



---

## **II.5.1.3.2 QUALIDADE DA ÁGUA MARINHA E SEDIMENTOS**

### **A. Introdução**

O presente estudo objetiva caracterizar a qualidade da água e sedimento na área de influência da atividade de ampliação da malha de escoamento de gás da Bacia de Campos, Estado do Rio de Janeiro. Para tanto, foram utilizados como fonte de dados as informações contidas no relatório final do Programa de Monitoramento Ambiental Oceânico da Bacia de Campos, de 1994, e nos resultados das campanhas de amostragem de água e sedimento realizadas ao redor da plataforma de Pargo, de 1998.

O Programa de Monitoramento Ambiental Oceânico da Bacia de Campos foi realizado pela GEOMAP S/A - Estudos Ambientais e a FUNDESPA - Fundação de Estudos e Pesquisas Aquáticas, em convênio com o IOUSP - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, entre os anos de 1991 e 1992. Esse programa de monitoramento visou estabelecer um plano de ação de longo tempo, a partir da realização de estudos oceanográficos, multidisciplinares, que permitiram uma caracterização preliminar das condições oceanográficas daquela região. O relatório final deste programa, emitido em 1994, apresenta uma síntese sobre os procedimentos amostrais e resultados obtidos, e os resultados detalhados das campanhas de verão e de inverno.

As campanhas de campo realizadas na Plataforma de Pargo, no período de 29 a 31 de janeiro e de 21 a 23 de julho de 1998, visaram determinar a variação sazonal de características físicas e químicas da água e sedimento num raio de 3 km no entorno destas plataformas, situadas no trecho superior do talude continental, a 60 km da costa e a 100 metros de profundidade.



## **B. Localização Geográfica e Malha Amostral**

### **a) Programa de Monitoramento Ambiental da Bacia de Campos**

O Programa de Monitoramento Ambiental Oceânico da Bacia de Campos objetivou a obtenção de amostras para caracterização sedimentológica, biológica, física e química do fundo e das massas d'água, em área de aproximadamente 40.000 km<sup>2</sup> da plataforma continental, teve início em junho de 1991.

A região de estudo, localizada na Bacia de campos, Estado do Rio de Janeiro, está compreendida na área oceânica entre 21° 03' e 23° 03' Sul, e 39° 13' e 42° 00' Oeste. Nesta área foram realizados três cruzeiros: um no inverno de 1991 (interrompido), outro no verão de 1992 e um terceiro no inverno de 1992, subdivididos em etapas.

Na fase do levantamento sedimentológico, as estações de amostragem foram definidas de acordo com orientações existentes no Memorial Descritivo, ou seja, a partir da interpretação dos registros do sonar de varredura lateral e retorno às estações indicadas no Relatório de Dados Pretéritos. Após término das campanhas de sedimentos, os trabalhos prosseguiram com a mobilização da equipe de massas d'água.

Objetivando melhor recobrir a área de trabalho, as campanhas de massas d'água foram desmembradas em duas etapas, águas rasas e águas profundas. O desmembramento foi decidido após o início das coletas, em decorrência de problemas amostrais nas estações de águas profundas. As estações de coletas de águas rasas foram definidas segundo o critério de espaçamento oceânico de 10 milhas náuticas (ao longo dos perfis). Já as estações de águas profundas, obedeceram à sequência de profundidades 200, 500, 1.000, 1.500 m, tendo havido uma expansão até 2.000 m.

A localização das estações amostrais deste programa de monitoramento, que se encontram dentro da área de influência da atividade de ampliação da malha de escoamento de gás da Bacia de Campos, são apresentadas pela Tabela 5.1.3-6, a seguir. Nesta, as estações numeradas de 30 a 48 referem-se às coletas em águas rasas, e as numeradas de 70 a 79 das campanhas em águas profundas. Para uma melhor visualização da abrangência destas coletas, um mapa contendo a localização das estações de águas rasas e águas profundas é apresentado na Figura II.5.1.3-12 ao



final desta Seção.

Tabela 5.1.3-6: Informações sobre as estações de coleta de água do Programa de Monitoramento Ambiental Oceânico da Bacia de Campos

<b>Estação</b>	<b>Profundidade Local (m)</b>	<b>Latitude (G M S)</b>	<b>Longitude (G M S)</b>
30	200	22° 26' 44" S	40° 23' 00" W
31	114	22° 26' 30" S	41° 30' 00" W
32	104	22° 25' 50" S	40° 37' 10" W
33	65	22° 25' 15" S	40° 50' 10" W
34	51	22° 24' 30" S	40° 03' 00" W
35	40	22° 23' 45" S	41° 16' 27" W
36	38	22° 23' 10" S	41° 28' 30" W
37	17	22° 22' 45" S	41° 41' 20" W
39	23	22° 06' 27" S	40° 56' 19" W
40	38	22° 06' 01" S	40° 48' 48" W
41	46	22° 06' 01" S	40° 41' 00" W
42	50	22° 06' 02" S	40° 33' 12" W
43	60	22° 06' 02" S	40° 25' 24" W
44	52	22° 06' 01" S	40° 17' 36" W
45	74	22° 06' 01" S	40° 09' 48" W
46	104	22° 06' 55" S	40° 03' 18" W
47	138	22° 06' 15" S	40° 00' 25" W
48	200	22° 06' 15" S	40° 00' 25" W
70	2007	22° 28' 46" S	39° 46' 19" W
71	1530	22° 27' 45" S	39° 53' 09" W
72	1042	22° 27' 40" S	39° 59' 51" W
73	530	22° 26' 15" S	40° 14' 01" W
74	220	22° 26' 13" S	40° 21' 16" W
75	2042	22° 07' 37" S	39° 42' 57" W
76	1532	22° 07' 17" S	39° 47' 11" W
77	1041	22° 06' 37" S	39° 52' 08" W
78	528	22° 06' 45" S	39° 55' 11" W
79	213	22° 06' 59" S	40° 01' 01" W



---

## **b) Campanhas em Pargo**

As campanhas de amostragem de água na plataforma de Pargo, realizadas pela embarcação Astro Garoupa, obedeceram a um desenho amostral que compreendeu um conjunto de 10 estações para as coletas de massa d'água e 11 estações para sedimentos. As estações previamente determinadas foram localizadas em campo com o auxílio de *DGPS (Diferencial Geographic Position System)*, sendo também medida a profundidade local com o auxílio de um ecobatímetro.

As coletas de água foram estabelecidas com base no sentido preferencial da corrente momentânea e foram realizadas em três níveis: superfície (~1m), meio (~50m) e próxima ao fundo (~98m). A Tabela 5.1.3-7 apresenta os níveis e posições das estações de coleta de água em relação à plataforma de Pargo. A estação-controle localizou-se a 1.000m da plataforma, no sentido contrário à corrente preferencial.



Tabela 5.1.3-7: Informações sobre as estações de coleta de água das campanhas de campo ao redor da Plataforma de Pargo.

<b>Estação</b>	<b>Nível</b>	<b>Posição</b>	<b>Profundidade</b>
1	Superfície		(1m)
	Meio	2.000m	(50m)
	Fundo		(97m)
2	Superfície	1.500m	(1m)
3A	Superfície	1.000m	(1m)
3B	Superfície	1.000m	(1m)
	Superfície		(1m)
4A	Meio	500m	(50m)
	Fundo		(97m)
	Superfície		(1m)
4B	Meio	500m	(50m)
	Fundo		(94m)
	Superfície		(1m)
4C	Meio	500m	(50m)
	Fundo		(98m)
	Superfície		(1m)
4D	Meio	500m	(50m)
	Fundo		(93m)
	Superfície		(1m)
5	Meio	250m	(50m)
	Fundo		(95m)
	Superfície		(1m)
6	Meio	1000m	(50m)
	Fundo		(97m)



O delineamento amostral adotado para o sedimento foi composto por estações ao redor das plataformas. Para a Plataforma de Pargo, as estações foram distribuídas em círculos concêntricos nas distâncias de 250, 500 e 1.000 metros da plataforma, além da estação controle. Localizada a 3 Km de distância da mesma. A Tabela 5.1.3-8 apresenta as coordenadas das estações de coleta de sedimento ao redor da Plataforma de Pargo.

A Figura II.5.1.3-13, ao final desta Seção, revela a disposição das estações de coleta de água e sedimento ao redor da posição da plataforma de Pargo.

Tabela 5.1.3-8: Coordenadas UTM e Geográficas das estações de coleta de sedimento ao redor da Plataforma de Pargo.

<b>Estação</b>	<b>Distância (m)</b>	<b>N-UTM (m)</b>	<b>E-UTM (m)</b>	<b>Latitude (G M S)</b>	<b>Longitude (G M S)</b>
1A	250	7.538.280	363.030	22° 15' 20" S	40° 19' 45" W
1B	250	7.538.540	363.100	22° 15' 09" S	40° 19' 45" W
1C	250	7.538.670	362.730	22° 15' 07" S	40° 19' 56" W
1D	250	7.538.240	362.780	22° 15' 20" S	40° 19' 54" W
2A	500	7.538.060	363.150	22° 15' 26" S	40° 19' 41" W
2B	500	7.538.800	363.200	22° 15' 02" S	40° 19' 39" W
2C	500	7.538.900	362.660	22° 14' 59" S	40° 19' 57" W
2D	500	7.538.100	362.500	22° 15' 25" S	40° 20' 04" W
3B	1000	7.539.160	363.550	22° 14' 51" S	40° 19' 27" W
3D	1000	7.537.740	362.150	22° 15' 36" S	40° 20' 16" W
4A (Controle)	3000	7.536.320	364.940	22° 16' 23" S	40° 18' 39" W



## **C. Metodologia de Coleta de Água**

O filme superficial da coluna d'água marinha tende a acumular compostos orgânicos e inorgânicos. No caso dos metais traço e de compostos orgânicos esta característica se torna crítica em função das baixas concentrações usualmente observadas na água do mar. Portanto, para se coletar amostras de água para a análise destes parâmetros, se deve tomar cuidados em relação ao contato da parede interna do próprio amostrador com o filme superficial. Para tal foram utilizados equipamentos coletores de água, como as garrafas de Ninskin, Nansen, Van Dorn e Go-Flo, as quais descem fechadas na coluna d'água e somente são abertas na profundidade desejada para efetuar a amostragem.

### **a) Programa de Monitoramento Ambiental da Bacia de Campos**

#### Oxigênio Dissolvido e pH

As amostras de água do mar para oxigênio dissolvido (OD) e potencial hidrogeniônico (pH) foram coletadas com garrafas de Nansen convencionais. Cada amostra para OD foi coletada em duplicata em frascos de vidro de boro-silicato escuros com volume aproximado de 60 mL. As amostras para pH foram coletadas em frascos de vidro de boro-silicato de 125 mL.

#### Nutrientes e Pigmentos

Coletadas em até 8 níveis distintos conforme permitido pela profundidade local (superfície, 5, 10, 20, 50, 150 metros, e próximo ao fundo), através de garrafas Van Dorn, as amostras foram filtradas em filtros GF/F (Milipore) sob pressão negativa máxima de 200 mm de Hg. O filtrado foi acondicionado em frascos plásticos para a determinação de fosfatos e silicatos, e em frascos de vidro para as análises de nitratos e nitritos. Estes frascos, com capacidade de 200 mL, foram então armazenados a  $-20^{\circ}\text{C}$  até o momento das análises.

As subamostras retidas nos filtros GF/F foram utilizadas para a determinação de pigmentos fitoplanctônicos (clorofila a, feofitina e clorofila total). Para tal, os filtros foram mantidos em ambiente seco, a  $-20^{\circ}\text{C}$  até o momento da análise.



---

## Hidrocarbonetos

Para a determinação de hidrocarbonetos na coluna d'água, foram coletadas amostras de superfície, meio e fundo, ou superfície, abaixo e acima da termoclina e fundo, quando havia termoclina. As coletas de amostras de água foram feitas com garrafas tipo Go-Flo recobertas com teflon, de 10 L de capacidade, utilizando-se cabo de aço encapado com polietileno.

As amostras de superfície foram coletadas em frasco de vidro âmbar de 2 L, acoplado a um suporte de aço-inox que era lançado logo após a chegada da embarcação à estação, conforme o manual da Comissão Internacional Oceanográfica (COI, 1984).

Toda a vidraria utilizada era previamente lavada com detergente, água destilada, etanol destilado e n-hexano. Imediatamente antes do uso, a mesma era novamente lavada com n-hexano.

## **b) Campanhas em Pargo**

### OD e pH

As amostras de água ao redor da plataforma de Pargo foram coletadas com garrafa Niskin de 10 L. A primeira amostra drenada da garrafa de coleta para um frasco de DBO de 300 mL foi imediatamente (5 minutos no máximo) fixada com soluções de manganês e iodeto, para a determinação de oxigênio dissolvido. Em seguida foi coletada a amostra para a determinação de pH, sendo esta armazenada em um frasco de DBO de 300 mL, que foi completamente preenchido com a amostra para evitar contato desta com o ar.

### Nutrientes e Clorofila-a

A amostra para a determinação de nutrientes foi coletada com um frasco de polipropileno de 1000 mL previamente lavados com HCl 1:1 e rinsados com água ultrapura (Milli-Q Gradient UV). Antes de coletar as amostras, os frascos foram rinsados com as amostras. As amostras para as análises de nutrientes foram imediatamente (5 minutos no máximo) congeladas em freezer.

Para a análise de clorofila-a foram utilizados frascos plásticos de cor verde





de 2000 mL, sendo o conteúdo destes imediatamente (15 minutos no máximo) filtrados a vácuo, sob pressão máxima de 250 mm de Hg, em membranas de celulose Millipore® HAWP com poros de 0,45 µm, protegidas da luz. Os filtros foram guardados envoltos em papel alumínio e armazenados em frasco de plástico escuro contendo sílica gel, no freezer.

### Sulfetos e Fenóis

Para a análise de sulfetos, amostras da água do mar coletadas em garrafa de Niskin eram transferidas para frascos de polietileno de 100 mL, sendo preservadas pela adição de quatro gotas de acetato de zinco 2 molar, seguidas da adição de hidróxido de sódio até pH > 9. Os frascos contendo as amostras foram mantidos refrigerados até o momento da análise.

Para fenóis, as amostras foram coletadas em garrafa Go-Flo revestidas internamente com teflon (*General Oceanics* de 2,5 L) e transferidas para frascos de vidro de 125 mL com tampas de teflon. As amostras eram preservadas com ácido clorídrico até pH < 2, e os frascos recobertos com folha de alumínio e mantidos refrigerados até o momento da análise.

### Hidrocarbonetos

Para a amostragem de água para análise de hidrocarbonetos, a garrafa Go-Flo era submetida ao procedimento inicial de limpeza e descontaminação, o qual consistia na lavagem com água e detergente (Extran), e enxágüe com água de torneira, água Milli-Q e solvente (n-hexano). Entre cada estação a garrafa foi descontaminada com n-hexano. As amostras foram extraídas no barco logo após a coleta, sendo utilizado o volume total da garrafa, de 2,5 L.

