza adimensional, onde maiores do que 1 (um) pode-se concluir que a origem desses n-alcanos é biogênica e valores próximos a 1 (um) indicam contaminação de origem petrogênica (OLIVEIRA *et al.*, 2007). No presente estudo, os valores de IPC variaram entre 0,43 (S1An2) a 116,79 (S1Ez2), sendo que em algumas amostras não foi possível obter o IPC por falta de valores de HA individuais, que ficaram abaixo do limite de detecção do método. Com poucos exceções (< 16%), os valores de IPC em sua grande maioria foram superiores a 1, indicativo de fontes naturais. Apesar de alguns valores estarem muito próximos a 1 (por exemplo, S1Cx1 e S2Hn1), estes não representam necessariamente um aporte abiogênico, pois o somatório total dos HA em todas as amostras não são superiores a 2,00  $\mu\text{g.g}^{-1}$  e que alguns dos HA individuais que compõe o IPC não foram detectados ou então tiveram valores de concentração menores do que o limite de quantificação do método.

A Razão Terrestre Aquática (RTA) é outro índice também usado para avaliar a origem da matéria orgânica, relacionando os ambientes terrestre e aquático (BOURBONNIERE & MEYERS, 1996; CARREIRA *et al.*, 2009). Este parâmetro também é muito importante na interpretação da origem dos n-alcanos. Valores de RTA próximos a 1 indicam predomínio de fontes aquáticas sobre as fontes terrígenas. Para valores maiores que 1 indicam o predomínio das fontes terrígenas sobre as aquáticas, característica que indica a predominância de n-alcanos de maior peso molecular, especificamente os alcanos n-C27, n-C29 e n-C31, sobre os alcanos n-C15, n-C17 e n-C19. No presente estudo os valores de RTA variaram entre 0,20 e 14,06, sendo que 50% estiveram acima de 1, indicando contribuição das fontes mistas (terrígenas e aquáticas) para a plataforma.

Assim como o RTA, os valores de BMM/AMM (Baixa Massa Molecular/Alta Massa Molecular) são indicativos de matéria orgânica derivada de aporte terrestre ou aquático. Valores de BMM/AMM menores dos que 1 tem-se, preferencialmente, aporte terrestre, quando ocorre o contrário, tem-se aporte de matéria orgânica derivada de organismos aquáticos. Salvo algumas exceções (p.e. S1An2; S2En1), pode-se inferir que há uma mistura de fontes de matéria orgânica para os sedimentos da Plataforma Continental Sergipe- Alagoas, e mais uma vez há indicativo de aporte pristino, sem contaminação por óleos e/ou

derivados ( $BMM/AMM \neq 1$ ). Essa mistura de aporte é corroborada pelos homólogos dos HA predominantes, onde se verifica que para as amostras que apresentaram os homólogos de HA com 17 ou 19 átomos de carbono como predominantes, tanto os valores de RTA quanto de BMM/AMM indicam aporte de organismos fitoplantônicos. Quando os homólogos de HA n-C29 são predominantes, os valores de RTA e BMM/AMM indicam aporte terrígeno.

Também os isoprenóides Pristano e Fitano são compostos utilizados para compreender a origem dos hidrocarbonetos alifáticos no ambiente estudado, sobretudo no meio marinho (CRIPPS, 1992; BÍCEGO *et al.*, 1996). Para valores da razão Pristano/Fitano próximos a 1 há evidências de contaminação antropogênica, mas há necessidade de considerar outros parâmetros, como por exemplo, a concentração de n-alcenos totais (CRIPPS, 1989). Já valores dessa razão Pristano/Fitano maiores que 1 indicam que possivelmente o ambiente não tem contaminação por óleo (COMMENDATORE & ESTEVES, 2004). Verifica-se que em quase todas as amostras o valor da razão PRI/FIT foi menor do que 1 (um), porém, como não há nenhum outro indicativo de contaminação antrópica, pressupõe-se que o valor obtido para esta razão seja, mais uma vez, artifício dos baixos valores de concentração obtidos para s HA individuais, o que inclui os isoprenóides.

Os Apêndices 4.1 e 4.2 apresentam o perfil cromatográfico dos hidrocarbonetos alifáticos das amostras coletadas na campanha do período seco (SED 1) e período chuvoso (SED2), respectivamente.

### **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – HPA**

No presente trabalho, os valores de concentração total para os 16 HPA (naftaleno, acenfatilileno, acnaftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pirno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzok)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, Bezno(g,h,i)perileno) considerados prioritários pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) (EPA, 1987) e para os HPA totais encontrados nas amostras coletadas em duas campanhas foram bastante baixos, variando entre o limite de detecção do método  $0,1 \text{ ng.g}^{-1}$  e  $77,04 \text{ ng.g}^{-1}$  (Tabela 4.54). Os valores encontrados não apresentaram diferença

significativa entre as duas campanhas avaliadas (teste U de Mann Whitney,  $p=0,05$ ). As análises dos brancos não apresentaram quantidades significativas de compostos que pudessem interferir nas análises. O método utilizado para as análises apresentou valores de recuperação média nas duas campanhas de 91,61% para o p-terfenil.

**Tabela 4.54 - Hidrocarbonetos Poliaromáticos (HPA) nos sedimentos da Plataforma Continental Sergipe e sul da Alagoas. Estatística descritiva para valores em  $ng.g^{-1}$  (peso seco)**

	n	Média	Mediana	Desvio	Q25%	Q75%	Mínimo	Máximo
HPA_16*	82	13,97	8,65	15,92	3,43	18,80	< 0,1	77,84
HPA_T**	82	20,07	11,61	20,46	4,75	32,34	< 0,1	95,34

Legenda: \* 16 HPA prioritários mais periloso; \*\* HPA totais (parentais e alquilados); Q25% = menor quartil (25%); Q75% = maior quartil (75%).

Além de não apresentarem diferenças significativas de concentração devido a sazonalidade, as concentrações dos HPA e HPA\_T, quando considerados os valores totais nos setores geomorfológicos, não apresentaram nenhuma tendência em relação aos mesmos. Porém, algumas tendências foram observadas como acúmulo de HTP no setor 3 (na área de sedimentos mistos entre as lamas do Japarutuba e São Francisco) e 4 e HTP\_T no setor 2 e 4, área de influência do Rio São Francisco (Tabela 4.55 e Figura 4.48).

