



FURG

Dissertação de Mestrado

**QUALIDADE DOS SEDIMENTOS DA PLATAFORMA
CONTINENTAL SUL DO BRASIL**

Diana Velásquez Tinoco

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2017

QUALIDADE DOS SEDIMENTOS DA PLATAFORMA CONTINENTAL SUL DO BRASIL

por

DIANA VELASQUEZ TINOCO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA.

PPGQTA

Rio Grande, RS – Brasil

2017

Universidade Federal do Rio Grande
Escola de Química e Alimentos

Programa de Pós-Graduação em Química
Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

**QUALIDADE DOS SEDIMENTOS DA PLATAFORMA
CONTINENTAL SUL DO BRASIL**

elaborada por

DIANA VELASQUEZ TINOCO

Como requisito parcial para a obtenção do título de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodolfo Carapelli – Orientador (FURG - RS)

Prof. Dr. Carlos Francisco Ferreira de Andrade – Co-orientador (FURG - RS)

Prof. Dra. Idel C. Bigliardi Milani (UFPEL - RS)

Prof. Dr. Bruno Meira Soares (FURG - RS)

Rio Grande, 24 de fevereiro de 2017.

”Lo mejor que el mundo tiene está en los muchos mundos que el mundo contiene, las distintas músicas de la vida, sus dolores y colores: las mil y una maneras de vivir y decir, creer y crear, comer, trabajar, bailar, jugar, amar, sufrir y celebrar.”

Eduardo Galeano

AGRADECIMENTOS

À Organização de Estados Americanos (OEA) e à Universidade Federal do Rio Grande (FURG), por terem me dado a oportunidade de continuar a minha formação acadêmica.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da FURG, pela possibilidade de execução deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior CAPES, pelo apoio financeiro fornecido para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. **Rodolfo Carapelli**, pela orientação e apoio durante estes dois anos.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. **Carlos Francisco Ferreira de Andrade**, pela orientação, paciência e apoio ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. **Luis Felipe Niencheski**, pela sua participação e pelas valiosas contribuições no exame de qualificação.

À Prof^a. Dr^a. **Daiane Dias**, pela sua participação e pelas valiosas sugestões no exame de qualificação e pelo conhecimento compartilhado nas salas de aula e no laboratório. Muito obrigada!

Ao Prof. Dr. **Bruno Meira Soares**, pelas importantes sugestões no exame de qualificação e na defesa da dissertação, além de todo o apoio brindado no laboratório em diversos experimentos. Obrigada!

À Prof^a. Dr^a. **Idel Cristiana Bigliardi Milani**, pela participação como banca examinadora na defesa da dissertação, e pelas valiosas contribuições na finalização deste trabalho.

A todos os excelentes professores da FURG, que compartilharam seus conhecimentos nas salas de aula, contribuindo com a minha formação acadêmica. Obrigada!

A todos os amigos e colegas do LEEA, **Juliana M., Juliana R., Mônica, Joao, Nívia, Cristiane, Monize, Felipe, Milena, Nadyne, Lainide, Cassiane e Bruna**, pelo apoio, ajuda, amizade e companheirismo de sempre.

A todos os amigos e colegas da Hidroquímica, **Carlos, Thayane, Camila, Gabriel, Mariele, Kayla, Vanderlen, Daniel**, muito obrigada pelo apoio, ajuda e amizade.

Aos meus queridos amigos **Jean e Antunielle**, pela acolhida, amizade e apoio que me brindaram desde o meu primeiro dia no Brasil. Obrigadão!

Aos meus irmãos do 201, **Ana e Jahir**, pelas noites inteiras de estudo, pelas conversas, risadas incontroláveis, cumplicidade, brincadeiras, pela linda amizade que construímos durante este tempo e que sem dúvida continuará toda a vida. Amo vocês.

A minha família **OEA-2014**, Verónica, Maria, Karen, Paola, Eliana, César, Robert, Álvaro, Jahir, Ana, começamos juntos esta experiência, e a amizade que formamos não terá nunca fim. Muito obrigada gente maravilhosa que levarei no coração toda a vida.

A todos os amigos brasileiros que me fizeram sentir muito bem-vinda, graças a vocês esta experiência de estar longe de casa foi muito mais suportável. Levo Brasil no coração!

Aos meus pais **Berta e Francisco**, aos meus irmãos **Ester e Javier**, ao meu sobrinho lindo **Paulito**, ao meu namorado **Augusto**, que desde longe, estiveram sempre me apoiando, me dando forças e me enviando sempre energias positivas que me ajudaram a não desmaiar. O meu esforço e sucesso é dedicado a vocês!

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XIV
RESUMO.....	XV
ABSTRACT.....	XVI
1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	14
3.1. SEDIMENTAÇÃO MARINHA	14
3.1.1. Classificação dos sedimentos.....	15
3.1.2. Fontes continentais de elementos para o oceano	16
3.1.3. O processo de sedimentação	17
3.1.4. Metais no sedimento.....	20
3.2. A PLATAFORMA CONTINENTAL SUL DO BRASIL (PCSB).....	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1. Área de estudo	29
4.2. Materiais utilizados	35
4.3. Coleta	36
4.4. Análise Granulométrica	37
4.5. Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total.....	37
4.6. Análise elementar.....	37
4.7. Desempenho Analítico.....	39
4.7.1. Precisão	39
4.7.2. Exatidão	40
4.7.3. Linearidade	41
4.7.4. Limite de detecção e quantificação	41

4.8. Cálculo do Fator de Enriquecimento (FE)	42
4.9. Descontaminação da vidraria e tratamento de resíduos	42
4.10. Tratamento de dados	42
5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	43
5.1. Desempenho analítico	43
5.2. Discussão das séries de dados	48
5.2.1. Série de dados – julho 2014	49
5.2.1.1. Distribuição da concentração dos metais nos sedimentos ao longo dos paleocanais PAL1 até PAL 10	52
5.2.1.2. Distribuição da concentração dos metais nos sedimentos nos pontos TRS-1, Guarita, Lobos e Mampituba	56
5.2.1.3. Distribuição da concentração dos metais nos sedimentos ao longo dos transectos TRN, TRC e TrP3.....	60
5.2.1.4. Distribuição da concentração dos metais nos sedimentos ao longo do transecto TrP9	65
5.2.1.5. Correlações entre parâmetros das amostras de julho 2014.....	67
5.2.1.6. Determinação do FE para amostras de julho 2014	67
5.2.2. Série de dados Janeiro 2015.....	70
5.2.2.1. Distribuição da concentração dos metais nos sedimentos ao longo dos transecto TA	72
5.2.2.2. Distribuição da concentração dos metais nos sedimentos no transecto TT.....	74
5.2.2.3. Distribuição da concentração dos metais nos sedimentos no transecto TSM.....	76
5.2.2.4. Correlações entre parâmetros das amostras de janeiro 2015.....	79
5.2.2.5. Determinação do FE para amostras de janeiro 2015.....	81
5.2.3. Série de dados Julho 2015	82
5.2.3.1. Distribuição da concentração dos metais nos sedimentos no transecto TA.....	84

5.2.3.2. Distribuição da concentração dos metais nos sedimentos nos transectos TM e TSM	85
5.2.3.3. Correlações entre parâmetros das amostras de julho 2015.....	89
5.2.3.4. Determinação do FE para amostras de julho 2015	90
6. CONCLUSÕES	91
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	92
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
9. ANEXOS.....	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais feições da margem continental	15
Figura 2. Diagrama de Hjulström. Relação entre tamanho de grão e velocidade de corrente.....	20
Figura 3. Plataforma Continental Sul do Brasil.....	25
Figura 4. Região amostral da PCSB para o período de julho 2014. As marcações em amarelo representam os pontos amostrais. As figuras a e b demonstram os locais de forma ampliada.	30
Figura 5. Região amostral da PCSB para o período de janeiro 2015. As marcações em amarelo representam os pontos amostrais.	31
Figura 6. Região amostral da PCSB para o período de julho 2015. As marcações em amarelo representam os pontos amostrais.	31
Figura 7. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg e Finos ao longo dos paleocanais	52
Figura 8. Registro obtido com utilização de energia acústica identificando uma estrutura acanalada interpretada como paleocanal (PAL-1)	55
Figura 9. Registro obtido com utilização de energia acústica identificando uma estrutura acanalada interpretada como paleocanal (PAL-2)	56
Figura 10. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg e % Finos ao longo dos pontos Mampituba, Lobos, Guarita e TRS-1.....	57
Figura 11. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg e % Finos ao longo do Transecto TRN.....	60
Figura 12. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg e % Finos ao longo do Transecto TRC.....	61
Figura 13. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg e % Finos ao longo do Transecto TRP3.....	63
Figura 14. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg e % Finos ao longo do Transecto TRP9.....	65
Figura 15. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT, NT e % Finos no Transecto TA.....	72
Figura 16. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT, NT e % Finos no Transecto TT.....	74

Figura 17. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT, NT e % Finos no Transecto TSM.....	76
Figura 18. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT e NT no Transecto TA....	84
Figura 19. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT e NT no Transecto TM ...	86
Figura 20. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT e NT no Transecto TSM	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Critérios de qualidade para sedimentos marinhos em relação às concentrações de metais prioritários segundo CONAMA, NOAA e CCME.	22
Tabela 2. Concentração típica de alguns elementos majoritários observada em sedimentos de regiões rasas das plataformas continentais (mg kg ⁻¹).....	23
Tabela 3. Concentrações de alguns elementos encontrados na crosta terrestre (mg kg ⁻¹).....	24
Tabela 4. Localização geográfica (Latitude/Longitude) e profundidade das amostras coletadas no período de julho de 2014	32
Tabela 5. Localização geográfica (Latitude/Longitude) e profundidade das amostras coletadas no período de janeiro de 2015	34
Tabela 6. Localização geográfica (Latitude/Longitude) e profundidade das amostras coletadas no período de julho de 2015	35
Tabela 7. Condições instrumentais para determinação de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe e Mg por FAAS.....	39
Tabela 8. Parâmetros de mérito para os elementos Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe e Mg determinados por FAAS.	43
Tabela 9. Valores obtidos e valores certificados para Cu, Zn, Ni, Pb, Mn, Mg e Fe nos CRM's MESS-1, PACS-1 e IAEA-356 (Valores expressos em mg kg ⁻¹ ± desvio padrão, exceto Fe e Mg em % ± desvio padrão, n=2) com os respectivos níveis de concordância em %.....	44
Tabela 10. Recuperações observadas (%) no teste de adição e recuperação para os analitos Cu, Zn, Ni, Mn, Mg e Fe na amostra A05 janeiro 2015 (n=4)	45
Tabela 11. Concentração, desvio padrão e RSD dos elementos Cu, Zn, Ni, Pb, Mn, Fe e Mg obtidos para a mesma amostra de sedimento processada em dias diferentes (n=2).	47
Tabela 12. Resumo das concentrações ± SD correspondentes às amostras coletadas no período de julho de 2014 (n=3) e os respectivos níveis estabelecidos pela legislação. Dados expressos em mg kg ⁻¹ para Cu, Zn, Mn, Ni e Pb e em % para Fe e Mg.	50
Tabela 13. Matriz de correlação não paramétrica de Spearman para dados correspondentes ao período de coleta de julho 2014.....	67

