.

2.1.
Referencial Teórico
Sedimento

2.1.1.Definição

Sedimento é o resultado da deposição de detritos de rochas, ou do acúmulo de detritos orgânicos ou da precipitação química. Este acúmulo de sedimentos constitui o que se chama de depósito sedimentar, que ocorre em camadas separadas por juntas de estratificação, que também podem ser chamadas de fraturas de acabamento, ou de diáclases horizontais que são os interstícios existentes entre as camadas. Geralmente, a sedimentação ocorre em camadas horizontais, mas determinados fatores podem quebrar esta horizontabilidade. As diáclases ou fraturas fazem com que a erosão no sedimento seja desigual, podendo ocorrer pequenas ondulações, que aparecem, geralmente, nas areias; material grosseiro, alternado com material mais fino; impressões de restos orgânicos (fósseis) e fendas que se apresentam, principalmente nas argilas (Guerra e Guerra, 2001).

Os sedimentos de origem clástica ou detrítica ocorrem por meio de fragmentação de rochas, as quais são principalmente as eruptivas (também chamadas magmáticas ou ígneas) que são produzidas pelo resfriamento do material ígneo do interior da terra ou metamórficas que são produzidas pela transformação de rochas preexistente. A origem orgânica dá-se pela ação dos seres vivos, vegetais e animais, formando os detritos orgânicos que vão sendo depositados. Os sedimentos de origem química acontecem pela precipitação, dissolução e/ou pela ação coloidal.

No processo de sedimentação se verifica a deposição de sedimentos ou de substâncias que virão a ser mineralizadas, portanto, é o resultado da deposição proveniente da desagregação ou da decomposição de rochas primárias (rochas ígneas, formadas através da consolidação do magma ou rochas antigas da era Primária ou Paleozóica). Vários fatores determinam o processo de sedimentação: o clima, o tipo de rocha, a base morfológica, a atividade tectônica e outros. Existem dois tipos principais de cobertura sedimentar: transgressiva e regressiva (Guerra e Guerra, 2001).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

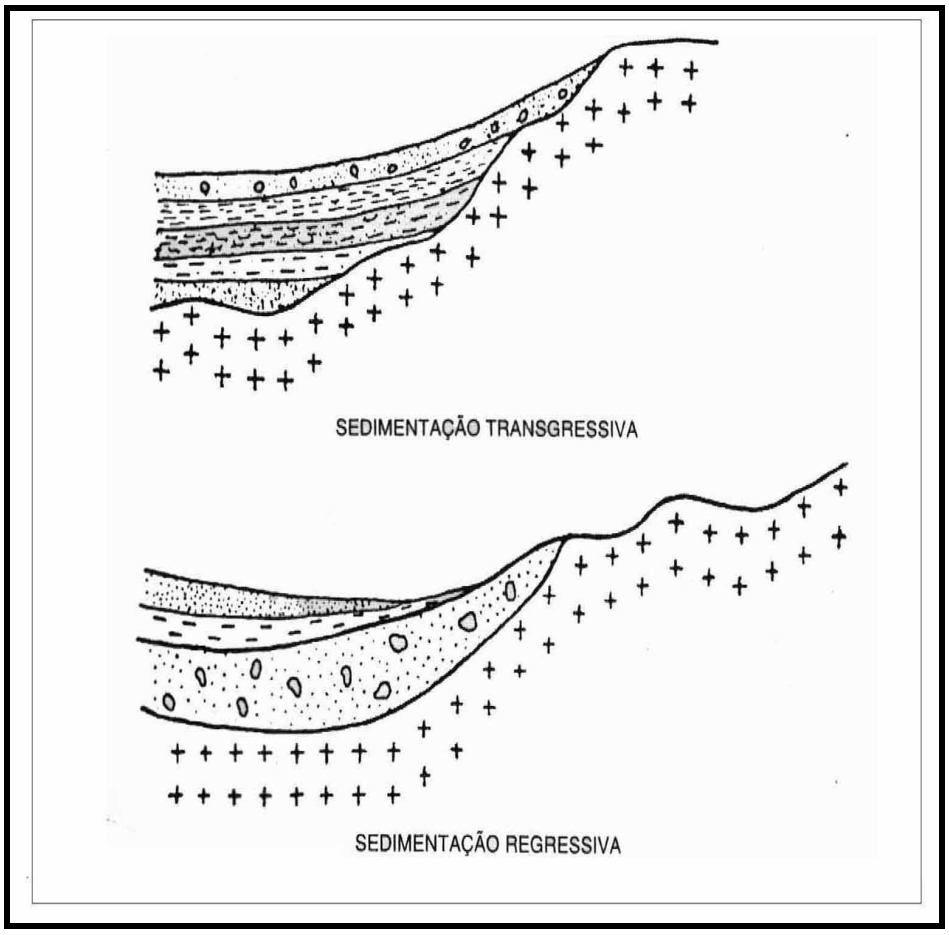

Figura 1-Processos de sedimentação: a primeira é transgressiva e a segunda é Regressiva (Guerra e Guerra, 2001)

Na sedimentação transgressiva os extratos mais novos vão acumulando-se, totalmente sobre os mais antigos, numa bacia (Fig 1). Já na sedimentação regressiva as camadas mais antigas vão aflorando, ficando as mais novas no centro da bacia sedimentar (Fig.1).

2.1.2. Classificação

Existem vários tipos de classificações:

— Quanto à coerência dos elementos:

a) coerente: arenitos, conglomerados e argilas calcárias;

b) incoerente: areia e cascalho.

— Quanto à textura e o tamanho dos seus elementos:

a) Psifitos: grãos maiores que de areia grossa, cimentada com grãos menores.

b) Psamitas: grãos pequenos, às vezes, quase microscópicos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

c) Pelitas: grãos finíssimos, como pó ou farinha de rocha, que são as argilas, os xistos argilosos, as margas e o limo.

— Quanto ao tipo de rocha:

a) Rocha grosseiramente detrítica

– não consolidadas: areia grossa, seixos e blocos;

– consolidadas: conglomerados, poundingues e brechas.

b) Rocha silicosa:

– detrítica não consolidada: areia, saibro, areias micáceas e areias vasosas;

– consolidadas: arenitos;

– de origem química e orgânica: sílex e certos tipos de calcário.

c) Rocha argilosa-caulim, argila, margas e xistos argilosos.

d) Rocha calcária:

– calcário de água doce-estalactite e estalagmite;

– calcário lacustre;

– calcário marinho.

e) Rocha salina

– Cloreto de sódio, cloreto de magnésio, cloreto de potássio e gipso.

f) Depósitos continentais de origem orgânica

– turfa, linhito, hulha e petróleo (Fig.2) (Guerra e Guerra, 2001).

— Quanto aos movimentos tectônicos

a) Continental

É formado pelo movimento divergente de placas, resultando grandes áreas de lento apaziguamento na crosta continental.

b) Base interior de fraturas

O tipo de movimento tectônico é divergente, formando fossas tectônicas e zonas de fendas na crosta continental, com rápido apaziguamento.

c) Margem continental passiva

O movimento tectônico é divergente na crosta transitiva ou oceânica, formando depósitos sedimentares por longos períodos.

d) Oceânico

Ocorre pelo movimento divergente na crosta oceânica, próximo a margem continental, formando sedimentos espessos.

e) Subducção

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

É formado pelo movimento tectônico convergente das placas e pela deformação orogênica. O desenvolvimento de subducção permite a formação de trincheiras em mar profundo na crosta oceânica.

f) Colisão

É formado pelo movimento tectônico convergente, com colisão parcial de formas irregulares e limitadas, não havendo ajuste, ocorrendo assim um volume grande de sedimento.

g) Quebra-desliza

O movimento tanto pode ser convergente como divergente vai depender do tipo de movimento das placas que a crosta continental e/ou oceânicas sofre durante a formação do sedimento que são, geralmente, de forma alongada com rápido apaziguamento.

— Quanto à base morfológica.

a) Sedimento continental

Na depressão topográfica a base morfológica pode ser desenvolvida quando ocorre transporte fluvial. A direção do transporte e o gradiente podem ser modificados por ambientes glaciais ou eólicos. A abrasão glacial conduz, geralmente, a afundamentos ou vales, que mais tarde criam pequenos lagos. A deflação eólica, geralmente, conduz a depressões na superfície da terra e quando há águas subterrâneas podem surgir bacias. Essas características de erosão conduzem a sedimentos que vão se acumulando em largos "mares de areia".

b) Sedimentos de mares rasos

São afetados por processos em regiões de terras vizinhas que fornecem materiais suficientes para manter a base rasa. Ondas fortes, correntes profundas e superficiais tendem a distribuir material de sedimentos terrígeneos sobre grandes áreas. Especialmente em águas rasas, de alta energia, providenciando um sistema de transporte de sedimento de material com grãos finos, particularmente areia.

c) Sedimentos de mares adjacentes e estuário

Ocorre troca de água do mar aberto, oceano, com um mar adjacente, sendo assim a salinidade da água muda, dependendo da largura e da profundidade do mar aberto, o fluxo de material terrígeneo também pode ser influenciado pelo clima, que contribui para o abastecimento de sedimentos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

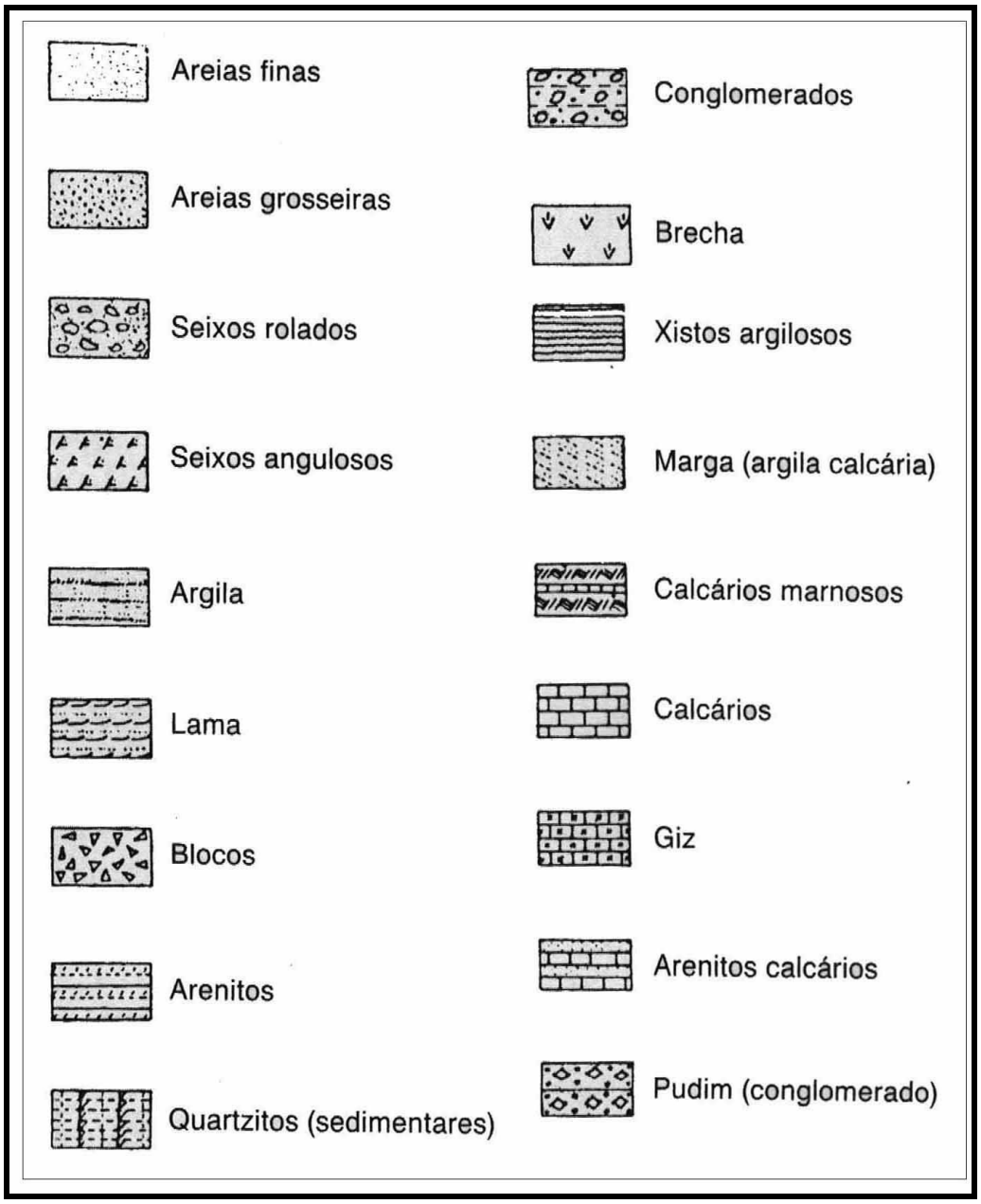

Figura 2-Representação de alguns tipos de sedimentação (Guerra e Guerra, 2001)

d) Sedimento oceânico

O fundo do mar quando apresenta ligeira rampa inclinada convergindo para um centro constrói extensas áreas de deposição de material, com vales em mares profundos, favorecendo a sedimentação (Einsele, 1992).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

2.1.3.
Sedimento oceânico

2.1.3.1.
Origem

Os sedimentos marinhos são originados de algumas maneiras diferentes: pelo tipo de material, pelo mecanismo de transporte/deposição e pela redeposição de sedimentos de mares profundos (Einsele, 1992).

a) Tipo de material:

a.1) Alóctones são sedimentos resultantes do transporte de material de rios (com uma contribuição grande de material e suspensão), pó eólico (com uma contribuição um pouco menor) e material vulcânico elástico (com uma contribuição semelhante ao pó eólico).

a.2) Autóctones biogênicos que são sedimentos resultantes de material que não sofreu transporte (com uma contribuição em torno de 10%).

b) Mecanismo de transporte e deposição

Existem algumas maneiras diferentes de ocorrer este mecanismo de transporte e subseqüente deposição: fixação lenta de pelágico, redeposição em águas-rasas e redeposição de sedimentos de mares profundos.

b.1) Fixação lenta de pelágico

Este grupo é subdividido em sedimentos hemipelágicos e sedimentos pelágicos. Sedimentos hemipelágicos são depósitos próximos ao continente, contendo grande quantidade de material terrígeneo, lama e argila. O tamanho dos grãos, em média, é de 5 μm ou mais. Este grupo pode ainda ser subdividido em: lama terrígenea, com um percentual de carbonato de cálcio menor ou igual a 30%; lama vulcanicogênica, contendo carbonato de cálcio no mesmo percentual do anterior e lama calcárea com um percentual maior ou igual a 30% de carbonato de cálcio.

Sedimentos pelágicos são depósitos distantes do continente, contendo menos de 25% de material terrígeneo, com fração de 5 μm ou mais, para o tamanho dos grãos, mas a média é em geral menor que este valor, este grupo pode ser subdividido em: argila pelágica, com uma quantidade menor ou igual a 30% para o carbonato de cálcio e SiO_2 biogênica; limo calcáreo, contendo 30% ou mais de carbonato de cálcio e limo silicoso, contendo porcelanita, diatomita ,radiolarita, sílex e SiO_2 num percentual maior ou igual a 30%.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

Nos sedimentos pelágicos e hemipelágicos o componente terrígeneo é proveniente de material em suspensão de rios, e pó vindo de ventos de regiões áridas ou semi-áridas ou de erupções vulcâneas. Durante as inundações, a concentração de material suspenso dos rios é alta e alcança diretamente o mar profundo e também pode flutuar, atingindo a superfície da água do mar. A argila suspensa na água doce é menos agregada que na água do mar, isto porque partículas de tamanho pequeno encontram-se unidas, devido à força Van der Waals, forças eletrostáticas e secreções orgânicas de bactérias, algas ou outros microorganismos que se encontra em grande quantidade no fundo do mar. A combinação desses três processos é denominada de coesão, então o material que se encontra distribuído nas águas dos rios, quando encontra o mar, se agrega e flocua. O transporte de sedimentos será dependente da velocidade de agregação, da profundidade da água e das correntes oceânicas.