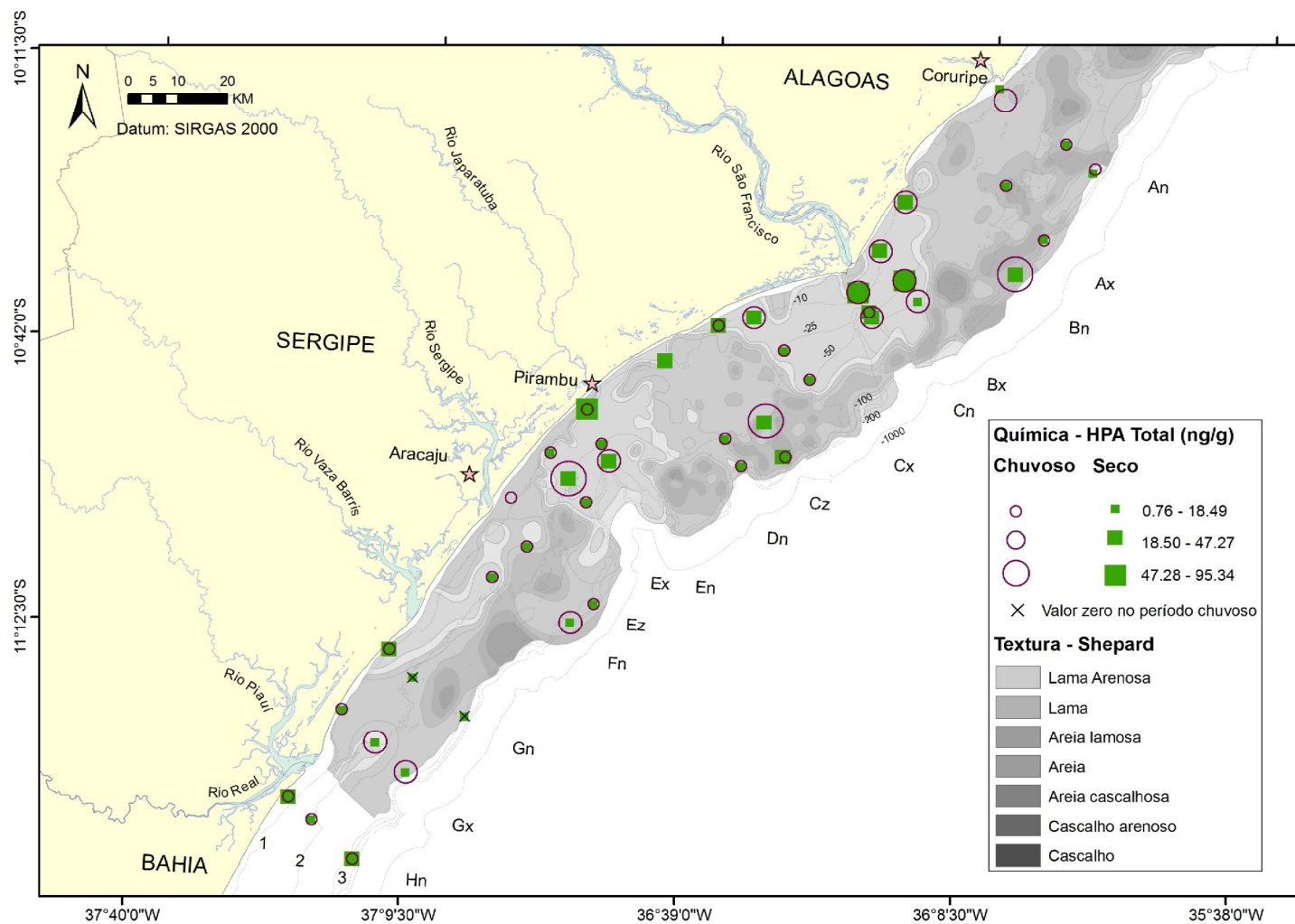
**Tabela 4.55 - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) nas diferentes províncias sedimentares da Plataforma Continental Sergipe e sul da Alagoas. Valores em  $ng.g^{-1}$  (peso seco)**

Setores	N	HPA_16	HPA_T
S1	14	14,07 ± 12,26* (1,26 – 42,88)**	20,28 ± 19,98 (1,26 – 65,19)
S2	18	11,29 ± 8,48 (0,43 – 29,04)	27,84 ± 19,83 (2,48 – 67,02)
S3	11	20,46 ± 18,97 (0,86 – 56,91)	22,22 ± 19,69 (0,86 – 56,91)
S4	12	23,42 ± 27,02 (2,96 – 77,84)	27,04 ± 30,02 (2,96 – 95,34)
S5	27	8,86 ± 10,98 (0,1 – 41,12)	10,82 ± 12,75 (0,1 – 42,48)

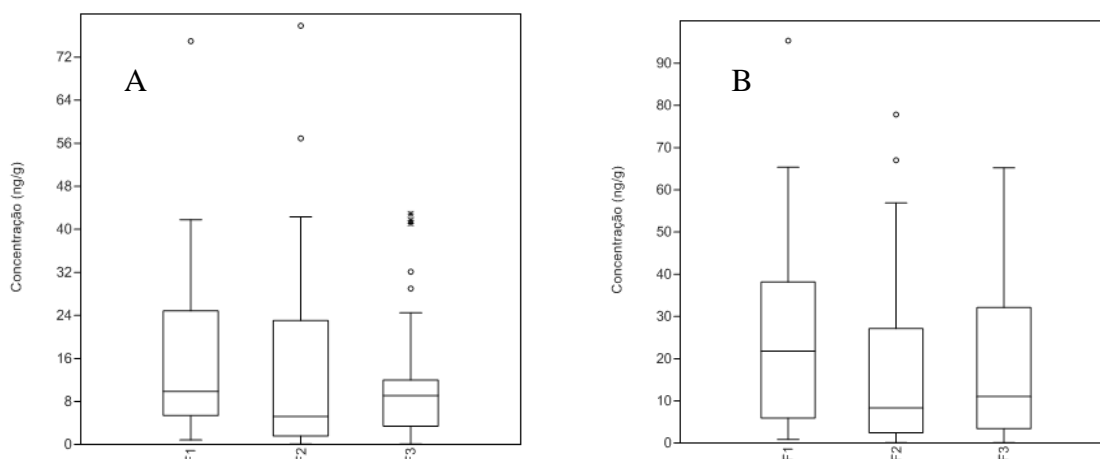
Legenda: \*valores de média ± desvio padrão; \*\* valores mínimo – máximo