### Metais Pesados

Para os metais dissolvidos na coluna d'água, as amostragens foram realizadas com a garrafa Go-Flo previamente lavada com água e detergente, rinsada com água deionizada, HNO<sub>3</sub> 10% e água Milli-Q. Entre cada estação, no laboratório da embarcação, a garrafa era novamente descontaminada com HNO<sub>3</sub>, 1M e água Milli-Q.

As amostras coletadas foram transferidas para frascos de 100 mL de polietileno de alta densidade que foram previamente rinsados duas vezes com a amostra e depois preenchidos com a própria amostra. Todas foram conservadas no congelador até o momento da análise. Os frascos de



polietileno utilizados para armazenagem das amostras foram previamente lavados com água e detergente e, em seguida, rinsados com água deionizada, depois imersos em  $\text{HNO}_3$  10% por 24 horas e, finalmente, rinsados com água Milli-Q.

## **D. Metodologias de Coleta de Sedimento**

### **a) Programa de Monitoramento Ambiental da Bacia de Campos**

Tendo em vista que as coletas de sedimento abrangiam uma área de aproximadamente 40.000 km<sup>2</sup> da Plataforma Continental, compreendendo estações entre as isóbatas de 20 e 200 m, utilizou-se diferentes tipos de amostradores de fundo de acordo com o tipo de substrato. Assim, substratos de consistência lamosa foram amostrados com uso de *Box-corer* de 30 cm de lado, e substratos arenosos ou biodetríticos por busca-fundo do tipo *Van-Veen*, atrelados ao guincho de tonelagem da embarcação.

#### Granulometria

O material sedimentar a ser estudado foi recolhido de forma manual utilizando uma pequena espátula de plástico, através da qual foram separados aproximadamente 300 g de sedimento, e acondicionado em sacos plásticos etiquetados com o número da estação e a respectiva réplica, não necessitando de maiores cuidados de transporte para o laboratório.

Os sedimentos para a análise de matéria orgânica também foram coletados manualmente por uma espátula plástica. O material foi acondicionado em pequenos potes plásticos, devidamente etiquetados e colocados em refrigerador.

#### Hidrocarbonetos

Para a determinação dos hidrocarbonetos em sedimentos, a camada superficial do substrato foi retirada com uma colher de metal e um mínimo de 200 g de sedimento foi transferido para uma embalagem de alumínio previamente lavada com etanol. Depois de fechadas, as amostras foram acondicionadas em freezer à -15°C até a análise no Instituto Oceanográfico da USP - IOUSP.

Toda a vidraria utilizada foi previamente lavada com detergente, água

destilada, etanol destilado e n-hexano. Imediatamente antes do uso, a mesma era novamente lavada com n-hexano. Todos os reagentes foram testados nas condições de uso.

## b) Campanhas de Pargo

As amostras de sedimento foram coletadas utilizando-se um *box-corer* de dimensões 30x30x30 cm. O subfracionamento das amostras ocorreu obedecendo a um grau de prioridade, segundo o esquema apresentado na Tabela 5.1.3-9 abaixo. O sedimento que esteve em contato com a lâmina do *box-corer* foi desprezado.

Tabela 5.1.3-9: Esquema de subamostragem do box-corer

Granulometria	Radioisótopos (não considerado neste relatório)	LIVRE	CNP (não considerado neste relatório)
LIVRE	Hg	Metais Pesados	Hidrocarbonetos
Hidrocarbonetos	Metais Pesados	Hg	LIVRE
CNP (não considerado neste relatório)	LIVRE	Radioisótopos (não considerado neste relatório)	Granulometria

CNP= carbono, nitrogênio e fósforo; Hg= mercúrio.

### Granulometria

As amostras foram coletadas utilizando-se uma pequena pá de plástico, sendo separados aproximadamente 300 g de sedimentos. O procedimento de coleta deu-se com a inserção vertical da pá na borda da totalidade da amostra obtida, recolhendo-se o material a partir da camada superficial até o fundo, coletando-se aproximadamente 10 cm de coluna sedimentar, no caso de homogeneidade do material. Tal procedimento foi executado em



todas as estações, uma vez que os sedimentos não apresentaram visualmente características distintas. O material retirado foi devidamente acondicionado em sacos plásticos, etiquetados com o número da estação e a respectiva réplica.

Os sedimentos para a análise do teor de matéria orgânica foram coletados manualmente por uma pá de plástico menor do que a utilizada na granulometria, sendo o material acondicionado em pequenos potes plásticos, devidamente etiquetados e colocados em refrigerador. O transporte das amostras foi feito num isopor fechado, com um saco de gelo no interior.

### Hidrocarbonetos

A amostra para análise de hidrocarbonetos foi obtida do amostrador *box-corer* com espátula de metal e colocada em frasco de vidro de boca larga e tampa de teflon, previamente descontaminado. Foi amostrada somente a camada superficial ao testemunho (0 – 2 cm), demarcada com dois anéis de aço inox de 7 cm de diâmetro por 2 cm de altura. O sedimento dos dois quadrantes foi recolhido em um mesmo frasco, homogeneizado e armazenado em *freezer*. Entre as estações procedeu-se a descontaminação da espátula e do anel de aço inox com água, Extran e n-hexano.

### Metais Pesados

Para as análises de metais pesados foram retiradas quatro subamostras através de tubos de acrílico do *box-corer*. O procedimento de réplicas adotado (n=4) viabilizou, dentro de critérios de custo e benefício, uma visão mais precisa da variabilidade ambiental. Após a coleta, todo o material foi estocado em pequenos recipientes plásticos e mantido sob refrigeração até a chegada ao laboratório.

## **E. Metodologias de Análises de Água**

### **a) Programa de Monitoramento Ambiental da Bacia de Campos**

#### Oxigênio Dissolvido e pH

O oxigênio dissolvido foi determinado pelo método de Winkler modificado, segundo Grasshoff *et al.* (1983), com desvio padrão de  $\pm 0,03$  mL/L, utilizando-se um analisador de OD da Hidrobios-Kiel.



Para pH, foi utilizado o pH-metro digital B-375 da Micronal, com eletrodo combinado de vidro Ag/AgCl. A calibração deste foi feita na escala NBS (*National Bureau of Standards*), com soluções tampões Bates 1:1, pH 6,881; 1:3:5, pH 7,429 e Bórax, pH 9,225 a 20°C (FAO, 1975). O pH *in situ* foi corrigido de acordo com a equação de Gieskes (1969), e a precisão da medida foi de  $\pm 0,005$  unidades de pH.

As medidas de oxigênio dissolvido (OD) e potencial hidrogeniônico (pH) foram feitas imediatamente após as coletas, evitando-se assim, qualquer alteração das amostras através de trocas com a atmosfera ou a processos biológicos ocorridos nas mesmas.

### Nutrientes e Pigmentos

As análises para nutrientes e pigmentos foram realizadas nos laboratórios do Instituto Oceanográfico da USP, segundo as metodologias descritas pela Tabela 5.1.3-10 a seguir, e utilizando um espectrofotômetro Incibrás, mod. MF-190.

Tabela 5.1.3-10: Metodologias para as análises de nutrientes e pigmentos.

Parâmetro	Método	Referência
Nitrato e Nitrito	Espectrofotometria	Aminot, 1983
Fosfato e Silicato	Espectrofotometria	Grasshoff, 1983
Material Orgânico em Suspensão	Gravimetria	EPA, 1976
Clorofila-a e Feofitina	Espectrofotometria	Lorentzen, 1967
Clorofila Total	Espectrofotometria	Strickland & Parsons, 1968

### Hidrocarbonetos

As determinações de hidrocarbonetos aromáticos dissolvidos na água do mar foram efetuadas pelo método espectrofluorimétrico, recomendado internacionalmente pela Comissão Oceanográfica Intergovernamental (COI), descrito em UNESCO (1984).

As amostras de 2 L de água do mar foram extraídas a bordo, dentro do próprio frasco de coleta, por duas vezes, com 20 mL de n-hexano, grau resíduo. Os extratos combinados são guardados em frascos âmbar, com



tampa esmerilhada à  $-15^{\circ}$  C até análise em terra. No laboratório, adicionou-se  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como secante, e o extrato foi concentrado a 10 mL em evaporador rotativo a vácuo.

Utilizou-se para essa determinação um espectrofluorímetro Perkin-Elmer mod. LC 240. Para se fazer a quantificação, utilizou-se como padrão um óleo cru intemperizado, através do qual uma curva de calibração foi feita. Com isso, pode-se avaliar a concentração total de hidrocarbonetos do petróleo nas amostras. Nessa curva de calibração utilizou-se o óleo da Plataforma de Enchova previamente destilado para a remoção dos compostos mais leves, sendo os resultados expressos em  $\mu\text{g/L}$  de equivalentes em óleo do campo de Enchova. Foi construída uma curva na faixa de 0 a 10  $\mu\text{g/L}$  de equivalentes de óleo cru do campo de Enchova, "intemperizado", dissolvido em hexano. O limite prático de detecção destas condições de trabalho foi de 0,04  $\mu\text{g/L}$ .

## **b) Campanhas de Pargo**

### Oxigênio Dissolvido e pH

A determinação do OD foi realizada pelo Método Iodométrico ou de Winkler, com modificação de azida, tendo este sido fixado em campo, imediatamente após a coleta de água. O pH foi imediatamente determinado em potenciômetro Corning Digital 112 com eletrodo combinado de vidro e calibrado com tampões de pH 7,425 e 9,001, segundo descrito por Grasshoff *et al.* (1983).

### Nutrientes

Para todos os métodos as amostras foram analisadas em triplicata. O Ortofosfato reativo foi determinado pelo método fosfomolibídico (Grasshoff *et al.*, 1983). Para o Fósforo Total, as amostras foram digeridas com persulfato de potássio em meio ácido, e determinadas pelo método anterior.

O Nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_3 + \text{N-NH}_4^+$ , a partir de agora denominado "amônia") foi determinado pelo método do azul de indofenol (Parsons *et al.*, 1984a). O Nitrito foi determinado pelo método da diazotação (Grasshoff *et al.*, 1983). O Nitrato foi determinado por redução em coluna de Cd-Cu



seguido de diazotação (Grasshoff *et al.*, 1983), tendo sido analisado via análise por injeção em fluxo.

O Silicato foi determinado pelo método silicomolibídico (Grasshoff *et al.*, 1983). Os métodos colorimétricos foram executados em espectrofotômetro UV-Vis Perkin-Elmer® Lambda 20, com duplo feixe ótico e em cubetas de 10 cm de percurso.

Ainda, as análises de rotina tem seus resultados aferidos contra padrões certificados *Marine Nutrient Standard Kit* da Ocean Scientific International (<http://www.oceanscientific.com>), e os resultados de ortofosfato, nitrito, nitrato e silicato foram apresentados na tabela 5.1.3-11. Não foi disponível padrão certificado para a determinação de amônia, e o limite de detecção para este ensaio foi de 0,03 µM.

Tabela 5.1.3-11: Dados sobre controle de qualidade analítico para as determinações de ortofosfato, nitrito, nitrato e silicato, obtido através da determinação de soluções padrão da Ocean Scientific International (OSI).

	Padrão da Ocean Scientific International (µM)		Limite de Detecção (µM)
	Esperado	Obtido	
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,00	1,00±0,01(1%)	0,02
	2,00	2,04±0,02(1%)	
	5,00	4,88±0,03(1%)	
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,00	0,95±0,02(2%)	0,02
	2,00	1,96±0,02(1%)	
	5,00	4,83±0,07(2%)	
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,00	0,96±0,06(6%)	0,10
	2,00	1,96±0,02(1%)	
	5,00	4,94±0,05(1%)	
Si-SiO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,00	1,03±0,01(1%)	0,02
	2,00	2,04±0,02(1%)	
	5,00	4,98±0,05(1%)	



---

### Clorofila-a

A extração do pigmento clorofila-a foi feita com a coleta de amostras de água, submetidas a filtração por meio de uma bomba a vácuo, com membranas de acetato de celulose, de cor branca, com 47 mm de diâmetro e porosidade de 45  $\mu$ , utilizando-se 10 mL de acetona a 90% como solvente. As membranas, juntamente com o solvente, foram colocadas em tubos de pyrex com tampa de baquelite, envolvidos em papel laminado, os quais foram deixados em repouso no escuro à temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 2$ ), por um período de 24 horas.

As medidas foram feitas em espectrofotômetro e fluorímetro Turner Designs<sup>®</sup> TD-700, em cubetas de 1 cm de percurso óptico para a leitura das absorbâncias nos seguintes comprimentos de onda 630, 645 e 665 nm. Os cálculos foram feitos pelas equações descritas por Parsons *et al.* (1984a). Os aparelhos foram calibrados com clorofila *a* pura (Sigma<sup>®</sup> C-6144), e o limite de detecção para este ensaio foi de 0,01  $\mu\text{g/L}$ . Para redução da turbidez, os extratos foram centrifugados a 3.500 rpm antes de cada leitura no espectrofotômetro.

### Hidrocarbonetos

Tendo em vista a sensibilidade dos métodos de análise de hidrocarbonetos e a suscetibilidade do analito às contaminações, toda a vidraria utilizada nas análises foi lavada com detergente (Extran), enxaguada com água da torneira e água destilada, seguido de rinsagem com acetona, para retirar a umidade residual, e diclorometano. Após seco o material foi recoberto com folha de alumínio e estocado em local limpo para prevenir acumulação de poeira e outros contaminantes. No barco, devido a dificuldade de manipulação de muitos solventes, os funis de extração foram lavados com água e detergente e rinsados apenas com n-hexano. A lã de vidro utilizada no processo de extração foi pré-extraída com diclorometano em soxhlet, e o sulfato de sódio foi pré-calcinado à  $400^{\circ}\text{C}$ , durante 4h para evitar contaminação.

As amostras de água do mar foram extraídas imediatamente após a coleta, no laboratório instalado à bordo do navio Astro Garoupa, segundo a metodologia descrita em IOC-UNESCO, 1984. Como não foi realizada a filtração das amostras, os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) associados ao material particulado foram também extraídos. Cada amostra





de água do mar foi transferida para funil de extração de 3 L, onde foram adicionados 30 mL de hexano (JT BAKER grau Resi-analysed), e procedeu-se a extração dos HPAs por agitação manual durante 3 minutos. Após a decantação, retirou-se a fase aquosa, procedendo-se em seguida a medida do volume de água do mar extraído (em média cerca de 2,5 L). O extrato hexânico foi recolhido em frasco âmbar com tampa de teflon e armazenado sob refrigeração.

No laboratório do CENPES/ PETROBRAS, os extratos foram percolados sobre sulfato de sódio anidro (previamente calcinado à 400°C, durante 4h) e foram concentrados em evaporador rotatório à pressão reduzida de 70 psi e temperatura de 55°C, e corrente de nitrogênio, até um volume final de 2 mL.

Nos extratos obtidos foi realizada a análise para determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs totais) por injeção em fluxo e detecção por Fluorescência de UV. As análises foram acompanhadas de brancos do processo e adição do padrão de criseno em água Milli-Q. Este ensaio foi realizado por injeção em fluxo (FIA) e detecção por fluorescência, obedecendo aos critérios descritos na literatura (IOC-UNESCO, 1984 e 1990). O sistema de injeção em fluxo consistiu em uma bomba Waters, modelo 510, conectada a uma válvula de seis vias (Rheodyne) e a um detector de fluorescência Hewlett Packard, modelo 1046B (amostras da campanha de verão/98) ou Spectrovision, modelo FD300 (amostras da campanha de inverno/98).