Tabela 14. Fatores de enriquecimento (FE) para Cu, Zn, Mn, Ni, Pb e Mg nos sedimentos superficiais correspondentes ao período de coleta de julho de 2014, usando Fe como elemento normalizador e dados da crosta terrestre como valores de referência.	68
Tabela 15. Resumo das concentrações \pm SD correspondentes às amostras coletadas no período de janeiro de 2015 (n=3) e os respectivos níveis estabelecidos pela legislação. Dados expressos em mg kg ⁻¹ para Cu, Zn, Mn, Ni e Pb e em % para Fe e Mg.....	71
Tabela 16. Matriz de correlação não paramétrica de Spearman para dados correspondentes ao período de coleta de janeiro 2015.	79
Tabela 17. Fatores de enriquecimento (FE) para Cu, Zn, Mn, Ni, Pb e Mg nos sedimentos superficiais correspondentes ao período de coleta de janeiro de 2015, usando Fe como elemento normalizador e dados da crosta terrestre como valores de referência.	81
Tabela 18. Resumo das concentrações \pm SD correspondentes às amostras coletadas no período de julho de 2015 (n=3) e os respectivos níveis estabelecidos pela legislação. Dados expressos em mg kg ⁻¹ para Cu, Zn, Mn, Ni e Pb e em % para Fe e Mg.....	83
Tabela 19. Matriz de correlação não paramétrica de Spearman para dados correspondentes ao período de coleta de julho 2015.....	89
Tabela 20. Fatores de enriquecimento (FE) para Cu, Zn, Mn, Ni, Pb e Mg nos sedimentos superficiais correspondentes ao período de coleta de janeiro de 2015, usando Fe como elemento normalizador e dados da crosta terrestre como valores de referência.	90
Tabela 21. Granulometria para amostras coletadas durante o período de Julho 2014	100
Tabela 22. Granulometria, Carbono Total e Nitrogênio Total para amostras coletadas durante o período de janeiro 2015	101
Tabela 23. Carbono Total e Nitrogênio Total para amostras coletadas durante o período de julho 2015.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1. AP: Antes do Presente
2. CB: Corrente do Brasil
3. CCME: Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente, do inglês *Canadian Council of Ministers of the Environment*
4. CM: Corrente das Malvinas
5. COI: Centro de Oceanografia Integrada
6. CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente
7. CRM: Material de Referência Certificado, do inglês *Certified Reference Material*
8. DAS: Descargas de Água Subterrânea
9. FE: Fator de Enriquecimento, do inglês *Enrichment Factor (EF)*
10. EPA: Agência de Proteção Ambiental, do inglês *Environmental Protection Agency*
11. ERL: Intervalo de efeitos baixos, do inglês *Effect Range Low*
12. ERM: Intervalo de efeitos médios, do inglês *Effect Range Medium*
13. FAAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*
14. FURG: Universidade Federal do Rio Grande
15. IAEA: Agência Internacional de Energia Atômica, do inglês *International Atomic Energy Agency*
16. INCT: Instituto Nacional de Ciências e Tecnologia
17. IO: Instituto de Oceanografia
18. LD: Limite de Detecção
19. LQ: Limite de Quantificação
20. NOAA: Administração Nacional Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos, do inglês *National Oceanic and Atmospheric Administration U.S.*
21. NRCC: Conselho Nacional de Pesquisa do Canadá, do inglês *National Research Council Canadá*
22. PCSB: Plataforma Continental Sul do Brasil
23. PEL: Nível de efeitos prováveis, do inglês *Probable Effect Level*
24. RSD: Desvio Padrão Relativo, do inglês *Relative Standard Deviation*
25. SD: Desvio Padrão, do inglês *Standard Deviation*
26. TEL: Nível de efeitos iniciais, do inglês *Threshold Effect Level*

RESUMO

Título: Qualidade dos sedimentos da Plataforma Continental Sul do Brasil

Autora: Diana Velásquez Tinoco

Orientador: Prof. Dr. Rodolfo Carapelli

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Francisco Ferreira de Andrade

A Plataforma Continental Sul do Brasil PCSB, é considerada uma das regiões biologicamente mais produtivas do Brasil, contendo a indústria pesqueira mais importante do litoral brasileiro. Devido ao potencial de risco tanto para a biota quanto para os humanos, o estudo de contaminantes nos sedimentos da PCSB torna-se importante, desde que estes atuam como depósito e também como fonte destes contaminantes para a coluna de água. Dentre esses contaminantes, os metais possuem uma grande importância devido a seu potencial de toxicidade, por não serem biodegradados e serem persistentes no meio ambiente. Neste estudo foram determinadas as concentrações de ferro (Fe), magnésio (Mg), manganês (Mn), zinco (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni) e chumbo (Pb) em sedimentos superficiais da PCSB com o intuito de determinar o estado de contaminação, fonte e distribuição espacial. As amostras de sedimento foram coletadas nos períodos de julho de 2014, janeiro de 2015 e julho de 2015, totalizando 50 amostras. As concentrações dos metais foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS). Através da comparação das concentrações observadas neste estudo frente aos critérios de qualidade para sedimentos estabelecidos pelo CONAMA, não foram encontrados níveis de concentração de risco para nenhum dos elementos aqui apresentados. Com a utilização dos fatores de enriquecimento (FE's), observou-se que a fonte dos metais analisados é predominantemente natural com algumas exceções onde os valores dos FE's indicaram enriquecimento moderado, sugerindo a influência de fontes antrópicas. A distribuição espacial dos sedimentos e os seus metais associados, está influenciada pelas condições energéticas e alterações geomorfológicas submarinas da área de estudo. Este trabalho tem caráter inédito, fornecendo os primeiros registros sobre a qualidade dos sedimentos da região.

Palavras-chave: metais, sedimentos, plataforma continental, fator de enriquecimento, qualidade.

ABSTRACT

Title: Sediment quality of the Southern Brazilian Continental Shelf

Author: Diana Velásquez Tinoco

Advisor: Prof. Dr. Rodolfo Carapelli

Co-advisor: Prof. Dr. Carlos Francisco Ferreira de Andrade

The Southern Brazilian Continental Shelf (SBS) is considered as one of the most biologically productive regions in Brazil, supporting the most important fishing industry on the Brazilian coast. Due to the potential threat for both biota and humans, the study of contaminants in sediments is important, since they act as a reservoir and source of these contaminants to the water column. Among these contaminants, metals are of great importance, due to their potential toxicity, non-biodegradable and persistent nature in the environment. In this study, were determined the metal concentration for iron (Fe), magnesium (Mg), manganese (Mn), zinc (Zn), copper (Cu), nickel (Ni) and lead (Pb) in surface sediments of SBS in order to determine the state of contamination, source and their spatial distribution. The sediment samples were collected during the periods of July 2014, January 2015 and July 2015, totaling 50 samples. The metal concentrations were determined by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). By comparing the concentrations observed in this study with those levels established in the Sediment Quality Criteria by CONAMA, was verified that concentrations of all metals fell below biological risk levels. With the use of enrichment factors (FEs), it was observed that the source of the analyzed metals is predominantly natural with some exceptions where the FEs indicated moderate enrichment, suggesting an origin different to a natural source. The spatial distribution of sediments and their associated metals is influenced by the energetic conditions and underwater geomorphological alterations of the study area. This work has an unprecedented character, providing the first records on the quality of the sediments of the region.

Keywords: metals, sediments, continental shelf, enrichment factor, quality.

1. INTRODUÇÃO

Dois terços da superfície terrestre são cobertos por oceanos e mares e um terço é coberto pelos continentes. A transição entre estes é uma pequena faixa influenciada por ambos; A zona costeira, que compreende aproximadamente 5,2% da superfície terrestre e 2% do volume dos oceanos. A zona costeira pode ser definida como um espaço de interação do mar, terra e águas continentais que chegam ao litoral. Esta zona de transição é responsável por introduzir uma quantidade importante de resíduos de origem humana e natural (POTLETTE e ASMUS, 2015; WOLANSKI e ELLIOTT, 2015).

Aproximadamente 60% da população global reside ao entorno das regiões costeiras (LINDEBOOM, 2002). As zonas costeiras têm ganhado popularidade devido à sua alta produtividade biológica mantendo um alto nível de produção de alimentos; sendo que as águas costeiras fornecem cerca de 90% da pesca global de peixes (WOLANSKI *et al.*, 2004).

As águas costeiras, recebem contaminantes de fontes diversas, dentre as que podem ser mencionadas: efluentes industriais, descargas de águas residuais municipais e domésticas, atividades de demolição e reparação de navios e atividades agrícolas, exploração e produção de petróleo / gás, refinaria de petróleo e mineração (SHARIFUZZAMAN *et al.*, 2016). Estes contaminantes se dividem entre a fase aquosa (coluna de água) e a fase sólida (sedimentos, material particulado em suspensão e biota). Os sedimentos finos, tendem a acumular contaminantes devido a sua natureza adsortiva, atuando como importantes reservatórios. Porém, mudanças na química dos sedimentos, podem resultar em uma remobilização de contaminantes, provocando a sua dessorção, tornando-os biodisponíveis (EGGLETON e THOMAS, 2004).

Os sedimentos e os contaminantes associados a eles podem ser transportados através da plataforma continental sob a influência das condições hidrodinâmicas até a sua posterior deposição no fundo. Após a sedimentação, os sedimentos podem ser remobilizados durante eventos naturais como movimentos de maré e tempestades ou durante atividades humanas como a dragagem e pesca (ex. redes de arrasto). Desta forma, torna-se importante a avaliação da qualidade dos sedimentos assim como também o conhecimento do padrão de distribuição e acumulação sobre a plataforma continental (EGGLETON e THOMAS, 2004; CALLIARI, 2015; LI *et al.*, 2015)

Dentre os contaminantes de importante interesse, encontram-se os metais, desde que estes podem afetar os ecossistemas como também a saúde humana devido a seu potencial de toxicidade, por não serem biodegradados e serem persistentes no meio ambiente, favorecendo a ocorrência de processos de bioacumulação e biomagnificação (ZHANG *et al.*, 2014; KIM *et al.*, 2016; SOUSA *et al.*, 2016).

Na Plataforma Continental Sul do Brasil (PCSB) é exercida uma elevada pressão antropogênica, desde que tem sido considerada uma das regiões mais produtivas do Brasil contendo a indústria pesqueira mais importante do litoral brasileiro (NIENCHESKI *et al.*, 2014), além disso, na região se desenvolvem diversas atividades que também produzem impactos ambientais como atividades portuárias, industriais, domésticas, navegação, setor do petróleo, entre outros (POTLETTE e ASMUS, 2015). Todas estas atividades são fontes potenciais de metais para o ambiente marinho. Com isto, torna-se importante a avaliação da qualidade dos sedimentos enquanto à concentração de metais, desde que alguns destes apresentam um potencial de risco para os ecossistemas e a saúde humana.

Na PCSB, as condições hidrodinâmicas que favorecem o transporte e distribuição de sedimentos através da plataforma, têm sido bastante estudada (URIEN *et al.*, 1980; ABSALONSEN e SARAIVA, 2003; LÉLIS e CALLIARI, 2003; FIGUEIREDO, 2005; MARTINS *et al.*, 2005; CAMPOS *et al.*, 2008; DE MAHIQUES *et al.*, 2008; CALLIARI *et al.*, 2009; CAMPOS *et al.*, 2009; D'AQUINO *et al.*, 2011; ZASSO *et al.*, 2013; NAGAI *et al.*, 2014). Porém, ainda não se tem registro de estudos que descrevam os níveis presentes de metais nem a sua distribuição nos sedimentos da PCSB. Neste sentido, o presente estudo contribuirá de forma inédita fornecendo dados sobre a concentração de vários metais (Cu, Zn, Ni, Pb, Mn, Fe e Mg), assim como a sua distribuição espacial, sendo avaliados três períodos de coleta diferentes (julho 2014, janeiro 2015 e julho 2015).

Este trabalho forma parte das atividades desenvolvidas pelo Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Ciências do Mar - Centro de Oceanografia Integrada (INCT-Mar COI), localizado no Instituto de Oceanografia da Universidade Federal do Rio Grande (IO-FURG), como parte do projeto de pesquisa intitulado "Oceanografia Integrada e Usos Múltiplos da Plataforma Continental e Oceano Adjacente".