Em relação as faixas batimétricas, tanto os HPA quanto os HPA\_T não apresentaram uma tendência clara de diminuição de concentração com o aumento da profundidade, no entanto, analisando a Figura 4.49, percebe-se que em ambos os casos, os valores de concentração são maiores para a faixa batimétrica de 10 m, concordando com os valores encontrados para os HTP. Considerando que os HA não apresentaram qualquer tendência em relação a batimetria, podemos inferir que os valores de HPA é que provocam essa variação tendenciosa para os HTP, o que de certa forma, concorda com aquilo que é esperado para os HPA, uma maior afinidade por faces geomorfológicas lamosa, nesse caso, por faixas batimétricas mais rasas que é característico da plataforma continental em estudo (Figura 4.48 e 4.49).



**Figura 4.48** - Mapa da distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos totais na plataforma continental Sergipe e sul de Alagoas nos períodos seco (■) e chuvoso (○).



**Figura 4.49** - Gráfico Box-Plot comparativo dos valores dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários (A) e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos totais (B), medias, medianas, 25 - 75% dos dados, nas diferentes faixas batimétricas F1 (8 a 16 m), F2 (23 - 28 m) e F3 (48 - 63 m).

Apesar dos valores máximos encontrados se apresentarem três vezes maiores do que aqueles encontrados nas bacias do Ceará e Potiguar, eles foram bastante inferiores aos encontrados em outros ambientes marinhos, como no Oceano Pacífico – México/USA (máximo  $1930 \text{ ng.g}^{-1}$ ). Considerando os valores guias de qualidade dos sedimentos adotados pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente, TEL, percebe-se que os valores encontrados nas amostras são muito menores do que aqueles estabelecidos no mesmo, que tem como limite máximo  $1684,1 \text{ ng.g}^{-1}$ . Assim sendo, os compostos encontrados neste estudo podem ser considerados naturais e, portanto, não devem ser considerados como sendo de aporte antrópico.

Quando considera-se a distribuição de todos os HPA (HPA\_T) nas amostras coletadas nos períodos seco e chuvoso, verificou-se que apenas algumas amostras (<10% do total de 82) apresentaram valores de concentração maiores para os compostos com maiores números de anéis na estrutura. Porém, em todos os casos onde isso acontece, o valor de concentração do perileno também foi alto. A origem deste hidrocarboneto é ainda controversa. Suas fontes podem ser terrestre, marinha, aquática e em alguns casos, até mesmo antropogênica. Concentração relativa de perileno acima de 10% do total de isômeros penta-aromáticos nos sedimentos indica uma provável entrada diagenética (BAUMARD

*et al.*, 1998), o que é o caso das amostras consideradas Bn1 (período seco e chuvoso), Bx1, Bx2, Cn1(período seco e chuvoso), En1 e En2 (seco) e Ex3(chuvoso), o que indica que esses compostos tem uma provável origem natural.

A identificação e diferenciação de fontes (petrogênicas, pirogênicas e naturais) podem ser obtidas através das razões diagnósticas de HPA. Essas razões têm sido estudadas e elaboradas para auxiliar a análise desses compostos em amostras ambientais. Estas razões evidenciam as proporções relativas entre diferentes massas molares de HPA, facilitando a interpretação do padrão de distribuição. Podem conter HPA parentais, HPA alquilados ou ambos. Devido a ausência de HPA alquilados, como mencionado anteriormente, nos sedimentos analisados durante as duas campanhas oceanográficas da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas, algumas dessas razões não puderam ser utilizadas. Esta ausência indica fortemente que a origem desses HPA não é de fonte petrogênica, caracterizada pela predominância de HPA de 2 e 3 anéis aromáticos, destacando-se principalmente as séries de homólogos alquilados de naftalenos > fenantrenos > fluorenos > pirenos e crisenos. Os HPA de 4 a 6 anéis aromáticos, principalmente os HPA parentais, têm predominância de fonte pirolítica.

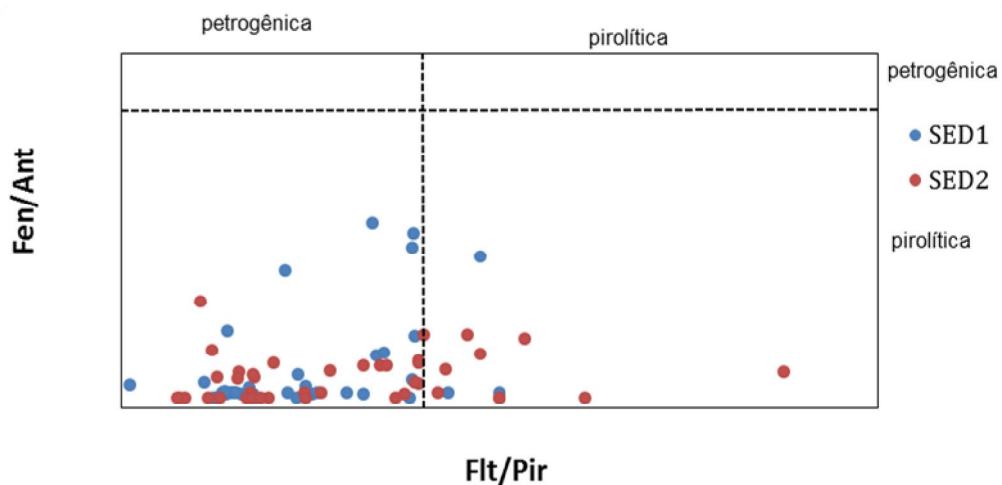
Para os HPA parentais, foram utilizadas as razões diagnósticas sugeridas por Sicre *et al.* (1987), Soclo (2000), Yunker *et al.* (2002) e Baumard *et al.* (1998b). Portanto, as fontes foram analisadas por algumas das razões que puderam melhor diferenciar entre os aportes pirolíticos, petrogênicos e fontes naturais. As razões utilizadas nesse estudo foram:

- a) Fluoranteno/Pireno e Fenantreno/Antraceno;
- b) Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno) e Antraceno/(Antraceno+Fenantreno);
- c) Perileno/( $\Sigma$  (HPA com 5 anéis));
- d) Baixa Massa Molecular/Alta Massa Molecular.