Os comprimentos de onda de excitação e emissão foram 310 e 360nm, respectivamente. Os HPAs totais foram medidos em equivalentes de criseno, utilizando-se uma curva de calibração diária, com este composto, em cinco níveis de concentração na faixa de 0,086 a 3,5 µg/mL. As soluções foram preparadas no dia, a partir de uma solução estoque de criseno em n-hexano na concentração de 17,2 mg/L.

As análises foram realizadas em duplicata para cada extrato de amostra e os resultados estão expressos em µg/L. Os limites práticos de detecção foram respectivamente, 0,12 e 0,06 µg/L, para as campanhas de verão e inverno/98. Quanto à qualidade dos resultados, o laboratório executou brancos do processo e adição de padrão à água em concentração de 1µg/L (*spike* de criseno). Os valores de recuperação do criseno situaram-se entre 45 e 125%, com média em 75% (n=8). Estes dados são considerados



aceitáveis em análises de traços de hidrocarbonetos em água e são comparáveis aos obtidos por outros autores (LARA et al., 1995; GEOMAP/FUNDESPA, 1994).

### Sulfetos

As amostras, previamente preservadas com acetato de zinco e hidróxido de sódio, foram destiladas em meio ácido (HCl 1:1, 20 mL ou até total dissolução do precipitado). O sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) desprendido foi absorvido em solução alcalina (NaOH 1M), e, posteriormente, determinado por cromatografia de íons por detecção amperométrica. Utilizou-se um cromatógrafo de íons DIONEX, modelo DX-300, com detector PED (*Pulsed Electrochemical Detector*). A análise foi realizada em coluna AS-7 DIONEX, usando como eluente uma solução de hidróxido de sódio 0,2 M e oxalato de sódio 7,5 mM, com fluxo de 1,5 mL/min. A quantificação foi realizada por padronização externa em integrador HP 3396-A.

### Fenóis

As amostras foram analisadas por microextração em fase sólida (MEFS), em fibra de poliácrlato de 85  $\mu m$ , mergulhando-se a fibra diretamente na água do mar. Em seguida os compostos extraídos e retidos na microfibra foram totalmente transferidos e analisados por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC). Utilizou-se uma alíquota de 25 mL de água do mar, previamente preservada, no momento da coleta, com ácido clorídrico. Ao iniciar a análise o pH foi verificado e ajustado com HCl até  $pH < 2$  (papel indicador), e foram adicionados cerca de 7 g de cloreto de sódio para causar o efeito *salting out*, que melhora a performance da extração. A extração ocorreu em placa de agitação magnética com rotação de 800 rpm, por um período de 30 min.

Para a calibração foi usada uma mistura de compostos fenólicos certificada contendo os seguintes compostos: fenol, 2-clorofenol, 2-nitrofenol, 2,4-dimetilfenol, 2,4-diclorofenol, 4-cloro-3-metilfenol, 2,4,6-triclorofenol, 2,4-dinitrofenol, 4-nitrofenol, 2-metil 4,6-dinitrofenol e pentaclorofenol, na concentração de 2000  $\mu g/mL$  (padrão EPA 604 fornecido pela Restek) e as diluições foram feitas com água Milli-Q. A análise foi realizada por padronização externa e os padrões de calibração foram preparados nas concentrações de 1, 5, 10, 20, 40  $\mu g/L$ . Todos os padrões foram extraídos da mesma maneira que as amostras.



---

## Metais Pesados

Pretendeu-se, inicialmente, determinar por leitura direta com espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) os seguintes metais: Al, Ag, As, Ba, Cr, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, Sn, V e Zn. Foram realizados testes utilizando-se a amostra de referência NRC CASS 3.

Com base nos resultados obtidos, concluiu-se que, nas condições disponíveis no Departamento de Química, PUC-Rio, foram possíveis apenas as seguintes determinações: As e Se, com geração de hidretos acoplada ao ICP-MS, Ba por leitura direta utilizando-se a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) e V por leitura direta com ICP-MS com nebulização através de um nebulizador ultra-sônico.

### **Determinação de Bário em Solução**

As concentrações de bário na água do mar foram obtidas através da leitura direta das amostras em um espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) Perkin-Elmer, modelo 1000.

Construiu-se uma curva de calibração, partindo-se de um padrão de bário Merck, diluído em HNO<sub>3</sub> 1%, com soluções de 2,5, 5,0 e 10,0 µg/L. De modo a avaliar o efeito matriz, outras duas curvas de calibração foram construídas por adição de padrão, nos níveis acima, às duas das amostras analisadas. A razão entre o coeficiente linear da curva de calibração em HNO<sub>3</sub> 1% e o da água do mar foi, em ambos os casos, de 1,7. Este fator foi utilizado para corrigir a concentração medida das demais amostras de água do mar. Foi utilizado um tempo de aspiração de 20 segundos antes do início das leituras, sendo estas realizadas em triplicata. Como branco utilizou-se água Milli-Q.

### **Determinação de Arsênio e Selênio em Solução**

Arsênio e Selênio foram determinados por geração de hidretos acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (HG-ICP-MS). A geração de hidretos deu-se através de um sistema de injeção em fluxo, FIAS, Perkin-Elmer, operando nas condições prescritas pelo fabricante, sendo a concentração de NaBH<sub>4</sub> de 0,5% para o arsênio e 0,05% para o selênio.



## **Determinação de Vanádio em Solução**

Vanádio foi determinado nas amostras de água do mar por leitura direta com ICP-MS, Perkin-Elmer ELAN 5000, após diluição 1:100 com água Milli-Q. Construiu-se um curva de calibração, partindo-se de um padrão de vanádio Merck, diluído em HNO<sub>3</sub> 1%, com soluções de 0,05, 0,25, 1,0 e 2,5, 5,0 e 10,0 µg/L. De modo a corrigir o efeito matriz, utilizou-se escândio como padrão interno. Foi utilizado um tempo de aspiração de 20 segundos antes do início das leituras, sendo estas realizadas em triplicata. As amostras foram analisadas após diluição 1:100 com HNO<sub>3</sub> 1%, e adição do padrão interno. Como branco utilizou-se HNO<sub>3</sub> 1%, contendo escândio na mesma concentração empregada nas amostras.

## **F. Metodologias de Análise de Sedimento**

### **a) Programa de Monitoramento Ambiental da Bacia de Campos**

#### Granulometria

A caracterização da cobertura sedimentar foi fornecida a partir da identificação e análises laboratoriais das amostras com o objetivo de proporcionar o reconhecimento das diferentes fácies sedimentares e suas características, além de favorecer a identificação de eventuais modificação sazonais ocorridas nas duas campanhas de amostragens.

Durante o levantamento geológico, as amostras coletadas foram descritas a bordo e encaminhadas para o tratamento laboratorial na GEOMAP S/A ESTUDOS AMBIENTAIS.

O método clássico utilizado de peneiramento e pipetagem nas análises granulométricas seguiu a escala de Wentworth (1922) (Tabela 5.1.3-12), expressa em phi ( $\Phi$ ), facilmente transformada por uma relação simples pelo diâmetro do grão (em mm):

$$\Phi = -\log_2 mm$$



Tabela 5.1.3-12: Intervalos de classificação granulométrica segundo Wentworth (1922).

CLASSIFICAÇÃO	F
areia muito grossa	-1 a 0
areia grossa	0 a 1
areia média	1 a 2
areia fina	2 a 3
areia muito fina	3 a 4
silte	4 a 8

A separação das frações finas e grosseiras foi realizada por peneiramento via úmido, após o tratamento prévio das amostras, e a separação das frações grosseiras por peneiramento a seco em um conjunto de peneiras com intervalos de  $0.5 \Phi$ .

A determinação dos teores de siltes e argilas ocorreu através de pipetagem, segundo a Lei de Stocks. Nas amostras com expressiva fração carbonática, foram eliminados os carbonatos e uma nova análise granulométrica foi realizada na amostra descarbonatada. A determinação do teor de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) nos sedimentos foi efetuada com a utilização de ácido clorídrico 25% a frio, enquanto que, na análise de matéria orgânica, usou-se perhidrol 30% a frio e 50% a quente, adotando-se os procedimentos de Gross (1971).

A caracterização dos sedimentos superficiais da Bacia de Campos baseou-se nas características composicionais das amostras, na classificação textural modificada de Shepard (1954), segundo as frações entre cascalho, areia, silte e argila, e nos parâmetros estatísticos de Folk & Ward (1957), calculados através das equações apresentadas pela Tabela 5.1.3-13, a seguir.

Tabela 5.1.3-13: Equacionamento dos parâmetros estatísticos de Folk & Ward (1957), segundo a unidade phi ( $\Phi$ ).

Parâmetro	Equação
Mediana (D50)	$\Phi 50$
Média ( $\mu$ )	$\frac{\Phi 16 + \Phi 50 + \Phi 84}{3}$
Desvio Padrão Gráfico ( $\sigma$ )	$\frac{\Phi 84 - \Phi 16}{4} + \frac{\Phi 95 - \Phi 5}{6,6}$
Assimetria Gráfica (SKI)	$\frac{\Phi 16 + \Phi 84 - 2\Phi 50}{2,44(\Phi 84 - \Phi 16)} + \frac{\Phi 5 + \Phi 95 - 2\Phi 50}{2(\Phi 95 - \Phi 5)}$
Curtose Gráfica (KG)	$\frac{\Phi 95 - \Phi 5}{2,44(\Phi 75 - \Phi 5)}$
Curtose Normalizada ( $K'_G$ )	$\frac{KG}{1 + KG}$

Os intervalos referentes ao desvio padrão, assimetria, curtose e curtose normalizada (em valores adimensionais) foram definidos por Folk (1968), como apresentados, respectivamente, pelas Tabelas 5.1.3-14 e 5.1.3-15, a seguir.

Tabela 5.1.3-14: Intervalos referentes ao desvio padrão.

Desvio padrão gráfico		
muito bem selecionado	(MtBS)	< 0,35
bem selecionado	(BS)	0,35 a 0,50
moderadamente bem selecionado	(MBS)	0,50 a 0,71
moderadamente selecionado	(MS)	0,71 a 1,00
pobrememente selecionado	(PS)	1,00 a 2,00
muito pobrememente selecionado	(MPS)	2,00 a 4,00
extremamente mal selecionado	(EMS)	> 4,00

Tabela 5.1.3-15: Intervalos referentes à assimetria.

Assimetria gráfica		
assimetria muito negativa	(AMN)	-1,0 a -0,3
assimetria negativa	(AN)	-0,3 a -0,1
Simétrica	(S)	-0,1 a 0,1
assimetria positiva	(AP)	0,1 a 0,3
assimetria muito positiva	(AMP)	0,3 a 1,0

### Hidrocarbonetos

O teor de hidrocarbonetos nos sedimentos foi determinado de acordo com o procedimento descrito em UNESCO (1990). Os sedimentos foram descongelados e secos em estufa a 50-60° C. Extraíu-se uma alíquota de 30 g de sedimento seco, com 80 mL de uma solução 50% em volume de diclorometano em n-hexano, em Soxhlet, por 8 horas. A cada bateria de 8 amostras, realizou-se em paralelo um branco de vidraria e reagente. Evaporou-se o extrato num evaporador rotativo à vácuo até 3 mL aproximadamente, e adicionou-se raspas de cobre ativado até não mais se verificar oxidação do mesmo, para a remoção do enxofre que pode interferir nas análises por cromatografia gasosa.

No caso da análise de hidrocarbonetos em sedimentos, foi utilizado o método da adição de padrão interno, que é o mais indicado para métodos de cromatografia em fase gasosa. Como padrão, foi usado o n-heptadeceno, que era adicionado na proporção de 0,15 µg/g de sedimento, sendo a porcentagem de recuperação do método de 88%.

Submeteu-se a extrato à cromatografia de adsorção em uma coluna mista de alumina e sílica-gel (4 e 12 mL, respectivamente, parcialmente desativadas com 5% em peso de água). Para se verificar a existência de interferentes, realizou-se um branco de coluna à cada bateria de extração. Eluiu-se a coluna com 24 mL de n-hexano e o mesmo foi concentrado em evaporador rotativo a vácuo à 1 mL num frasco calibrado. Deste extrato final, 1 µL é injetado num cromatógrafo HP 5890 A, numa coluna capilar de 25 m de SE-52, sem divisão de fluxo ("splitless"). Utilizou-se n-heptadeceno como padrão interno.



Os hidrocarbonetos totais foram calculados como a somatória das áreas em relação à área/massa do n- heptadeceno, de acordo com o método do padrão interno. A identificação foi feita utilizando-se padrões externos contendo n-alcanos com 11 a 32 carbonos.

## **b) Campanhas de Pargo**

### Granulometria

Inicialmente, as amostras precisaram ser preparadas para a análise granulométrica, procedendo-se a retirada do conteúdo de sal dos sedimentos, por lavagens sucessivas com água destilada. Terminada a lavagem os sedimentos foram colocados em estufa até a secagem total. O procedimento descrito se aplica tanto para as areias como para as lamas.

Devidamente secas, as amostras foram quarteadas sucessivamente até a obtenção de aproximadamente 50 g para as areias e 30 g para as lamas. A partir de então, foi feita a eliminação da parte carbonática pela aplicação direta de ácido clorídrico (HCl) nos sedimentos.

Eliminada a fração carbonática, uma nova seqüência de lavagens foi feita para a eliminação total dos resíduos da reação química. Novamente as amostras foram colocadas para secar. Tal seqüência se aplica tanto para grossos como para finos. Terminada a eliminação dos sais e da fração biodetrítica o procedimento de análise entre as areias e as lamas assume uma metodologia específica para cada uma. As areias foram analisadas a seco por peneiramento e as lamas por via úmida e pipetadas.

No procedimento a seco as amostras foram colocadas numa seqüência de peneiras com intervalo de  $0,5 \Phi$  (phi) acopladas a um agitador por 20 minutos. O material retido em cada peneira foi pesado em uma balança de precisão 0,01 g, sendo os valores marcados em planilhas de laboratório.

A análise das lamas consiste primeiramente na separação do material mais grosso pela lavagem manual da amostra sobre uma peneira de abertura 0,062 mm. Os sedimentos mais finos que passaram por essa malha ficaram depositados numa proveta com capacidade de 1000 mL. Os mais grossos foram acondicionados em recipientes e colocados para secar em estufa por 24 horas ou até secarem totalmente, e feito o procedimento a seco.





Terminada tal operação, o volume da proveta com os finos foi completado com água destilada e 20 mL de defloculante. Depois de agitada, foram retiradas alíquotas de 20 mL por meio de pipetagem, em intervalo de tempos previamente definidos em função da temperatura da água e da profundidade de introdução da pipeta. O material retirado foi depositado em pequenos recipientes, com peso conhecido, feito em balança de precisão de 0,0001 g. A diferença entre o peso do recipiente cheio e vazio, fornece o peso daquela fração na amostra. Maiores detalhes sobre a metodologia de laboratório podem ser encontrados em Muehe (1996).