O componente biogênico dos sedimentos hemipelágico e pelágico é formado na superfície da água do mar, por plânctons e no fundo do mar por bentos (conjunto de seres vivos que habitam o fundo do mar), portanto, a diversidade na produção é bem grande, podendo ser distinguidas algumas situações quando: o componente autóctone biogênico é fortemente diluído por material alóctone, resultando uma lama ou argila hemipelágica, com taxa de sedimentação, em média, relativamente alta de 5 cm/ka e contendo baixa quantidade de carbonato biogênico; o componente biogênico é moderadamente diluído pelo material terrígeneo, formando calcário hemipelágico e/ou lama silicosa, com taxa de sedimentação, em média, de 2 a 4 cm/ka; o componente biogênico é ligeiramente diluído pelo material terrígeneo, criando calcário pelágico ou limo silicoso, com taxa de sedimentação, em média, 2 cm/ka ou podendo ser ainda menor e quando o componente biogênico é parcialmente ou inteiramente dissolvido e a entrada de material terrígeneo é pequena, ocorre a formação de argila pelágica, com taxa de sedimentação muito baixa, em média 1 cm/ka ou ainda menor.

b.2) Redeposição em águas-rasas e sedimentação pelo movimento da massa gravitacional.

Esses depósitos contribuem na maior parte do corpo dos sedimentos, ocorrendo, geralmente, próximo ao continente, através de fluxo de massa laminar, ou turbulento de corrente de suspensão. O movimento de massa gravitacional pode ser subdividido em: movimento de massa litificada ou de rochas articuladas, deslizamento e fluxo gravitacional de sedimentos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

No movimento de massa litificada ou de rochas articuladas, as rochas quebradas movimentam-se em rampas submarinas, percorrendo pequenas distâncias devido à composição da massa (vide Fig. 3).

No deslizamento, afundamento e rasteja mento os sedimentos leves ou semi-sólidos movimentam-se em rampas com pequenos ângulos. Este movimento acontece através da análise da estabilidade, comparando-se a força de cisalhamento que é causada por duas partes adjacentes de um mesmo material sólido, ao deslizar uma sobre a outra (vide Fig. 3). O incremento na força de cisalhamento com o aumento do ângulo e com a profundidade do fundo do mar, forma o espessamento da massa em movimento. Terremotos e tempestades de ondas, também contribuem para um aumento no movimento da massa. A força de cisalhamento de sedimentos aumenta com o aumento da profundidade do fundo do mar e diminui com a pressão nos poros dos sedimentos não consolidados, isso, geralmente, apresenta-se em sedimentos que contêm grãos finos que rapidamente são depositados em deltas (forma de leque que aparece na foz dos rios que desembocam direto nos oceanos). Esta redução é causada pela formação de gás biogênico, geralmente metano, em sedimentos ricos em material orgânico, que lançam este gás, devido ao aumento da temperatura, pela mudança climática ou pela troca do sistema de correntes, diminuindo a força de cisalhamento e conseqüentemente, causa o movimento da massa.

O fluxo gravitacional de sedimentos ocorre de diferentes maneiras: fluxo viscoplástico que é o movimento gravitacional em um ângulo de 5º a 10º e a espessura é limitada; fluxo de deslizamento de escombro ou fluxo de deslizamento que ocorre em áreas onde a pressão da água é superior à pressão hidrostática, reduzindo assim a força de cisalhamento do material, que pode até ser liquefeito, este fluxo alcança grandes espessuras e movimenta-se em rampas com ângulos de 0,1 a 1°; o fluxo de massa liquefeita que é o aumento da produção de água *in situ*, o empacotamento de grãos estáveis na massa do sedimento e sofrendo choques de terremotos, faz com que a densidade e a viscosidade aumentem, criando assim sedimentos com excesso de poros de água, que não conseguem escapar imediatamente, resultando com isso uma diminuição drástica da força de cisalhamento, a massa então, começa fluir, em rampas que apresentam ângulos em torno de 0,5°, remodelando-se e desorganizando-se, isto, geralmente, ocorre em sedimentos ricos em micro-organismos (diátomos e micro-fósseis) e o fluxo de grãos que requer um ambiente com suplemento de areia, que percorre pequenas distâncias e apresenta pequenas espessuras nos depósitos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

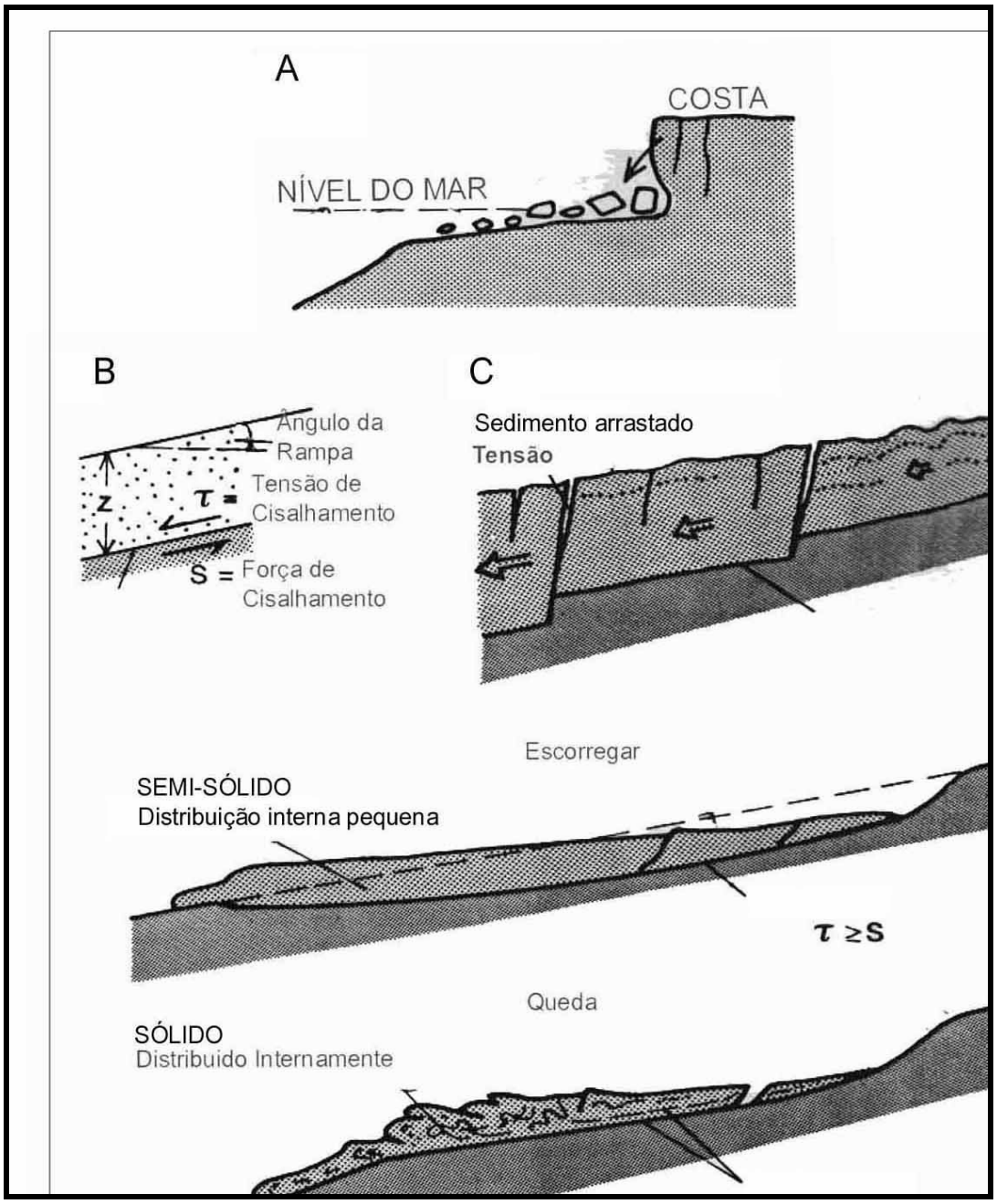

Figura 3-Movimento da massa gravitacional: A - Movimento da massa litificada;
B - Análise de estabilidade;
C- Deslizamento (Einsele, 1992)

b.3) Redeposição de sedimentos de mares profundos com subseqüente joeiramento e sedimentos retrabalhados através de correntes.

Os sedimentos de mares profundos estão sujeitos ao joeiramento e são retrabalhados através de correntes profundas. Eles são, particularmente, mantidos por largas ondas de lama, formando sulcos e cumes. A estrutura dos depósitos é construída por lama, argila e

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

areia armazenados sobre sedimentos antigos, a fração mais grossa (areia) constitui o esqueleto do material.

A circulação de massas de água dos oceanos é o resultado da circulação dos próprios oceanos e da circulação atmosférica, que são determinadas pela energia proveniente da radiação solar. A circulação atmosférica é extremamente rápida e complexa, não se restringindo aos limites dos oceanos. A circulação dos oceanos é mais lenta, causada, principalmente, pela densidade, por ser maior na água do que no ar, portanto, é necessária uma quantidade de energia muito maior para mover uma massa de água do que de ar.

A variação da densidade da água do mar é dependente da salinidade, da temperatura da água e em menor extensão da pressão. A média da salinidade, atualmente, nas águas dos oceanos é de 35 g de sal por kg de água do mar (35 ‰), podendo variar de local para local e em diferentes profundidades, mas a sua taxa é praticamente constante, devido a permanente mistura das massas de águas. Então a influência da salinidade na densidade é muito pequena em relação à variação da temperatura, que atualmente varia, em média, de -2°C a 30°C, nas águas, em regiões profundas, até as águas superficiais (vide Fig.4).

A densidade da água tende a diminuir com o aumento da profundidade, geralmente, o processo conduz a taxas estáveis na estratificação da massa de água. A transição entre camadas de diferentes densidades é chamada de picnoclina (*pynocline*) que atua como uma barreira efetiva para o movimento das massas de águas, tanto para cima como para baixo, separando a camada superior, mais quente, da camada mais fria, mais profunda. A estabilidade da camada limite interna é baseada na rápida mudança da densidade com a profundidade. Em regiões de médias e altas latitudes, onde a superfície da água é, predominante fria, durante o inverno, a estratificação tende a ser menos estável. Isto ocorre quando a salinidade nas águas superficiais é menor que nas águas profundas, portanto, menos densa (vide Fig. 4).

Circulação *thermohaline* é a denominação da variação da densidade da água do mar, pela variação da temperatura, que é essencialmente controlada, pelo gradiente de temperatura entre os pólos e o Equador. Em altas latitudes, a densidade da superfície da água é menor que em baixas latitudes, a diminuição da densidade próximo ao fundo do mar, faz com que ocorram correntes profundas que vão para o equador e para cima.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

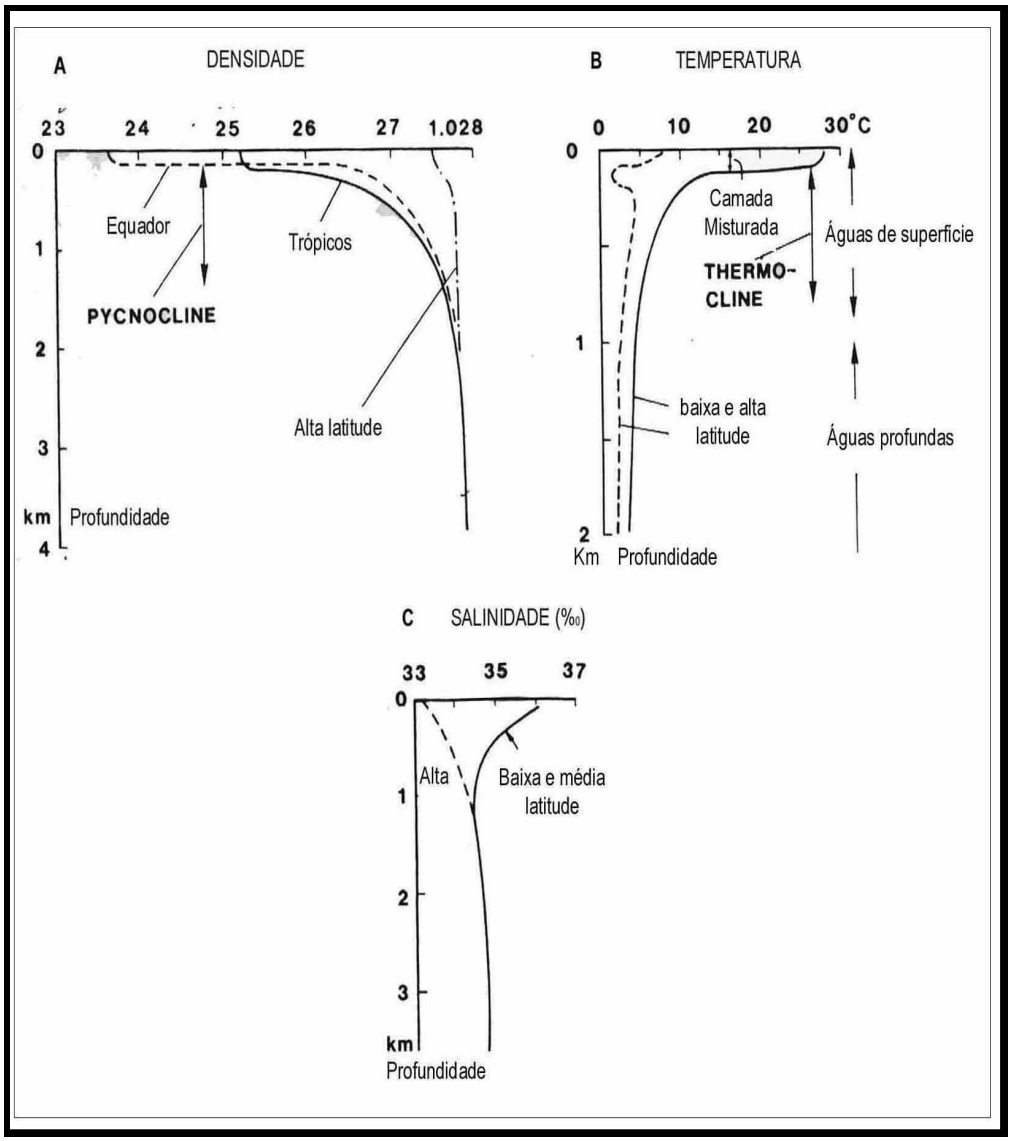

Figura 4- A – Gráfico da densidade X profundidade da água do mar;
B – Gráfico da temperatura X profundidade da água do mar;
C – Gráfico da salinidade X profundidade da água do mar (Einsele, 1992).

A circulação *thermohaline* é acompanhada pela transferência de calor da atmosfera quente para as águas da superfície, de baixa latitude, ou pela perda de calor dos oceanos para a atmosfera fria, das altas latitudes. Regiões onde a variação climática é pequena, ou quando o clima na Terra é mais ou menos uniforme, a circulação *thermohaline* contribui muito pouco para a circulação das águas nos oceanos.