Os resultados foram interpretadas através de diagramas cruzados (BUDZINSKI *et al.*, 1997; YUNKER *et al.*, 2002) e de gráficos de barra, possibilitando assim obter uma melhor estimativa das fontes.

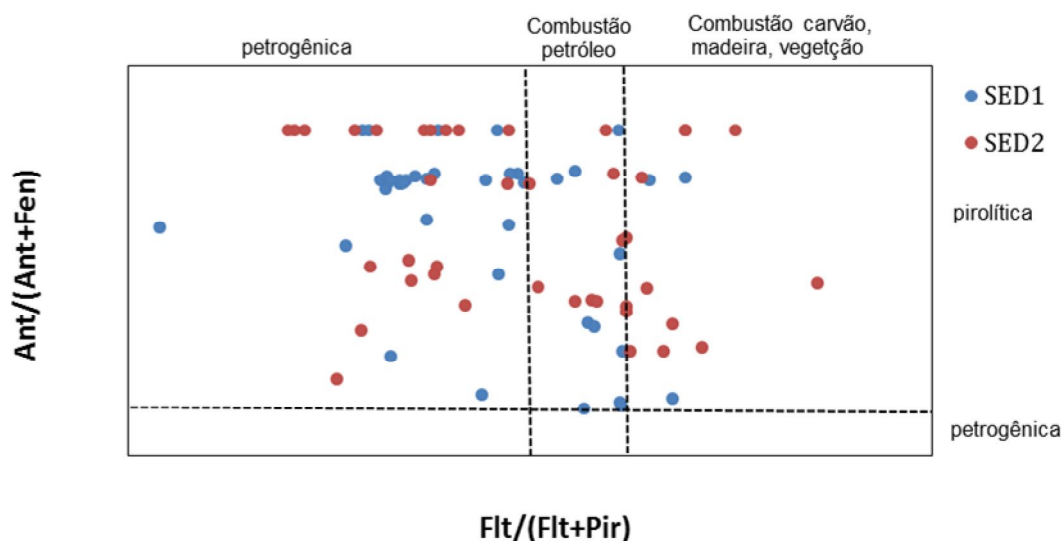
a) *Razão Fluoranteno/Pireno e Fenantreno/Antraceno*: a razão cruzada Flt/Pir maior que 1 e Fen/Ant menor que 15 concentra a maioria das amostras no diagrama da Figura 4.49, revelando que os sedimento da Plataforma

Continental Sergipe e sul de Alagoas tem forte inclinação para fontes pirolíticas. O quadrante superior esquerdo do diagrama da Figura 4.50 não apresentou nenhum sedimento com fonte petrogênica. A razão Flt/Pir não apresentou de forma clara se o aporte de HPA é de fonte pirolítica (combustão de petróleo e combustão de madeira/gramíneas/carvão) ou de petrogênica, tendo maior tendência, pela maioria das amostras, para uma fonte petrogênica;



**Figura 4.50** - Diagrama cruzado de Fluoranteno / Pireno e Fenantreno / Antraceno para as razões diagnósticas de HPA parentais em sedimentos da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas (SED1 e SED2).

b) Razão  $\text{Fluoranteno}/(\text{Fluoranteno}+\text{Pireno})$  e  $\text{Antraceno}/(\text{Antraceno}+\text{Fenantreno})$ : a interpretação cruzada das razões no diagrama revelou que, para as amostras de sedimento da Plataforma Continental Sergipe e sul de Alagoas com  $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pir})$  maior que 0,4 e  $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Fen})$  maior que 0,1, a combustão é a fonte dominante dos HPA, portanto pirolítica (Figura 4.51). O quadrante inferior esquerdo do diagrama da Figura 4.51 não apresentou nenhum sedimento com fonte petrogênica. A razão  $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Fen})$  apresentou de forma clara o aporte de fonte pirolítica (combustão de combustíveis fósseis e biomassa), enquanto que a razão  $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pir})$  mostrou diversificação das fontes.



**Figura 4.51** - Diagrama cruzado de Fluoranteno / (Fluoranteno + Pireno) e Antraceno / (Antraceno + Fenantreno) para as razões diagnósticas de HPA parentais em sedimentos da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas (SED1 e SED2)