Assim como descrito para o Programa de Monitoramento Ambiental da Bacia de Campos, a análise sedimentar para as coletas de campo em Pargo foi feita usando uma escala logarítmica, em phi ( $\Phi$ ), que permite agrupar numa mesma análise sedimentos finos e grossos representados por areias grossas até as lamas. A utilização de escala logarítmica se justifica por comprimir a curva na parte representada pelos grossos e estender a cauda dos finos, uma vez que, considerando-se que a distribuição é log-normal, permite que se represente todas as classes dentro de uma mesma curva com pesos proporcionais.

As análises granulométricas são representadas graficamente pela plotagem dos pesos acumulados dos sedimentos em papel de probabilidade aritmética, de onde são retirados os percentis responsáveis pelo cálculo dos parâmetros estatísticos. Os parâmetros estatísticos das distribuições granulométricas (média, mediana, desvio padrão gráfico, assimetria gráfica, curtose gráfica e curtose gráfica normalizada) foram calculados através das equações propostas por Folk & Ward (1957), tendo sido os intervalos utilizados para a classificação da média, mediana e moda, expressos em phi ( $\Phi$ ), definidos por Wentworth (1922).

### Hidrocarbonetos

Os sedimentos foram extraídos por duas rotas analíticas: uma para a análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) totais por Fluorescência de UV (Ultra-violeta), em que o solvente de extração utilizado foi o n-hexano; outra para a análise de hidrocarbonetos alifáticos (n-alcanos e isoprenóides) e HPAs individuais, feita por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), na qual o solvente de extração foi o diclorometano, e o extrato foi purificado em uma coluna de sílica e alumina, gerando duas frações: saturados e aromáticos.



Os métodos empregados utilizaram os padrões de controle de qualidade exigido para as metodologias da EPA (*Environmental Protection Agency*). Foi processado um branco a cada 20 amostras ou a cada batelada de amostra, o que foi mais freqüente. Também foram processados brancos adicionados de padrões (*spikes* em níveis mínimos de quantificação) e acompanhados as recuperações. Às amostras reais foram adicionados *surrogates* que são compostos deuterados que acompanham o processo, objetivando verificar a eficiência da extração.

Assim como todo o material utilizado para as análises de hidrocarbonetos nas amostras de água, toda a vidraria foi lavada com detergente (Extran), enxaguada com água destilada, e rinsada com acetona e diclorometano. Os materiais utilizados na extração (como lâ de vidro e cartucho de soxhlet) foram pré-extraídos com diclorometano em soxhlet, e o sulfato de sódio e a areia foram pré-calcinados à 400°C, durante 4h para evitar contaminação.

### **Análise de HPAs totais por fluorescência de UV**

As amostras foram descongeladas e cerca de 5g foram homogeneizadas em gral com 20 g de sulfato de sódio anidro e extraídas em soxhlet, por um período de 4h, com 200 mL de n-hexano grau Ultra Resi Analysed, de fabricação da JT Baker, conforme metodologia descrita em UNESCO, 1990. Os extratos foram concentrados em evaporador rotatório e corrente de nitrogênio até volume final de 2 mL. Nestes extratos foi realizada a análise para determinação HPAs totais por fluorescência de UV.

O procedimento para a análise dos HPAs totais por fluorescência de UV foi previamente descrito no item que descreve a quantificação dos HPAs para os extratos de água do mar. A mesma metodologia foi aplicada aos extratos de sedimentos. As análises foram realizadas em duplicata para cada extrato de amostra, e foram subtraídos os valores do branco do processo. Os resultados foram convertidos a peso seco após a determinação da umidade de cada amostra através de gravimetria.



## **Análise de hidrocarbonetos alifáticos e HPAs individuais por Cromatografia Gasosa (CG)**

A metodologia utilizada para a extração dos hidrocarbonetos saturados e poliaromáticos seguiu, com algumas modificações, os procedimentos adotados no método EPA-3540. Uma alíquota de 5 a 10 g de sedimento foi homogeneizada com 35 g de sulfato de sódio anidro e adicionada a um cartucho de soxhlet. No balão de extração foram colocados 150 mL de diclorometano (DCM) e acima da amostra, dentro do cartucho, outros 50 mL deste solvente, onde também foi adicionada uma quantidade apropriada de padrões internos (*surrogates*)<sup>b</sup> para a análise de n-alcenos (parafinas perdeuteradas: C<sub>20</sub>, C<sub>24</sub> e C<sub>30</sub>) e de HPAs individuais (p-Terfenil d-14), que resultou nas concentrações de padrão de 2 µg/mL na fração saturada, e de 100 ng/mL para a fração aromática.

As amostras foram extraídas por um período de 4h, com reciclo a cada 10 min. O extrato foi concentrado em evaporador rotatório até 5 mL, sendo então transferido para concentrador Kuderna-Danish, onde foi adicionado 1 mL de n-hexano para proceder-se a troca de solvente do extrato.

A análise dos extratos de sedimentos quanto aos n-alcenos e aos isoprenóides (pristano e fitano) foi realizada através de cromatografia gasosa de alta resolução com detecção por ionização de chama (CG-DIC). O sinal do detector foi adquirido e processado por uma estação de dados e a análise quantitativa foi realizada por padronização interna através de um programa desenvolvido no CENPES/PETROBRAS.

As soluções de calibração contendo os n-alcenos de C<sub>12</sub> a C<sub>34</sub> e os isoprenóides pristano e fitano foram preparadas nas concentrações de 1,5 - 10 - 25 - 40 e 50 µg/mL. Em cada uma destas soluções de calibração os compostos perdeuterados foram adicionados em concentração fixa de 2µg/mL individualmente. A recuperação da extração foi medida através dos compostos perdeuterados: C<sub>20</sub>, C<sub>24</sub> e C<sub>30</sub>, que foram quantificados por padronização interna usando o composto n-C<sub>16</sub> perdeuterado, adicionado ao extrato (F<sub>1</sub>) na concentração de 2 µg/mL. A quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos foi realizada por padronização interna e corrigidas pela recuperação do composto perdeuterado n- C<sub>20</sub>.

<sup>b</sup> *Surrogates*: são compostos adicionados à amostra real e que acompanham o processo todo de extração, objetivando verificar



A análise dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos individuais e seus homólogos alquilados em extratos de sedimentos foi realizada utilizando-se, com algumas adaptações, os procedimentos adotados no método EPA-8270C. A metodologia de quantificação utilizada envolve a análise de extratos de amostras ambientais utilizando a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). A análise realizada determinou-se a concentração dos compostos listados na Tabela 5.1.3-16, apresentada a seguir. A quantificação foi baseada na técnica de padronização interna e utilizou-se como padrão interno uma mistura de HPAs deuterados (acenafteno d-10, naftaleno d-8, fenantreno d-10, criseno d-12 e perileno d-12). Desta forma, antes da análise do extrato, 25 µl de uma solução de padrão interno (4.000 ng/mL) foi adicionada a 1 mL do extrato de modo a resultar numa concentração final de 100 ng/mL para cada padrão interno. Para a quantificação dos homólogos alquilados foi utilizada a curva de calibração obtida para o HPA correspondente.



Tabela 5.1.3-16: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos pesquisados por CG-EM

TIPO	COMPOSTO	Íons de quantificação	Padrão-interno
A	Naftaleno	128	Naftaleno d <sub>-8</sub>
A	1 Metil naftaleno	141+142	Naftaleno d <sub>-8</sub>
A	2 Metil naftaleno	141+142	Naftaleno d <sub>-8</sub>
A	C <sub>2</sub> naftalenos	156	Naftaleno d <sub>-8</sub>
A	C <sub>3</sub> naftalenos	170	Naftaleno d <sub>-8</sub>
A	C <sub>4</sub> naftalenos	184	Naftaleno d <sub>-8</sub>
A	Acenaftileno	152	Acenafteno d <sub>-10</sub>
A	Acenafteno	153+154	Acenafteno d <sub>-10</sub>
A	Fluoreno	165+166	Acenafteno d <sub>-10</sub>
A	C <sub>1</sub> fluorenos	180	Acenafteno d <sub>-10</sub>
A	C <sub>2</sub> fluorenos	194	Acenafteno d <sub>-10</sub>
A	Fenantreno	178	Fenantreno d <sub>-10</sub>
A	C <sub>1</sub> fenantrenos	192	Fenantreno d <sub>-10</sub>
A	C <sub>2</sub> fenantrenos	206	Fenantreno d <sub>-10</sub>
A	C <sub>3</sub> fenantrenos	220	Fenantreno d <sub>-10</sub>
A	Antraceno	178	Fenantreno d <sub>-10</sub>
A	Fluoranteno	202	Fenantreno d <sub>-10</sub>
A	Pireno	202	Criseno d <sub>-12</sub>
A	C <sub>1</sub> pirenos	216	Criseno d <sub>-12</sub>
A	C <sub>2</sub> pirenos	216	Criseno d <sub>-12</sub>
A	Benzo(a)antraceno	228	Criseno d <sub>-12</sub>
A	Criseno	228	Criseno d <sub>-12</sub>
A	Benzo(b)fluoranteno	253+253	Perileno d <sub>-12</sub>
A	Benzo(k)fluoranteno	252+253	Perileno d <sub>-12</sub>
A	Benzo(a)pireno	252+253	Perileno d <sub>-12</sub>
A	Indeno (1,2,3-cd)pireno	276+238	Perileno d <sub>-12</sub>
A	Dibenzo(a,h)antraceno	278+279	Perileno d <sub>-12</sub>
A	Benzo(ghi)perileno	276+277	Perileno d <sub>-12</sub>
S	p-Terfenil d <sub>-14</sub>	244	Criseno d <sub>-12</sub>
PI (1)	Naftaleno d <sub>-8</sub>	136	-
PI (2)	Acenafteno d <sub>-10</sub>	162+164	-
PI (3)	Fenantreno d <sub>-10</sub>	188	-
PI (4)	Criseno d <sub>-12</sub>	240+236	-
PI (5)	Perileno d <sub>-12</sub>	260+264	-

A : ANALITO S: SURROGATE PI: PADRÃO INTERNO



---

### Metais Pesados (*Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni, Pb, V, Ba, Sn, Ag & Al*)

As amostras foram peneiradas (fração < 2 mm, peneiras de aço inoxidável), secas em estufa (40°C/72h), homogeneizadas em gral de porcelana e, em seguida, estocadas em frascos de vidros rotulados até a análise química. Todas as determinações foram realizadas em duplicatas.

O procedimento químico de solubilização de amostras consistiu na mineralização de 1 g ( $\pm 0,100$  g) de sedimento seco em presença de uma mistura ácida (10 mL de HF e 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrados) em bomba de teflon à 110°C durante 18h. As soluções eram então transferidas para cadinhos de teflon para evaporação total da mistura ácida em banho de areia, sendo o resíduo retomado em HNO<sub>3</sub> 0,5N (volume final de 20 mL). Em muitos casos, o procedimento de solubilização das amostras com a mistura de HF e HNO<sub>3</sub> era repetido até a completa solubilização da amostra. As determinações das concentrações de metais pesados foram realizadas por ICP-AES Varian (Liberty Series II), seguindo-se a cada intervalo de 30 determinações a recalibração do equipamento.

### Metais Pesados (*As, Se, Hg*)

Para a determinação de As, a partir de uma alíquota de 0,200 g ( $\pm 0,010$  g) adicionou-se vagarosamente 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado em tubos de vidro lacrados. O procedimento de digestão seguiu em bloco digestor a 130°C durante 16 h, após o que a amostra foi filtrada, seguida de uma diluição com água Milli-Q e uma adição de 10 mL de uma solução de ácido ascórbico e iodeto de potássio, de forma que as concentrações finais no extrato sejam de 10% e 1%, respectivamente. O volume final de 50 mL foi aferido com água ultra-pura (Milli-Q), sendo as leituras realizadas após 3h, tempo necessário para que a pré-redução se complete (Magalhães, 1996).

Para a determinação de selênio foi utilizada a técnica de geração de hidretos, tendo em vista que a concentração deste elemento no extrato situava-se abaixo do limite de detecção pelo método tradicional em ICP-EAS. Porém, diferentemente do As, o procedimento de extração foi o mesmo utilizado para os outros metais. Para a geração dos hidretos foi utilizada uma solução ácida de HCl 10M e como redutor o Borohidreto de Sódio (0,6% em 0,1M NaOH) conforme metodologia descrita no manual do ICP-AES.

Os sedimentos para determinação de Hg foram secos em estufa a 50° C até atingir peso constante. Duplicatas de cada amostra de sedimento seco,

aproximadamente 1,0 g ( $\pm 0,100$  g), foram digeridas em água régia 50% em banho maria e colocados em um sistema de refluxo fechado e mantidos por duas horas a 40° C. Do extrato ácido foram retirados 2 mL, adicionados 2 mL de  $\text{SnCl}_2$  para redução do Hg presente na amostra e geração de vapor de Hg. O vapor foi carregado por fluxo de ar puro, isento de Hg e as concentrações determinadas por absorção atômica *Bacharach* Modelo 2.500 (Gonçalves, 1999).

Para controle analítico nas determinações dos elementos analisados, consideramos os coeficientes de variação inferiores a 10% como nível de tolerância analítico. Além disso, com o objetivo de se testar a exatidão de cada método de extração total adotado, foram analisadas em triplicata, amostras certificadas (*Estuarine Sediment 1646a*), fornecida pelo *National Institute of Standard & Technology* (NIST – EUA), Tabela 5.1.3-17, abaixo.

Tabela 5.1.3-17: Dados do padrão certificado e valores obtidos pelo método utilizado.

Metais	NIST 1646 <sup>a</sup> Certificado (em Peso Seco)	UENF – LCA (em Peso Seco)
Al (%)	2,30 $\pm$ 0,02	2,38 $\pm$ 0,12 (100%)
Fe (%)	2,01 $\pm$ 0,04	1,83 $\pm$ 0,12 (91%)
Mn ( $\mu\text{g/g}$ )	235 $\pm$ 3,00	212 $\pm$ 10,9 (90%)
Zn ( $\mu\text{g/g}$ )	48,8 $\pm$ 1,60	46,1 $\pm$ 1,96 (94%)
Cu ( $\mu\text{g/g}$ )	10,0 $\pm$ 0,34	9,96 $\pm$ 0,25 (100%)
Cr ( $\mu\text{g/g}$ )	40,9 $\pm$ 1,90	37,4 $\pm$ 1,52 (91%)
Cd ( $\mu\text{g/g}$ )	148 $\pm$ 7,00	135 $\pm$ 5,10 (91%)
Pb ( $\mu\text{g/g}$ )	11,7 $\pm$ 1,20	10,8 $\pm$ 0,61 (92%)
Se ( $\mu\text{g/g}$ )	193 $\pm$ 28,0	165 $\pm$ 10,8 (85%)
AU ( $\mu\text{g/g}$ )	44,8 $\pm$ 0,76	39,9 $\pm$ 1,63 (89%)
As ( $\mu\text{g/g}$ )	6,23 $\pm$ 0,21	5,82 $\pm$ 0,25 (93%)
Hg ( $\mu\text{g/g}$ )	60 $\pm$ 2,0	58 $\pm$ 3,0 (97%)
Metais	NIST 1646 <sup>a</sup> Certificado (em Peso Seco)	UENF – LCA (em Peso Seco)
Ba ( $\mu\text{g/g}$ )	210	2,30 $\pm$ 0,02 (92%)
Ni ( $\mu\text{g/g}$ )	23,0	21,2 $\pm$ 1,51 (92%)



---

## **G. Resultados e Discussão**

### **a) Caracterização da qualidade da água**

De uma forma geral, a distribuição dos parâmetros que caracterizam a qualidade da água marinha na região da AMEG é fortemente afetada pela interação da AT (Água Tropical - Corrente do Brasil) e AC (Água Costeira), com a ACAS (Água Central do Atlântico Sul - Corrente das Malvinas), principais massas d'água que regem o sistema hidrológico local (ver Seção II.5.1.3 Oceanografia, subitem C).