Na circulação atmosférica, os ventos provocam ondas e movimentação de água do oceano, na superfície. As ondas causam o transporte de energia, mas não de massa de água, portanto, não é importante para o estudo em questão. As correntes superficiais são

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

modificadas pelos limites dos oceanos e pela força de Coriolis (vide Fig. 5). A circulação dos ventos do norte e sul do Equador faz surgir correntes equatoriais do norte e sul, seguindo para o leste. Próximo à costa elas retornam, até encontrarem com os ventos do oeste, nas regiões de meia latitude, então as águas superficiais seguem para o leste até serem divididas em duas, uma corrente para o nordeste e outra para o sudeste.

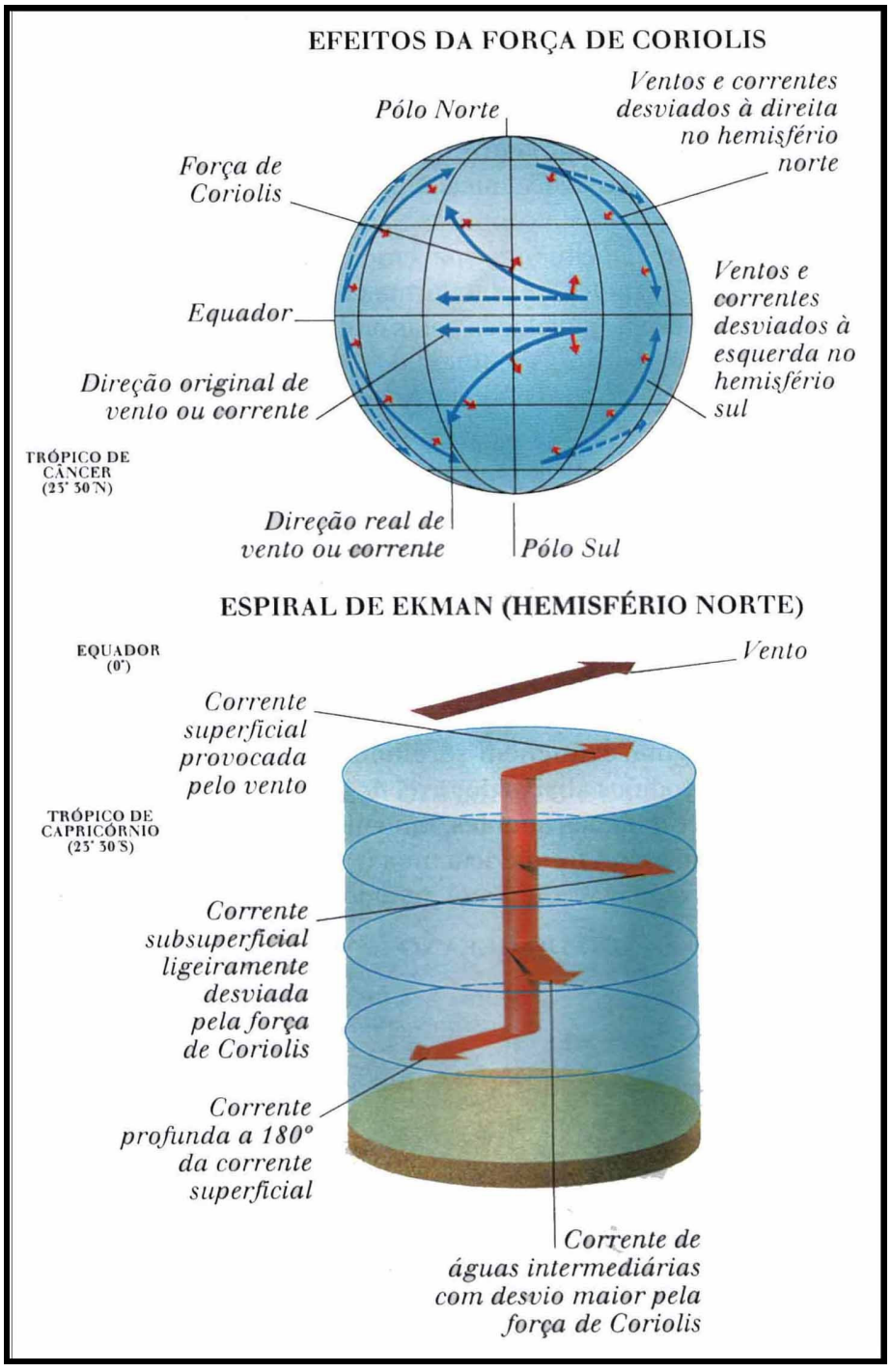

Figura 5-Força de Coriolis e Espiral de Eckman (O Globo, 1996)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

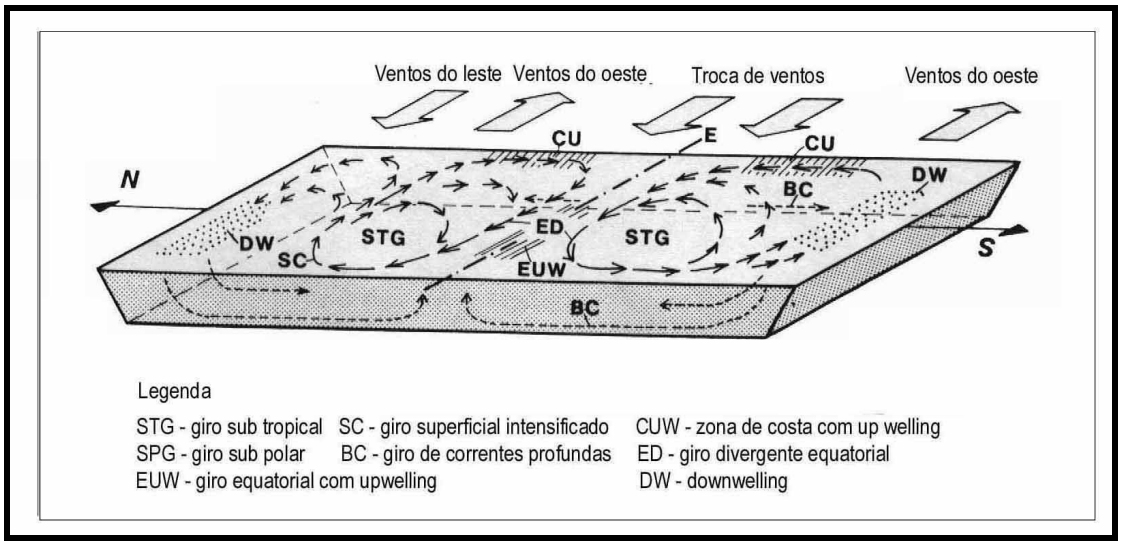

Figura 6-Circulação atmosférica, provocando circulação nas águas superficiais dos oceanos (Einsele, 1992).

No hemisfério norte, a corrente do sudeste volta para o sul ao longo da margem continental oeste e finalmente alimenta corrente equatorial do norte, formando um grande giro de circulação de água. No hemisfério sul ocorre situação semelhante, isto para hipótese retangular dos oceanos, o que é aceita atualmente (vide a Fig. 6). No hemisfério norte, as correntes superficiais, originadas pelos ventos, bem como as correntes profundas, são desviadas pela força de Coriolis; as correntes superficiais são defletidas para a direita e no hemisfério meridional para a esquerda (vide Fig.7).

Na superfície de águas profundas, o ângulo entre a direção do vento e a corrente pode ser de até 45°, em águas rasas este ângulo é menor (vide a Fig. 7). Abaixo da superfície, cada camada de água é arrastada ao longo da camada de cima, devida força de Coriolis, ocorrendo uma deflecção para a direita, maior das camadas internas do que das camadas externas. O resultado da distribuição das direções das correntes em diferentes profundidades é chamado de espiral de Eckman (vide a Fig. 5). A direção da água nova transportada sobre todas as profundidades é de 90 ° da direita da direção do vento (vide a Fig. 7).

A corrente oceânica é o resultado da combinação dos efeitos da espiral de Eckman e da circulação *thermohaline*. Os ventos causam movimentação horizontal e a circulação *thermohaline* a movimentação é vertical. As correntes superficiais, horizontais, podem acelerar a movimentação vertical (*downwelling e upwelling*) e com isso intensificar as correntes profundas, que são de interesse particular para a sedimentação, porque são capazes de transportar partículas, grãos finos e retrabalhar as

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

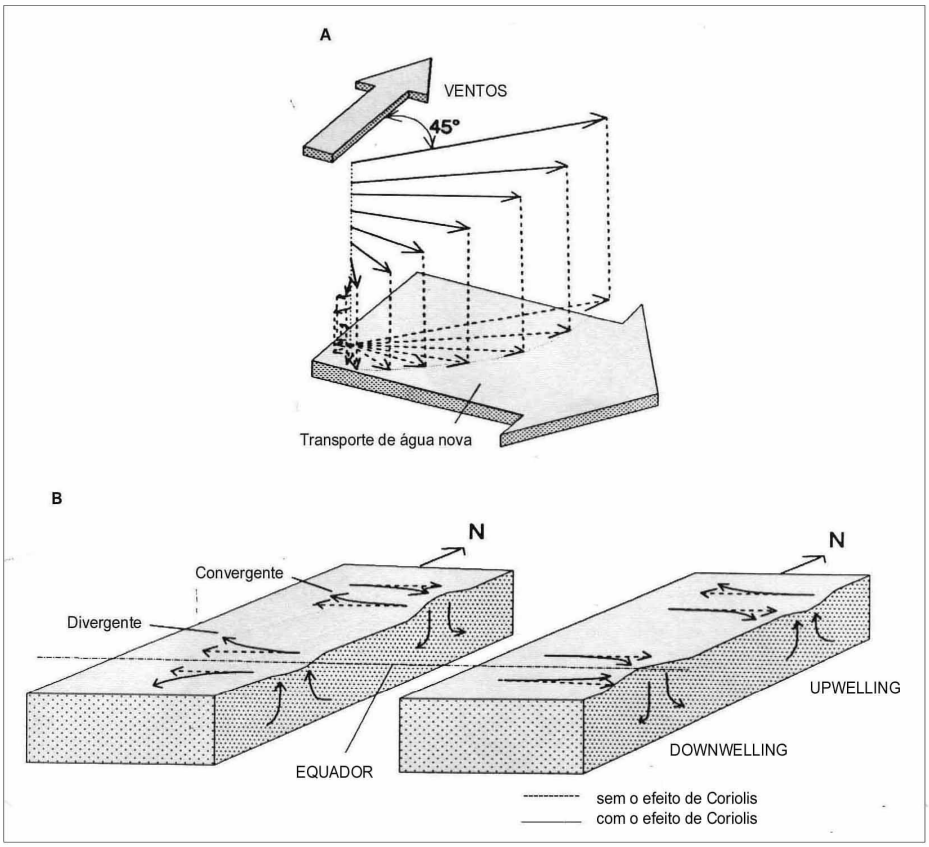

Figura 7-A - Direção do vento e da água;
B - Direção das correntes oceânicas (Einsele, 1992)

argilas. As correntes que seguem mais ou menos os contornos das bases dos oceanos são chamadas de correntes de contornos, que seguem na direção do Equador, em águas de altas latitudes, percorrendo, preferencialmente, para o oeste, até o limite do oceano. Alcançando velocidade igual a 30 cm/s, ou até maiores, podendo erodir e transportar grãos finos de sedimentos. Às vezes a grande diferença climática entre os pólos e o Equador e as correntes de contornos dão início a grandes deslizamentos e afundamento submarinos, afetando, não só sedimentos pelágicos, ou hemipelágicos, mas também outros que são retrabalhados e redepositados (Einsele, 1992).

A circulação oceânica também transporta microorganismos, oxigênio e nutrientes que são lançados pela mineralização da matéria orgânica. Registros sísmicos, juntamente com as várias perfurações realizadas pela prospecção de petróleo, causam uma mudança abrupta na abundância isotópica do carbono e na concentração de elementos-traço em sedimentos de mares profundos, causa impacto na vida e evolução dos organismos

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

marinhos, isto foi postulado, primeiramente, por Mac Leod e Keller (1991) e vem sendo confirmado atualmente.

2.1.3.2. Composição do sedimento oceânico

Alguns constituintes dos sedimentos oceânicos são muito importantes na sua composição como carbonato, argila vermelha e argila negra (Einsele, 1992).

O carbonato proveniente de plânctons é produzido, principalmente, por cocolitofores, foraminífero e em locais livres de joeiramento é produzido, principalmente, por moluscos, estas formações ocorrem sobre grandes áreas tropicais, subtropicais e zonas temperadas, em oceanos modernos, sendo menos pronunciado em altas latitudes onde a temperatura baixa, o que não é benéfica para as condições de vida dos organismos, causando a deteriorização.

A quantidade total de carbonato nos oceanos é função de alguns parâmetros como: a eficiência dos organismos em extrair carbonato de cálcio da água do mar; a entrada de cálcio proveniente dos rios dos continentes; a reciclagem de cálcio e outros nutrientes, principalmente, nitrogênio e fósforo no sistema de circulação dos oceanos e o crescimento de plâncton, que depende de certos compostos orgânicos, como as vitaminas, que são produzidas, principalmente, por bactérias. A maior produção de carbonato ocorreu aproximadamente a 100 Ma atrás, desde então, o tempo de fixação do carbonato de cálcio como calcita pelo plâncton marinho tem-se tornado um fator importante.

A dissolução do carbonato de cálcio em mares profundos é feita através de correntes frias e profundas, vindas de regiões de altas latitudes, dissolvendo o carbonato, mais prontamente de conchas de aragonita do que de conchas robustas de calcita, os carbonatos contidos em pelotas fecais, de organismos, são mais preservados do que de conchas. Quando se faz o mapeando do fundo do mar e testa os sedimentos encontram-se dois limites para a dissolução de carbonato:

– em zonas de contorno, onde ocorre uma redução significativa da concentração de carbonato em sedimentos de altas elevações, sendo este limite chamado de *lysocline* (vide Fig. 8);

– o segundo limite é mais profundo denominado de profundidade de compensação da calcita (*calcite compensation depth* - CCD), onde o fornecimento de carbonato de cálcio dos plânctons é balanceado pela taxa de dissolução (vide Fig. 8) (Einsele, 1992)..

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

Atualmente a profundidade de compensação da calcita é observada, geralmente, entre 3,5 a 5,5 km de profundidade (vide Fig. 8), sendo menor em regiões de baixa latitude e zonas abaixo do Equador, devido à alta produção de carbonato de cálcio e é maior em regiões de alta latitude, onde a produção de carbonato de cálcio é menor. A mais alta profundidade de compensação da calcita é vista ao longo do oeste da margem continental, onde a dissolução de carbonato, próximo ao fundo do mar, pode ser aumentada pelo lançamento de CO_2 proveniente da decomposição de matéria orgânica.

A produção biogênica de carbonato em águas rasas e a sua dissolução em águas profundas causam um sistema de equilíbrio dinâmico. Onde o parâmetro mais importante que controla esse equilíbrio é a circulação oceânica, por exemplo, quando ocorre uma diminuição na circulação oceânica, devido à mudança climática ser pequena entre os pólos e o Equador. Isso vai acarretar um abaixamento na fertilidade do oceano por causa da produção de carbonato ser menor, consequentemente a dissolução de carbonato também irá diminuir, portanto, assim o carbonato mantém-se balanceado, e com isso a profundidade de compensação da calcita irá diminuir. O aumento da circulação oceânica e a mineralização da matéria orgânica pode aumentar a fertilidade, e, então, ocorrer um incremento na profundidade de compensação da calcita.