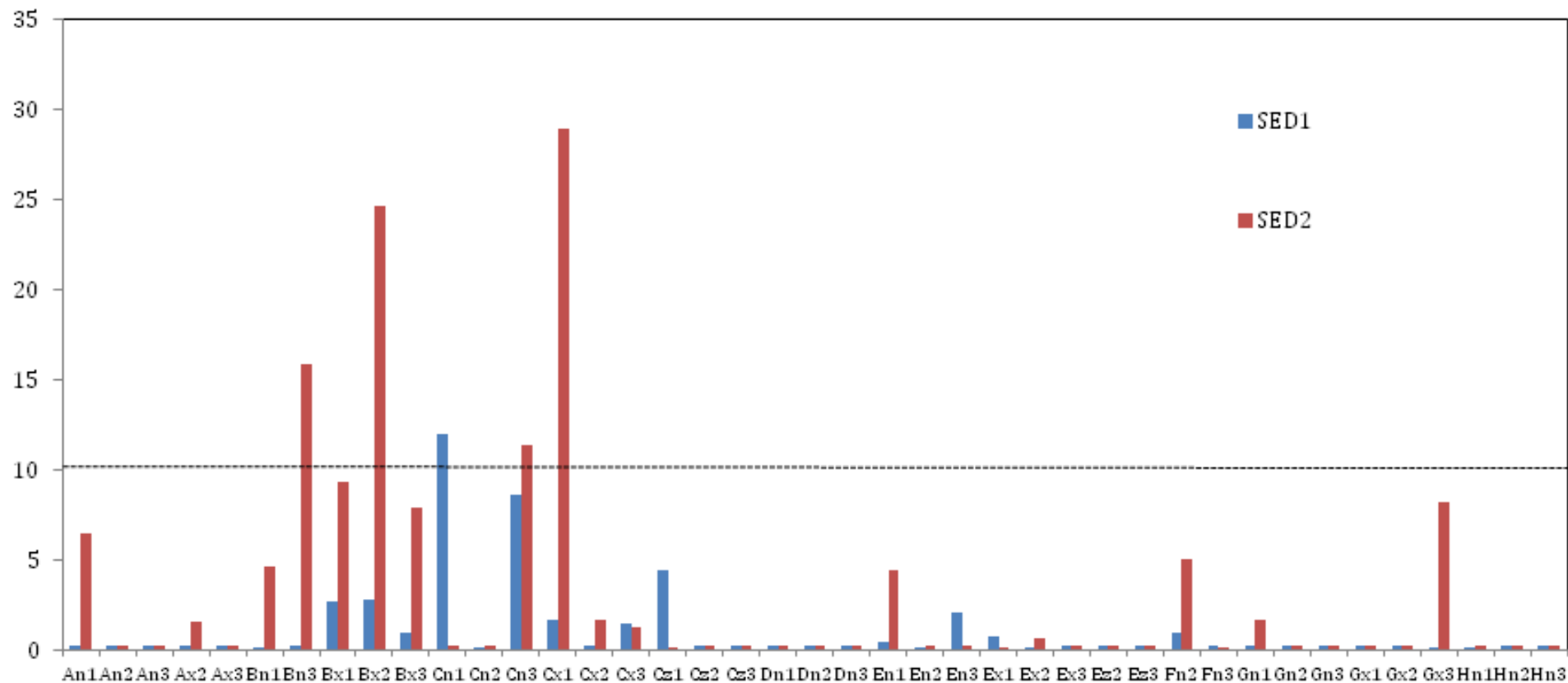
c) *Índice de abundância relativa de perileno*: este índice é utilizado para diferenciar fontes de origem natural e antropogênica. O perileno é um exemplo típico de HPA de origem diagenética, no entanto, os mecanismos de sua formação ainda são pouco conhecidos. Esse índice estabelece a razão entre o perileno e os isômeros de HPA com 5 anéis (perileno/ $\Sigma$  (HPA com 5 anéis)): Benzo(b)fluoranteno + Benzo(k)fluoranteno + Benzo(a)pireno + Benzo(e)pireno + Dibenzo(a,h)antraceno. Valores superiores a 10 para esta razão indicam aporte diagenético natural. Observa-se pela Figura 4.52, que a maioria das amostras não apresenta fonte de origem natural, a exceção dos sedimentos nas estações Bn3, Bx2, Cn1, Cn3 e Cx1, que indicam uma contribuição de hidrocarboneto natural. Essas estações estão localizadas próximas ao cânion do rio São Francisco, sedimento tipo lamoso.

d) *Razão Baixa Massa Molecular/Alta Massa Molecular*: HPA de Baixa Massa Molecular (BMM) são aqueles de 2 e 3 anéis aromáticos, que sugere fonte petrogênica, enquanto os HPA de Alta Massa Molecular (AMM), de

4 a 6 anéis, indicam fonte pirogênica. Razão maior que 1 sugere fonte petrogênica e menor que 1 há a indicação de fonte pirolítica. Observando a Figura 4.53, a grande maioria dos sedimentos apresenta HPA com características de fonte pirolítica, sobretudo aqueles localizados em estações mais rasas, a exceção das estações An3 (para ambas as Campanhas), Dn2, Dn3, Fn3 e Gx2 para a 1ª Campanha e Cz3, Ez2 e Hn2 para a 2ª Campanha.

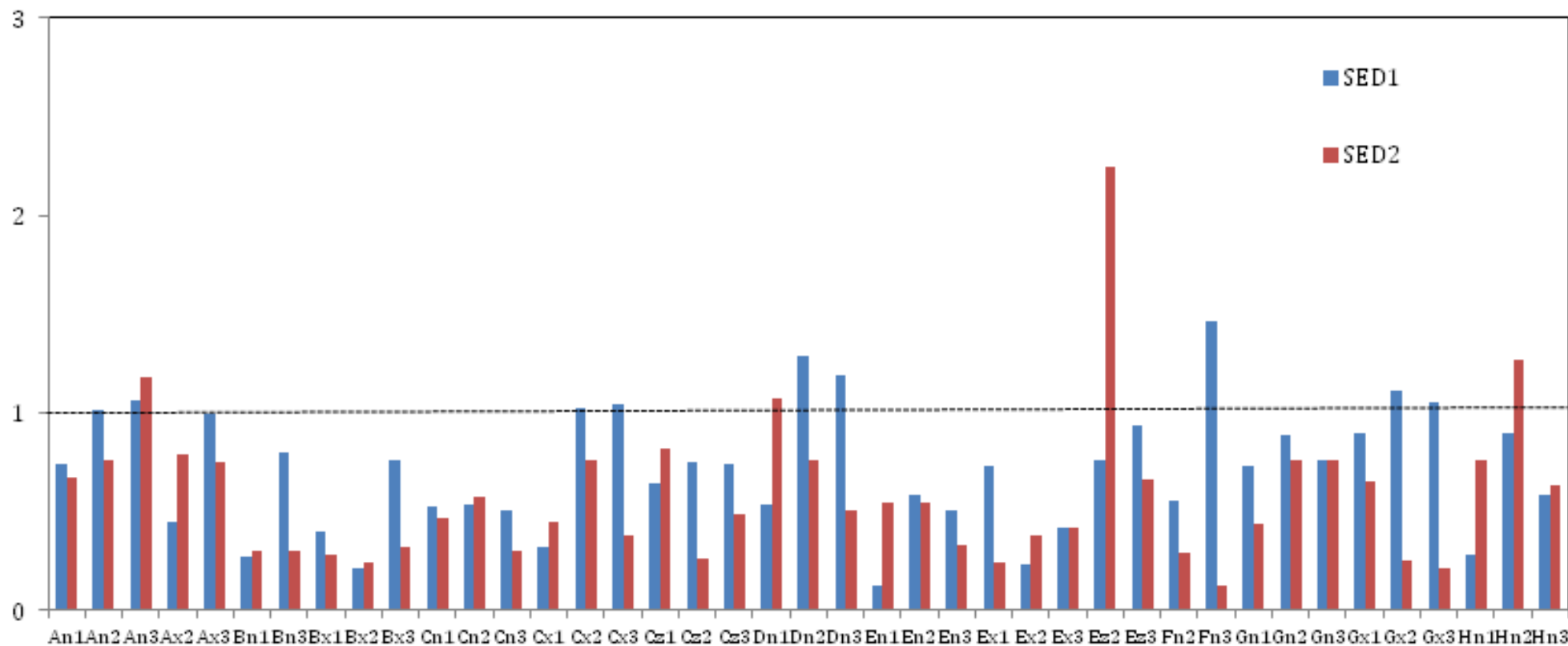
Através das razões diagnósticas empregadas pode-se concluir que os sedimentos da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas podem ser separados em dois grupos distintos: um com um padrão típico de aporte de combustão e outro com as características de origem natural.