Dentro do Projeto REVIZEE, Niencheski *et al.* (1999), analisaram os dados existentes no Banco Nacional de Dados Oceanográficos (BNDO) da Marinha do Brasil e resumiram os valores limites de ocorrência de concentrações de alguns nutrientes, bem como de oxigênio dissolvido e pH, na costa brasileira até 200 metros, região diretamente influenciada pela interação entre AT e ACAS (Tabela 5.1.3-18)





Tabela 5.1.3-18: Valores máximos e mínimos de ocorrências de alguns parâmetros físico-químicos na costa brasileira.

PROFUNDIDADE (m) ®		VERÃO				OUTONO				PRIMAVERA				INVERNO			
		0	50	100	200	0	50	100	200	0	50	100	200	0	50	100	200
pH	Max	8,40	8,45	8,25	8,40	8,25	8,35	8,25	8,20	8,00	8,00	8,00	8,00	8,35	8,40	8,40	8,35
	Min	7,50	7,85	7,80	7,60	7,75	7,75	7,75	7,75	----	----	----	----	7,85	7,90	7,80	7,65
OD (mL/L)	Max	6,00	6,20	6,40	6,00	5,60	5,40	5,20	5,00	5,50	5,50	5,30	4,70	5,80	5,50	5,40	5,20
	Min	4,40	3,80	3,60	3,00	4,00	3,90	3,60	3,00	----	----	----	----	3,80	4,30	4,20	2,80
NITRITO (matg/L)	Max	0,18	0,18	0,32	0,15	0,46	0,40	0,85	0,35	0,95	0,90	0,90	0,75	0,28	0,30	0,30	0,28
	Min	0,02	0,02	0,04	0,03	0,02	0,10	0,05	0,05	0,05	0,10	0,10	0,05	0,00	0,00	0,06	0,04
NITRATO (matg/L)	Max	1,8	2,6	8,0	6,0	2,8	8,0	9,0	20,0	3,2	5,0	5,5	10,	3,5	5,5	10,0	16,0
	Min	0,2	0,2	0,5	0,5	0,2	1,0	1,0	1,0	0,2	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	2,0
FOSFATO (matg/L)	Max	0,5	0,5	0,8	1,4	0,8	0,7	1,4	1,9	0,90	1,0	1,1	1,5	0,7	0,7	0,8	1,6
	Min	0,05	0,05	0,10	0,30	0,05	0,05	0,10	0,20	0,05	0,05	0,10	0,30	0,05	0,05	0,05	0,10
FÓSFORO TOTAL (matg/L)	Max	1,8	2,4	1,6	2,2	1,1	1,0	1,0	0,8	0,9	0,9	1,1	1,6	0,9	0,9	1,2	1,2
	Min	0,1	0,2	0,3	0,4	0,1	0,1	0,1	0,05	0,1	0,1	0,1	0,4	0,0	0,0	0,0	0,2

Fonte: RAA Barracuda/Petrobras (2002). Adaptado de Projeto REVIZEE – Oceanografia química (Niencheski *et al.*, 1999).



---

Estes valores servem de *background* para que se possa ter um nível de comparação com os resultados localizados na área de interesse do empreendimento.

### **Oxigênio Dissolvido, pH e Carbono Orgânico Total**

No verão, os valores de OD do Programa de Monitoramento Ambiental da Bacia de Campos (GEOMAP-FUNDESPA, 1994) foram, em média, de 4,8 mL/L na superfície e 4,5 mL/L no fundo, sendo menores que os de inverno. Estes valores ficaram dentro da faixa de mínimos e máximos de ocorrência apresentados na Tabela 5.1.3-19. Da mesma forma, os valores médios obtidos nas campanhas de Pargo ficaram dentro da faixa de ocorrência (Tabela 5.1.3-20). Em Pargo, mais próximo da área de interesse do projeto da AMEG, as concentrações de oxigênio dissolvido variaram, no verão, entre o mínimo de 4,48 mL/L e o máximo de 5,09 mL/L. Durante as coletas de inverno, estes limites ficaram entre 4,33 e 5,03 mL/L. Os valores foram ligeiramente menores, em média, no inverno (4,62 mL/L) em relação ao verão (4,80 mL/L) (PETROBRAS/CENPES, 2001).

Tabela 5.1.3-19: Concentração de oxigênio dissolvido e pH durante as campanhas de verão/1992 (em vermelho) e de inverno/1992 (em azul).

Estação	Prof. (m)	OD (mL/L)			% Sat OD			pH		
		Sup.	Meio	Fundo	Sup.	Meio	Fundo	Sup.	Meio	Fundo
30	200	4,7 4,8	4,8 4,7	4,4 4,6	- -	- -	- -	8,2 -	8,2 8,2	8,1 8,2
31	114	4,7 4,9	4,9 4,9	4,7 4,8	- -	- -	- -	8,1 8,4	8,2 8,4	8,1 8,3
32	104	4,7 4,9	4,8 4,9	4,7 4,6	- -	- -	- -	8,1 8,4	8,1 8,4	8,1 8,3
33	65	4,8 5,0	4,9 5,0	4,8 4,6	- -	- -	- -	8,1 8,3	8,1 8,4	8,1 8,3
34	51	4,9 4,9	4,7 4,6	4,6 4,5	- -	- -	- -	8,1 8,3	8,1 8,4	8,1 8,4
35	40	5,2 5,1	5,3 3,6	3,3 4,3	- -	- -	- -	8,1 8,3	8,2 8,3	8,0 8,3
36	38	5,3 5,0	5,4 5,0	2,6 3,5	- -	- -	- -	8,2 8,3	8,2 8,3	7,9 8,2
37	17	5,2 5,1	5,0 2,9	4,7 2,3	- -	- -	- -	8,1 8,3	8,1 8,2	8,1 8,1
39	23	4,8 5,3	4,9 5,3	4,6 5,2	- -	- -	- -	8,2 8,4	8,3 8,4	8,2 8,4
40	39	4,9 5,3	4,9 4,8	4,7 4,6	- -	- -	- -	8,2 8,4	8,2 8,4	8,2 8,4
41	48	4,8 5,3	4,8 5,0	4,6 4,7	- -	- -	- -	8,2 8,3	8,2 8,3	8,3 8,3
42	58	4,9 5,1	4,9 5,1	4,7 4,7	- -	- -	- -	8,2 8,3	8,2 8,3	8,2 8,3
43	61	4,8 5,0	4,9 5,0	4,6 4,6	- -	- -	- -	8,2 8,3	8,2 8,3	8,1 8,3
44	63	4,9 4,9	4,8 4,8	4,6 4,6	- -	- -	- -	8,2 8,3	8,2 8,3	8,2 8,3
45	77	4,9 4,8	4,3 4,6	4,5 4,6	- -	- -	- -	8,2 8,3	8,2 8,3	- 8,3
46	130	5,0 4,8	5,0 4,7	4,6 4,6	- -	- -	- -	8,2 8,2	8,2 8,2	8,1 -
47	260	4,9 4,9	4,6 4,7	4,7 4,7	- -	- -	- -	8,2 8,4	8,2 8,4	8,1 8,4
70	2070	4,6 5,0	4,6 4,5	5,1 5,4	101 103	62,1 61,9	69,6 74,0	8,2 8,2	8,2 8,0	8,0 7,8
71	1530	4,5 5,0	4,6 4,6	4,5 4,5	99,7 103	82,1 65,4	61,5 61,7	8,2 8,1	7,9 8,0	7,9 7,9
72	1042	4,6 5,0	4,1 4,4	4,7 4,9	102 103	62,5 68,0	63,6 66,7	8,2 8,1	8,0 8,0	7,9 7,9
73	530	4,7 4,6	4,2 4,7	4,8 4,9	103 97,5	69,8 82,7	74,5 74,8	8,2 8,1	8,1 8,0	8,0 8,0
74	220	4,7 4,9	4,5 4,7	4,1 4,4	102 103	85,0 95,1	69,3 82,8	8,2 8,1	8,1 8,1	8,1 8,0
75	2042	4,6 4,9	4,6 4,5	5,4 4,8	101 102	62,3 62,2	73,7 66,2	8,2 8,2	8,0 8,0	7,9 8,0
76	1532	4,6 4,8	4,4 4,5	4,7 4,5	102 101	62,7 64,7	63,5 60,5	8,2 8,2	7,9 7,9	7,9 7,9
77	1041	4,6 4,8	4,4 4,1	4,9 4,8	103 102	67,8 63,0	66,8 66,0	8,2 8,2	8,0 8,0	7,9 8,0
78	528	4,7 4,8	4,5 4,5	4,5 4,6	102 102	76,8 79,1	69,6 71,1	8,2 8,2	8,1 8,1	8,0 8,0
79	213	4,7 4,8	4,8 4,5	4,5 4,6	72,8 102	95,7 89,4	75,4 85,7	8,2 8,2	8,2 8,2	8,0 8,1
Média		4,8 5,0	4,7 4,6	4,5 4,6				8,2 8,3	8,1 8,2	8,1 8,2

Durante o verão, os valores de OD apresentam o mesmo tipo de comportamento para a região estudada, em águas rasas (estações 30 a 47). Os pequenos centros de máximos e de mínimos observados nas distribuições dos seus valores parecem estar relacionadas à influência dos tipos de águas presentes. Nas estações 39 a 47 há uma distribuição homogênea de OD e uma pequena estratificação nas estações mais profundas, com variação na faixa de 0,3 a 0,4 mL/L entre a superfície e o fundo. Já nas estações 35 e 36 houve uma forte estratificação vertical para OD, tendo sido este comportamento também observado para o pH.

Durante o inverno, houve uma maior concentração de OD nas camadas superficiais indicando uma leve estratificação, inclusive nas estações de menor profundidade.

Tabela 5.1.3-20: Resultados obtidos nas amostras de água das campanhas de verão/1998 (em vermelho) e de inverno/1998 (em azul) na Plataforma de Pargo.

Estações		Temp (°C)		Sal		OD (mL.l <sup>-1</sup> )		% Sat. OD		pH	
1	Sup.	24,65	-	36,51	-	4,82	-	98	-	8,00	-
	Meio	16,46	-	35,74	-	5,09	-	92	-	7,83	-
	Fundo	14,32	-	35,37	-	4,80	-	83	-	7,61	-
2	Sup.	24,20	22,88	36,51	36,31	4,86	4,94	99	98	7,98	7,65
	Meio	-	21,75	-	36,55	-	4,65	-	91	-	7,61
	Fundo	-	16,64	-	35,75	-	4,50	-	81	-	7,24
3A	Sup.	26,32	22,88	36,51	36,02	4,99	4,86	103	97	7,92	7,94
	Meio	-	21,32	-	36,40	-	4,46	-	87	-	7,73
	Fundo	-	18,29	-	35,88	-	4,44	-	82	-	7,62
3B	Sup.	24,34	-	36,45	-	4,84	-	98	-	8,01	-
4A	Sup.	23,95	22,89	36,47	36,14	4,86	5,00	98	100	7,54	8,01
	Meio	15,22	21,26	35,46	36,37	4,63	4,69	81	91	7,10	7,90
	Fundo	14,10	19,11	35,35	36,11	4,78	4,63	82	87	6,98	7,71
4B	Sup.	23,98	22,63	36,47	36,06	4,95	4,85	100	96	7,58	6,97
	Meio	17,61	20,50	35,56	36,21	4,71	4,33	87	83	7,32	7,73
	Fundo	14,09	14,08	35,34	35,32	4,71	4,33	81	74	6,99	7,69
4C	Sup.	24,05	22,81	36,57	36,10	4,80	4,65	97	92	8,18	7,95
	Meio	15,23	21,60	35,45	36,46	4,88	4,54	86	89	7,76	7,84
	Fundo	14,10	14,57	35,34	35,41	4,84	4,40	83	76	7,61	7,64
4D	Sup.	23,76	22,34	36,50	36,04	4,90	4,73	99	93	7,57	7,30
	Meio	15,33	20,23	35,51	36,12	4,48	4,54	79	87	7,15	7,20
	Fundo	14,10	15,38	35,34	35,53	4,63	4,73	79	83	7,00	7,42
5	Sup.	24,12	22,69	36,47	36,11	4,77	5,03	96	100	8,14	7,50
	Meio	17,24	20,27	35,80	36,22	4,71	4,61	86	89	7,71	8,15
	Fundo	14,16	14,15	35,35	35,37	4,69	4,54	80	78	7,46	7,26
6	Sup.	-	22,84	-	36,31	4,94	4,65	-	93	8,45	7,77
	Meio	-	21,04	-	36,41	4,78	4,42	-	86	8,47	7,58
	Fundo	-	15,66	-	35,57	4,71	4,46	-	79	7,80	7,21
N***		21	24	20	24	24	24	21	24	24	24
Min		14,09	14,08	35,34	35,32	4,48	4,33	79	74	6,98	6,97
Max		26,32	22,89	36,57	36,55	5,09	5,03	103	100	8,47	8,15
Média		19,11	19,91	35,93	36,03	4,80	4,62	90	88	7,67	7,61
Desvio-p.		3,95	3,13	0,44	0,36	0,18	0,20	7	7	0,38	0,30
CV%		21	16	1	1	4	4	8	8	5	4

Fonte: Adaptado de PETROBRAS/CENPES (2001).

O pH teve uma média de 8,16 na superfície e 8,07 no fundo no verão (GEOMAP-FUNDESPA, 1994), bem semelhantes aos de inverno (Tabela 5.1.3-19). O comportamento dos valores de pH na distribuição vertical foi semelhante ao do OD, sendo mais homogêneo durante o verão nas estações



mais rasas e levemente estratificado nas de profundidades maiores, enquanto que no inverno houve uma leve estratificação nas estações de maior profundidade. Nas campanhas de Pargo, a média da coluna d'água no verão foi 7,67, variando de 6,99 a 8,45. No inverno o valor médio para Pargo foi 7,61, com valores na faixa de 6,97 a 8,15, não sendo observada diferença entre os valores de pH no inverno, em relação ao verão. Os valores de pH, em média, ficaram dentro da faixa de ocorrência mostrados na Tabela 5.3.1-20.

De uma maneira geral, os dados de pH e Oxigênio Dissolvido obtidos durante o Programa de Monitoramento Oceânico da Petrobras apresentaram-se mais elevados no inverno do que no verão, apresentando os dois parâmetros comportamento similar nas diferentes condições sazonais (GEOMAP-FUNDESPA, 1994; PETROBRAS/CENPES, 2001).