A argila vermelha recebe esta denominação quando é submetida a águas profundas, bem oxigenadas e quando a produtividade de plâncton é baixa. Esta coloração é proveniente de hidróxidos de ferro finamente dispersos, que atuam como pigmentos. O material orgânico, quase todo, é oxidado, quando exposto por longos períodos, devido ao oxigênio das águas profundas, portanto, a sua composição varia com o tempo e com a região. Os seus constituintes principais são: ilita, esmectita, caolinita, clorita e, em alguns casos, em águas mornas do Equador, contêm grandes proporções de radiolaria.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

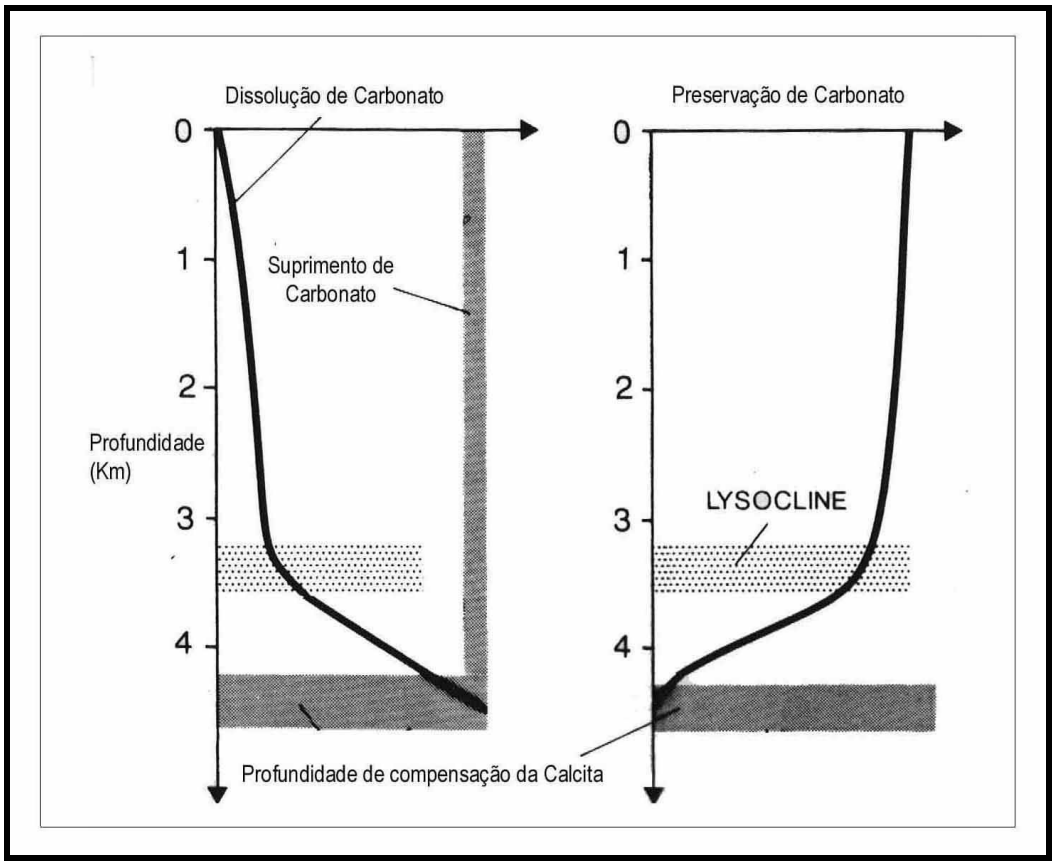

Figura 8 - A - Gráfico de dissolução de carbonato X profundidade da água do mar; B - Gráfico de preservação de carbonato X profundidade da água do mar (Einsele,1992).

Em algumas áreas, principalmente na parte central do Pacífico, a argila vermelha é coberta por nódulos de manganês que apresentam concentrações altas de ferro, níquel, cobalto, cobre, molibdênio e metais traço. Os nódulos podem ser dissolvidos sob condições redutoras, abaixo do fundo do mar e o manganês migrar por difusão, até a interface, e, então, precipitar em contato com a água do mar. Os nódulos são preservados em águas e ambientes oxidantes, as bactérias, também apresentam um papel importante na fixação do manganês.

A relação entre a taxa de crescimento dos nódulos (mm/ka ou mm/Ma) e dos sedimentos, algumas vezes são diferentes, os nódulos podem apresentar idades superiores a dos sedimentos, concluindo, portanto, que ocorreu migração dos nódulos para cima, do leito do mar. Isto também pode ser acompanhado por contínua dissolução e reprecipitação, proveniente de escavações dos organismos nos nódulos, ou pelas correntes profundas, que são fortes, o suficiente, para revolver e mover os pólos dos nódulos e, portanto, são

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

responsáveis por uma taxa pequena de sedimentação, sendo isto característico dos sedimentos de mares profundos, ricos em nódulos de manganês.

A argila negra é originada no litoral de *upwelling* com baixa concentração de oxigênio. A ocorrência de camadas de conchas de moluscos indica o intervalo onde o limite superior da região de concentração mínima de oxigênio é levado para o fundo do mar (vide Fig.. 9). Devido à alta produtividade de diatomis e/ou radiolaria, por causa das águas serem ricas em nutrientes, esses sedimentos são, geralmente, ricos em camadas de silicatos ou nódulos de sílex.

As diatomes predominam em águas de regiões frias de altas latitudes, onde a produção e a preservação de carbonato são pequenas. Em regiões de baixas latitudes e clima morno, a concentração de carbonato nos sedimentos é maior. Esses sedimentos são constituídos de: matérias orgânicas, que representa uma porcentagem pequena, provenientes de plâncton e de bactérias, sendo este um fator importante para indicar o tipo de argila negra; detritos de peixe, o que indica alta quantidade de fósforo e vários metais traço, principalmente, o urânio, molibdênio, cádmio, zinco e níquel (Einsele, 1992).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

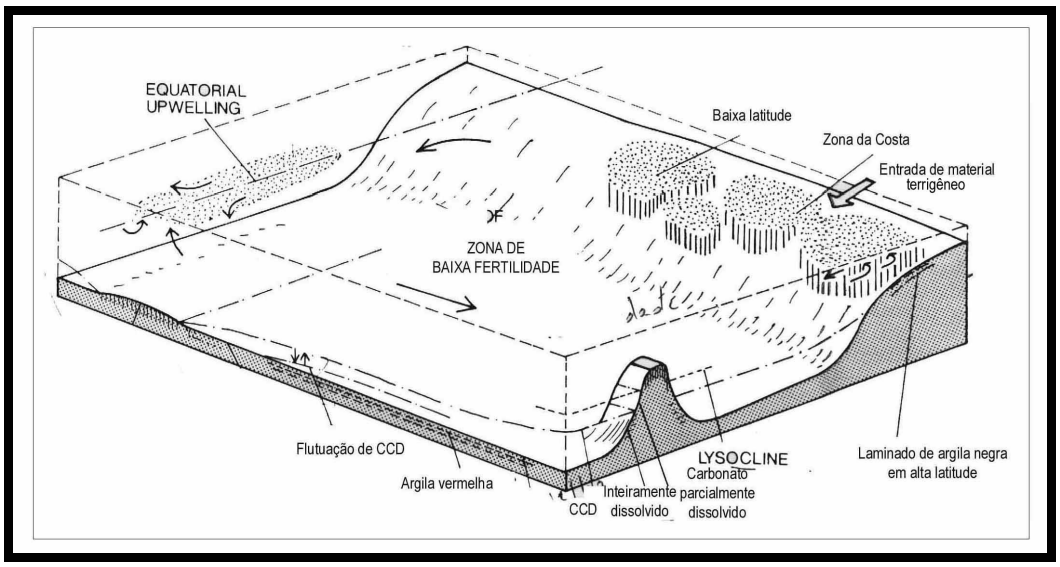

Figura 9-Zonas de alta e baixa fertilidade, profundidade de compensação de calcita (CCD) e lysoline no fundo do mar (Einsele, 1992).

2.1.3.3. Tipos de sedimento oceânico

Os tipos de sedimentos oceânicos mais importantes são sedimentos silicosos e sedimentos de fosforitas. Nos sedimentos silicosos esqueletos de opala de sílica são

produzidos em larga escala por organismos como: diatomes, radiolaria, silicoflagelos e esponjas. A radiolaria é a mais importante, a sua produção é, em média, de 1 mg de sílica, o que corresponde a 2.000 radiolarias, 100.000 diatomes e 250.000 silicoflagelos, portanto, a proporção em peso é de 250:5:1. E também a radiolaria apresenta o mais alto potencial de preservação em sedimentos marinhos, do que os outros dois grupos. A sua importância na formação de sedimentos silicosos vem desde tempos pré-Cenozóico (Einsele, 1992).

A preservação de sílica opala em sedimentos silicosos é favorecida: pela incorporação de microorganismos em pelotas fecais, que assim, dificulta sua dissolução; pelas atividades vulcânicas submarinas, que lança grandes quantidades de sílica no oceano; pela entrada pequena de material terrígeneo ou de carbonato pelos rios, para não ocorrer à diluição; pela alta produtividade primária e baixa produção de carbonato ou o *lysocline* e alta profundidade de compensação de calcita (vide Fig. 10).

Os sedimentos silicosos, geralmente, localizam-se em altas latitudes, apresentando em grandes quantidades de diatomes, em cinturões circumpolares, particularmente, situam-se em torno da Antártica e no norte do Pacífico. Os que contêm grandes quantidades de radiolarias localizam-se em zonas de *upwelling* equatorial.

A sílica litificada em sedimentos biosilicosos é, geralmente, concentrada em faixas de sílex ou nódulos de sílex, podendo ser de origem primária, ou por diagênise. Eles são formados em altos cumes, colinas e platôs submarinos, onde recebem pouco material terrígeneo e acumulam-se abaixo da profundidade de compensação da calcita (vide Fig. 10).

A sílica de opala apresenta boa solubilidade que pode ser aumentada por dois parâmetros: o aumento da temperatura e o aumento da profundidade. Os sedimentos silicosos são suscetíveis a modificações de diagênese. Próximo ao fundo do mar (em torno de mil metros) permanece praticamente inalterado e apresenta alta porosidade.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

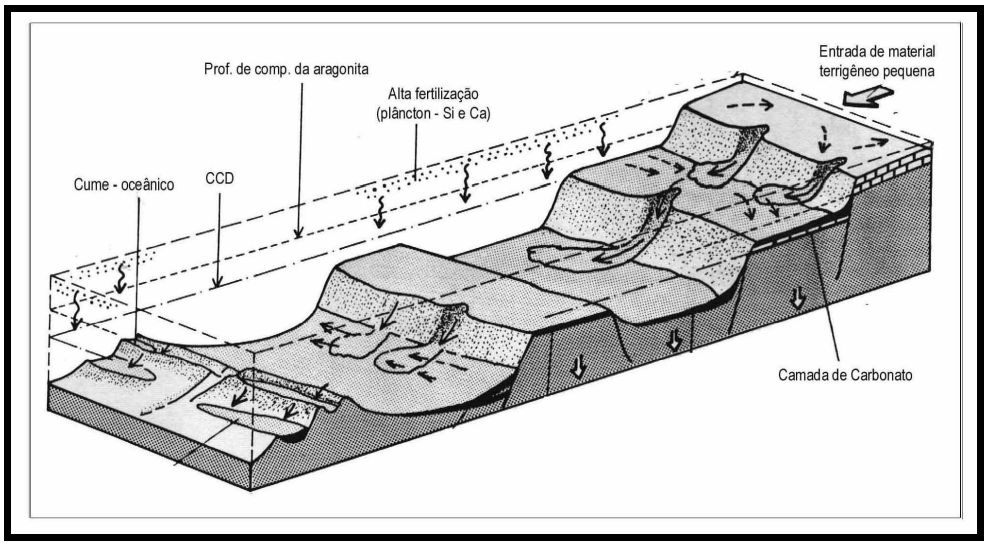

Figura 10-Esquema de preservação de sílica nos sedimentos no fundo do mar (Einsele, 1992)

Abaixo desta profundidade, depende significativamente da temperatura, a opala é dissolvida e reprecipita como cristobalita e tridimita, nesta fase ainda contém poros e são chamadas de porcelanita. O primeiro esqueleto apresenta diatomes que são mais delicados, podendo ser destruídos, já o segundo esqueleto, é mais robusto, apresentando radiolarias e esponjas. Depois, com o incremento da temperatura e o aumento da profundidade, sofre novas modificações, indo para quartzo. Estas modificações acarretam a redução drástica da porosidade dos sedimentos silicosos, devido ao estreitamento do espaço entre os grãos, por causa da cimentação do quartzo. Com isso eles são transformados em leitos de sílex, aumentando a concentração de SiO_2.

A migração de SiO_2 e o crescimento das faixas de sílex terminam quando o sedimento torna-se impermeável com cimentação. Uma parte da sílica, lançada por microfósseis, pode ser utilizada pelas argilas minerais (zeolitas), se, a quantidade de Al_2O_3, de íons alcalinos e alcalinos ferrosos forem suficientes, dificultando assim a formação de nódulos de sílex. Os limos calcários, pobres e de sílica, não fornecem íons suficientes para a formação de zeolitas, sendo assim, a sílica é concentrada diageneticamente em nódulos de sílex (Einsele, 1992).

Os sedimentos de fosforita apresentam na sua composição o mineral francolita, que é da fluorapatita de cálcio que contém vários elementos traço, principalmente o urânio e as terras raras. Também pode ocorrer a presença de sílex, nódulos de carbonato, dolomita, calcita, provenientes da diagênese posterior. Os sedimentos são freqüentemente observados nas seguintes seqüências:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

– topo de leitos de plataformas de carbonato, em águas rasas, geralmente, seguido de sedimentos pelágicos;

– topo rasante, em águas profundas, seguido de sedimentos de mares profundos;

– intervalos condensados, ricos em matéria orgânica, tampados por sedimentos silicosos;

– seqüência transgressiva – regressiva em águas rasas, com baixa entrada de material de terrígeneo, onde o sedimento rico em material orgânico, que contém fósforo é depositado durante a transgressão, sendo parcialmente ou inteiramente retrabalhado, durante a subseqüente regressão.

A precipitação do fosfato, que ocorre na camada superior dos sedimentos ricos em material orgânico, é feita durante a diagênese precoce. O material orgânico apresenta, geralmente, fósforo, em torno de 1%, o qual é lançado para o fundo do mar, pela decomposição dos microorganismos, este lançamento de fósforo pode ser caracterizado, quando o ambiente é fracamente redutor e anaeróbico, resultando na redução do íon férrico para ferroso e do nitrato para nitrito, produzindo a glauconita. E também o fósforo contido em espinhas de peixes, pelotas fecais e em hidróxidos de ferro absorvidos (fósforo de origem inorgânica) podem ser dissolvidos, ocorrendo, então, um aumento maior da concentração de fósforo em águas interdidais (zona costeira que compreende a faixa localizada entre a maré baixa e a maré alta) do que na água do mar.

O enriquecimento de fosforita nos sedimentos marinhos é delimitado, mesmo em zonas de alta fertilidade, porque a camada de sedimentos possui certa espessura, que produz pequena quantidade de fosfato. Isto pode ser constatado, atualmente, em sedimentos antigos, que foram sendo depositados continuamente em zonas de *upwelling*, que apresentam finas camadas de partículas de fosfato, contidas em pelotas fecais, filamentos de microorganismos ou foraminífera.