2. OBJETIVOS

Geral

Avaliar a qualidade dos sedimentos da Plataforma Continental Sul do Brasil (PCSB) quanto as concentrações biodisponíveis dos metais Cu, Zn, Ni, Mn, Fe, Mg e Pb.

Específicos

- Determinar as concentrações de metais em sedimentos coletados em três períodos distintos: julho 2014, janeiro 2015 e julho 2015;
- Comparar as concentrações encontradas neste estudo, com níveis estabelecidos em legislações para a qualidade de sedimentos;
- Avaliar os padrões de distribuição dos elementos determinados;
- Avaliar as correlações existentes entre os metais determinados e a fração fina dos sedimentos, assim como as correlações com o teor de matéria orgânica e nutrientes;
- Determinar, através do uso do Fator de Enriquecimento (EF), se a PCSB está exposta a ação de aportes antropogênicos ou naturais.

3. REVISÃO DA LITERATURA

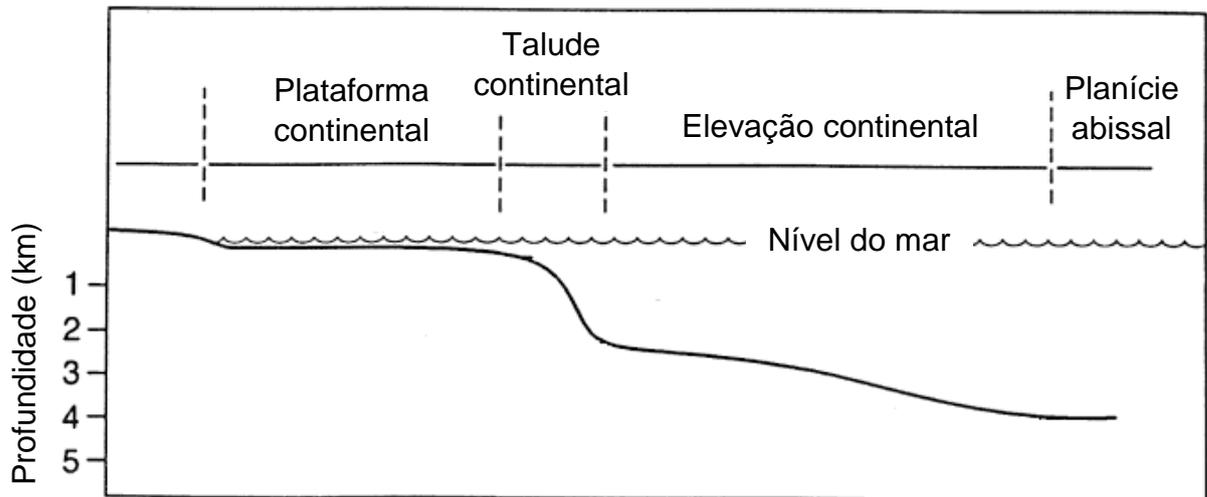
3.1. SEDIMENTAÇÃO MARINHA

Os oceanos representam o principal depósito para uma ampla variedade de material particulado ou dissolvido provenientes principalmente dos continentes. Estes materiais passam por uma série de processos físicos, biológicos e químicos para finalmente, serem depositados no fundo oceânico, gerando os sedimentos marinhos (SCHULZ e ZABEL, 2006).

Os sedimentos marinhos apresentam uma ampla variabilidade, tanto em forma como em composição. Os sedimentos tendem a acumular-se de maneira distinta nas diferentes formas topográficas do fundo marinho, em função das diferenças nas condições energéticas que elas apresentam, determinadas principalmente pela ação das ondas e correntes. Em ambientes costeiros (regiões rasas), existe uma interdependência entre o comportamento hidrodinâmico, os sedimentos e as feições do fundo. As forças de fricção produzidas nestas regiões por ondas e correntes são acentuadas em profundidades variáveis, podendo ocupar inclusive toda a coluna de água. No oceano profundo (ambiente mais estável), as forças friccionais que atuam no fundo têm efeito numa pequena parcela da coluna de água isolada da superfície. Desta forma, é possível diferenciar os sedimentos marinhos das duas principais zonas das bacias oceânicas: a margem continental e o oceano profundo (CALLIARI, 2015).

A margem continental está constituída principalmente pela plataforma continental, o talude continental e a elevação continental, como ilustrado na Figura 1. A plataforma continental, definida como a região de águas rasas e de declividade suave que circunda os continentes, estende-se desde a linha de praia até a borda da plataforma, onde ocorre uma mudança abrupta na declividade e começa o talude (CALLIARI, 2015).

Figura 1. Principais feições da margem continental



Principais feições da margem continental.

(Fonte: Adaptada de NITTROUER *et al.* (2009))

Os padrões de sedimentação sobre a margem continental são de grande importância, pois representa uma conexão direta entre o oceano e as massas terrestres. Dito de outra forma, a margem continental, especificamente a plataforma continental, encontra-se próxima à principal área-fonte de sedimentos e uma grande parte destes é transportado até o oceano profundo por diferentes processos originados nas margens continentais (CHESTER, 2009).

3.1.1. Classificação dos sedimentos

A classificação dos sedimentos pode ser realizada levando em consideração o tamanho de grão ou a sua composição. Desta forma, tem-se uma classificação textural e uma classificação genética (CALLIARI, 2015).

De acordo com a escala Udden-Wentworth, o sedimento é classificado em quatro principais categorias segundo o tamanho de grão: grânulo (> 2 mm), areia ($2 - 0,062$ mm), silte ($0,062 - 0,004$ mm) e argila ($< 0,004$ mm). Estas categorias, podem-se dividir em dois grupos, o primeiro compreendido por o grânulo e areia, denominado como a fração grossa e o segundo compreendido por silte e argila denominado como a fração fina (WENTWORTH, 1922; SCHULZ e ZABEL, 2006).

Baseado na formação dos sedimentos, estes podem ser classificados em seis principais tipos que são:

- a) Terrígenos – são de origem continental e possuem menos de 30% de carbonato de cálcio e sílica amorfa,

- b) Biogênicos – são diretamente produzidos por organismos ou formados por acumulação de fragmentos esqueléticos. Estes sedimentos apresentam mais de 30% de carbonato de cálcio e sílica amorfa,
 - c) Autigênicos – formados in situ. Precipitados diretamente da água do mar.
 - d) Vulcanogênicos – partículas que são ejetadas de vulcões, por exemplo cinzas.
 - e) Cosmogênicos – material de grãos muito finos originado no espaço extraterrestre.
 - f) Poligênicos – constituído por argilas vermelhas depositadas no oceano profundo. Possuem menos de 10% de carbonato de cálcio ou sílica amorfa.
- (LIBES, 2009; CALLIARI, 2015)

3.1.2. Fontes continentais de elementos para o oceano

A proporção da quantidade total de material introduzido no ambiente marinho e o seu conseqüente destino são controlados por dois tipos de processos; a forma de transporte pelo qual este material é introduzido no oceano, e a forma de transporte pelo qual este material é redistribuído dentro do oceano. A introdução de material dissolvido proveniente das massas terrestres é predominantemente controlada por fluxos de rios, entretanto o material sólido pode ser transportado por uma variedade de agentes, incluindo ventos, rios, gelo e organismos. Uma vez introduzido no oceano, sua distribuição é controlada principalmente por processos originados na margem continental, a ação das correntes, glaciares e por organismos (RILEY e CHESTER, 1971).

Os rios constituem a forma de transporte mais importante de compostos orgânicos e inorgânicos tanto na forma dissolvida como na forma particulada. No entanto, uma grande quantidade do material sólido é retido em ambientes deposicionais (regiões de mistura de água doce e salgada) presentes nas zonas costeiras antes de atingir as margens continentais. Entre estes ambientes deposicionais podem ser mencionados os estuários, lagoas costeiras e baías (CHESTER, 2009; CALLIARI, 2015).

Outro tipo de transporte de material sedimentar, é o vento. As partículas carregadas por ele, diferenciam-se daquelas carregadas pelas correntes dos rios principalmente porque elas não sofrem alterações ou não passam pelas barreiras costeiras como os estuários que atuam como um tipo de filtro. Outra diferença é que estas partículas, apresentam um tamanho significativamente menor (com diâmetros

menores que 10 μm), sendo transportadas a maiores distâncias e depositadas geralmente no oceano profundo (CHESTER, 2009; LIBES, 2009).

O terceiro mecanismo de transporte de material é por gelo. Este pode tanto introduzir o material para o oceano, assim como também redistribuir o material dentro do oceano. O gelo em ambientes marinhos pode ser formado sobre áreas de terra, principalmente como capas ou glaciares, ou pode-se formar pelo congelamento da água marinha. O degelo nos glaciares, provoca a erosão das rochas e o subsequente transporte de material para o oceano. O gelo formado dentro do oceano, pode também conter uma grande quantidade de material retido, e quando o degelo ocorre, este material é liberado e posteriormente incorporado nos sedimentos. Algumas dessas massas de gelo sofrem quebras conhecidas como icebergs que flutuam no oceano e são transportados em direção ao equador, levando com eles o material retido. O material transportado por gelo, é geralmente introduzido em ambientes marinhos profundos (RILEY e CHESTER, 1971).

Outra forma de transporte é por organismo. Mamíferos marinhos, pássaros, e peixes podem carregar material sedimentar nos seus estômagos para posteriormente serem excretados como matéria fecal que formarão parte dos sedimentos. Este tipo de transporte de material é negligenciado quando comparado com os outros mencionados anteriormente (RILEY e CHESTER, 1971).

Uma forma de transporte de material, que por muitos anos não foi considerada importante dentro da comunidade científica é a descarga de água subterrânea (DAS). A DAS foi definida como qualquer fluxo de água que ocorre nas margens continentais, através da interface sedimento – água. Este processo provoca a mistura de água doce de origem continental com a água salgada (NIENCHESKI, 2015). Em alguns casos as DAS podem ser volumétrica e quimicamente importantes. Acredita-se que os ciclos geoquímicos de alguns elementos podem estar fortemente influenciados por descargas diretas de água doce ao oceano devido às reações químicas que ocorrem durante a mistura de água doce e salgada (BURNETT *et al.*, 2003).

3.1.3. O processo de sedimentação

Considerando que o maior aporte de sedimentos para o oceano, ocorre na interface terra/margem continental, e que estas áreas são de grande importância para os humanos pois muitas pessoas moram nas proximidades e dependem dos recursos ali

encontrados, no presente estudo, se dará maior atenção aos processos sedimentares que ocorrem nesta interface.

Os rios, como já foi falado anteriormente, representam o maior meio de transporte de sedimentos. Eles são responsáveis por transportar partículas de diferentes tamanhos de grão. Os grãos mais grossos, tendem a sedimentar rapidamente nas proximidades das suas desembocaduras onde as velocidades da corrente diminuem. A fração fina é transportada a uma distância maior da desembocadura, pois elas precisam formar conglomerados maiores ou chegar a ambientes menos energéticos para sedimentar. A maioria de partículas finas possuem cargas superficiais, as quais, em água doce, provocam o desenvolvimento de grandes nuvens iônicas repulsivas. Em ambientes salinos, ainda em salinidades baixas, essa nuvem iônica é comprimida permitindo que as forças de atração de van der Waals dominem formando conglomerados maiores que sedimentam rapidamente. Este processo é conhecido como coagulação eletroquímica (HILL *et al.*, 2007; NITTROUER *et al.*, 2007).