Em relação ao Carbono Orgânico Total (COT), há uma carência de dados na área de interesse deste RAA, razão pela qual foi executada em agosto de 2002, uma coleta de dados na área da AMEG para uma melhor caracterização da qualidade de água. Os valores de referência para o COT que se dispõe no momento são encontrados em Niencheski *et al.* (1999), que atribui como valores máximos e mínimos de COT, 2,5 e 0,37 mg/L, para a região da costa central do Brasil.

### **Nutrientes e Clorofila-a**

Segundo o relatório final das coletas de Pargo (PETROBRAS/CENPES, 2001), o ortofosfato e o fósforo total apresentaram um padrão de estratificação significativo, com as maiores concentrações no fundo. Isto indica uma possível influência de processos de biológicos na superfície e remineralização de matéria orgânica próxima ao fundo. Esse comportamento, embora mais discreto nas amostras de inverno, também indicam relação com as diferentes massas d'água nesta região oceânica. Em termos absolutos, os baixos valores registrados refletem as condições predominantes da Zona Tropical, de águas bastante oligotróficas.

A Tabela 5.1.3-21 mostra os valores relativos aos nutrientes e clorofila-a das coletas na área de Pargo.

Tabela 5.1.3-21: Resultados obtidos nas amostras de água das campanhas de verão/1998 (em vermelho) e de inverno/1998 (em azul) na Plataforma de Pargo.

Estações	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (µM)	P total (µM)	N-NH <sub>3</sub> / NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (µM)	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (µM)	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µM)	Si-SiO <sub>2</sub> (µM)	Clorofila-a (µg/L)
1 Sup.	0,18	0,43	0,08	0,04	3,06	6,26	0,73
1 Meio	0,22	0,38	0,93	0,09	3,09	3,96	0,34
1 Fundo	0,58	0,58	0,05	0,02	7,65	5,61	0,01
2 Sup.	0,09	0,16	0,13	<0,02	2,23	2,27	<0,01
2 Meio	0,06	0,06	<0,03	<0,02	2,64	2,58	0,45
2 Fundo	0,09	0,09	<0,03	0,06	2,89	5,01	0,71
3A Sup.	0,09	0,18	<0,03	0,03	2,60	2,20	0,13
3A Meio	0,09	0,15	<0,03	0,06	2,58	2,79	0,58
3A Fundo	0,32	0,32	<0,03	0,05	-	4,00	0,18
3B Sup.	0,11	0,21	0,25	0,05	2,53	3,76	0,10
4A Sup.	0,10	0,10	<0,03	<0,02	2,58	3,58	0,03
4A Meio	0,14	0,24	<0,03	<0,02	-	3,66	0,54
4A Fundo	0,34	0,34	<0,03	0,08	4,52	4,60	0,36
4B Sup.	0,56	0,56	1,01	0,06	8,40	5,96	0,20
4B Meio	0,12	0,19	<0,03	0,03	2,18	5,43	0,49
4B Fundo	0,21	0,28	<0,03	0,12	2,71	9,75	0,57
4C Sup.	0,09	0,27	0,15	0,02	3,20	2,90	0,21
4C Meio	0,12	0,29	0,04	0,11	3,14	5,57	0,23
4C Fundo	0,24	0,73	<0,03	0,02	7,89	6,92	0,08
4D Sup.	0,09	0,20	0,19	0,02	2,35	3,13	0,15
4D Meio	0,11	0,32	<0,03	<0,02	2,32	3,17	0,79
4D Fundo	0,23	0,36	<0,03	0,08	2,37	4,42	0,52
5 Sup.	0,58	0,30	0,25	0,04	3,40	5,99	0,15
5 Meio	0,11	0,15	<0,03	0,06	2,74	2,83	0,13
5 Fundo	0,06	1,04	<0,03	0,06	3,67	3,99	0,29
6 Sup.	0,59	0,63	<0,03	<0,02	7,53	6,07	0,05
6 Meio	0,13	0,41	0,04	0,02	2,68	5,05	0,12
6 Fundo	0,10	0,77	0,17	0,10	2,95	5,19	0,46
	<0,02	1,31	<0,03	0,05	5,19	6,73	0,05

Fonte: Adaptado de PETROBRAS/CENPES (2001).

Em Pargo (mais próximo da área de interesse), o ortofosfato teve um valor médio de 0,27 µM, enquanto que o fósforo total foi de 0,42 µM. Em ambos, não houve uma variação significativa entre o verão e o inverno (PETROBRAS/CENPES, 2001).

A amônia teve uma média de 1,01 µM. Apesar dos menores valores registrados terem sido na superfície e os maiores na camada de fundo, não houve diferença significativa entre eles, não estabelecendo uma estratificação. Da mesma forma, não foram identificadas diferenças sazonais na distribuição da amônia. O nitrito teve uma média de 0,04 µM. Foi observada uma estratificação acentuada, com os maiores valores à meia profundidade, porém não foi detectada diferença sazonal na distribuição do nitrito. O nitrato, por sua vez, teve uma estratificação vertical acentuada, com os valores crescendo com a profundidade. A média dos valores foi de



4,19  $\mu\text{M}$  e não houve variação significativa entre os resultados obtidos no verão e no inverno, apesar dos valores do inverno terem sido ligeiramente menores, em média (PETROBRAS/CENPES, 2001).

O silicato, tal qual o nitrato, teve uma estratificação vertical significativa, com os valores crescendo com a profundidade. A média dos valores foi de 4,63  $\mu\text{M}$ . No verão, a média dos valores de superfície e fundo foram de 3,17 e 5,76  $\mu\text{M}$ , respectivamente. No inverno as médias de superfície e fundo foram de 3,62 e 4,84  $\mu\text{M}$ . Não houve diferença sazonal significativa na distribuição do silicato, apesar dos valores do inverno terem sido ligeiramente superiores de uma forma geral (Tabela 5.1.3-21).

A clorofila-a teve os maiores valores registrados na superfície, porém a maior média na vertical foi a da camada do meio, de acordo com o possível máximo de clorofila nesta profundidade. A média de todos os valores foi de 0,31  $\mu\text{g/L}$  e além da estratificação vertical significativa, foi observada uma diferença sazonal, com os dados do inverno sendo significativamente maiores que os do verão (Tabela 5.1.3-21). As baixas concentrações de clorofila observadas, máxima de 0,79  $\mu\text{g/L}$ , corroboram a condição predominante de águas tropicais extremamente pobres em nutrientes em toda a porção oceânica ao norte de Macaé.

Segundo GEOMAP-FUNDESPA (1994), apesar da maioria dos nutrientes apresentarem valores bastante semelhantes no verão e no inverno, as suas distribuições e suas dinâmicas foram bem distintas nas duas estações, em função das massas d'água presentes.

Em geral, os valores de nutrientes na área ao redor de Pargo estiveram na mesma faixa ou até abaixo dos valores anteriormente descritos para esta região da costa brasileira, resumidos na Tabela 5.1.3-19, por Niencheski *et al.* (1999).



## **Hidrocarbonetos Totais e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – HPA's**

Segundo o Relatório Final do Programa de Monitoramento Ambiental da Bacia de Campos (GEOMAP-FUNDESPA, 1994), os resultados das três campanhas realizadas (inverno-verão-inverno) não apresentavam características de águas marinhas significativamente impactadas por óleo na região levantada. Entretanto, foram encontradas concentrações de até 26,3 µg/L (superfície) e 31,2 µg/L (fundo) de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTPs, dispersos e/ou dissolvidos), na região próxima a Macaé durante a campanha de verão (PETROBRAS, 1994), o que sugere uma contaminação gerada pelo transporte de águas costeiras contaminadas para a plataforma continental pelas chuvas de verão. A Tabela 5.1.3-22, a seguir sintetiza as informações obtidas nas três campanhas:

Tabela 5.1.3-22: Sínteses dos resultados de hidrocarbonetos nas amostras de água das 3 campanhas de monitoramento da Bacia de Campos.

<b>Campanha</b>	<b>Nº de amostras</b>	<b>Evidências</b>
Inverno 91	33 de água 56 de sedimentos	0,16 – 1,88 µg/L; típicas de águas não contaminadas 55 amostras < 2 µg/g; 1 com 2,08µg/g
Verão 92	265 de água 57 de sedimento	121 amostras > 2µg/L; 23 >10µg/L 2 amostras >2 µg/g
Inverno 92	222 de água	193 amostras < 2 µg/L 26 amostras > 2 µg/L e 3 amostras > 10 µg/L

Fonte: RAA Barracuda/Petrobras (2002). Adaptado de GEOMAP -FUNDESPA (1994).

Desta forma, os resultados de HTPs acima de 10 µg/L são relativos a ambientes efetivamente afetados por introdução antropogênica de hidrocarbonetos de petróleo, tendo sido encontrados em áreas costeiras próximas a terminais petrolíferos (GEOMAP-FUNDESPA, 1994).

Na Tabela 5.1.3-23 encontram-se os valores de hidrocarbonetos totais das campanhas de verão e inverno de 1992 das estações mais representativas da área de interesse, realizados pela GEOMAP-FUNDESPA (1994).



Tabela 5.1.3-23: Hidrocarbonetos dispersos e/ou dissolvidos na água do mar, nas campanhas de verão/1992 (em vermelho) e de inverno/1992 (em azul). Valores de concentração expressos em µg/L de equivalente em óleo de Enchova.

Estação	Superfície		Meio		Ac. Term.		Ab. Term.		Fundo	
30	2,4	0,3	-	0,7	1,7	-	0,8	-	1,8	0,5
31	0,8	0,6	-	0,5	1,8	-	3,3	-	2,1	0,6
32	1,1	0,4	-	1,7	15,8	-	21,7	-	12,5	0,9
33	13,3	0,3	1,8	n.d	-	-	-	-	1,6	12,8
34	0,3	1,4	2,2	1,1	-	-	-	-	2,5	1,5
35	0,9	5	8,9	0,6	-	-	-	-	10,2	0,5
36	16,9	1,6	1,4	0,2	-	-	-	-	0,7	0,4
37	3,9	0,6	1,8	0,4	-	-	-	-	1	0,7
38	2,6	-	7,7	-	-	-	-	-	4,2	-
39	2,3	2	13,6	1,2	-	-	-	-	6,3	1,5
40	1,9	n.d	2,5	0,5	-	-	-	-	5,9	1,3
41	3,5	0,7	5,2	4,7	-	-	-	-	1,1	0,6
42	0,7	0,9	7,7	0,3	-	-	-	-	1,9	0,4
43	2,6	0,4	0,8	0,3	-	-	-	-	3,7	0,2
44	1,9	0,2	0,5	0,9	-	-	-	-	1,4	n.d.
45	1,6	0,3	-	-	0,6	0,6	2,3	0,3	1,1	0,5
46	1	0,5	-	-	4,3	0,5	0,3	0,2	12,3	2
47	2,8	-	-	-	-	-	1,9	-	-	-
48	2,6	0,2	-	-	13,9	1,3	0,6	0,2	7,3	2
70	1,5	5,6	1,1	0,3	-	-	-	-	3,9	1,1
71	0,2	0,7	0,2	n.d.	-	-	-	-	2	1
72	0,2	1,1	0,5	0,4	-	-	-	-	0,3	0,3
73	0,2	0,4	0,3	0,3	0,6	-	-	-	0,3	0,3
74	0,7	n.d.	0,4	0,5	1,4	-	-	-	0,1	0,3
75	2,8	2,9	10,5	2,2	-	-	-	-	3,9	0,2
76	0,6	1,7	2,4	1,2	-	-	-	-	18,9	0,3
77	1	0,6	0,8	1	-	-	-	-	1,5	1,2
78	5,7	1	2,9	0,5	-	-	-	-	24,2	2,7
79	7,6	0,5	0,5	0,7	-	-	-	-	0,5	n.d.
Média	2,9	1,2	3,4	0,9	5,0	0,8	4,4	0,2	4,8	1,4

Fonte: Adaptado de GEOMAP-FUNDESPA (1994).

Os valores mais elevados ocorreram preferencialmente no verão, marcando uma sazonalidade, com alguns valores ficando acima de 10 µg/L nos diversos níveis de profundidade (Tabela 5.1.3-24). Entretanto, as médias



---

dos valores na superfície no verão e inverno foram 2,9 µg/L e 1,2 µg/L, respectivamente. Em meia profundidade foram 3,4 µg/L (verão) e 0,9 µg/L (inverno), acima da termoclina foram 5,0 µg/L (verão) e 0,8 µg/L (inverno), abaixo da termoclina 4,4 µg/L (verão) e 0,2 µg/L (inverno) e no fundo 4,8 µg/L (verão) e 1,4 µg/L (inverno), valores abaixo de 10 µg/L.

Em relação aos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – HPAs, nas proximidades da plataforma de Pargo, foram encontrados valores de HPAs totais em equivalentes de criseno na faixa de 0,8 a 1,21 µg/L, ambos no inverno. De uma maneira geral, os valores no inverno foram quase sempre superiores aos do verão e, de acordo com o relatório da PETROBRAS/CENPES (2001), foram constatadas diferenças significativas entre os dados de verão e inverno. Porém, não foram observadas diferenças significativas entre as três profundidades de coleta, após a aplicação dos testes estatísticos não-paramétricos Kruskal-Wallis e da mediana.

Tabela 5.1.3-24: Resultados de HPA e HPA Totais obtidos nas amostras de água das campanhas de verão/1998 (em vermelho) e de inverno/1998 (em azul) na plataforma de Pargo.

ESTAÇÕES		PARGO	
		HPA Totais (mg/L) *	
1	Sup.	0,24	-
	Meio	0,26	-
	Fundo	0,21	-
2	Sup.	0,16	0,17
	Meio	-	0,50
	Fundo	-	0,37
3A	Sup.	0,40	0,59
	Meio	-	-
	Fundo	-	-
3B	Sup.	0,15	-
	Meio	-	-
	Fundo	-	-
4A	Sup.	0,40	0,30
	Meio	0,16	0,97
	Fundo	0,16	1,21
4B	Sup.	1,14	0,43
	Meio	0,12	0,45
	Fundo	0,17	0,27
4C	Sup.	0,22	0,29
	Meio	0,12	0,77
	Fundo	0,15	0,43
4D	Sup.	0,58	0,69
	Meio	<0,12	0,54
	Fundo	<0,12	0,44
5	Sup.	<0,12	0,28
	Meio	<0,12	0,31
	Fundo	0,24	0,30
6	Sup.	<0,12	0,08
	Meio	0,22	0,68
	Fundo	<0,12	0,37

Fonte: Adaptado de PETROBRAS/CENPES (2001). \* Equivalentes em crisenio

Alguns autores como Law (1981), Keizer & Gordon (1973) e GEOMAP-FUNDESPA (1994) citam as concentrações de até 2 µg/L de HPA como concentrações típicas de ambientes não contaminados por hidrocarbonetos de petróleo. Outros autores, mais restritivos, assumem como limite para indicação de contaminação por HPA em água, concentrações acima de 1 µg/L (Knap *et al*, 1986; Marchand, 1980). De acordo com os resultados, não foram encontrados valores acima de 2 µg/L e apenas dois valores acima de 1 µg/L. Portanto, os níveis de concentrações de HPA na água do mar na área de interesse estariam em níveis de base (PETROBRAS/CENPES, 2001).