Concentrações significativas de fosforita somente podem ser observadas, quando ocorrem repetidas vezes, alternâncias de acumulações de sedimentos, fosfogênese *in situ*, joeiramentos e mudanças no nível do mar. Em conseqüência a taxa de sedimentação pode aproximar-se de zero ou mesmo ser negativa, prevalecendo a erosão sobre a deposição.

A localização de sedimentos fosforitos é, geralmente, em elevados submarinos, fratura de conchas, depressão de canais, locais que apresentam grandes erosões, devido a ondas, ou correntes que conduzem energia e longo tempo de não-deposição (Einsele, 1992). No Brasil, estes sedimentos encontram-se na zona costeira de Pernambuco, na cidade de Olinda (Guerra e Guerra, 2001)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

2.1.4.
Fases geoquímicas dos sedimentos

Os metais podem sofrer mobilização em sedimentos e serem conduzidos para a coluna de água, sendo isto potencialmente perigoso para o ecossistema aquático em ambientes contaminados. A remobilização é principalmente causada por alguns tipos de mudanças químicas na água:

– concentração elevada de sais formados com os alcalinos e alcalinos-terrosos, conseqüentemente os íons dos metais alcalinos e alcalinos-terrosos podem competir com os íons metálicos adsorvidos dentro das partículas sólidas;

– mudanças nas condições redox devido à diminuição no potencial de oxigênio, acarretando dissolução dos hidróxidos de Fe – Mn, parcialmente ou totalmente, fazendo com que os metais adsorvidos a eles, sejam liberados;

– abaixamento do pH, que provoca a dissolução de carbonato e hidróxidos e também o incremento da desorção de íons metálicos devido à competição com o íon H^+;

– o incremento de agentes complexantes naturais ou sintéticos que podem formar complexos metálicos solúveis de alta estabilidade, que por outro lado podem ser adsorvidos nas partículas sólidas;

– mecanismos de transformações bioquímicas que podem ocorrer, transferindo metais para os sedimentos através da cadeia alimentar dos organismos animais e ou vegetais e também por produtos de decomposição na água (Förstner e Wittman,1979).

Em suma, o impacto da elevação da concentração de metais nos sedimentos é governado pela quantidade e pelas formas químicas em que se apresentam esses metais e essas formas possuindo diferentes potenciais de mobilização, através dos ligantes orgânicos e inorgânicos.

A total compreensão de sedimentos contaminados necessita do conhecimento das fases minerais em que os metais estão associados e a força de ligação em que se encontram. Vários trabalhos de extração seqüencial de metais em sedimentos têm denominado essas frações geoquímicas através do ataque de reagente em particular. As frações geoquímicas são denominadas:

– fração trocável que compreende os metais adsorvidos nos argilo-minerais, está sob formas químicas mais lábeis, encontram-se adsorvidos na superfície dos colóides através, simplesmente, de forças elétrostáticas, os metais são liberados, comumente, quando a composição da água muda;

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

– fração associada a carbonatos que engloba os metais ligados aos carbonatos, que são precipitados ou co-precipitados quando ocorre aumento no pH e são solubilizados, quando o pH da água abaixa;

– fração associada aos óxidos de Fe-Mn (também chamada também de reduzível) que apresenta menor mobilidade e agrupa os metais ligados aos óxidos de Fe-Mn através de ligações coordenadas com o O e OH na superfície dos metais, são suscetíveis às variações de pH e as condições anóxidas, o que pode observado pelas equações químicas:

Aumento do pH

$Fe^{2+} + ¼\ O_2 + 2\ OH^- \rightarrow FeOOH + ½\ H_2O$

Diminuição do pH

$Fe^{2+} + ¼\ O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + ½\ H_2O$

(Dang *et al*, 2002)

Com isso os óxidos tornam-se solúveis e os metais ligados a esta fase são liberados.

– fração Orgânica que reúne os metais mais estáveis, com menor mobilidade ligada à matéria orgânica pela formação de complexos estáveis por meio de ligações dos metais com os grupos carboxilicos e OH – fenólicos (Ribeiro Filho *et al*, 1999), em condições oxidantes, ocorre à degradação da matéria orgânica e conseqüentemente os metais são liberados;

– fração residual que engloba os metais ligados a estrutura mineral, sendo pouco provável a sua liberação em condições naturais, portanto, não são potencialmente disponíveis.

2.2. Petróleo

2.2.1. Origem

A palavra petróleo tem sua origem vinda do latim, onde *petro* quer dizer pedra e *oleum*, óleo. O petróleo é menos denso que a água, apresentando um aspecto oleoso e sua cor varia entre o negro e o castanho escuro.

Existem muitas e controvertidas teorias sobre a sua origem, as duas principais são teoria de origem inorgânica e teoria de origem orgânica. A primeira teoria, estritamente mineral, postula que o petróleo formou-se através de óxidos, principalmente de alumínio e cálcio, que submetidos à hidrólise, originaram hidrocarbonetos, como o metano, e outros, que sob pressão e aquecimento através do aumento da temperatura pelo gradiente

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

geotérmico, teriam formado petróleo. Com isto, a teoria inorgânica não apresenta nenhuma intervenção de organismos vivos na formação de petróleo.

A teoria orgânica baseia-se na acumulação e soterramento de material orgânico em sedimentos, que sofrerão processos químicos e bacterianos em condições com insuficiência de oxigênio, formando um polímero complexo e indissolúvel, chamado de querogênio, nas rochas-geradoras. Quando o querogênio sofre aquecimento, com o aumento da temperatura, através do gradiente geotérmico, ocorre o processo de craqueamento e a formação do petróleo em si. Na faixa de aquecimento entre 100 a 150 °C ocorre a formação de óleo, na faixa de 150-180°C forma-se gás e entre 150-220°C têm-se a ocorrência de gás seco.

A migração primária ocorre através da flutuabilidade do fluido de petróleo da rocha-geradora para rocha-reservatório. A migração secundária leva o petróleo para locais de acumulação, podendo percorrer grandes distâncias. A porosidade e a mineralogia do local indicam à capacidade de armazenamento da rocha-reservatório, sendo denominadas de traps as estruturas geológicas que permitem a acumulação de óleo ou gás, que deverá ter capacidade de aprisionar o petróleo, após a sua formação e não permitir que ocorra o escapamento. Existem dois tipos de *traps*:

– estrutural, representa a "armadilha" da maioria dos petróleos encontrados no mundo e são formadas por processos tectônicos e gravitacionais de compressão vertical.

– estratigráfica, as "armadilhas" são herdadas pela morfologia de depósito original, ou descontinuidade na base ou ainda por efeitos diagenéticos subseqüentes (compressão vertical da crosta).

A região de *topseal* (rocha que funciona como tampa) é necessária para lacrar, fechar, tem que ter a função de um selante para impedir a fuga do petróleo para a superfície.

Existem fatores que alteram a origem do leito de depósito: componente principal da biomassa, variação geográfica na produtividade orgânica, fatores que controlam a variação da produtividade orgânica e mudanças na composição da biomassa através do tempo geológico (Allen e Allen, 1990).

No componente principal da biomassa o ciclo de carbono é iniciado pela fotossíntese de plantas terrestres e algas marinha, convertendo CO_2 da atmosfera e da água do mar em compostos que contenham carbono e oxigênio, usando como energia, a luz solar. O CO_2 retorna ao ciclo de várias maneiras, sendo as mais importantes através: da respiração animal e vegetal, voltando para a atmosfera; decaimento bacteriano ou pela oxidação

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

natural de material orgânico morto e, por último, a combustão de combustíveis fósseis, pela ação do homem. A proporção de carbono que escapa do ciclo, como resultado da deposição em ambientes onde as oxidações de carbono não ocorrem, é pequena, mas sob o tempo geológico e sendo concentrada em ambientes específicos, ela torna-se significativa (vide Fig. 11).

Os compostos orgânicos existentes em todos os materiais orgânicos vivos, pertencem a quatro grupos principais: carboidratos, proteínas, lipídios, lignina e resina. Os carboidratos encontram-se principalmente nos tecidos das plantas e dos animais. As proteínas, principalmente nas unhas e cabelos; os lipídios são abundantes em plâncton marinhos, sementes, nas coberturas das folhas e nas cascas de plantas terrestres; as ligninas fornecem força ao tecido das plantas; as resinas são encontradas em árvores e são resistentes aos ataques químicos e biológicos. A quantidade relativa desses compostos nos organismos vivos varia enormemente, devido, principalmente, ao suprimento alimentar. As proteínas e os carboidratos são muito suscetíveis à degradação, sendo dissolvidos, oxidados ou sofrendo ataque bacteriano, portanto, não sendo incorporados nos sedimentos. Os lipídios, as ligninas e as resinas são muito mais resistentes aos ataques químicos, mecânicos e bioquímicos, então sofrem soterramento nos sedimentos.

Outros elementos importantes para a formação da biomassa são os fitoplânctons, zooplânctons, bentos, peixes e bactérias. A principal função das bactérias é "quebrar" a matéria orgânica morta, mas também pode contribuir para a quantidade de material orgânico nos sedimentos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

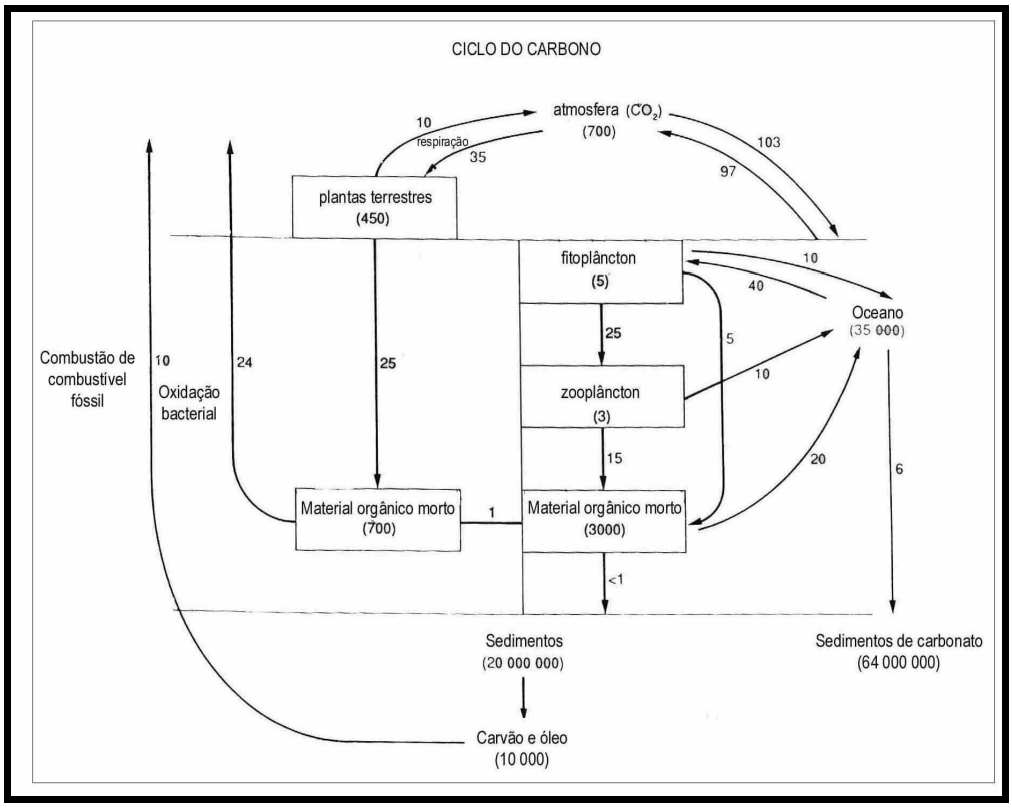

Figura 11-Principais elementos do ciclo do carbono (os números entre parênteses indicam as quantidades armazenadas e os números sem parênteses indicam o fluxo anual – unidade: 10^6 ton^3) (Allen e Allen, 1990)).

Na variação geográfica na produtividade orgânica, nos oceanos ocorre a fotossíntese das algas (fitoplâncton) sendo esta a principal produção de carbono orgânico. A sua produtividade é controlada, principalmente, pela luz solar e pelo suprimento de nutrientes. A mais alta produção ocorre na zona equatorial, em latitudes intermediárias, onde ocorre ressurgência oceânica e onde há grande entrada no oceano de rios.

A produtividade de plantas terrestres é controlada principalmente pelo clima, particularmente pelas chuvas, a alta produção ocorre predominantemente na zona equatorial e em zona de temperatura baixa e úmida.

Em síntese, a produtividade de matéria orgânica mostra: decréscimo da costa para o oceano aberto, decréscimo das latitudes equatorial e meia-latitude úmida para as latitudes tropicais e a menor produtividade está em área polar e tropical árida.

Os fatores que controlam a produtividade orgânica: luz solar, a zona de maior produtividade é de até 200 m de profundidade nos oceanos, mas a faixa ideal é de 60-80 m; suprimento de nutrientes, os mais importantes são nitratos e fosfatos, sendo fornecidos

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

pela circulação da água, através de correntes, ressurgência nas águas dos oceanos e também em áreas com entrada de rios; salinidade, os extremos de salinidade, ou seja, muito baixa ou muito alta, provocam redução na diversidade das espécies presentes e temperatura, influencia na composição da população de fitoplânctons, por que, por exemplo, dinoflagelados requerem para sua produtividade, temperaturas superiores a 25 °C, já diatomácea e radiolaria preferem temperaturas entre 5-15°C.

As mudanças na composição da biomassa através do tempo geológico ocorrem através dos fitoplânctons, dos zooplânctons e das bactérias que são organismos primitivos desde a era Proterozóica, do período Pré-cambriano (4600 Ma), apresentando poucas mudanças na sua evolução, portanto, estes organismos marinhos soterrados nos sedimentos, provavelmente apresentam poucas mudanças na composição da biomassa, sob o tempo geológico.

As plantas terrestres surgiram na era Paleozóica, no período Devoniano - Siluriano (395 – 430 Ma), contribuindo para a formação de hidrocarbonetos característicos. O carvão do período Carbonífero (325 Ma) do hemisfério norte e o carvão do período Permiano (280 Ma) do hemisfério sul pertencem a grupos de plantas com bastantes folhagens, o resultado da maceração deste carvão acarreta na formação de gás. Na era Mesozóica no período Jurássico (190 Ma) e Cretáceo (136 Ma) o tipo de carvão conífero do primeiro período e *angioperms* do segundo período, tornam-se dominantes, esses dois grupos de plantas resultam na formação de grandes quantidades de óleo e gás. Assim mudanças na evolução das plantas sob o tempo geológico são responsáveis, principalmente, por óleo, na era Mesozóica e por gás, na era Paleozóica (Allen e Allen, 1990).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

2.2.1.1. Geoquímica inorgânica do petróleo

Uma maneira de se conseguir mais informações sobre a origem do petróleo é através do estudo dos elementos metálicos traço o qual, além disso, pode também fornecer esclarecimentos sobre a migração e a maturação do petróleo (Yen,1975). A maturação térmica ocorre quando a rocha-reservatório sofre aumento de temperatura por causa de soterramento, acarretando assim craqueamento dos compostos mais pesados, formando hidrocarbonetos mais leves e gasosos. O desasfaltamento é similar à maturação, no que consiste na liberação de hidrocarbonetos mais leves e gasosos, mas o processo é diferente,

sendo feito através da precipitação de asfaltenos dos óleos pesados e médios e a subseqüente dissolução dos hidrocarbonetos.