O Apêndice 4.11 apresenta os hidrocarbonetos aromáticos individuais para as amostras coletadas nas campanhas realizadas nos períodos seco (SED 1) e chuvoso (SED 2).



**Figura 4.52** - Abundância relativa de perileno (Perileno/ $\Sigma$  (HPA com 5 anéis)) em sedimentos da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas (SED1 e SED2)





**Figura 4.53** - Razão Maixa Massa Molecular (BMM) / Alta Massa Molecular (AMM) em sedimentos da Plataforma Continental de Sergipe e sul de Alagoas (SED1 e SED2).

### IV.6.3 Sedimentos da Área de Influência dos Rios

A estatística descritiva dos dados dos hidrocarbonetos aromáticos prioritários (16HPA) e totais (HPA\_T), n-alcanos totais (NAL\_T), hidrocarbonetos resolvidos de petróleo (HRP), n-alcanos somados aos isoprenóides pristano e fitano (NAL\_PRI\_FIT), hidrocarbonetos alifáticos totais (ALI\_T) e hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) é apresentada na Tabela 4.56. Em duas campanhas amostrais foram avaliadas de forma integrada para amostras do período seco e chuvoso para 30 amostras para o Rio São Francisco, 16 amostras do Rio Sergipe e Piauí-Real e 18 amostras do Rio Vaza Barris. Os testes de branco de campo e laboratório não apresentaram nenhuma quantidade significativa de compostos que poderiam interferir nas análises. As recuperações variaram entre 50% e 130% para os alcanos deuterados considerados (n-C12, n-C20 e n-C24). Na análise dos HPA, foi obtido valores de recuperação média nas duas campanhas de 92,29% para o p-terfenil. Em todas as amostras de influência dos rios avaliadas, nenhuma apresentou MCNR.

Os valores de concentração dos HPA prioritários encontrados nas áreas de influência dos rios variaram entre 11,39 ng.g<sup>-1</sup> (rio Sergipe) até 30,53 ng.g<sup>-1</sup> (rio Vaza Barris). Os HPA totais apresentaram a mesma tendência de variação, com os menores valores de média encontrados no rio Sergipe (15,22 ng.g<sup>-1</sup>) e maiores no rio Vaza Barris (41,37 ng.g<sup>-1</sup>). Em ambos os casos, os valores desses compostos encontrados foram maiores do que os reportados na plataforma continental, mesmo quando considerados apenas os pontos de amostragem imediatamente à frente das áreas de influência dos rios. Esse aumento em relação a plataforma continental chegou a ser 5 vezes maior, como no caso do Rio Sergipe.

Em todas as amostras, os valores de concentração média de todas as variáveis contendo hidrocarbonetos alifáticos (NAL\_T, HRP, ALI\_T e NAL\_PRI\_FIT) apresentaram a tendência verificada nos HPA, isto é, um aumento dos valores desses compostos nas áreas de influência dos rios quando comparados aos dados da plataforma continental. Aqui também os valores de HRP, ALI\_T e NAL\_PRI\_FIT foram coincidentes, ou seja, apresentaram os mesmos valores de média em todos os rios considerados, com exceção à área do rio Piauí-Real. Os valores de HTP também apresentaram da mesma forma,

maiores valores para a área da costa, variando entre 1,92 a 5,44  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (Tabela 4.56).

**Tabela 4.56** - Dados comparativos dos hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e totais de petróleo entre as áreas de influência dos rios São Francisco (SF), Sergipe (SE), Vaza Barris (VB) e Piauí-Real (PR) e a costa adjacente

		São Francisco	Sergipe	Vaza-Barris	Piauí-Real
16HPA ( $\text{ng.g}^{-1}$ )	Costa <sup>§</sup>	18,96 ± 25,06* (1,84 – 138,57**)	11,39 ± 8,78 (1,09 – 29,69)	30,53 ± 18,49 (2,68 – 71,31)	16,57 ± 12,48 (0,62 – 50,80)
	PC <sup>&amp;</sup>	13,98 ± 8,74 (2,88 – 25,58)	4,79 ± 5,77 (0,82 – 14,64)	6,07 ± 9,90 (0,1 – 24,84)	13,79 ± 16,08 (1,32 – 41,12)
HPA_T ( $\text{ng.g}^{-1}$ )	Costa	42,03 ± 42,18 (1,84 – 229,15)	15,22 ± 12,30 (1,09 – 42,20)	41,37 ± 21,60 (5,39 – 81,76)	21,19 ± 14,83 (0,62 – 60,28)
	PC	33,08 ± 20,94 (2,88 – 65,35)	4,79 ± 5,77 (0,82 – 14,64)	6,40 ± 10,07 (0,1 – 24,84)	14,12 ± 16,39 (1,32 – 41,12)
NAL_T ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	Costa	0,61 ± 0,38 (0,14 – 2,06)	1,40 ± 1,37 (0,13 – 5,26)	1,69 ± 2,54 (0,24 – 7,74)	2,00 ± 3,13 (0,12 – 13,55)
	PC	0,58 ± 0,37 (0,12 – 1,20)	0,37 ± 0,15 (0,12 – 0,51)	0,69 ± 0,37 (0,41 – 1,27)	0,47 ± 0,57 (0,14 – 1,61)
HRP ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	Costa	0,94 ± 0,60 (0,24 – 3,63)	1,89 ± 1,68 (0,22 – 6,46)	2,89 ± 2,58 (0,35 – 8,64)	2,58 ± 3,48 (0,12 – 14,54)
	PC	0,61 ± 0,37 (0,14 – 1,20)	0,44 ± 0,17 (0,14 – 0,58)	0,75 ± 0,38 (0,44 – 1,34)	0,51 ± 0,58 (0,16 – 1,66)
NAL_PRI _FIT ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	Costa	0,94 ± 0,60 (0,24 – 3,63)	1,89 ± 1,68 (0,22 – 6,46)	2,89 ± 2,58 (0,35 – 8,64)	4,10 ± 7,89 (0,12 – 30,94)
	PC	0,61 ± 0,37 (0,14 – 1,20)	0,44 ± 0,17 (0,14 – 0,58)	0,75 ± 0,38 (0,44 – 1,34)	0,51 ± 0,58 (0,16 – 1,66)
HTP ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	Costa	1,92 ± 2,20 (0,08 – 12,03)	2,95 ± 2,11 (0,44 – 6,27)	2,49 ± 1,59 (0,49 – 6,97)	5,44 ± 6,71 (0,86 – 30,16)
	PC	1,78 ± 0,98 (0,45 – 3,37)	0,82 ± 0,56 (0,40 – 1,77)	1,68 ± 0,87 (0,80 – 3,11)	2,39 ± 2,04 (0,78 – 6,32)