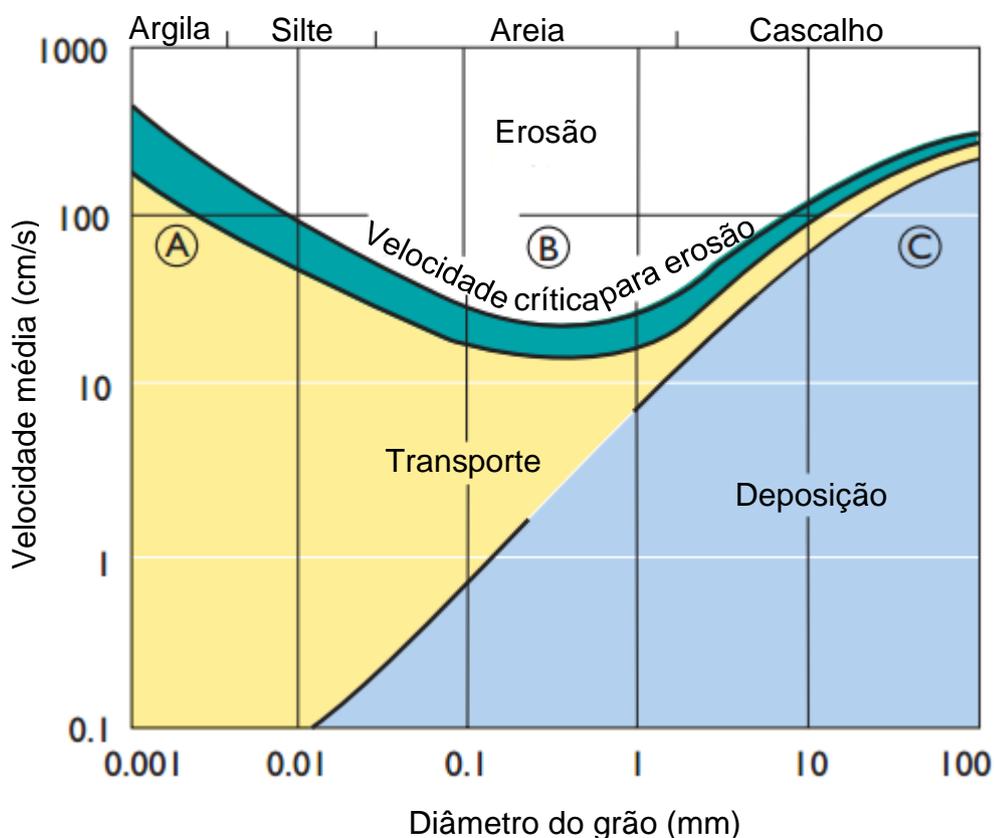
Foi demonstrado que essa coagulação eletroquímica acontece em baixas salinidades, podendo explicar desta forma, a alta razão de sedimentação que ocorre nos estuários, tornando-os uma espécie de depósito de uma grande porção dos sedimentos gerados no continente. Este processo também explicaria a sedimentação relativamente rápida do material transportado diretamente dos rios para a plataforma continental. Outra teoria que explicaria essa sedimentação alta, seria um processo chamado floculação, onde moléculas orgânicas atuam como pontes unindo duas partículas, formando ligações entre ambas as superfícies. Os conglomerados formados dessa forma, são conhecidos como flocos. A eficácia da matéria orgânica como agente ligante depende da composição, configuração e concentração da matéria orgânica, que variam com o ambiente e salinidade. Os rios que descarregam em ambientes como estuários, tendem a apresentar concentrações de matéria orgânica elevadas. Portanto, nestes ambientes, o processo de floculação predomina, enquanto que em oceano profundo, o processo de aglomeração é dominado por o processo de coagulação (HILL *et al.*, 2007).

Uma vez que o material sedimentar chega até a plataforma continental, o seu transporte, sedimentação e erosão irão depender de vários fatores, como a influência da pluma de um rio, a velocidade e direção do vento e a força e direção das correntes marinhas, que em conjunto, determinam as condições energéticas do meio. É conhecida como “pluma”, a interação entre massas de água de diferentes densidades, onde a água doce menos densa flui sobre a água costeira. A camada de água menos densa pode

ocupar de alguns decímetros a metros de coluna de água, deslocando-se a partir da desembocadura em direções específicas(MARQUES *et al.*, 2006). O tamanho de partícula média de um depósito é proporcional ao nível de energia presente no momento da deposição. Sob condições de alta energia, a água se torna turbulenta, mantendo os grãos finos em suspensão e ressuspensando aquelas partículas que foram sedimentadas momentaneamente. Esta agitação constante provoca a separação dos grãos menores e estes são transportados para águas menos energéticas, as quais geralmente encontram-se a profundidades maiores. Através de experimentos laboratoriais, encontrou-se a relação entre o tamanho de grão e a velocidade de corrente, resumida no diagrama de Hjulström (Figura 2) (PINET, 2009).

Na Figura 2, podem ser observadas três diferentes áreas; transporte (A), erosão (B) e deposição (C). A área superior (B) especifica as velocidades necessárias para erodir partículas de tamanho específico do fundo. Pode-se observar que são necessárias velocidades mais elevadas para erodir sedimentos finos, como resultado da forte coesão destes. As duas zonas inferiores (A e C), indicam que as partículas finas, uma vez erodidas e colocadas em suspensão, são transportadas a velocidades baixas e são depositadas mais lentamente do que as partículas grossas, permanecendo mais tempo em suspensão.

Figura 2. Diagrama de Hjulström. Relação entre tamanho de grão e velocidade de corrente.



(Fonte: Adaptado de PINET (2009))

3.1.4. Metais no sedimento

Uma grande parte do solo marinho está coberto por sedimentos, e estes formam uma camada cuja espessura varia de zona para zona. Os sedimentos que formam esta camada, são o sumidouro final para todos os componentes particulados que têm passado por um caminho muito complexo antes de alcançar o destino final. Os sedimentos, são também o principal depósito para elementos químicos dissolvidos. Os sedimentos contêm concentrações de elementos significativamente maiores do que a coluna de água, mas eles não atuam somente como o último depósito elementar, mas também podem atuar como fonte desses elementos para a coluna de água dependendo das condições físico-químicas do meio. Pode-se diferenciar entre dois grupos principais de elementos; elementos maiores e os elementos menores ou traço (CHESTER, 2009; SCHINTU *et al.*, 2016).

Os elementos maiores são aqueles que representam a maior proporção elementar dos sedimentos (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K, P). A sua composição é altamente controlada por elementos na forma de minerais. Nesta categoria são incluídos principalmente os silicatos, carbonatos, sulfatos, óxidos, sulfetos, fosfatos e também são considerados como elementos maiores o Carbono orgânico e Nitrogênio orgânico. Mn e Fe, apesar de geralmente estarem presentes como elementos maiores, também são incluídos na categoria de elementos traço pois ambos podem atuar como agentes eliminadores de metais dissolvidos através de processos de coprecipitação que envolvem os seus óxidos. Estes elementos maiores, geralmente são introduzidos no ambiente por fontes naturais e não antropogênicas, mas o aporte antropogênico pode acontecer (CHESTER, 2009).

Os elementos traço, são encontrados geralmente em concentrações muito menores do que os elementos maiores. Alguns desses elementos que tem importância ambiental são Cr, As, Hg, V, Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Cd, Mn e Fe (CHESTER, 2009).

Os elementos são introduzidos no ambiente marinho tanto em solução, como associado ao material sólido. Os elementos que se encontram em solução, são removidos da coluna de água por processos químicos, sendo estes processos de coprecipitação, intercambio iônico e processos de adsorção (RILEY e CHESTER, 1971). Alguns desses elementos (ex. Cu, Fe, Ni e Zn) são essenciais para os processos biológicos dos organismos a baixas concentrações. Acima de uma determinada concentração, estes se tornam tóxicos causando sérios riscos à biota. Outros elementos (ex. Cd, Pb, Hg) não tem função biológica conhecida e em concentrações baixas a sua toxicidade é alta. O potencial de risco para os ambientes aquáticos é aumentado desde que os metais não são biodegradáveis e tendem a se acumular (NIENCHESKI *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2014).

Devido ao potencial de risco que muitos dos metais encontrados nos sedimentos apresentam para à biota, legislações têm sido estabelecidas com o objetivo de monitorar a qualidade dos sedimentos. No caso particular do Brasil, existe uma legislação que considera a qualidade dos sedimentos, através da Resolução do CONAMA 454 de 2012, onde são considerados dois níveis de concentração para os elementos (CONAMA, 2012):

- a. Nível 1 - limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota;
- b. Nível 2 - limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota

Os níveis de concentração estipulados pelo CONAMA para os metais prioritários são apresentados na Tabela 1, junto com as concentrações estabelecidas em legislações internacionais.

Tabela 1. Critérios de qualidade para sedimentos marinhos em relação às concentrações de metais prioritários segundo CONAMA, NOAA e CCME.

Metal	CONAMA*		NOAA*		CCME*	
	Nível 1 mg kg ⁻¹	Nível 2 mg kg ⁻¹	ERL mg kg ⁻¹	ERM mg kg ⁻¹	TEL mg kg ⁻¹	PEL mg kg ⁻¹
Arsênio (As)	19	70	8,2	70	7,24	41,6
Cádmio (Cd)	1,2	7,2	1,2	9,6	0,7	4,2
Chumbo (Pb)	46,7	218	46,7	218	30,2	112
Cobre (Cu)	34	270	34	270	18,7	108
Cromo (Cr)	81	370	81	370	52,3	160
Mercúrio (Hg)	0,3	1,0	0,15	0,71	0,13	0,7
Níquel (Ni)	20,9	51,6	20,9	51,6	---	---
Zinco (Zn)	150	410	150	410	124	271

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

NOAA: National Oceanic and Atmospheric Administration U.S.

ERL: Effect Range Low – concentração abaixo da qual existem efeitos tóxicos baixos.

ERM: Effect Range Medium – concentração sobre da qual existem efeitos tóxicos altos

CCME: Canadian Council of Ministers of the Environment.

TEL: Threshold Effect Level – concentração abaixo da qual efeitos tóxicos ocorrem raramente.

PEL: Probable Effect Level – concentração acima da qual efeitos adversos ocorrem com frequência.

*Fonte: (CONAMA, 2012; CCME, 2014; NOAA, 2016)

Devido à ocorrência natural de altas concentrações, os elementos maiores não foram incluídos nas legislações vigentes. Elementos como, por exemplo, magnésio, manganês e ferro são considerados componentes naturais dos sedimentos, porém, um incremento atípico em suas concentrações poderia indicar uma fonte antropogênica devido ao uso de fertilizantes e outros produtos para a agricultura (MONTALVO *et al.*, 2014). O conhecimento da composição química destes metais nos sedimentos é importante, pois permite detectar alterações causadas por influências antrópicas através da comparação com valores de referência. Neste sentido, têm sido estabelecidas bases de dados composicionais para os principais tipos de sedimentos marinhos. Como exemplo do anterior, se tem a compilação das concentrações típicas globais para alguns

elementos maiores presentes em sedimentos de regiões rasas das plataformas continentais, e uma parte desta compilação é apresentada na Tabela 2 (CHESTER, 2009).

Tabela 2. Concentração típica de alguns elementos majoritários observada em sedimentos de regiões rasas das plataformas continentais (mg kg⁻¹).