A origem dos metais no petróleo tem sido muito discutida, existindo muita controvérsia. Alguns autores postulam que os metais foram originados através do material biológico primário, outros afirmam uma origem não biológica, proveniente, por exemplo, do ácido húmico, que tem a capacidade de fixar íons de elementos metálicos. Admitindo que a incorporação ocorra na fase inicial de formação do petróleo, sendo assim a matéria orgânica inicial foi a origem, considerando muito pouco provável o ganho de metais durante a migração. Existem outros autores que postulam que o níquel e o vanádio são provenientes da matéria orgânica inicial, mas os demais metais foram incorporados, através da rocha geradora, rocha reservatório e na migração. E ainda têm autores, que afirmam que a incorporação ocorreu através da absorção dos metais na água de formação ou de materiais dissolvidos dos minerais das rochas (Yen, 1975).

Existem diferentes tipos de petróleo que são definidos pela presença de alcanos, isoalcanos que são parafinas, cicloalcanos que são naftenas e aromáticos onde se engloba os próprios hidrocarbonetos aromáticos, as resinas e os asfaltenos. Os principais tipos de petróleo apresentam a seguinte classificação: óleos parafínicos, que são aqueles apresentam como concentração principal os alcanos normais e isoalcanos e uma pequena concentração de enxofre, menos que 1%; óleos aromáticos-intermediários que são aqueles apresentam a concentração de hidrocarbonetos menor que 50% e a concentração de enxofre maior que 1%.

No caso particular do petróleo da Bacia de Campos, Fonseca (2000) realizou um trabalho com o objetivo de fazer a caracterização inorgânica de petróleo pela técnica de ICP-MS, para auxiliar os estudos de exploração e produção de petróleo. Sendo constatado que os elementos traço formam um perfil de concentração específica para óleos de uma mesma bacia petrolífera, determinando um *fingerprint* inorgânico, de diversos petróleos brasileiros e estrangeiros, através 78 amostras:

– 09 da bacia paleozóica do alto Amazonas (Solimões);

– 14 petróleos da Bacia de Campos (RJ);

– 11 petróleos do Rio Grande do Norte/Ceará (RN/CE);

– 12 petróleos da Bahia (BA);

– 11 petróleos de Sergipe/Alagoas (SE/AL);

– 09 petróleos do Amazonas (AM);

– 04 petróleos da Bacia de Santos (BS);

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

– 07 petróleos do Espírito Santo (ES);

– 09 petróleos estrangeiros de várias partes do mundo e

– 07 amostras da Bacia de santos (norte) com profundidades diferentes.

O interesse deste trabalho em questão é particularmente sobre o petróleo da Bacia de Campos, porque foram analisadas amostras de sedimentos desta bacia. Fonseca (2000) determinou as concentrações de metais obtendo: a média aritmética, média geométrica, razão da média geométrica com a mediana dos elementos traços em µg/kg, que podem ser vistas na Tabela 1.

Tabela 1 - Médias aritmética e geométrica, mediana e razão da média geométrica/mediana da concentração em µg/kg de alguns elementos traços no petróleo brasileiro da Bacia de Campos-RJ 1-14 (tabela modificada de Fonseca, 2000)

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As
Mediana	245	20639	197	136	10640	1066	15768	582	2773	62	102
Média aritmética	1019	21080	1476	468	39989	1141	17701	1787	1451	148	116
Média geométrica	350	17613	428	187	15250	902	15836	590	3423	79	107
Média geométrica/Mediana	1,4	0,9	2,2	1,4	0,8	0,8	1	1	1,2	1,3	1,1
	Rb	Mo	Sr	Ba	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pb	Ag
Mediana	31	104	909	335	4	6	8	4	12	184	9
Média aritmética	68	225	8352	2488	8,1	15	27	6,1	16	459	10
Média geométrica	38	115	1146	641	5,1	7,5	12,1	4,5	9,4	224	8,7
Média geométrica/Mediana	1,3	1,1	1,3	1,9	1,3	1,3	1,5	1,1	0,8	1,2	1

Através desses dados Fonseca (2000) construiu os *fingerprint* inorgânicos, que são os gráficos do logarítmo da concentração normalizada pela razão condrítica proveniente do *site* Lawrence Livermore National Laboratory, *versus* o número atômico, em ordem crescente, dos elementos traço, que pode ser observado pela Figura 12. Pela análise dos dados, Fonseca, obteve várias conclusões, mas a mais pertinente para o trabalho em questão, são que as amostras da bacia de Campos era as que apresentavam os maiores teores de metais sendo, portanto, o petróleo mais biodegradado. E também que os petróleos de uma mesma bacia apresentam perfis idênticos, através de seu *fingerprint* inorgânico podendo-se identificar a origem do óleo, no caso de poluição.

Jerez Vergueira (2002) realizou um trabalho com água de produção, água do mar e sedimentos em torno de duas plataformas (Pargo e Pamo) de extração e produção (E&P) de petróleo *off-shore* da Bacia de Campos para determinar a concentração de Ba, ^{226}Ra, ^{228}Ra,V, Ni e Pb e avaliar o impacto ambiental na área. A média da razão entre V/Ni determinada foi de 1,39 para a plataforma de Pampo e a determinada por Fonseca (2000) para o petróleo da Bacia de Campos foi de 1,25.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

Rezende *et al* (2002) determinaram as concentrações de metais (Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, Ba, Sn e As) em sedimentos de fundo em torno das plataformas de extração e produção (E&P) de petróleo *off-shore* da Bacia de Campos, no começo e 7 meses depois do início da perfuração. Observaram que as concentrações médias de Al, Cu e Ni eram mais altas no final da etapa de perfuração do que no início, o Al, Ba, Cr, Ni, e Zn apresentaram concentrações mais altas no local da perfuração do que em locais fora da perfuração e através dos resultados concluíram que os metais traço, nos sedimentos, encontram-se enriquecidos mas não de maneira significativa.

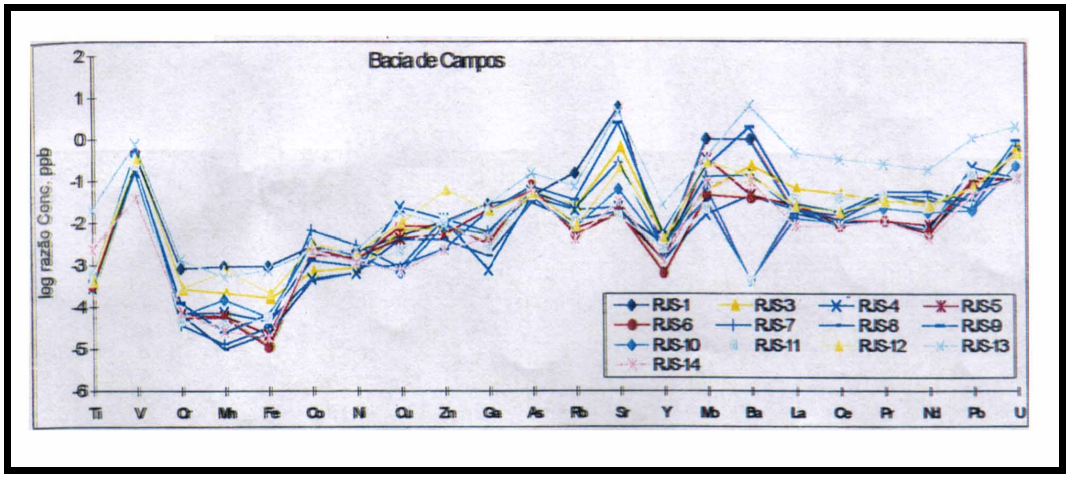

Figura 12-Fingerprint inorgânico do petróleo da Bacia de Campos-normalização condrítica (Fonseca, 2000)

2.3.
Técnicas de decomposição de amostras

O pré-tratamento das amostras é uma etapa ainda em discussão, Tanner e Leong (1995) realizaram um estudo, comparando vários métodos de secagem (liofilização, variação da temperatura na estufa e ao ar) e lavagem (com água, álcool e acetona) para determinação de metal traço em amostras de sedimento. Chegando à conclusão que as concentrações dos metais eram muito próximas nos vários métodos, a liofilização e a secagem a 100 ^{0}C ou a 80 ^{0}C forneciam resultados similares e o uso de álcool ou a secagem ao ar, também forneciam resultados próximos e eram os melhores.

A fração utilizada de amostra de sedimento é outro parâmetro ainda não definido, e é determinado pelos elementos de interesse e pelo objetivo do trabalho, mas, geralmente, emprega-se a fração fina, menor que 63 µm, devido a superfície de contato ser maior para os elementos adsorvidos (Forstner e Schoer, 1984)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

A decomposição da amostra é baseada, geralmente, na "quebra" da rede cristalina, através da utilização de ácidos ou de fusões. A escolha do procedimento mais apropriado é regida por alguns critérios como: as propriedades químicas e mineralógicas das amostras, dos elementos de interesse, da técnica analítica a ser empregada, da precisão e exatidão necessárias ao objetivo do trabalho, a seleção do ataque parcial ou total da amostra, para adequar a informação requerida pelo trabalho e, por último, o custo do método.

2.3.1. Extração seqüencial

Consiste em extrair, com seletividade, através da utilização de reagentes apropriados, os metais que apresentam afinidade com as várias fases geoquímicas do sedimento. A extração seqüencial é muito trabalhosa e demanda um tempo grande nas análises, mas, sem dúvida, fornece um número de informações muito maior, como a origem, a forma de ocorrência, a biodisponibilidade, fluxos, mobilidade e transporte de metais (Ribeiro filho *et al*, 1999). Através dessas extrações pode-se constatar a presença de metais em formas químicas mais lábeis como na fase trocável e associada ao carbonato, ou mais estáveis, de menor mobilidade e/ou, biodisponibilidade ligadas às fases de óxido de Fe-Mn (também denominada de redutível) e por último a matéria orgânica e residual. Através desses conceitos pode-se dizer que é uma abordagem analítica eficiente para se ter inferências sobre o comportamento de metais nos sedimentos.

Diferentes métodos de extração seqüencial têm sido desenvolvidos, para demonstrar a mobilidade dos metais pesados em solos contaminados, mas o método de Tessier *et al* (1979) é o que mais tem sido escolhido, devido à rigorosidade com que vem sendo testado e porque vêm sendo utilizado como modelo para muitos pesquisadores, algumas modificações vêm sendo feitas ao método, mas a estrutura básica do procedimento é mantida. Neste trabalho os autores realizaram um procedimento para extração seqüencial de metais traço, para especiação, em sedimentos. As frações escolhidas foram aquelas, que comumente são afetadas por variações nas condições ambientais, as quais foram: fração-trocável, fração-ligada aos carbonatos, fração-ligada aos óxidos de ferro e manganês, fração-ligada a matéria orgânica, fração residual. O método empregado para 1g de amostra seca:

-trocável, com 8 mL de $MgCl_2$ 1 M, com pH = 7 ou NaOAc 1 M com pH=8,2, por 1 hora, à temperatura ambiente, com agitação contínua;

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

-carbonato, o resíduo anterior era lixiviado com 8mL de NaOAc 1M, ajustando o pH para 5 com ácido acético, à temperatura ambiente, com agitação continua e o tempo necessário para a completa extração;

-óxidos de Fe-Mn, o resíduo da fração do carbonato era tratado com 20 mL de $Na_2S_2O_4$ 0,3 M + Na-citrato 0,175 M + H-citrato 0,025 M ou com NH_2 OH.HCl 0,04 M em 25% (v/v) de HOAc, na temperatura de 96 °C, com agitação ocasional e o tempo necessário para a completa extração;

-matéria orgânica, no resíduo da fração anterior era adicionado 3 mL de HNO_3 0,02 M e 5 mL de H_2O_2 30 % v/v, o pH foi ajustado para 2 com HNO_3 , a mistura era aquecida por 2 horas, na temperatura de 85 ^{0}C, com agitação ocasional. Depois de ter voltado a temperatura ambiente, era acrescentado a mistura 5 mL de NH_4OAc 3,2 M em 20% de HNO_3 e diluída para 20mL com agitação contínua por 30 minutos (a adição de NH_4OAc era feita para prevenir a adsorção de metais extraídos no sedimento oxidado);

-fase residual, o resíduo da fase da fase anterior era digerido com HF – $HClO_4$ (na proporção 5:1), depois foi adicionado HCl 12 N e a solução final diluída para 25 mL .As concentrações dos metais traço eram determinadas por espectrometria de absorção atômica em todas as fases.

Förstner e Schoer (1984) realizaram um extenso trabalho sobre a importância do papel dos sedimentos na propagação e acumulação de poluentes. Fazendo sugestões importantes como:

A fração fina (< 63 μm) foi recomendada para ser analisada, por que os metais traço encontravam-se, principalmente, nas partículas de argila/lama; esta fração era a mais próxima do equivalente do material transportado em suspensão; a penetração não afetava a concentração dos metais, particularmente quando se usava água do sistema e inúmeros estudos foram realizados nesta fração, permitindo uma melhor intercomparação dos resultados obtidos.

Denominação de alguns elementos:

-elementos móveis — Fe, Mn e S;

-elementos associados aos carbonatos – Ca e carbonato – C

-elementos de nutrientes – C (0rgânico), N e P;

-mMetais enriquecidos – Cu, Cd, Zn, Pb e Hg;

-elementos conservativos – Si, K, Ti, Na e Mg;

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

-fator de enriquecimento de um elemento "i" de uma amostra "e^i", como a razão de concentração de "i" para o Al $(C^i/C^{Al}\}_{amostra}$ /$(C^i/C^{Al})_{padrão}$ comparado ao material padrão (também podia se usar o escândio).

Para estimar a força relativa de ligação dos metais nas diferentes fases, recomendavam aplicar o procedimento de extração seqüencial, seguindo as seguintes etapas:

-etapa (para cátions trocáveis): acetato de amônio 1M, pH = 7, agitação por 2 h;

-etapa (para a fração de carbonato): tampão de acetato de sódio 1M, pH = 5, agitação por 5 h, à 20ºC;

-etapa (para a fase facilmente reduzível) (óxidos de Mn e hidróxidos de Fe) – 0,1 M NH_2OH – HCl + 0,02 M HNO_3, pH = 2, agitando por 12 h;

-etapa (para a fase moderadamente reduzível): 0,2M oxalato de amônio + 0,2M de ácido oxálico, pH = 3, agitação por 24 h;

-etapa (para a fração orgânica): H_2O_2 30% + HNO_3, pH = 2, 85ºC, o extrato com acetato de amônio 1M, agitação por 24 h;

-etapa (para a fração residual): HNO_3 concentrado, 120ºC.

Todas essas recomendações foram feitas com o objetivo de haver uma padronização no procedimento de análise.

Jones e Turki (1997) realizaram um trabalho para determinar a distribuição espacial de metais pesados em sedimentos de superfície de estuário no norte da Inglaterra. O processo analítico foi feito com sedimento seco, empregando extração seqüencial, a fase trocável foi tratada com $MgCl_2$ 1 M até pH = 7 em temperatura ambiente por uma hora; determinaram que o Cd era o elemento mais significativo desta fase; a fase do carbonato foi tratada com acetato de sódio 1 M, ajustando pH para 5 com ácido acético, em temperatura ambiente por 5 horas; a fase reduzível foi atacada com NH_2 OH 0,04 M em ácido acético 25% (v/v), mantida na temperatura de 96 °C por 6 horas; a fase oxidável sofria ataque de HNO_3 0,02 M + H_2O_2 30% na temperatura de 85 °C por 5 horas, depois adicionavam mais acetato de amônio, por mais meia hora e por último, a fase residual, sofria digestão com HNO_3 + $HClO_4$ + HF, para análises total de metais; as concentrações dos metais foram determinadas por espectrometria de absorção atômica. Observaram que o Cr, Pb e Zn estavam associados com as fases reduzível, oxidável e residual; o Cu com as fases oxidável e residual; o Co e o Ni encontravam-se principalmente na fase residual.