Para ilustrar, a Tabela 5.1.3-25, a seguir, apresenta resultados do Monitoramento ambiental da atividade de produção de petróleo na Bacia de Campos (PETROBRAS/CENPES, 2001) com outros trabalhos citados em literatura. Os valores de concentração de HPAs encontrados na região em estudo são inferiores se comparados à região próxima de Arraial do Cabo e à Plataforma Continental de SP, e dentro da faixa encontrada na Baía da Ilha Grande, Rio de Janeiro.

Tabela 5.1.3-25: Estudos de levantamento de dados de HPAs em águas no Brasil.

Local	Faixa de Concentração (µg/L)	Padrão	Referência
Cabiúnas, RJ	< 0,01 a 0,24	Criseno	BIO-RIO, 1993
Ilha Grande, RJ	< 0,4 a 2,2	Criseno	Melges-Figueiredo <i>et al.</i> , 1992
Plataforma Continental de SP	0,46 a 14,34	Óleo de Carmópolis	Bícego, 1988
Arraial do Cabo, RJ	1,37 a 4,39	Óleo de Carmópolis	IEAPM, 1997
Campo Caraúna, CE	0,26 – 1,26	Criseno	EIA-RIMA, 2001
Bacia de Campos, RJ	<0,06 a 2,20	Criseno	PETROBRAS/CENPES, 2001

Fonte: PETROBRAS/CENPES, 2001

## Sulfetos e Fenóis

A Tabela 5.1.3-26 apresenta o resumo dos resultados de Sulfetos e Fenóis em água do mar coletada no entorno da plataforma de Pargo. No inverno, as concentrações de sulfetos encontradas em todas as amostras ficaram abaixo de 0,002 mg/L. No verão, os níveis de detecção foram mais elevados (0,5 mg/L), por se utilizar outro método de análise (técnica por titulação potenciométrica com  $\text{AgNO}_3$ ) devido à manutenção do cromatógrafo. Portanto, só foi possível verificar que as amostras se encontravam em níveis inferiores a este limite de detecção (PETROBRAS/CENPES, 2001).

Evidencia-se que todos os valores de sulfetos encontrados estão abaixo do máximo permitido pela Resolução CONAMA 020/86 (0,002 mg/L), para águas salinas de classe 5, águas costeiras (mais restritiva que a classe 6), com exceção aos da campanha de verão em que nada se pode afirmar em função do limite de detecção do método aplicado.

Tabela 5.1.3-26: Resumo dos resultados de sulfetos e fenóis em água do mar coletada no entorno das Plataformas de Pargo durante o verão (em vermelho) e o inverno (em azul) de 1998. As amostras tratam-se das mesmas descritas no subitem nutrientes.

Plataforma	Sulfetos (mg/L)	Fenóis (mg/L)
Pargo	<0,5 n=24	*
	<0,002 n=24	<0,010 n=22

Fonte: Adaptado de PETROBRAS/CENPES (2001).\* Não coletadas e/ou não analisadas.

Todos os valores de fenóis estiveram abaixo de 0,01 mg/L. Como na legislação brasileira, na Resolução CONAMA 020/86, não estabelece limites para o teor de fenóis na água do mar na classe 6 e nem na classe 5, procurou-se uma classe mais restritiva para comparação. A classe 3 para água doce, que pode ser destinada ao abastecimento doméstico após tratamento convencional admite um limite de até 0,3 mg/L. Portanto, os teores de fenóis encontrados nas amostras estiveram sempre muito abaixo dos níveis aceitáveis, comparativamente (PETROBRAS/CENPES, 2001).

## b) Caracterização da qualidade dos sedimentos marinhos

### Granulometria

A área de interesse do projeto da AMEG é essencialmente sobre a plataforma continental cuja faciologia indica predominância de areia (conforme descrito na Seção II.5.1.2 Geologia, subitem D.2, neste RAA).

Os dados das campanhas realizados pela GEOMAP-FUNDESPA (1994) de inverno e verão demonstram um alto teor de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e predominância da fração de areia como podem ser observados nas Tabelas 5.1.3-27 e 5.1.3-28.

Tabela 5.1.3-27: Parâmetros estatísticos de Folk & Ward (1957) e conteúdo de Carbonato de Cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) das amostras de sedimento nas campanhas de verão/1992 (em vermelho) e de inverno/1992 (em azul).

Estação	Diâmetro Médio		Desvio Padrão		Assimetria		Curtose		$\text{CaCO}_3$ (%)	
30	1,25	-0,66	1,46	1,81	-0,33	-0,09	0,84	0,66	30,33	53,57
31 <sup>1</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
32	1,65	3,50	2,08	2,07	0,45	-0,09	0,77	10,45	41,19	12,48
33	3,48	3,60	0,63	1,25	-0,15	0,34	4,27	4,80	8,10	10,26
34	1,05	1,79	2,87	1,83	-0,07	-0,35	0,98	0,94	62,01	62,74
35	-	-0,12	-	2,80	-	-0,30	-	0,71	> 75,00	35,46
36	2,49	2,80	3,26	2,99	0,38	0,41	1,51	0,96	> 75,00	67,80
37 <sup>2</sup>									> 75,00	> 75,00
38 <sup>3</sup>									> 75,00	> 75,00
39	1,13	1,19	0,60	0,56	0,14	0,27	0,52	1,65	3,13	5,98
40	4,98	5,63	2,29	2,64	0,81	0,85	1,11	0,77	10,22	6,64
41	3,48	4,60	1,23	1,95	0,23	0,80	-2,89	5,82	9,59	9,18
42	4,08	5,60	3,09	2,55	0,18	0,49	4,13	1,07	30,09	23,86
43	-	0,62	-	3,09	-	0,01	-	1,31	-	75,31
44	2,61	3,01	0,68	0,91	-0,14	0,11	1,03	-9,82	5,03	3,46
45	3,17	4,63	1,48	2,29	0,41	0,77	5,87	1,31	9,06	4,98
46	3,15	5,57	3,41	2,85	0,45	0,38	1,55	0,98	29,26	19,81
47	5,89	5,53	2,49	2,42	0,41	0,39	0,86	0,96	28,06	30,22
48	5,98	5,87	2,50	2,30	0,42	0,45	0,65	0,83	22,61	26,48

<sup>1</sup> não amostrado; <sup>2</sup> Amostra composta de blocos e fragmentos de corais; <sup>3</sup> amostra composta por fragmentos de corais.

Tabela 5.1.3-28: Composição das amostras de sedimento nas campanhas de verão/1992 (em vermelho) e de inverno/1992 (em azul), e classificação textural segundo Shepard (1954) modificado.

Estação	Cascalho (%)		Areia (%)		Silte (%)		Argila (%)		Textura	
30	37,40	42,33	62,60	57,67	-	-	-	-	AC	AC
31 <sup>1</sup>										
32	14,32	2,38	79,95	80,21	2,97	9,54	2,76	7,87	Areia	Areia
33	1,18	0,39	87,64	80,79	7,64	11,13	3,54	7,69	Areia	Areia
34	24,21	9,17	65,34	86,51	6,79	3,88	3,66	0,44	AC	Areia
35	-	36,65	-	63,35	-	-	-	-	-	AC
36	8,28	3,85	69,37	65,70	12,69	21,91	9,66	8,55	AL	AL
37 <sup>2</sup>										
38 <sup>3</sup>										
39	0,45	0,38	99,55	99,62	-	-	-	-	Areia	Areia
40	-	-	59,30	52,49	23,36	24,29	17,34	23,21	AL	AL
41	-	-	85,22	74,90	5,20	13,94	9,58	11,16	Areia	AL
42	5,11	1,20	55,26	36,93	28,79	43,88	10,83	17,99	AMF	LA
43	-	27,33	-	62,18	-	4,84	-	5,65	-	AC
44	0,17	-	95,45	92,31	1,47	3,47	2,91	4,22	Areia	Areia
45	0,21	-	74,25	69,70	15,54	18,75	10,00	11,55	AL	AL
46	4,26	-	70,61	45,31	6,38	37,79	18,74	16,89	AL	LA
47	-	-	27,86	33,95	47,37	48,77	24,77	17,28	LA	LA
48	0,21	-	38,24	24,28	28,79	55,47	32,75	20,25	LA	Areia

AC= Areia com cascalho; AL=Areia lamosa; AMF= Areia média com cascalho; LA=Lama arenosa.

<sup>1</sup> não amostrado; <sup>2</sup> Amostra composta de blocos e fragmentos de corais; <sup>3</sup> amostra composta por fragmentos de corais.

As estações 46, 47 e 48, que apresentaram os teores de silte e argila mais elevados (acima de 17%), eram de profundidades acima de 100m, caracterizando um local específico, pois outras estações com profundidades semelhantes, 30 a 32, apresentaram baixos teores de silte e argila (abaixo de 10%).

Na região de Pargo, os resultados granulométricos nas duas campanhas (verão e inverno) mostraram que os valores foram semelhantes não só



entre as réplicas, como também entre as estações (PETROBRAS/CENPES, 2001). Segundo este estudo, os sedimentos que compõem a área são areias muito finas, bem ou muito bem selecionadas e com assimetria muito positiva na maior parte dos resultados e um percentual de carbonatos na faixa de 20 a 30%. Estes teores de carbonatos foram inferiores ao encontrados em GEOMAP-FUNDESPA (1994), em que 8 estações apresentaram valores acima dos 30%.

### **Metais pesados**

Os dados relativos às análises de metais pesados são do monitoramento da região da plataforma de Pargo (PETROBRAS/CENPES, 2001). Os valores médios obtidos nas campanhas de verão e inverno encontram-se na Tabela 5.1.3-29.

Segundo este estudo, os valores médios foram agrupados segundo a distância da plataforma. Os maiores valores médios ficaram agrupados da seguinte forma:

1. Faixa de 250 a 500 m: Al (7,00 mg/g), Fe (7,57 mg/g), Ba (172 µg/g), Cu (4,25 µg/g), Ni (6,71 µg/g), Zn (38,4 µg/g), Se (33,1 ng/g) e Hg (45,3 ng/g);
2. Faixa de 1000 m: Cr (16,9 µg/g), Mn (98,5 µg/g), Sn (11,8 µg/g) e V (19,0 µg/g);
3. Faixa de 3000 m: Pb (7,81 µg/g).

Já para os menores valores obteve-se o seguinte agrupamento:

1. Faixa de 250 a 500 m: Pb (4,99 µg/g), Sn (6,73 µg/g) e V (14,5 µg/g);
2. Faixa de 1000 m: Se (24,1 ng/g);
3. Faixa de 3000 m: Al (5,66 mg/g), Fe (5,79 mg/g), Ba (156 µg/g), Cr (13,1 µg/g), Cu (2,52 µg/g), Mn (81,1 µg/g), Ni (4,37 µg/g), Zn (14,9 µg/g) e Hg (31,0 ng/g).

Os metais prata, cádmio e arsênio apresentaram seus valores abaixo do limite de detecção na maioria das estações.



Quanto à variação sazonal, apenas o Al e Ni foram significativamente mais elevados no verão e Se no inverno. Os demais elementos não apresentaram uma variação sazonal. Com relação aos valores encontrados na Plataforma Rasa do Estado do Rio de Janeiro (Resende *et al*, 1999), apenas o Ba apresentou-se mais elevado (PETROBRAS/CENPES, 2001). Comparando os valores máximos e mínimos obtidos neste estudo com os listados na Tabela 5.1.3-29, observa-se que a maioria dos valores encontrados foram inferiores aos das regiões mencionadas, inclusive inferiores aos determinados pelo EPA, com exceção ao Zinco (Zn), o que indica que os sedimentos da região não estavam contaminados.

Tabela 5.1.3-29: Dados comparativos de concentrações de metais em sedimentos, valores expressos em µg/g.

Local	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
<b>Sidney, Austrália<sup>1</sup></b>	< 0,3	2 - 13	27 - 110	6 - 20	12 - 51
<b>Califórnia<sup>2</sup></b>	1,1 - 66	14 - 937	nd	19 - 578	54 - 2880
<b>Mar Báltico<sup>3, 4</sup></b>	< 0,01 - 8,1	1 - 283	nd	2 - 400	6 - 2090
<b>Mediterrâneo<sup>5</sup></b>	nd	2 - 195	nd	nd	13 - 155
<b>Baía de Guanabara, RJ<sup>6</sup></b>	nd	0 - 969	9 - 853	0 - 60	1 - 601
<b>EPA – não poluído<sup>7</sup></b>	-	< 25	< 300	< 40	< 90
<b>Kuwait<sup>8</sup></b>	nd	nd	nd	72 - 261	nd
<b>PETROBRAS/CENPE S, 2001</b>	< 0,10 - 0,27	1,86 - 9,48	47,1 - 132	1,57 - 11,9	11,6 - 116

1 - Matthai et. al., 2000.

2 - Hershelmann et al., 1981, apud Matthai et. al., 2000.

3 - Olausson et. al. (1977), apud Moore et. al., 1984.

4 - Brugmann (1981), apud Moore et. al., 1984.

5 - Shiber (1980), apud Moore et. al., 1984.

6 - Perin et al., 1997.

7 - Anon, 1977 apud Perin et. al., 1997.

8 - Metwally et. al., 1997.

Tabela 5.1.3-30: Valores Médios dos Metais nas Campanhas de verão/1998 (em vermelho) e de inverno/1998 (em azul) para a Plataforma de Pargo.