	*Elementos (mg kg ⁻¹)						
	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	P
Sedimentos lamosos próximos à costa	84000	29000	65000	25000	21000	850	550

*Fonte: CHESTER (2009)

Em ambientes costeiros tanto a erosão natural quanto as atividades antropogênicas podem ser fontes de metais, porém, a influência de cada uma destas fontes na geoquímica dos sedimentos marinhos não é clara, desde que os metais acumulam nos sedimentos independentemente da fonte, tornando a sua identificação difícil. (NIENCHESKI *et al.*, 2006; ALOMARY e BELHADJ, 2007). A identificação das fontes dos metais em sedimentos torna-se importante e pode ser realizada através da utilização do Fator de Enriquecimento (FE), introduzido originalmente por BUAT-MENARD e CHESSELET (1979). O FE permite realizar uma comparação das concentrações de metais encontradas numa determinada zona com as concentrações de metais em áreas de referência consideradas não poluídas (valores background). Como valores de referência podem ser usados: o teor médio de elementos das rochas; o teor médio de elementos na crosta terrestre; e os níveis pre-industriais de uma região específica (ALOMARY e BELHADJ, 2007; MARINHO *et al.*, 2013; SREEKANTH *et al.*, 2015; KIM *et al.*, 2016).

SUTHERLAND (2000), propôs cinco categorias de contaminação para o EF, sendo estas:

1. EF<2: enriquecimento mínimo ou nulo,
2. EF 2-5: enriquecimento moderado,
3. EF 5-20: indicador de enriquecimento significativo,
4. EF 20-40: indicador de enriquecimento muito alto,
5. EF>40: indicador de enriquecimento extremamente alto.

A composição da crosta terrestre para alguns elementos segundo MARTIN e WHITFIELD (1983), são apresentados na Tabela 3. Estes valores, são comumente considerados como os valores de referência para o cálculo do FE.

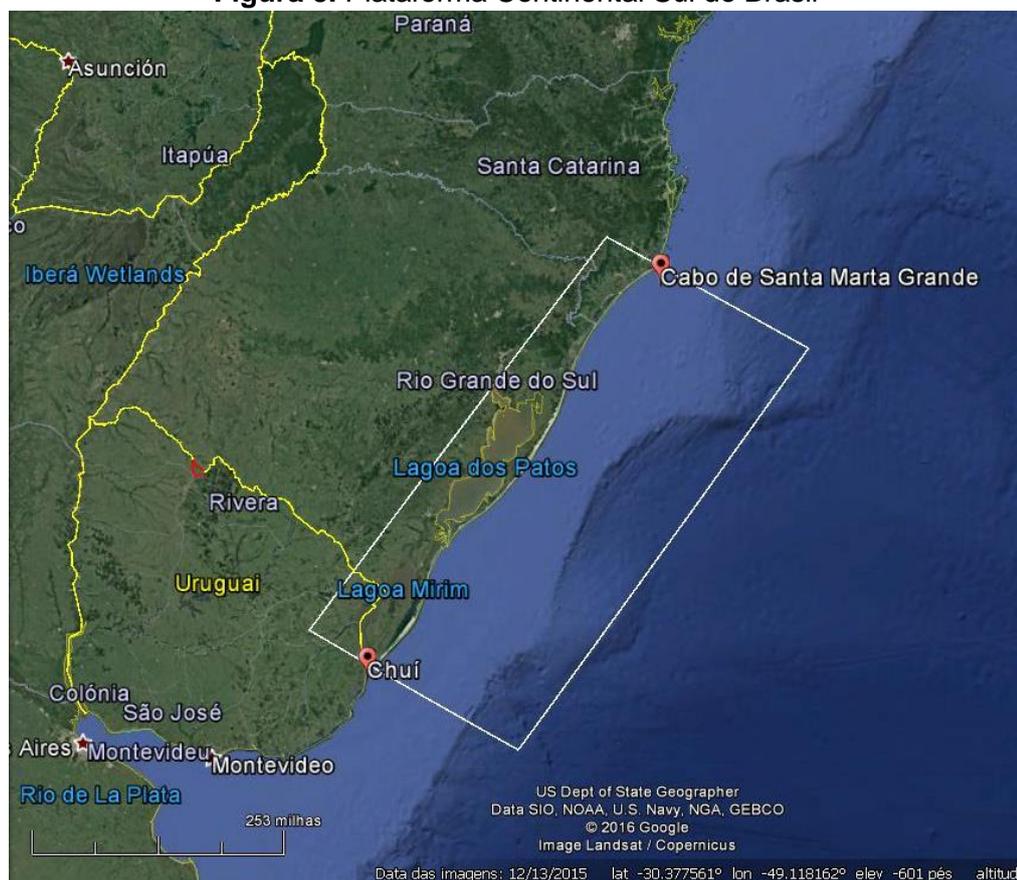
Tabela 3. Concentrações de alguns elementos encontrados na crosta terrestre (mg kg^{-1}).

Elemento	Concentração	Elemento	Concentração
Al	69300	K	24000
As	7,9	Mg	16400
Ca	45000	Mn	720
Cd	0,2	Ni	49
Cr	71	P	610
Cu	32	Pb	16
Fe	35000	Zn	127

3.2. A PLATAFORMA CONTINENTAL SUL DO BRASIL (PCSB)

A PCSB, encontra-se localizada entre Cabo Santa Marta (28,5°S) e Chuí (34°S), (Figura 3). No extremo norte, esta plataforma é relativamente estreita com uma largura de aproximadamente 110 km, aumentando para 170 km no extremo sul. A quebra da plataforma ocorre a uma profundidade aproximada de 180 m (CASTRO *et al.*, 2006; CALLIARI *et al.*, 2009). Esta plataforma, caracteriza-se por possuir uma ampla planície costeira de aproximadamente 620 km de comprimento. São verificados quatro canais de ligação do continente com o oceano, sendo estes, na região norte, a foz do Rio Mampituba e o canal da Lagoa de Tramandaí e na região sul, o canal da Lagoa dos Patos e o Arroio Chuí (ABSALONSEN e SARAIVA, 2003; FIGUEIREDO, 2005; GRUBER *et al.*, 2006).

Figura 3. Plataforma Continental Sul do Brasil



(Fonte: Adaptado de Google Earth)

O Rio Mampituba, possui uma área de 1224 km² e é considerado como um sistema de pequeno porte com uma vazão média de 19 m³ s⁻¹ (D'AQUINO *et al.*, 2011). O canal do Rio Tramandai, apresenta vazões médias em torno de 130 m³ s⁻¹ (FIGUEIREDO, 2005). A Lagoa dos Patos representa um dos mais importantes recursos

hídricos para o Estado de Rio Grande do Sul, servindo como via de transporte e ligação entre os dois portos mais importantes do estado, Rio Grande e Porto Alegre. Além disso, possui importantes descargas da ordem de $2400 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ com fortes variações sazonais (VAZ *et al.*, 2006) apresentando vazões máximas de $12000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ durante anos de El Niño (MÖLLER JR *et al.*, 2008). O arroio Chuí, possui um regime hidrológico influenciado diretamente pelo volume das chuvas da região apresentando uma contribuição inexpressiva pois drena tanto no lado brasileiro quanto no uruguaio (FIGUEIREDO, 2005).

FIGUEIREDO (2005), através da medição de parâmetros granulométricos, conseguiu demonstrar que tanto o Rio Mampituba, o Arroio Chuí e a Lagoa de Tramandaí, não apresentam uma contribuição significativa de sedimentos através das suas desembocaduras ao oceano. Por outro lado, os resultados desse estudo, demonstraram que a Lagoa dos Patos tem uma contribuição importante de sedimentos de textura fina para as zonas adjacentes a sua desembocadura (FIGUEIREDO, 2005).

A distribuição dos sedimentos introduzidos no ambiente marinho da PCSB, está influenciada por vários processos. A plataforma externa ($> 30 \text{ m}$ de profundidade), sofre a influência da convergência de duas correntes, a corrente do Brasil (CB), que flui sobre a plataforma transportando água morna em direção sul, e a corrente das Malvinas (CM) transportando água fria em direção norte, formando a confluência Brasil – Malvinas. Durante o inverno, a corrente das Malvinas predomina penetrando na plataforma continental em direção norte, enquanto que no período de verão, tem-se uma maior predominância da corrente do Brasil alcançando seu máximo em direção sul (PIOLA *et al.*, 2000; CALLIARI *et al.*, 2009). A plataforma interna ($< 30 \text{ m}$ de profundidade) está dominada por correntes costeiras originadas ao longo da costa da Patagônia e pela descarga do Rio da Prata (PIOLA e RIVAS, 1997; CALLIARI *et al.*, 2009). Esta corrente é relativamente lenta, porém, altamente energética e flui na direção oposta da corrente do Brasil, e transporta a água de baixa salinidade proveniente principalmente, do Rio da Prata e da Lagoa dos Patos ao longo da plataforma continental do Rio Grande do Sul. Além disso, o transporte de água, é altamente influenciado pelos ventos costeiros que no outono e inverno apresentam uma forte dominância na direção norte (CALLIARI *et al.*, 2009).

O Rio da Prata, localizado ao sul da PCSB, apresenta o maior aporte de água doce na área com uma média de aproximadamente $22.000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ carregando uma grande quantidade de sedimentos (PIOLA *et al.*, 2005), que como foi confirmado por DE

MAHIQUES *et al.* (2008), são transportados através da plataforma pelas correntes costeiras (DE MAHIQUES *et al.*, 2008).

Como foi discutido antes, o nível de energia de uma determinada zona, influencia na deposição de material sedimentar introduzido no oceano, seja vertical ou horizontalmente. Tem-se ambientes de muita energia em água rasas e à medida que a profundidade aumenta, essa energia decai. Como consequência, existe uma diminuição na granulometria dos sedimentos, passando de tamanhos de partículas grossas a partículas muito finas conforme o nível de energia diminui. Baseado nesta tendência, é esperado encontrar sedimentos grossos nas proximidades das praias, e sedimentos mais finos em profundidades maiores. Porém, tem sido observado que as plataformas continentais são compostas por um mosaico de diferentes texturas que não necessariamente, mostram padrões definidos de decréscimo de granulometria em direção a profundidades maiores (CALLIARI, 2015).

Isso é explicado pelo fato que o nível do mar não tem permanecido fixo ao longo do tempo geológico como consequência das glaciações e degelos. No caso específico da PCSB, foram definidas três fases de evolução: a primeira, entre 17.500 a 16.000 anos AP (Antes do Presente), onde o nível do mar encontrava-se em 120 a 130 m abaixo do nível atual. Nesta etapa a linha de praia estava quase na quebra do talude continental e os rios atravessavam a plataforma despejando sedimentos grossos diretamente no talude continental. A fase seguinte foi entre 16.000 e 11.000 anos AP, onde o nível estabilizou-se em 60 a 70 m e finalmente a terceira fase entre 11.000 e 6.500 anos AP, na qual, foram identificados dois níveis de estabilização, um em 32/45 m e outro em 20/25 m. As subidas do nível do mar durante as duas últimas fases, fizeram com que a planície costeira fosse inundada provocando um retrocesso da linha de costa favorecendo que areias grossas ocorressem em níveis mais rasos e que areias finas e lamas fossem transportadas e recobrissem os depósitos de areia grossa e fina mais profundas depositadas nas fases anteriores. Estes sedimentos são conhecidos como sedimentos relíquias (MARTINS *et al.*, 2005; CALLIARI, 2015).

Atualmente, os rios que corriam pela plataforma (Jacuí, Camaquã, Piratini, Cebollatí e outros), encontram-se represados pelo sistema lagunar Patos-Mirim sendo este último, o principal destino de areias provenientes desses rios (CALLIARI, 2015). Os canais que antigamente conduziam os rios através da plataforma continental, foram preenchidos por sedimentos relíquia retrabalhados durante as flutuações do nível do mar. Estes canais são conhecidos como paleocanais. Adicionalmente aos paleocanais,

como consequência das flutuações do nível do mar, foram formadas feições na superfície da plataforma, como algumas dunas e depressões. Tudo isto, também influencia a distribuição dos sedimentos modernos introduzidos no ambiente marinho (MARTINS *et al.*, 2005).