Yu, *et al* (2001) investigaram a correlação dos metais com as matrizes dos sedimentos (carbonato, óxidos – Fe/Mn, e material orgânico) e suas frações. Fizeram 313

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

amostras de cinco principais rios, do sul da Tailândia. A concentração total dos metais era determinada através da digestão com HNO_3 – $HClO_4$ e posterior análise por espectrometria de absorção atômica para os elementos: Cr, Cu, Co, Zn, Ni e Pb. A extração seqüencial era realizada para as frações:

-trocável, com NH_4OAC 1M, pH = 7, por 30 minutos, em temperatura de 25 °C.

-carbonato, o resíduo da fração exterior foi tratado com NaOAC, pH = 5, por 5 horas, em temperatura de 25º C;

-óxidos-Mn, o resíduo do carbonato foi tratado com $NH_2OH.HCl$ 0,1M em HNO_3 0,1M por 30 minutos;

-óxido-Fe, ao resíduo do óxido-Mn foi adicionado $NH_2OH.HCl$ 0,04M em ácido acético 25% (v/v), por 6 horas, em temperatura de 96ºC.

-matéria orgânica, o resíduo de óxidos-Fe foi atacado com HNO_3 0,1M por 5 horas, a 85°C, depois de esfriado adicionou-se NH_4OAc 3,2M em HNO_3 a 20% por mais 30 minutos, à temperatura ambiente.

Com os extratos obtidos, determinaram à concentração de: Cr, Cu, Co, Zn, Ni e Pb, também através de espectrometria de absorção atômica. Pela análise estatística dos resultados, chegaram à conclusão que o Zn estava correlacionado com a matéria orgânica; o Cr aos óxidos-Fe/Mn; o Cu a matéria orgânica e aos óxidos-Fe/Mn; o Pb aos carbonatos e, por último, o Ni aos carbonatos e aos óxidos-Fe, nas várias fases dos sedimentos. E concluiram finalmente que a competição das várias fases dos sedimentos com os metais ocorria preferencialmente na matéria orgânica e nos óxidos-Fe, do que em outras matrizes dos sedimentos.

Li e Thornton (2001) estudaram solos contaminados de áreas que sofreram atividade de mineração e fundição em Oerbyshire, na Inglaterra, para determinar a partição química dos metais traço e o elemento químico mais importante nas fases dos sedimentos. Para isso empregaram o processo de extração química seqüencial e fizeram comparação com a concentração total, através da digestão com ácido forte. Cada fração química foi definida e executada da seguinte maneira:

-trocável, com $MgCl_2$ 0,5M, até pH = 7, por 20 minutos, à temperatura ambiente, com agitação contínua;

-carbonato era feito exatamente como no trabalho de Yu *et al*;

-óxidos Fe-Mn, o resíduo da fração do carbonato foi tratado com NH_2 OH.HCl 0,04M em 25% (V/V) de HOAc, por 6 horas, na temperatura de 96 °C. (o mesmo processo de Yu *et al* para a fase de óxido-Fe);

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

-matéria orgânica realizou o procedimento descrito por Yu *et al*;

-fase residual, o resíduo da fase dos óxidos Fe - Mn era tratada com HNO_3. Utilizaram $HClO_4$ - HF com o seguinte esquema de aquecimento a 90 °C por 6 horas, 120 °C por 10 horas, 190 °C por 6 horas e o resíduo remanescente foi atacado com HCl a 70 °C por mais 1 hora. A concentração total foi determinada através da digestão com HNO_3 – $HClO_4$ na proporção 4:1, o resíduo remanescente foi lixiviado com HCl 5M, as concentrações dos elementos: Pb, Zn, Cd, Fe, Al, Ca e P foram determinadas por plasma indutivativamente acoplado – espectrometria de emissão atômica (ICP - AES) e também para cada fase anterior. Concluíram que o procedimento de extração seqüencial para determinação da partição química dos elementos traço mostrava boa precisão e exatidão, apresentando uma taxa de recuperação entre 85% – 110%; a maior quantidade de Pb era encontrada nas fases de carbonato e nas de óxidos Fe/Mn, em ambas as áreas de mineração e fundição; o Cd estava concentrado principalmente na fase trocável e nas de óxidos Fe/Mn; o Zn estava associado a fase residual e de óxidos Fe/Mn e a diferença marcante entre os solos de mineração e fundição estavam nas mais altas concentrações dos metais, principalmente, Pb, Zn e Cd, na fase trocável, indicando grande mobilidade desses elementos em solos de fundição, do que em áreas de mineração.

Gardolinski *et al* (2002) determinaram à concentração de Cd, Pb, Zn e Cu em sedimentos de lago, localizados em São Mateus do Sul, no Paraná, aplicando o método de diluição isotópica por espectrometria de massas com fonte de plasma (ID-ICP-MS). Os metais ligados a cada uma das frações foram extraídos, seguindo o procedimento de extração seqüencial, adicionando ácido acético e agitação por 16 horas. O resíduo insolúvel era atacado com cloreto de hidroxilamina, ajustando o pH para 2 com ácido nítrico. A este resíduo insolúvel adicionavam peróxido de hidrogênio, acetato de amônio pH ajustado para 2 com ácido nítrico. A este último resíduo adicionaram água régia, aqueceram a 40°C, colocaram ácido fluorídrico, aqueceram novamente a 140°C por 8 horas, acrescentavam mais ácido perclórico e aqueciam por último para 210 °C. O método de diluição isotópica era baseado na adição de uma quantidade conhecida de isótopo ^{63}Cu, ^{208}Pb, ^{66}Zn e ^{112} Id e com isso mudavam as razões naturais isotópica. Recomendavam a utilização deste método quando a matriz empregada for muito complexa.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

2.3.2. Fusão

A fusão em sedimentos não é freqüentemente utilizada, mas dependendo dos elementos de interesse, tais como: Zr, Nb, Hf, Ta e B, pode-se realizar este procedimento, já que o ataque ácido não é tão rigoroso, devido ao efeito da temperatura (500-1100°C).

Existem dois tipos de fusões: ácido-base e oxidação-redução. Na fusão alcalina os reagentes mais utilizados: carbonato e bicarbonato de sódio e potássio, hidróxidos de sódio/ potássio, metaborato de lítio e tetraborato de sódio. Na fusão ácida os reagentes mais utilizados: pirosulfatos de sódio/potássio e trióxido de boro; os reagentes oxidantes mais utilizados: peróxido de sódio, nitrato de potássio e clorato de potássio (Mudroch, 1995).

As desvantagens da fusão estão no potencial de contaminantes adicionados à amostra; alta concentração de sal introduzida à amostra e necessidade subseqüentemente de alto fator de diluição.

Um método clássico, para análise geoquímica, é a utilização do metaborato de lítio, devido à aplicabilidade e baixa razão de material com a amostra (3:1). O material e a amostra são misturados e fundidos a 1000°C em torno de trinta minutos, depois de esfriado o material é dissolvido com ácido nítrico ou clorídrico, este método pode ser utilizado para determinação de elementos majoritários ou traço. O metaborato de lítio pode ser liberado na mistura de carbonato de lítio com B_2O_3, na fusão, segundo a seguinte equação química: $Li_2CO_3 + B_2O_3 \rightarrow 2LiBO_2 + CO_2$.

Outro método empregado é através da digestão, por exemplo, com HF – HNO_3 – $HClO_4$, primeiramente e depois com o resíduo da digestão faz-se a fusão com metaborato de lítio. Este processo apresenta a vantagem de necessitar de pequena quantidade de material, devido à pequena quantidade do resíduo, e, conseqüentemente, o fator de diluição não será tão grande (Mudroch, 1995).

Naidu *et al* (1997) realizaram um trabalho para a determinação da concentração de metais (Al, Si, Fe, M,Co, Cr, Cu, Ni, V e Zn) em amostras de sedimento do Mar de Chukchi, no Alasca, para determinar o grau de poluição do meio, através da fusão com HNO_3-HF-$LiBO_2$.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

2.3.3.
Digestão ácida

As vantagens de se utilizar um ácido ou conjunto de ácidos para a decomposição de sedimentos, em detrimento da fusão: a matéria orgânica ser facilmente volatilizada sobre a forma de CO_2, quando o carbono da amostra é oxidado; não adicionar sal extra à amostra, evitando interferentes em potencial e o nível do branco ser alto na fusão e os ácidos utilizados apresentam alto grau de pureza, conseqüentemente o nível do branco é menor.

Os ácidos mais utilizados são ácido nítrico, sulfúrico, perclórico, fluorídrico, clorídrico e também mistura de ácidos como a água régia (HNO_3 - HCl). O ácido nítrico é utilizado, principalmente, para destruir a matéria orgânica, reagindo prontamente com grupos alifáticos e aromáticos e dissolve a maioria dos metais, sendo um agente oxidante forte. O ácido clorídrico também é um ácido forte e é mais efetivo na dissolução de óxidos de Fe e Mn. O ácido perclórico é empregado, geralmente, junto com o HNO_3, mas por ser um agente oxidante poderoso, pode ocasionar explosões. Os percloratos formados depois da decomposição, na sua maioria, são solúveis em água, exceto os de K, Rb e Cs. O ácido sulfúrico apresenta propriedades semelhantes às do ácido perclórico, mas não é muito utilizado provavelmente devido aos efeitos dos interferentes criados pelo sulfato nas técnicas de ICP-OES e AAS e também pela baixa solubilidade dos sulfatos de Pb e dos alcalino-terrosos. O ácido fluorídrico é empregado quando se quer atacar matrizes minerais que contenham aluminossilicatos ou quando os elementos de interesse são por exemplo Cu, Pb, Zn, Cd, Co e Ni, que são absorvidos dentro de minerais argilosos. O HF é mais eficiente na quebra da ligação forte do Si-O formando SiF_4 que se volatiliza com o aquecimento. A água régia vem substituindo o ataque do HNO_3 – $HClO_4$, devido ao forte poder oxidante, pela formação de cloro nascente, através da equação química:

$$HNO_3 + 3HCl \rightarrow NOCl + 2H_2O + 2(Cl)$$

$$NOCl \rightarrow NO + (Cl)$$

A água régia dissolve vários sulfetos, como de As, Se, Te, Bi, Fe e Mo, decompõe completamente óxidos como de Fe, Mn e urânio, fosfato de Ca e a maioria dos sulfatos, exceto o de Ba (Mudroch, 1995).

2.3.3.1.
Sistema aberto

A eficiência do processo depende de certos parâmetros como a razão entre o volume de reagentes e a amostra, a distribuição do tamanho do grão da amostra, da força do ácido,

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

da temperatura, da pressão, e do tempo de contato entre a amostra e os reagentes. A vantagem da utilização do sistema aberto é de ser uma operação mais amena, portanto mais controlável.

A *U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA)* desenvolveu o método 3050A para digestão ácida de sedimentos, lama e solos, baseados na adição de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio. Adiciona-se à amostra o ácido nítrico, repetidas vezes, sob refluxo, por um período aproximado de 1,5h, depois se coloca H_2O_2 30%, também sob refluxo, e por último faz a filtração ou centrífugação e dilui o digerido, geralmente, para 100ml com água ou em ácido para posterior análise em ICP-MS, AAS ou ICP-OES.

Vários trabalhos têm sidos realizados utilizando o sistema aberto, variando as condições do processo para a determinação da concentração de metais traço para diversos objetivos.

Pattan *et al* (1995) estudaram a distribuição dos elementos traço e terras raras em sedimentos superficiais da Bacia de Wharton, no Oceano Índico. As amostras de sedimento eram lavadas com água destilada, secas à temperatura de 60°C, digeridas com HF-$HClO_4$ e para neutralizar o excesso de ácido fluorídrico adicionavam H_3BO_3 e por último às concentrações dos metais eram determinadas com plasma indutivelmente acoplado com espectrometria de emissão atômica (ICP-AES). Através da análise dos resultados, obtiveram várias conclusões como, alguns delas, a composição química dos sedimentos da Bacia de Wharton serem bastante semelhantes aos dos sedimentos da Bacia do Pacífico central, o fracionamento dos elementos de terras raras era independente do tipo de sedimento e as suas abundâncias nesses sedimentos eram relacionadas com processos de diagêneses.

No ano seguinte alguns trabalhos foram realizados, destacando-se:

- Zwolsman *et al* (1996) realizaram um trabalho de intercomparação de resultados obtidos através de 11 laboratórios pelo período de 1959-90, observando a distribuição espacial e temporal da concentração de metais traço em sedimentos de estuária de Scheldt da Holanda. Os elementos de estudos: As Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn na fração menor que 16 µm do sedimento pela técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS). Concluíram que a digestão completa das amostras, como, por exemplo, $HClO_4$ - HF, podia ser comparada com a lixiviação com ácido forte, como por exemplo, HNO_3 - HCl, os resultados obtidos eram compatíveis com todos os elementos exceto para Cr. Detectaram que o metal traço que contribuía fortemente para a poluição de estuário era o cádmio e que embora o processo físico de mistura seja o fator mais importante que controlava a

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

quantidade de metal traço nos sedimentos, ficava evidenciada a mobilização do cádmio com o incremento da salinidade.

-Alongi *et al* (1996) estudaram a composição e o comportamento de metais traço em sedimentos do Golfo de Papua em Nova Guiné. O processo analítico para a fase sólida, constava de secagem dos sedimentos a 80°C por 24 h, digestão com água régia (HNO_3 + HCl), ácido perclórico e ácido fluorídrico a 200°C, os materiais de referência utilizados eram NBS 1646 (sedimento de estuário) da National Institute of Standars Technology e BCSS-1 (sedimento marinho) da National Research Council of Canadá. A concentração dos metais era determinada através da espectrometria de emissão atômica (ICP-OES), para Al, Fe, Mn, U, Zn, Cr, Ni, Cu e Co (em ordem de abundância nesses depósitos), exceto para Mo. Cd e Pb que Eram medidos por espectrometria absorção atômica (AAS). Os limites de detecção dos metais nos sedimentos de peso secos foram de 5 $\mu g\ g^{-1}$. Dentre as várias conclusões, pode-se destacar a correlação pequena entre os metais traço e a quantidade total de carbono orgânico e o cenário era muito similar ao do Amazonas, sugerindo que a ocorrência podia ser típica de regiões tropicais úmidas, como litoral de alta energia, recebendo grandes quantidades de materiais proveniente dos rios.