Legenda: <sup>§</sup> amostras coletadas nas áreas de influência dos rios; <sup>&</sup> amostras da plataforma continental; \* valores de média ± desvio-padrão; \*\* valores mínimo-máximo

De maneira geral, os valores encontrados para todos os hidrocarbonetos avaliados no presente estudo podem ser considerados prístinos. Isso pode ser afirmado, pois os indicativos de influência antrópica não foram verificados em nenhum caso analisado. Apesar dos valores serem maiores que aqueles observados na plataforma, nenhuma amostra apresentou MCNR (como mencionado anteriormente) e as concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos foram muito inferiores a 100  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , assim como os valores de HPA também foram

bastante inferiores aos valores de TEL (1684,1 ng.g<sup>-1</sup>). Além disso, a distribuição dos alcanos individuais mostram predominância compostos com número de carbono ímpar sobre os pares, que é mais um indicativo de aporte natural destes compostos no meio. Os Apêndices 4.3 a 4.10 apresentam a distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos individuais das amostras de sedimentos superficiais coletadas nas áreas de influência dos rios Piauí-Real, São Francisco, Sergipe e Vaza-Barris, das campanhas realizadas nos períodos seco (verão) e chuvoso (inverno).

#### **IV.6.4 Comparação dos Hidrocarbonetos com Valores Guias**

O estudo da distribuição de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos em ambientes marinhos tem se mostrado de suma importância quando se necessita caracterizar um determinado ambiente. Os valores reportados podem estimar o grau de atividade antrópica bem como inferir as fontes do material analisado para o meio. No presente estudo, valores do total de hidrocarbonetos de petróleo (THP) variaram de forma significativa entre duas campanhas amostrais que ocorreram no verão (período seco) e no inverno (período chuvoso). Nos estudos realizados nas bacias de Potiguar e Ceará, os valores encontrados para as concentrações de HPA e HA foram consideravelmente maiores dos que os encontrados nesse estudo, além disso, os dados aqui reportados são muito inferiores daqueles estabelecidos como limites pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente, como discutido anteriormente. Para valores de HA não há uma legislação que regule seus limites no meio ambiente, pois esses compostos se apresentam naturalmente, tendo como fontes plantas superiores, algas, fitoplânctos e zooplânctos. Mesmo assim, os valores aqui encontrados são também muito inferiores aos reportados em outras plataformas continentais (PETROBRAS, 2011b) e até mesmo menor do que os valores considerados limites (100 µg.g<sup>-1</sup>), também discutidos anteriormente.

Em um estudo recente no sistema estuarino de Laguna (Santa Catarina), Tarozo *et al.* (2010) apresentam os resultados que teve como foco principal estabelecer os níveis de *background* dos hidrocarbonetos alifáticos (HA) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) encontrados na fração sedimentar. Os resultados apresentaram valores de HA totais resolvidos que variaram entre

12,6 a 2267,4  $\mu\text{g.g}^{-1}$  de sedimento seco. Os níveis de HPA para esse mesmo estudo variaram entre 1,1 a 250,1  $\mu\text{g.g}^{-1}$  de sedimento seco. Segundo o próprio autor, os níveis de HA e HPA encontrados no sistema estuarino de Laguna apresentaram valores comparáveis àqueles encontrados em outros trabalhos (Tabela 4.57), em locais onde há intensa atividade humana ao seu redor, caracterizados como impactados, a saber: Baía de Guanabara, Brasil; Baía de Cienfuegos, Cuba; Lagoa dos Patos, Brasil; Baía de Narragansett, USA (TAROZO *et al.*, 2010 e suas referências).

Ainda no Brasil, outros estudos têm usado os HA e os HPA como biomarcadores de aporte de matéria orgânica derivada de petróleo. Martins *et al.*, 2011, apresentam a distribuição e quantificação de HPA em sedimentos da Baía de Santos, Brasil, nos últimos 50 anos, através do estudo de um perfil amostral, de onde os HPA foram extraídos e analisados, apresentando concentrações que variam de 0,06 a 7,90  $\mu\text{g.g}^{-1}$  de sedimento seco. Todos os perfis analisados apresentaram uma tendência de aumento na concentração dos HPA quando mais perto da superfície (MARTINS *et al.*, 2011).

Na região nordeste, apesar de incipiente, alguns pesquisadores começaram a determinar os níveis de HPA e HA nas áreas litorâneas. Em um estudo realizado no complexo lagunar de Mundaú-Manguaba, no estado de Alagoas, Maioli *et al.* (2010), apresentaram valores de HA totais variando entre 0,39 a 43,83  $\mu\text{g.g}^{-1}$  de sedimento seco. Santos (2011) e Lima *et al.* (2012), apresentaram em seus estudos, realizados no baixo estuário do Rio Sergipe (SE) valores de HPA variando entre 6,7 a 377,7  $\text{ng.g}^{-1}$  de sedimento seco, enquanto que os valores de HA variaram entre 9,7 e 553,2  $\mu\text{g.g}^{-1}$  de sedimento seco. Vale ressaltar que, apesar dos valores encontrados por esses autores serem compatíveis com os encontrados em outras regiões, tais valores podem ser considerados como sendo o *background* da região, uma vez que estes foram os primeiros estudos realizados neste ambiente para a determinação desses compostos na porção sedimentar e porque não apresentam indicativos da ação antrópica.