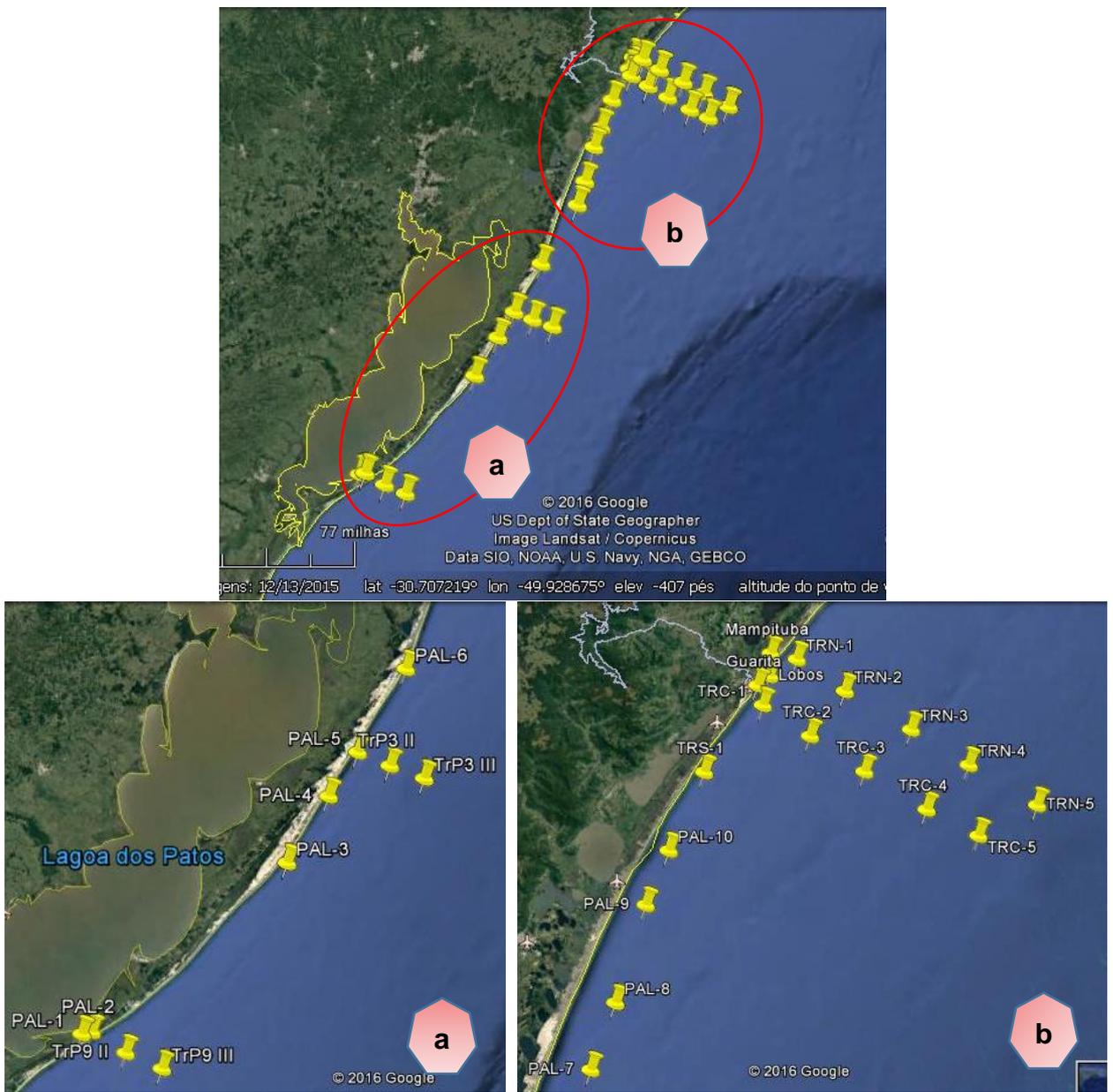
4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Área de estudo

Foram coletadas amostras de sedimentos superficiais em diferentes pontos da Plataforma Continental Sul do Brasil, localizada entre Cabo Santa Marta (~28,5°S) e Chui (~34°S). As coletas foram realizadas em três períodos entre os anos 2014 e 2015 como parte do projeto do INCT. A primeira coleta foi efetuada durante o mês de julho de 2014, totalizando 28 estações. A segunda coleta foi realizada durante o mês de janeiro de 2015 com um total de 12 estações e a terceira coleta foi realizada no mês de julho de 2015 com um total de 10 estações.

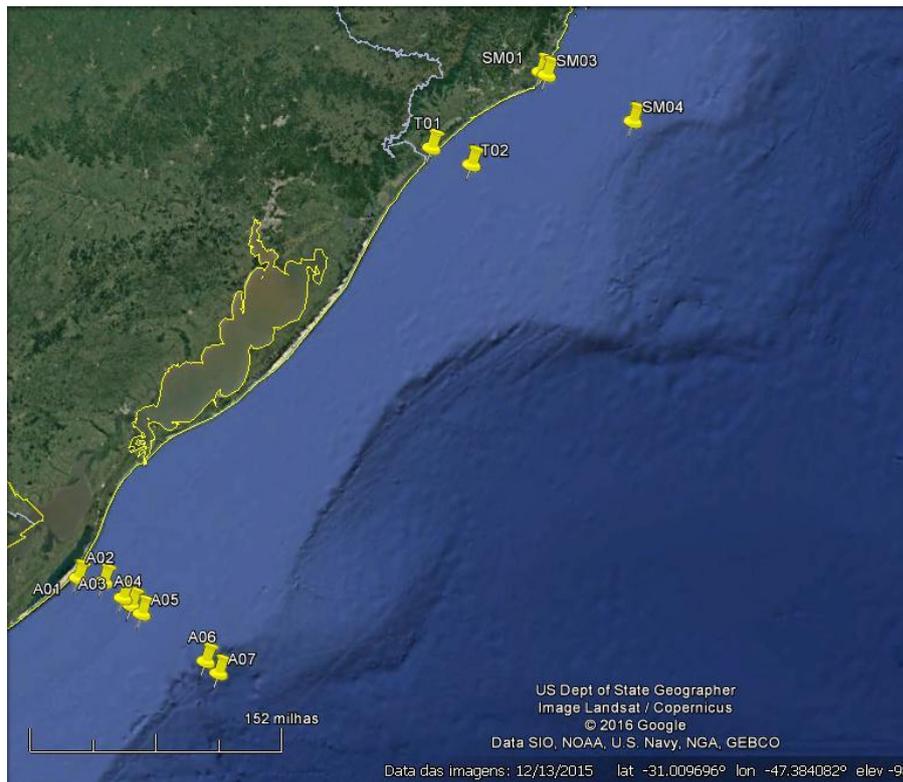
As Figuras 4, Figura 5 e Figura 6 mostram os locais de coleta para os três períodos mencionados. A descrição e localização de cada estação de coleta são apresentadas nas Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 6.

Figura 4. Região amostral da PCSB para o período de julho 2014. As marcações em amarelo representam os pontos amostrais. As figuras a e b demonstram os locais de forma ampliada.



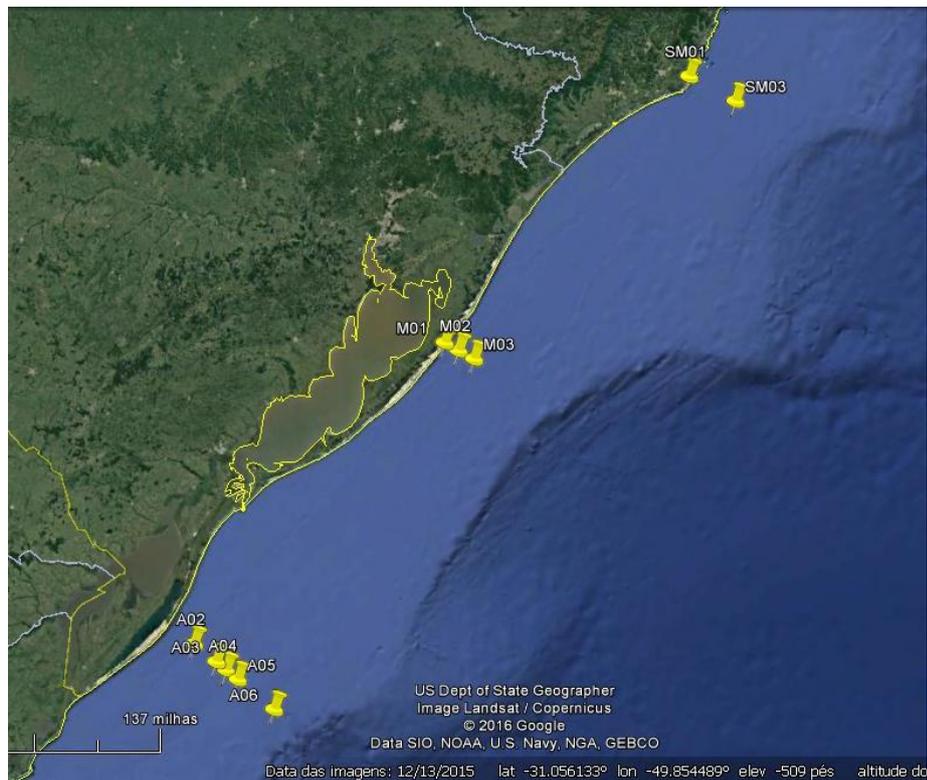
(Fonte: Adaptado de Google Earth)

Figura 5. Região amostral da PCSB para o período de janeiro 2015. As marcações em amarelo representam os pontos amostrais.



(Fonte: Adaptado de Google Earth)

Figura 6. Região amostral da PCSB para o período de julho 2015. As marcações em amarelo representam os pontos amostrais.



(Fonte: Adaptado de Google Earth)

Tabela 4. Localização geográfica (Latitude/Longitude) e profundidade das amostras coletadas no período de julho de 2014.

Estações	Localização geográfica		Profundidade (m)	Descrição
	Latitude	Longitude		
TRN – 1	-29.3059	-49.6322	23	Transecto N
TRN – 2	-29.3696	-49.5115	28	
TRN – 3	-29.4453	-49.3458	49	
TRN – 4	-29.5147	-49.2007	62	
TRN – 5	-29.5933	-49.0288	93	
TRC – 5	-29.6652	-49.1688	81	Transecto C
TRC – 4	-29.6148	-49.2985	62	
TRC – 3	-29.5400	-49.4546	44	
TRC – 2	-29.4693	-49.5913	31	
TRC – 1	-29.4076	-49.7100	23	
Mampituba	-29.2956	-49.6965	12	Pontos paralelos à linha de praia
Lobos	-29.3443	-49.6972	21	
Guarita	-29.3659	-49.7250	15	
TRS–1	-29.5566	-49.8456	21	
Pal–10	-29.7275	-49.9233	24	
Pal – 9	-29.8458	-49.9736	23	
Pal – 8	-30.0571	-50.0375	27	
Pal – 7	-30.2023	-50.0915	25	
Pal – 6	-30.5607	-50.3485	12	
Pal – 5	-30.8553	-50.5415	18	
TrP3 II	-30.9026	-50.4110	44	Transecto P3
TrP3 III	-30.9462	-50.2710	72	
Pal – 4	-31.0104	-50.6588	17	Pontos paralelos à linha de praia
Pal – 3	-31.2443	-50.8272	19	
Pal – 2	-31.8359	-51.6288	14	
Pal – 1	-31.8436	-51.6704	13	
TrP9 II	-31.9097	-51.4889	24	Transecto P9
TrP9 III	-31.9655	-51.3394	24	

O transecto N e o transecto C para o período julho 2014, correspondem a pontos coletados perpendicularmente à linha de praia, adjacentes (ao norte e ao sul respectivamente) ao Rio Mampituba com distâncias que vão de aproximadamente 5 a 70 km da linha de praia. O transecto P3 corresponde a pontos coletados perpendicularmente à Lagoa dos Patos, aproximadamente à metade da costa do Estado de Rio Grande do Sul. O transecto P9 corresponde a pontos coletados perpendicularmente à Lagoa dos Patos próximo à sua desembocadura. As distâncias em relação à linha de praia para os transectos P3 e P9 vão de aproximadamente 15 a 30 km. Os pontos coletados de forma paralela ao longo da costa do Estado de Rio Grande do Sul, correspondem a pontos com uma distância máxima da linha de praia de aproximadamente 10 km. Os pontos identificados como Pal 1 até Pal 10, correspondem a sedimentos coletados em pontos onde foram identificados paleocanais. Os pontos Pal 8 e PAL 9, estão localizados aproximadamente 11 km sudeste e 20 km nordeste, respectivamente, do Rio Tramandaí. O sedimento identificado como Mampituba foi coletado perpendicularmente à desembocadura do rio Mampituba a uma distância aproximada de 2 km. Os sedimentos identificados como Lobos, Guarita e TRS-1, foram coletados a 2 km, 5 km e 29 km respectivamente ao sul da desembocadura do rio Mampituba.