-Mogollon e Bifano (1996) estudaram a geoquímica e a entrada antropogênica de metais em lagos tropicais da Venezuela. Coletaram sedimentos de fundo em 25 locais, as amostras eram secas ao ar por 7 dias, à temperatura de 25°C, a fração fina (<63µm) foi utilizada, a amostra era tratada com HNO_3 1M em recipiente fechado a 25°C, por 72 horas, sofrendo ocasionalmente mistura depois centrifugada e o sobrenadante era analisado por espectrometria de absorção atômica (AAS) para: Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb e Zn. Também as amostras foram tratadas com HCl + HNO_3 - HF na proporção 6:4:1, a 80 °C e medidas por AAS, para determinação da concentração total dos metais. Calcularam a razão entre os dois tipos de extrações, indicando com este procedimento que o tratamento com HNO_3 era eficiente. Os elementos Pb, Zn, Cu, Cr e Ni encontravam-se em com suas concentrações enriquecidas antropogênicamente, através das atividades doméstico-industrial, os quais foram transportados para os lagos, principalmente, pelos rios. Concluíram que os processos que controlavam a distribuição geoquímica nos lagos eram:

-a água com pH neutro-básico provocando baixa mobilidade dos elementos;

-a velocidade de soterramento dos sedimentos que era de 6-8 mm/ano;

-o transporte lento dos sedimentos, que era determinado pelas correntes lentas de água (01-50 cm. s^{-1}) e pelas mudanças nas suas direções.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

-a mistura física com sedimentos não poluídos e

-a precipitação de carbonato, sendo este, considerado o principal fator que controlava a distribuição geoquímica dos elementos.

Szymanowska *et al* (1999) realizaram a monitoração de três lagos no oeste da Polônia através da determinação da concentração de metais em sedimentos, em águas e em plantas. A análise dos sedimentos foi realizada com amostras secas, a 60°C, pulverizadas e digeridas com $HNO_3 - H_2O_2$, na temperatura de 96°C. As concentrações dos metais: Fe, Cr, Co, Mn, Cu, Ni, Zn, Cd e Pb foram feitas através da espectrometria de absorção atômica (AAS). Chegaram à conclusão que os elementos mais poluidores nos sedimentos eram Zn, Cd, Cu e Pb nos lagos da Polônia.

Thompson *et al* (1999) investigaram as relações de toxicidade em sedimentos contaminados na Baía de São Francisco, na Califórnia. Foram monitorados 14 locais entre os anos de 1991 a 1999. As amostras de sedimentos eram analisadas na fração fina, tratadas com água régia + HF e as concentrações dos metais traço foram determinadas com espectrometria de absorção atômica (AAS) com vapor frio e com geração de hidretos acoplado, para quantificar arsênio e selênio. Para identificar a toxicidade, utilizaram o anfíbio Eohaustorius estuarius e o bivalvo Mytilus spp e Crassostrea gigas. Constataram uma relação moderadamente marcante entre os sedimentos contaminados e a toxicidade na Baía de São Francisco.

Na década seguinte, muitos trabalhos foram desenvolvidos, havendo destaque para:

- Correia e Costa (2000) estudaram a toxicidade em sedimentos marinhos para o anfíbio marinho Gammorus locusta, através da determinação da concentração do cobre, ácido sulfídrico-volátil e total de carbono orgânico. Para a análise do Cu, as amostras foram secas, digeridas com água régia (HNO_3 - HCl, 1:4) e ácido fluorídrico, aquecidas a 100°C por 90 minutos e a concentração foi determinada por espectrometria de absorção atômica (AAS). Sugestionaram que a mortandade da G.lacusta poderia ser função simultânea da concentração de cobre menos a concentração de ácido sulfídrico e da concentração de cobre normalizada pelo total de carbono orgânico.

-Matthai e Birch (2000) estudaram metais traço e organoclorados em sedimentos, próximo ao principal oceano de Sydney na Austrália. Realizaram três tipos diferentes de extrações para a fração final (< 62,5 μm) do sedimento, com HCl 1M, HCl 0,05M e EDTA 0,05M, observaram que a extrabilidade dos metais traço era diferente para cada metal e para cada tipo de extração, mas em geral a extração com HCl 1M era a que apresentava os melhores resultados, exceto para a Ag, que o melhor extrator foi o EDTA 0,05M. As

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

amostras de sedimentos da fração grossa foram digeridas com HNO_3 – $HClO_4$ na proporção de 2:1, as concentrações dos elementos: Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, tanto na extração com ácido fraco e forte foram determinadas por espectrometria de absorção atômica (AAS). Os limites de detecção da fração fina foram: 0,3μgg^{-1} (Ag, Cd), 1,2 μgg^{-1} (Co, Cu), 0,12% (Fe), 12μgg^{-1} (Mn)m, 1,8 μgg^{-1} (Ni), 3 μgg^{-1} (Pb) e 6 μgg^{-1} (Zn); os limites de detecção da fração grossa foram praticamente à metade da fração fina. Concluíram que os efluentes de esgoto, descartados no oceano estudado, foram efetivamente dispersados, devido às baixas concentrações dos metais traço e do organoclorados determinados, somente, as concentrações do Cu, Pb e Zn encontravam-se levemente enriquecidas na parte fina do sedimento.

-Aström e Nylund (2000) examinaram o impacto histórico dos metais em sedimentos de lagos, de rios e pântanos, na Finlândia. As amostras de sedimento (fração fina) eram secadas a 60 °C, tratadas com água régia (HCl – HNO_3 – H_2O) na proporção 3:1:2, à 96°C, por 1 hora, neste caso a água régia dissolvia o material orgânico, os carbonatos e vários polissilicatos, enquanto o quartzo e feldspato praticamente ficaram inalterados, portanto, era um extrator eficiente para área em estudo. Os elementos analisados foram: Ag, Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, V e Zn por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). Chegaram à conclusão que o Cu, Zn e Pb, em sedimentos de lagos, encontravam-se com concentrações até 10 vezes maiores que o valor limite, para solos contaminados, na Finlândia; nos sedimentos de rios, os valores estavam associados ao material orgânico, as concentrações dos metais foram elevadas, em locais onde ocorreu enriquecimento de material orgânico; nos sedimentos de pântanos o Cu e o Pb encontravam-se com valores maiores que 10 vezes do tolerável. Áreas que há 100 anos atrás eram utilizadas para fundição permaneciam poluídas, sendo uma ameaça para o ambiente, necessitando de estudos mais detalhados do local.

-Ruiz e Saiz-Salinas (2000) estudaram a concentração dos metais traço, em sedimentos e Scrobirularia plana no estuário de Bilbao na Espanha, causada pela seca de 1989-90. As amostras de sedimento eram secadas a 85°C por 12 horas, tratadas com HNO_3, a 100°C, por 1-2 dias e o resíduo restante era dissolvido com HCl 1M. O extrato era analisado para: Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn com espectrometria de absorção atômica (AAS) com forno de grafite. Os resultados mostraram extrema variação na concentração dos metais traço, tanto nos sedimentos, como em *S. plana*.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

-Faria e Sanchez (2001) examinaram a geoquímica e mineranalogia de sedimentos recentes da Baía de Guanabara e dos principais rios do estado Rio de Janeiro. Cada amostra era analisada na fração < 63 μm e na < 2 μm, sendo digeridas com HF – HCl – HNO_3, na temperatura de 110°C, por 1 hora e determinaram as concentrações de Pb, Cu e Zn através da espectrometria de absorção atômica. Os níveis de Zn e Cu, nos sedimentos da baía, foram superiores aos dos sedimentos fluviais. O perfil da concentração dos rios apresentou um decréscimo na concentração dos metais, ao longo de seus cursos, já na baía, as concentrações foram muito variadas, observaram também, que, de maneira geral, as regiões de foz dos rios, apresentavam as concentrações mínimas dos metais.

-Sericano *et al* (2001) pesquisaram os metais traço e orgânicos traço em sedimentos e em tecidos biológicos (crustáceo, molusco, bivalve, verme e fígado de peixe) no Mar Kara e rios adjacentes, na Rússia. As amostras foram digeridas com HF – HNO_3 – $HClO_4$, na temperatura de 130°C e as concentrações dos metais foram determinadas pela espectrometria de absorção atômica com forno de grafite ou com vapor frio, conforme a necessidade. Através da análise dos resultados, observaram que as concentrações do Zn, Cr e Ni, em média, nos sedimentos, apresentaram os valores mais altos no Mar de Kara, do que nos rios adjacentes, indicando que a entrada desses metais no mar, poderia ter sido feita pelos rios. Dos organismos estudados pelos autores, os vermes apresentaram as maiores concentrações dos metais traço. Todos os orgânicos traço e metais traço foram encontrados, em menor concentração, nos sedimentos, concluindo, portanto, que eles estavam sendo concentrados, nos organismos vivos.

-Birch *et al* (2001) realizaram a revisão e criação de novos conceitos sobre a variância de pequena-escala espacial e temporal (ou campo de variância) na concentração de metais pesados em sedimentos aquáticos. A variância de pequena-escala espacial foi determinada através de múltipla amostragem em 131 locais no Novo Sul de Wales, da Austrália, em ambientes, fluviais, marinhos e de estuário. A variância temporal de pequena-escala foi realizada por um período de 7 anos. As amostras utilizadas foram secadas, peneiradas (fração < 62 μm) e os sedimentos totais foram digeridos com HNO_3 – $HClO_4$. As concentrações dos metais: Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn foram determinadas por espectrometria de absorção atômica em chama (AAS). Concluíram através dos resultados que a variância na determinação da concentração dos metais pesados, em sedimentos aquáticos, estava associada ao processo de amostragem e analíticos. Podendo-se reduzir para 5% o desvio padrão relativo quando se utilizava a fração fina (< 62,5 μm) do sedimento, minimizando com isso o efeito da variabilidade do

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

tamanho do grão e quando se tinha cuidado em todo o processo analítico e no pré-tratamento das amostras. O total da variância para ambiente de estuário ficava em torno de 10% do desvio padrão relativo, para as partes mais dinâmicas do estuário e para sistemas fluviais ficava em torno de 20-35%, com isso, o campo de variância para a concentração dos metais, em sedimentos aquáticos, estava relacionado com a energia do ambiente, que foi investigada. Para mudança temporal na concentração dos contaminantes em ambientes aquáticos chegaram à conclusão que para detectar era difícil e cara, porém era necessário um entendimento claro das mudanças naturais como ventos, marés, correntes, descargas fluviais, atividade microbiana, processos climáticos, por um longo tempo.

-Jain e Sharma (2001) investigaram a distribuição dos metais traço: Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Cr, Pb e Ni em águas, suspensão e leitos de sedimentos no Rio Hindon, na Índia. As amostras foram secas a 70°C, separadas em várias frações, e digeridas com HNO_3 – $HClO_4$ e as concentrações foram determinadas por espectrometria de absorção atômica. A análise dos sedimentos indicava que a grande quantidade dos metais estava associada, diretamente, à matéria orgânica e inversamente ao tamanho do grão, isto porque, a maioria dos poluentes estava concentrada na fração fina dos sedimentos, devido à sua grande área de superfície. A concentração dos metais nas águas apresentava uma correlação negativa com o fluxo, isto é, alto fluxo, baixa concentração, portanto, a análise dos sedimentos deveria ser feita em condições de baixo fluxo, observando-se o período de seca e de reduzida taxa de fluxo, para a coleta da amostra.

-Grant e Briggs (2002) estudaram a toxicidade de sedimentos em torno da plataforma petrolífera no Mar do Norte, investigando, se, a responsabilidade do impacto ecológico era proveniente dos metais, ou dos hidrocarbonetos, para isso, utilizaram se do anfíbio *Corophium voluntator*, da *Arenicola* marinha e de Microtox. As amostras de sedimento foram secas, tratadas com HCl 1M na fração fina (< 63µm) e as concentrações dos metais: Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb e Zn , foram determinadas através de ICP-AES. Observaram que contaminantes como: Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Zn e total de hidrocarbonetos apresentaram moderada correlação positiva com o Ba, forte correlação inversa com o Ca e Sr e fraca correlação com a distância da plataforma. O Cr mostrou forte correlação positiva com o total de hidrocarbonetos e menos fortemente com relacionado com os outros elementos. Os metais Cu, Pb e Zn apresentaram forte correlação com o total de hidrocarbonetos, sendo este um fator que dificultava a distinção da toxicidade entre os metais e hidrocarbonetos. Os sedimentos mostraram-se intensamente tóxicos para Corophiun a 600 m da plataforma, ainda permaneceram tóxicos

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

para este anfíbio em 3% de sedimentos, os sedimentos de 100 m da plataforma foram misturados com sedimentos limpos com uma diluição 10% e isto inibia quase que completamente a alimentação da *Arenicola*, mas não impedia o Microtex, onde os extratos orgânicos mostravam-se muito tóxicos. Chegaram à conclusão que os hidrocarbonetos eram os mais importantes contribuidores para a toxidade em sedimentos próximos a plataforma petrolífera.

-Arambarri *et al* (2003) estudaram sedimentos superficiais de estuário de Gipuzkoa no norte da Espanha, determinando a concentração total dos metais: Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn na fração fina através de digestão com água régia e subseqüente adição de ácido fluorídrico em banho de ultra-som, utilizando a espectrometria de absorção atômica (AAS) para a quantificação da concentração dos metais.

2.3.3.2. Sistema fechado

A utilização do sistema fechado, através do microondas, apresenta vantagens como a perda de elementos voláteis ser minimizada; a contaminação atmosférica ser praticamente nula; o volume de reagentes ser reduzido, conseqüentemente, o nível do branco é menor; o alcance de altas temperaturas, devido o incremento de pressão, já que o recipiente esta fechado e o tempo gasto no procedimento ser bem menor.

O magnetron existente no microondas produz ondas eletromagnéticas com freqüência de 2450 MHz, que rapidamente aquece as amostras pela energização das moléculas polares.

Vários métodos estão sendo elaborados ultimamente por vários autores, o que pode ser constatado na revisão bibliográfica, posteriormente. A *U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA)* tenta normatizar através do método 3051, a digestão através da utilização do microondas, para sedimentos, afirmando a importância do controle da temperatura no processo, mas alguns microondas não apresentam este parâmetro, onde o controle é feito através da potência. O mais atual método da EPA é o 3052, que é baseado na digestão de no máximo 0,5g de amostra de sedimento, lama ou solo, para 3mL de ácido nítrico e 3mL de ácido fluorídrico por 15 minutos a 180 ± 5°C; diferentes combinações de ácidos são recomendadas, inclusive HCl – H_2O_2, para certas matrizes. O método é para determinação da concentração total dos metais e permite a adição de ácido bórico para a complexação do íon F^- , sua evaporação e posterior dissolução em ácido nítrico 2%.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA

As técnicas analíticas mais utilizadas para a determinação da concentração de metais em sedimentos são: espectrometria por absorção atômica (AAS), espectrometria por emissão atômica (AES) e espectrometria de massa (MS).

A espectrometria por absorção atômica (AAS) foi rapidamente adotada para aplicações geoanalíticas desde 1960. As principais vantagens da AAS são: a especificidade, a simplicidade e o limite de detecção ser suficientemente pequeno; mas apresenta a desvantagem de ser monoelementar. A espectrometria por absorção atômica pode ser utilizada com forno de grafite (GFAAS), com vapor-frio (CVAAS) e em chama (FAAS), e vai depender dos elementos de interesse.

A espectrometria por emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) foi adotada pela comunidade científica pelo início da década de 70, devido às vantagens de ser rápida, multielementar, reduzidos interferentes, mas apresenta a desvantagem de ter um nível do branco mais elevado que AAS.

A espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) apresenta várias vantagens como ser rápida, multielementar e o limite de detecção ser bem pequeno, mas apresenta as desvantagens de ser ainda uma análise cara, onde poucos laboratórios possuem, e também o método para digestão da amostra deve, preferencialmente, não utilizar o ácido clorídrico e o ácido perclórico, devido a ocorrência da formação de íons poliatômicos interferentes (particularmente abaixo de m/z = 80) como $^{40}Ar^{35}Cl$, na quantificação do ^{75}As, $^{37}Cl\ ^{16}O$ na do ^{53}Cr e $^{35}Cl\ ^{16}O$ na quantificação do ^{51}V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0212148/CA