Estudos relatando a distribuição e a quantificação de HA em água ou sedimentos da Bacia Sedimentar de Sergipe-Alagoas são raros. Os estudos voltados para a determinação dos níveis de HPA e HA na plataforma continental nordestina estão muito restritos aos trabalhos desenvolvidos com o apoio da PETROBRAS em parcerias com universidades e institutos de pesquisas brasileiros. Assim, UFS/PETROBRAS (2004) fizeram um estudo de HPA na

Plataforma Continental de Sergipe e Alagoas e encontraram valores de HPA, para 154 amostras analisadas, que variaram entre 0,4 e 187,1 ng.g<sup>-1</sup>.

Em um trabalho publicado em 2011, Wagener e colaboradores reportaram a distribuição e quantificação de HA e HPA na coluna d'água e em sedimentos superficiais da bacia Potiguar, localizada na região que abrange a costa do estado do Ceará e Rio Grande do Norte. Os valores de HA e HPA encontrados nos sedimentos estudados foram considerados pelos próprios pesquisadores como baixos, variando entre 0,88 e 18,9 ng.g<sup>-1</sup> para o somatório dos 16 HPA considerados prioritários pela Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA-US) e entre 0,61 e 2,06 µg.g<sup>-1</sup> para o somatório total de HA (WAGENER *et al.*, 2011).

Na Bacia do Ceará, um estudo coordenado pelo Departamento de Engenharia de Pesca da Universidade Federal do Ceará, em parceria com a PETROBRAS, encontrou concentrações de HA totais variando entre 0,02 a 4,34 µg.g<sup>-1</sup>, enquanto que para os HPA totais foram encontradas concentrações variando entre 0,3 a 13,2 ng.g<sup>-1</sup> (PETROBRAS, 2007).

Quando comparados aos dados obtidos neste estudo, percebe-se que os valores reportados em estudos de ambientes da região nordestina (WAGENER *et al.*, 2011; PETROBRAS, 2007) são semelhantes aos obtidos tanto na plataforma continental Sergipe-Alagoas quanto nas áreas de influências dos Rios São Francisco, Sergipe, Vaza-Barris e Piauí-Real. Porém, quando comparados a ambientes estuarinos, como no caso do complexo lagunar de Mundaú-Manguaba, no estado de Alagoas (MAIOLI *et al.*, 2010), baía de Santos (MARTINS *et al.*, 2011) e no sistema estuarino de Laguna (Santa Catarina) (TAROZO *et al.*, 2010), percebe que os dados obtidos neste estudos são consideravelmente menores, chegando a cerca de até mil vezes menores.

Assim sendo, mesmo com a variação sazonal observada nos valores de THP bem como os dados obtidos para os HPA e os HA, que não apresentaram variação sazonal, os dados aqui reportados estão dentro da faixa de concentração média em outras regiões estuárias e/ou de plataforma continental (Tabela 4.57) e verifica-se que os sedimentos da plataforma continental Sergipe-Alagoas bem como os sedimentos das áreas de influência dos rios não apresentam indícios de contaminação ou influência antrópica.

**Tabela 4.57** - Valores de concentração de hidrocarbonetos alifáticos, policíclicos aromáticos, e mistura complexa não resolvida em sistemas marinhos

Localização	HA ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	MCNR ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	HPA Prioritários ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	HPA Totais ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Total de Amostras	Referências
Oceano Pacífico – México/USA	0,8 – 70,6	<LD <sup>e</sup> – 220,5	<LD – 1,93	-	24	Macias-Zamora, 1996
Mundaú-Manguaba e Rio Paraíba do Sul – Brasil	0,4 – 20,2	0,7 – 190,9	0,221 – 1,814	-	33 (22 + 11)	Maioli <i>et al.</i> , 2011
Rio York (Baía Chesapeake)	-	-	-	0,037 - 0,7412 <sup>b</sup>	Perfil POD (24) Perfil LY (16)	Arzayus <i>et al.</i> , 2002
Baía de San Francisco	-	-	-	<LD – 652 <sup>c</sup>	26	Oros e Ross, 2004
Baía de Sepetiba	0,26 – 2,65	<0,01 – 17,41	-	-	14	Carreira <i>et al.</i> , 2009
Baía de Todos os Santos	0,326 – 18,691	0,031 – 564,604	-	0,042 – 4,187	30	Wagener <i>et al.</i> , 2010
Canal de São Sebastião	0,0024 – 3,4	<LD - 23	-	<LD – 0,37 <sup>d</sup>	33	Silva e Bicego, 2010
Estuário de Laguna	12,6 – 2267,4	Nd <sup>f</sup> – 216,1	-	1,1 – 250,1	13	Tarozo <i>et al.</i> , 2010
Baía de Guanabara	0,7 – 56,7	15,4 - 2127	-	0,09 – 5,3	57	Meniconi <i>et al.</i> , 2002
Lagoa dos Patos	1,1 – 129,6	-	-	0,04 – 11,8	10	Medeiros <i>et al.</i> , 2005
Baía de Cienfuegos	2,25 – 7,25	45 - 590	-	0,45 – 10,5	17	Tolosa <i>et al.</i> , 2009
Baía de Narragansett	-	-	-	0,569 - 216	41	Hartmann <i>et al.</i> , 2004
Sistema estuarino Mundaú-Manguaba	27,8 – 139,5	2,8 – 109,6	0,03 – 0,23	-	46	Silva <i>et al.</i> , 2012
Rio Sergipe	9,7 – 553,2	-	0,07 – 0,38	-	09	Santos, 2011; Lima, 2012
Bacia Sedimentar Sergipe-Alagoas	-	-	0,0004 – 0,187	-	154	UFS/PETROBRAS, 2004
Bacia Potiguar	0,61 – 2,06	0,06 – 1,90	0,0009 – 0,019	-	295	Wagener <i>et al.</i> , 2011
Bacia do Ceará	0,02 – 4,34	0,03 – 3,42	0,0003 – 0,013	-	32	UFS/PETROBRAS, 2007
Santos, SP	-	-	-	0,06 – 7,90	95 (3 perfis)	Martins <i>et al.</i> , 2011
Plataforma Continental Sergie-Alagoas	0,11 – 1,92	nd	< LD – 0,078	< LD – 0,095	82	Este estudo