Tabela 5. Localização geográfica (Latitude/Longitude) e profundidade das amostras coletadas no período de janeiro de 2015.

Estações	Localização geográfica		Profundidade (m)	Descrição
	Latitude	Longitude		
A01	-33.3555	-52.6793	13,5	
A02	-33.3550	-52.4016	24	
A03	-33.4781	-52.1862	45	
A04	-33.5258	-52.0900	76	Transecto A
A05	-33.5824	-51.9688	49	
A06	-33.9097	-51.2598	500	
A07	-33.9957	-51.1138	1400	
SM01	-28.5931	-48.8001	13	
SM03	-28.0764	-48.3819	90	Transecto SM
SM04	-28.8874	-47.8623	200	
T01	-29.3580	-49.0527	14	
T02	-29.4513	-49.3146	35	Transecto T

Para o período de janeiro 2015, o transecto A corresponde a pontos coletados perpendicularmente à Lagoa Mangueira ao sul da desembocadura da Lagoa dos Patos, com distâncias que vão de aproximadamente 10 a 170 km da linha de praia. O transecto SM corresponde a pontos coletados perpendicularmente, próximos (ao sul) do Cabo Santa Marta, sul do Estado de Santa Catarina, com distâncias que vão de aproximadamente 2 a 100 km da linha de praia. O transecto T corresponde a pontos coletados perpendicularmente, próximos (ao sul) da desembocadura do rio Mampituba, entre os Estados de Rio Grande do Sul e Santa Catarina, com distâncias que vão de aproximadamente 2 a 40 km da linha de praia.

Tabela 6. Localização geográfica (Latitude/Longitude) e profundidade das amostras coletadas no período de julho de 2015.

Estações	Localização geográfica		Profundidade (m)	Descrição
	Latitude	Longitude		
A02	-33.3574	-52.4073	23	Transecto A
A03	-33.4713	-52.1889	48	
A04	-33.5252	-52.0912	78	
A05	-33.5848	-51.9767	48	
A06	-33.7746	-51.6178	95,8	
M01	-30.8553	-50.5415	15	
M02	-30.8999	-50.4129	42	
M03	-30.9459	-50.2698	70	
SM01	-28.5975	-48.7944	20	Transecto SM
SM03	-28.7293	-48.3715	99	

Para a coleta correspondente a julho 2015, o transecto A descreve os pontos coletados perpendicularmente à Lagoa Mangueira ao sul da desembocadura da Lagoa dos Patos, com distâncias que vão de aproximadamente 10 a 170 km da linha de praia. O transecto M corresponde a pontos coletados perpendicularmente à Lagoa dos Patos, aproximadamente a metade da costa do Estado de Rio Grande do Sul com distâncias de aproximadamente 15 a 30 km da linha de praia. O transecto SM corresponde a pontos coletados perpendicularmente, próximos (ao sul) do Cabo Santa Marta, sul do Estado de Santa Catarina, com distâncias que vão de aproximadamente 2 a 45 km da linha de praia.

4.2. Materiais utilizados

✓ Instrumentação:

- Liofilizador de bancada (Liotop, modelo L101, Brasil)
- Bloco Digestor de alumínio – tubos de vidro borossilicato (Marconi, modelo MA4025, Brasil)
- Espectrômetro de absorção atômica (PerkinElmer, modelo AAnalyst 800, USA)
- Balança semi-analítica com resolução de 0,001 g (Shimadzu, modelo BL320H, Brasil)

- Sistema de purificação de ácidos (Milestone, modelo DuoPur, USA)
 - Analisador elementar CHNS (PerkinElmer, série 2400, USA)
 - Sistema de purificação de água (Millipore, modelo Milli-Q Direct-Q UV3®, Alemanha)
- ✓ Reagentes e soluções
- Água ultrapura purificada em sistema Direct-Q UV3 Millipore (resistividade 18,2 MΩ cm)
 - Ácido Nítrico 65% (Vetec, Brasil)
 - Ácido clorídrico concentrado 37% (Dinâmica, Brasil)
 - Peróxido de hidrogênio 30% (Synth, Brasil)
 - Gás acetileno de alta pureza (>99,6%) (White Martins, Brasil)
 - Soluções Padrão de Zn, Cu, Mn, Mg, Ni, Pb e Fe 1000 mg L⁻¹ (Assurance SprexCertiprex, EUA).
 - Material de referência certificado (CRM, do inglês *Certified Reference Material*) PACS-1 e MESS-1 (Sedimento marinho para metais traço e outros constituintes, NRCC, Ottawa, Canadá)
 - Material de referência certificado CRM IAEA-356 (Sedimento marinho para metais traço e outros constituintes, International Atomic Energy Agency, IAEA, Áustria).

4.3. Coleta

Todas as amostras foram coletadas utilizando uma draga de tipo Van-Veen de material inoxidável. Para cada amostra foram retiradas três alíquotas. As primeiras alíquotas, destinadas para análise granulométrica e análise química, foram retiradas com o auxílio de uma espátula de plástico, evitando a coleta do material em contato direto com o amostrador, sendo posteriormente, transferidas a sacolas plásticas devidamente etiquetadas. A terceira alíquota, destinada a análise de Carbono Orgânico Total (COT), foi retirada com o auxílio de uma espátula de inox, para logo ser colocada em frascos âmbar previamente descontaminados com solução de HCl 20% cujas tampas tinham sido recobertas com papel alumínio previamente descontaminado por calcinação a 450°C durante 8 horas.

Todas as amostras foram acondicionadas dentro de um recipiente com gelo e transportadas até o laboratório de Hidroquímica no Instituto de Oceanografia da FURG.

As análises granulométricas foram realizadas logo após a chegada das amostras no laboratório, e as frações de amostra destinadas para análise química e determinação de COT, foram congeladas para posterior processamento.

4.4. Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada empregando a técnica descrita por SUGUIO (1973). Como primeira etapa, as amostras foram secas em estufa a uma temperatura de 100 °C. Depois de secas, as amostras foram desagregadas e homogeneizadas. Posteriormente, 30 g de cada amostra, foram fracionados através de um conjunto de peneiras com diferentes tamanhos de malha. As frações retidas em cada peneira, foram pesadas e finalmente, cada tamanho de grão foi expresso em porcentagem (SUGUIO, 1973).

Este procedimento foi realizado no Laboratório de Sedimentologia no Instituto de Oceanografia da Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

4.5. Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total

As alíquotas das amostras destinadas para determinação de COT e NT, foram liofilizadas e maceradas para logo serem processadas conforme o descrito por BAUMGARTEN *et al.* (2010), onde uma alíquota de 2,5 a 3 mg da amostra foi colocada em uma cápsula de estanho para sua posterior quantificação. Para o caso de análise de COT, a amostra foi previamente descarbonatada. Este procedimento consiste em pesar 1 g de sedimento seco e homogêneo em placas de petri, previamente descontaminadas em uma solução de HCl 10% durante 24 h. Posteriormente, as amostras foram colocadas em um dessecador contendo HCl concentrado durante 24-36 h para promover a descarbonatação das mesmas por ação do vapor gerado pelo ácido. Seguidamente, as amostras foram secas em estufa a 60 °C até obtenção de peso constante. (BAUMGARTEN *et al.*, 2010)

Este procedimento foi realizado no Laboratório de Hidroquímica da Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

4.6. Análise elementar

As frações das amostras destinadas para determinação elementar, foram liofilizadas e posteriormente maceradas para obtenção de uma amostra homogênea. A etapa de preparo de amostra foi realizada conforme o descrito no método oficial 3050b

da Agência de Proteção Ambiental (EPA do inglês *Environmental Protection Agency*). Este método, consiste de uma decomposição parcial ácida que dissolve a fração de elementos que podem ser “ambientalmente disponibilizados”, através do uso de HNO₃, HCl e H₂O₂.

Alíquotas de 1 g de amostra foram pesadas e transferidas para tubos de vidro de 100 mL de capacidade, seguido de adição de 10 mL de HNO₃ 32,5%. A solução foi aquecida em um bloco digestor a 95 ± 5 °C, e mantida nesta temperatura durante 15 minutos. Após esfriar, foram adicionados 5 mL de HNO₃ 65% e a amostra foi aquecida durante 30 minutos a 95 ± 5 °C. Esta etapa foi repetida até não ser observada a geração de fumos de coloração marrom. A amostra foi mantida a 95 ± 5 °C durante 2 h. Após esfriar, foram adicionados 2 mL de água, seguido da adição de 3 mL de H₂O₂ 30%. A solução foi aquecida até a efervescência diminuir. Após, foram adicionadas alíquotas de 1 mL de H₂O₂ 30% até a diminuição da efervescência ou até não serem observadas mudanças na aparência da solução. Cabe salientar que não foram utilizados mais do que 10 mL de H₂O₂ 30% nesta etapa. Posteriormente a solução foi mantida em aquecimento por 2 horas a 95 ± 5 °C. Após esfriar, foram adicionados 10 mL de HCl 37% seguido de aquecimento a 95 ± 5 °C durante 15 minutos. Finalmente, uma vez frias, as amostras foram filtradas e diluídas a 50 mL com água ultrapura. (EPA, 1996)

Levando em consideração que na região de estudo ainda não se tem registro das concentrações e distribuição de metais nos sedimentos, a escolha do método de decomposição no presente estudo, fornecerá os primeiros dados em relação às concentrações consideradas ambientalmente disponibilizadas (concentrações pseudo-totais). Segundo ZHANG *et al.* (2014), os metais que apresentam um risco potencial para a biota, existem principalmente nas formas solúveis, de troca iônica, óxidos de Fe-Mn, carbonatos e matéria orgânica, constituindo em conjunto a fração biodisponível e de potencial de risco. Os resultados aqui apresentados, serão complementados em estudos posteriores com aplicação de métodos de extração total para um registro mais amplo das características dos sedimentos da região.

A quantificação dos elementos, foi realizada através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS, do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) utilizando calibração externa. As curvas de calibração para cada elemento foram elaboradas a partir de diluições dos respectivos padrões. As condições instrumentais sob as quais foram realizadas todas as análises, estão descritas na Tabela 7, e correspondem às condições default estabelecidas pelo equipamento.

Tabela 7. Condições instrumentais para determinação de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe e Mg por FAAS

Analito	Comprimento de onda (nm)	Mistura de gases
Cu	324,8	Ar - Acetileno
Zn	213,9	Ar - Acetileno
Mn	279,5	Ar - Acetileno
Ni	232,0	Ar - Acetileno
Pb	217,0	Ar - Acetileno
Fe	248,3	Ar - Acetileno
Mg	285,2	Ar - Acetileno

Em todos os casos o corretor de fundo com lâmpada de deutério foi ativado.