	1A		1B		1C		1D		2A		2B		2C		2D		3B		3D		4A	
Al (mg/g)	6,3	4,97	11,1	5,38	9,13	5,16	7,17	6,81	9,24	4,73	10,4	4,38	8,60	4,32	7,14	5,81	8,04	5,01	7,49	6,95	7,81	3,51
Ba (µg/g)	133	102	269	155	223	126	106	260	201	79,9	140	89,4	190	84,3	328	195	135	111	169	223	242	70,4
Cr (µg/g)	13,6	10,6	20,4	9,36	16,3	10,9	15,3	11,2	18,0	13,5	19,1	11,9	19,7	10,3	16,9	18,3	17,5	16,1	15,6	18,2	13,1	13,1
Cu (µg/g)	4,02	2,06	5,91	4,12	3,42	2,65	4,72	7,06	4,00	3,22	2,86	2,33	2,39	1,86	3,97	3,88	2,79	2,34	2,93	2,81	3,16	1,87
Fe (mg/g)	5,69	5,03	7,79	4,43	8,53	4,54	7,44	6,76	7,96	6,92	8,55	5,85	9,13	5,77	7,22	9,18	7,64	7,08	7,03	8,07	5,94	5,64
Mn (µg/g)	94,1	61,8	85,6	47,1	98,6	69,5	86,8	74,4	95,3	81,4	97,7	77,8	104	59,9	97,6	108	90,7	93,5	96,8	113	74,9	87,4
Ni (µg/g)	6,09	2,27	7,02	2,81	9,51	6,27	6,51	6,73	9,18	5,08	7,67	3,69	8,44	4,29	7,84	7,49	9,31	4,09	7,31	5,85	6,26	2,47
Pb (µg/g)	4,28	3,67	5,49	4,49	5,57	4,43	4,87	8,54	4,76	4,47	6,72	4,35	8,14	3,76	3,5	4,21	7,58	5,29	5,02	7,08	11,9	3,72
Sn (µg/g)	7,56	7,02	9,46	2,16	7,52	5,45	8,96	5,71	8,34	9,71	10,6	7,25	12,3	7,99	7,19	11,4	8,11	11,6	13,3	14,2	8,84	10,1
V (µg/g)	16,1	13,4	15,7	10,6	15,4	13,3	15,5	15,6	1,89	19,1	16,6	14,7	15,9	12,7	18,6	21	16,9	20,2	15,3	23,6	16,2	16,7
Zn (µg/g)	33	12,1	116	28,6	19,1	13,8	34,1	50,1	19,1	13	22,2	13	16,7	9,56	26,3	20	14,4	13,4	16,4	18,1	13,1	16,7
Ag (µg/g)	0,15	1,44	0,15	1,51	0,15	1,64	0,15	0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	0,27	<0,15	<0,15	<0,15	0,24	<0,15	1,96
Cd (µg/g)	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,21	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Se (ng/g)	3	66,6	3	49,1	3	41,1	3	49,6	3	85,2	3	59,8	3	40,3	3	67,1	3	35,4	3	55	3	49,4
Hg (ng/g)	29,0	54,4	43,0	18,5	53,0	30,3	36,0	11,5	39,0	49,3	36,0	27,2	48,0	50,7	51,0	61,0	36,0	29,5	41,0	-	31,0	-
C <sub>org.</sub> (%)	0,23	0,21	0,17	0,19	0,29	0,18	0,21	0,29	0,2	0,28	0,13	0,17	0,1	0,2	0,29	0,27	0,14	0,12	0,16	0,21	0,09	0,12
CaCO <sub>3</sub> (%)	26,1	23,2	38,3	25	20,6	27,5	26,5	20,4	29,8	25,4	18,0	27,3	17,1	21,3	24,2	26,0	20,1	39,6	26,7	29,9	31,2	26,8
S+A (%)	14,1	6,47	12,4	5,69	7,25	11,2	15,4	14,9	13,7	16,5	15,5	4,38	11	1,69	12,9	8,47	10,5	7,23	13,1	9,24	31,8	3,55

Os valores das análises de Arsênio (As) ficaram abaixo do limite de detecção (<0,05 µg/) em todas as estações.



## **Hidrocarbonetos Totais e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – HPAs**

Quanto aos níveis de Hidrocarbonetos nos sedimentos, são relatados, unicamente, os valores de hidrocarbonetos da fração saturada obtidos através de cromatografia em fase gasosa (GEOMAP-FUNDESPA, 1994). A vantagem desta técnica, em relação a espectroscopia de fluorescência, é que, além da quantidade total de hidrocarbonetos na amostra, ela ainda fornece a distribuição relativa dos diversos hidrocarbonetos presentes na amostra, o que permite a distinção dos hidrocarbonetos biogênicos dos oriundos de petróleo e derivados numa amostra ambiental (Bentz, 1976).

Um fato a destacar nestas análises é que a maior parte dos sedimentos amostrados consistia de areia média ou grossa e até calcários coralinos. Sedimentos com esta granulometria acumulam baixíssimos níveis de hidrocarbonetos, sejam biogênicos ou de petróleo. Estes níveis, em muitas amostras ficaram abaixo do limite de detecção do método. Este limite é de 0,2 µg/mL de extrato final ao nível de parafina individual, na faixa de n-C12 a n-C32, tendo sido fixado como três vezes o desvio padrão dos brancos de amostra, de acordo com as diretrizes estabelecidas pela American Chemical Society para a aquisição e avaliação da qualidade de dados ambientais (ACS, 1980).

Na coleta de verão de 1992, somente 2 amostras apresentaram teores totais acima do limite inferior indicativo de contaminação por óleo proposto por Volkman *et al.* (1992), de 2 µg/g: na estação 46, constituída de mistura de lama e biodetritos, com 3,82 µg/g, e em muito menor grau os sedimentos da estação 48, com 2,04 µg/g (Tabela 5.1.3-31). Comparando-se estes dados de hidrocarbonetos alifáticos da região da Bacia de Campos, RJ, com outro ambiente marinho da região sudeste da costa brasileira, podemos avaliar a possível contribuição antropogênica das operações de produção e transporte de óleo na região (GEOMAP-FUNDESPA, 1994).

Tabela 5.1.3-31: Hidrocarbonetos alifáticos totais no sedimento, nas campanhas de verão/1992 (em vermelho) e de inverno/1991 (em azul). Valores de concentração expressos em  $\mu\text{g/L}$  de sedimento seco.

Estação	Hidrocarbonetos Totais		Estação	Hidrocarbonetos Totais	
30	n.d.	n.d.	40	0,75	0,59
31	n.d.	0,14	41	1,98	0,51
32	0,35	0,30	42	1,70	0,81
33	1,40	0,11	43	0,65	0,29
34	0,55	0,08	44	0,24	0,21
35	0,35	0,12	45	1,53	0,56
36	0,56	0,54	46	3,82	1,07
37	n.d.	0,25	47	1,99	0,66
38	n.d.	n.d.	48	2,04	1,35
39	0,24	0,21			

n.d. abaixo do limite de detecção. Adaptado de GEOMAP-FUNDESPA (1994).

Em relação aos resultados obtidos de hidrocarbonetos alifáticos no sedimento, de acordo com as concentrações encontradas, destacada pela Tabela 5.1.3-32 a concentração total de hidrocarbonetos alifáticos mais os isoprenóides fitano e pristano variaram, no inverno, de 882 a 2241 ng/g para Pargo. Todas as estações apresentaram concentrações mensuráveis de Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR).

Segundo Boloubassi e Saliot (1993), sedimentos estuarinos não poluídos possuem concentração total de hidrocarbonetos não aromáticos da ordem de 0,1 a 100  $\mu\text{g/g}$  de sedimento, sendo que a amostra deve ser considerada como poluída por hidrocarbonetos de petróleo a partir de uma concentração igual ou superior a 100  $\mu\text{g/g}$ . Portanto, conforme estes autores, as amostras de sedimento coletadas ao redor da plataforma de Pargo, mesmo considerando os valores obtidos para MCNR, podem ser consideradas como não contaminadas por esta classe de composto.

Tabela 5.1.3-32: Hidrocarbonetos Alifáticos (ng/g) e MCNR (µg/g) em peso seco nos sedimentos coletados na campanha de inverno/1998 na Plataforma de Pargo.

N- alcanos	Estações										
	1A	1B	1C	1D	2A	2B	2C	2D	3B	3D	4A
C <sub>11</sub>	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
C <sub>12</sub>	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	54,2	< 5	< 5
C <sub>13</sub>	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
C <sub>14</sub>	< 5	< 5	8,3	15,8	< 5	7,9	< 5	26,5	< 5	< 5	< 5
C <sub>15</sub>	92,5	<5	10,9	35,5	6,3	8,4	<5	11,1	16,1	<5	18,8
C <sub>16</sub>	18,5	29,5	45,8	74,5	36,1	22,2	20,7	37,3	70,3	26,6	29,7
C <sub>17</sub>	26,5	35,2	48,4	93,4	43,8	40,9	37,1	51,7	85,1	24,6	33,9
<b>Pristano</b>	13,6	30,5	25,3	89,9	26,7	24,9	22,6	34,3	56,5	15,8	21,4
C <sub>18</sub>	34,2	<5	61,8	126,9	66	70,2	55,5	74,3	127,4	41,2	49,3
<b>Fitano</b>	17,9	45,4	40,8	83,2	44,6	44,7	<5	47,8	64,2	27	35,4
C <sub>19</sub>	46,7	53,3	98,4	169,2	77,8	89,5	57,1	97,7	133,4	49,2	50,9
C <sub>20</sub>	35,6	56,7	61,1	132	49,4	74	35,9	73,3	86,1	34,1	35,5
C <sub>21</sub>	77,2	97,5	100	170,9	73,4	98,1	52,9	104,5	115,4	50,7	52,3
C <sub>22</sub>	67,4	73,4	77,6	120,1	103,6	113,4	70,4	105,9	120	64,8	71,6
C <sub>23</sub>	58	48,1	73,2	99,7	112,9	109,2	77,5	93,7	140	69,9	82,3
C <sub>24</sub>	51,9	54,8	68,3	81,4	103,2	104,6	69,4	93,8	127,5	70,4	72,1
C <sub>25</sub>	46,9	41,7	52,7	72,3	72,9	66,7	49	67,6	107,1	47,7	48,4
C <sub>26</sub>	28,7	36	41,3	61,4	49,5	58,2	34,1	57,7	77,1	44	30,7
C <sub>27</sub>	34,2	53,4	46,3	79,4	50	49	35,3	48,9	100,7	41,7	30,1
C <sub>28</sub>	45,4	35,6	43,5	46,9	38,8	38,8	28,6	41,6	55,4	48,5	25,7
C <sub>29</sub>	71,5	101,8	81,4	88,6	103,3	91,9	70,6	91,8	189,5	86	62,2
C <sub>30</sub>	248,8	106,4	137,9	102,7	61,1	97,5	32,4	82,2	90	61,2	24
C <sub>31</sub>	81	74,8	85,3	105,7	103,7	108,4	83,6	84,6	211	91,8	70,6
C <sub>32</sub>	20,7	24,5	31,8	32,8	26,8	36,2	22	38,3	34	33,8	15,6
C <sub>33</sub>	28,9	42,7	30,5	43	35,4	34	29,5	30,4	98,9	33,6	22,1
C <sub>34</sub>	28,2	96,6	20	32,2	18,7	21,4	22,2	< 5	81,6	22,2	<5
<b>n-alcanos</b>	1.174	1.137	1.290	1.957	1.304	1.410	906	1.395	2.241	984	882
<b>MCNR</b>	35,9	37,7	39,5	60,7	21,2	23,4	12,7	28,5	21,0	13,5	10,5

Com relação aos HPA totais, os resultados em equivalente de criseno para os extratos dos sedimentos marinhos do entorno da plataforma de Pargo estão apresentados na Tabela 5.1.3-33.

Os resultados obtidos ficaram na faixa de 3,5 a 53,4 µg/g, durante a campanha do verão e de 2,2 a 35 µg/g, durante a de inverno.

A literatura cita uma faixa de 5 a 10 µg/g de concentrações de hidrocarbonetos nos sedimentos costeiros, sem que necessariamente represente contaminação (Zanardi, 1996; Volkman *et al*, 1992 e UNEP, 1991), sendo que esta faixa está normalmente correlacionada com as metodologias do tipo cromatografia gasosa e detecção por ionização de chama – CG-EM ou fluorescência de UV (PETROBRAS/CENPES, 2001).

Tabela 5.1.3-33: HPAs Totais nos sedimentos coletados em torno das Plataforma de Pargo nas campanhas de verão/1998 (em vermelho) e de inverno/1998 (em azul). Análise por fluorescência de UV.

Estações	Pargo	
	HPA Totais (em µg/g)	
1	10,7	9,6
1B	53,4	25,9
1C	18,0	23,5
1D	13,1	34,6
2A	15,9	15,5
2B	12,5	16,4
2C	8,3	6,5
2D	18,4	34,8
3B	6,9	9,9
3D	4,3	6,4
4A (controle)	3,5	2,2

Analisando os HPA individuais obtidos por CG-EM em PETROBRAS/CENPES (2001), os sedimentos do entorno da Plataforma de Pargo apresentaram a soma dos HPA na faixa de 60 a 2095 ng/g, com média de 493 ng/g (Tabela 5.1.3-34).

Tabela 5.1.3-34: HPA individuais (ng/g) obtidos por CG-EM para sedimentos em peso seco da plataforma de Pargo, na campanha de inverno de 1998.

HPA	Estações										
	1A	1B	1C	1D	2A	2B	2C	2D	3B	3D	4A
Naftaleno	19,16	5,57	3,40	3,43	2,66	8,48	-	10,43	-	7,50	4,91
1 Metil naftaleno	2,05	10,63	3,25	-	2,29	2,97	-	237,72	-	2,63	16,23
2 Metil naftaleno	3,76	3,48	4,86	4,77	3,20	6,05	-	165,43	-	4,45	6,76
C2 naftalenos	4,90	3,41	13,43	7,71	6,50	7,03	2,75	408,72	-	5,63	11,05
C3 naftalenos	5,12	3,55	27,12	21,10	11,32	6,87	3,90	406,20	5,18	6,19	16,06
C4 naftalenos	5,57	-	-	26,73	8,27	9,12	-	296,64	7,76	7,18	16,34
Acenafteno	-	-	-	-	4,59	-	-	-	-	-	-
Acenaftileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoreno	-	-	2,36	nd	13,28	2,08	-	-	-	-	-
C1 fluorenos	1,69	-	4,37	4,11	3,41	3,70	-	-	-	-	1,98
C2 fluorenos	5,98	-	13,30	11,66	7,99	9,55	4,87	nd	5,58	4,73	7,62
Fenantreno	6,18	6,30	9,02	8,00	86,27	7,57	4,62	37,85	5,93	5,89	18,24
C1 fenantrenos	12,41	9,3	24,66	25,15	50,07	19,36	13,09	114,74	15,14	13,43	19,89
C2 fenantrenos	18,86	4,15	43,47	43,21	36,32	24,82	15,79	202,85	26,31	16,10	34,71
C3 fenantrenos	16,93	13,78	-	48,20	11,92	14,11	8,33	184,05	10,42	7,37	-
Antraceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoranteno	7,52	12,06	4,91	3,51	124,34	3,95	3,38	31,03	4,05	3,30	-
Pireno	6,50	11,67	7,78	5,82	100,41	5,65	3,22	-	-	3,96	3,98
C1 pirenos	8,07	7,27	13,04	11,85	83,16	8,76	-	-	-	3,26	-
C2 pirenos	12,72	14,48	26,79	33,41	25,32	22,54	-	-	-	3,23	-
Benzo (a) antraceno	-	3,70	-	6,12	83,69	-	-	-	-	-	-
Criseno	-	3,78	-	-	64,53	-	-	-	-	-	-
Benzo (b) fluoranteno	2,80	6,89	-	1,72	101,81	3,86	-	-	-	1,68	-
Benzo (k) fluoranteno	-	2,30	-	-	45,83	-	-	-	-	-	-
Benzo (a) pireno	-	4,12	-	-	70,85	-	-	-	-	-	-
Indeno (1,2,3-cd) pireno	-	-	-	-	36,31	-	-	-	-	-	-
Dibenzo (a,h) antraceno	-	-	-	-	14,85	-	-	-	-	-	-
Benzo (g,h,i) perileno	-	2,86	-	-	19,92	-	-	-	-	-	-
Total HPA CG/EM	140,2	139,8	201,8	266,5	1,029,1	166,6	60,0	2,095,6	80,4	96,5	157,8
Recup. padrão p Terfenil d-14(%)	115	64	114	64	116	99	125	124	76	129	110

Os principais policíclicos aromáticos presentes no sedimento na área de Pargo foram os naftalenos e os fenantrenos, o que indica hidrocarbonetos de origem petrogênica. Em relação à concentração de HPA totais por CG-EM os teores estiveram relativamente baixos e bem inferiores a 4000 ng/g, citado por Long e Morgam (1990) como causadores de efeito biológico.