4.7. Desempenho Analítico

Para a verificação do desempenho analítico foram avaliados os parâmetros de precisão, exatidão, linearidade, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), seguindo os critérios estabelecidos pelo INMETRO e ANVISA (ANVISA, 2003; INMETRO, 2016).

4.7.1. Precisão

A precisão do método pode ser avaliada por meio da repetitividade e precisão intermediária, sendo expressa usualmente pelo Desvio Padrão Relativo (RSD, do inglês Relative Standard Deviation) e é calculado com a utilização da equação 1:

$$RSD (\%) = \left(\frac{\sigma}{X} \right) \times 100\% \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

σ é o desvio padrão das medidas,

X é a média das concentrações das medidas.

A repetitividade pode ser atingida seguindo condições que se caracterizam pela utilização do mesmo procedimento de medição, mesmo operador, mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período de tempo.

A precisão intermediária é avaliada sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório, mas variando uma ou mais condições tais como: analistas, equipamentos ou tempos.

No presente estudo foram avaliados dois dos três parâmetros de precisão: repetitividade e precisão intermediária. Para avaliar a repetitividade, a decomposição de todas as amostras foi realizada em triplicata e foram incluídos brancos também em triplicata em cada batelada de análise. Para a avaliação da precisão intermediária, foi decomposta uma amostra de sedimento marinho em duplicata (n=2) em cada batelada de análise (dias diferentes). Cabe salientar, que esta última amostra corresponde a uma amostra de sedimento coletada na mesma região de estudo, porém não forma parte das coletas dos períodos aqui apresentados. Posteriormente foi calculado o RSD utilizando a Equação 1.

4.7.2. Exatidão

A exatidão do método pode ser avaliada através do uso de CRM's, participação em comparações interlaboratoriais, comparação com método de referência (ou método validado) e realização de ensaios de recuperação. No presente estudo, foram realizados os testes de concordância com o valor certificado de três CRM's (MESS-1, PACS-1 e IAEA 356) e ensaios de adição e recuperação numa amostra selecionada aleatoriamente (A05 janeiro 2015). Os CRM's foram submetidos a decomposição em duplicata enquanto que o ensaio de adição e recuperação foi realizado em quadriplicada, onde foram adicionadas alíquotas conhecidas dos padrões dos elementos de interesse à amostra previamente à decomposição da amostra.

A concordância em relação aos CRM's, pode ser expressa em termos de porcentagem da recuperação analítica, calculado através da Equação 2:

$$\frac{\text{valor observado}}{\text{valor esperado}} \times 100\% \quad \text{Equação 2}$$

A recuperação do analito no ensaio de adição e recuperação, é calculado aplicando a Equação 3:

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100\% \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

C_1 é a concentração do analito na amostra fortificada,

C_2 é a concentração do analito na amostra não fortificada,

C_3 é a concentração do analito adicionada à amostra fortificada.

4.7.3. Linearidade

A linearidade de um procedimento analítico pode ser definida como a sua habilidade em obter resultados que são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de uma faixa específica. A faixa de trabalho linear de um procedimento analítico corresponde àquela faixa na qual os resultados do método são proporcionais à concentração do analito. As faixas de trabalho para a determinação de cada elemento por FAAS, foram estabelecidas com base as indicações do fabricante. A linearidade de todas as faixas de trabalho foi avaliada através do coeficiente de correlação (r) considerando aceitáveis valores acima de 0,99. As curvas de calibração foram preparadas diariamente afim de minimizar erros.

4.7.4. Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) instrumental é definido como a menor quantidade de analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada sob as condições estabelecidas. O LD pode ser estimado empregando a Equação 4.

$$LD = \frac{3\sigma}{a} \quad \text{Equação 4}$$

O limite de quantificação (LQ) instrumental corresponde à menor concentração do analito que pode ser quantitativamente determinada com precisão e exatidão aceitáveis. O LQ pode ser calculado através da utilização da Equação 5.

$$LQ = \frac{10\sigma}{a} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

σ : corresponde ao desvio padrão de dez medidas dos brancos, e

a : é o coeficiente angular da curva de calibração

No presente estudo, o LD e LQ instrumentais foram calculados empregando as equações 4 e 5. Os LD e LQ de cada método, foram calculados levando em consideração a massa da amostra utilizada e o volume final da solução resultante da decomposição das amostras.

4.8. Cálculo do Fator de Enriquecimento (FE)

Com o objetivo de confirmar se os metais quantificados no presente estudo são provenientes de fontes naturais, foi calculado o FE através da Equação 6:

$$FE = \frac{(M/X)_{amostra}}{(M/X)_{referência}} \quad \text{Equação 6}$$

Onde M corresponde à concentração do metal de interesse e X corresponde a um elemento conhecido como elemento normalizador. Este último geralmente é um elemento de caráter conservativo como Al, Fe, Sc, Rb, Li, terras raras como Eu, Yb ou Lu, Mg e K. Os níveis destes elementos são praticamente não afetados por aportes antropogênicos. (SZEFER *et al.*, 1996; ALOMARY e BELHADJ, 2007; KIM *et al.*, 2016).

No presente estudo, foi utilizado o Fe como elemento normalizador e as concentrações de referência dos elementos correspondem às concentrações médias da crosta terrestre apresentados na Tabela 3. Com isto, a Equação 6, adapta-se para a Equação 7: (MARINHO *et al.*, 2013; SREEKANTH *et al.*, 2015; SCHINTU *et al.*, 2016)

$$FE = \frac{(M/Fe)_{amostra}}{(M/Fe)_{referência}} \quad \text{Equação 7}$$

4.9. Descontaminação da vidraria e tratamento de resíduos

Para a descontaminação, todo o material foi lavado com detergente seguido de enxágue com água ultrapura e submergido numa solução de ácido nítrico 10% por um mínimo de 24 horas. Após este período, o material, foi novamente lavado com água ultrapura. Posteriormente, o material foi seco a temperatura ambiente.

Todos os resíduos produzidos em todas as etapas para determinação elementar, foram recolhidos e colocados em frascos devidamente identificados de acordo com as normas definidas pela comissão de resíduos da EQA, e armazenados para posterior recolhimento e tratamento pela Furg.

4.10. Tratamento de dados

Investigou-se a relação entre todos os parâmetros medidos nas amostras de sedimento, através do teste de correlação não paramétrica de Spearman. Para todos os testes foi utilizado um intervalo de confiança de 95% e usou-se o software “Statistica” versão 8.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Desempenho analítico

Na Tabela 8, são apresentadas as faixas lineares, os coeficientes de correlação linear (r), os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) tanto instrumentais quanto do método, para todos os analitos investigados.

Tabela 8. Parâmetros de mérito para os elementos Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe e Mg determinados por FAAS.

Analitos	Faixa linear (mg L ⁻¹)	r	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)	LD* (mg kg ⁻¹)	LQ* (mg kg ⁻¹)
Cu	0,20 – 3,0	0,999	0,03	0,10	1,50	5,0
Zn	0,05 – 1,30	0,999	0,01	0,05	0,5	2,5
Mn	0,15 – 2,5	0,999	0,04	0,14	2,0	7,0
Ni	0,15 – 3,0	0,999	0,03	0,10	1,50	5,0
Pb	0,1 – 2,0	0,996	0,03	0,09	1,50	4,5
Fe	0,5 – 8,0	0,999	0,11	0,37	5,50	18,5
Mg	0,05 – 0,6	0,998	0,01	0,04	0,50	2,0

r : coeficiente de correlação linear

LD e LQ: limite de detecção e quantificação instrumentais

LD* e LQ*: limites de detecção e quantificação do método

A linearidade das curvas de calibração foi avaliada através do coeficiente de correlação linear (r). As faixas de concentração foram estabelecidas como aquelas faixas para as quais as curvas de calibração mostraram coeficientes de correlação maiores a 0,99.

Pode ser observado que em todos os casos, obtiveram-se limites de quantificação do método menores que as concentrações estabelecidas pela legislação CONAMA 454/2012 (Tabela 1), demonstrando que a determinação dos elementos em estudo é factível.

Com o intuito de avaliar a exatidão, na Tabela 9, são apresentados os valores observados e certificados dos CRM's. Adicionalmente, são apresentados os níveis de concordância (expressos em porcentagem) do valor obtido no presente estudo frente ao valor certificado, apresentando uma variação de 61 até 98%, sendo os valores mais

baixos os observados para o Ni. Devido ao método de decomposição empregado consistir de um ataque parcial, no qual ocorre a extração da fração de elementos biodisponíveis, as baixas porcentagens de recuperação de alguns elementos podem ser justificadas pois o ataque a matriz não é total.

Tabela 9. Valores obtidos e valores certificados para Cu, Zn, Ni, Pb, Mn, Mg e Fe nos CRM's MESS-1, PACS-1 e IAEA-356 (Valores expressos em $\text{mg kg}^{-1} \pm$ desvio padrão, exceto Fe e Mg em $\% \pm$ desvio padrão, $n=2$) com os respectivos níveis de concordância em %.

Elemento	CRM			
		Valor certificado	Valor Obtido	Concordância (%)
Cu	PACS-1	452 \pm 2,0	417,26 \pm 20,72	92
	MESS-1	25,1 \pm 3,8	19,80 \pm 0,89	79
	IAEA-356	365 (351 – 375)*	356,27 \pm 8,47	98
Zn	PACS-1	824 \pm 22	696,40 \pm 22,07	85
	MESS-1	191 \pm 17	137,79 \pm 6,46	72
	IAEA-356	977 (936 – 1019)*	849,61 \pm 14,25	87
Ni	PACS-1	44,1 \pm 2,0	26,80 \pm 1,88	61
	MESS-1	29,5 \pm 2,7	18,05 \pm 0,22	61
	IAEA-356	36,9 (35,1 – 40,1)*	25,69 \pm 0,50	70
Pb	PACS-1	404 \pm 20	422,02 \pm 13,63	107
	MESS-1	34 \pm 6,1	27,97 \pm 4,14	82
	IAEA-356	347 (301 – 365)*	337,82 \pm 22,06	97
Mn	PACS-1	470 \pm 12	330,64 \pm 8,47	70
	MESS-1	513 \pm 25	349,55 \pm 5,70	68
	IAEA-356	312 (288 – 323)*	254,31 \pm 0,77	82
Mg	PACS-1	1,45 \pm 0,05	1,14 \pm 0,05	79
	MESS-1	0,87 \pm 0,05	0,67 \pm 0,01	77
	IAEA-356	**	**	**
Fe	PACS-1	4,87 \pm 0,08	3,80 \pm 0,07	78
	MESS-1	3,05 \pm 0,17	2,36 \pm 0,09	77
	IAEA-356	2,41 (2,25 – 2,51)*	2,20 \pm 0,07	91

*Faixa de confiança do valor certificado

**Valor não calculado devido a que não foi reportado o valor certificado do CRM.

Geoquimicamente, o Ni tem uma alta afinidade pelo Fe e S, e também pode estar associado a carbonatos, fosfatos e silicatos (ALLOWAY, 2013). Em sedimentos

marinhos superficiais (óxidos), o Ni pode ser encontrado preferencialmente associado a óxidos de Fe e/ou Mn e silicatos (EGGLETON e THOMAS, 2004). Alguns estudos têm demonstrado que o Ni se encontra nos sedimentos predominantemente associado à fração silicatada ou também conhecida como fração residual. Os metais encontrados nesta fração, são quimicamente resistentes e biologicamente imóveis ou inativos (não biodisponíveis) (MASSOLO *et al.*, 2012; CHAHARLANG *et al.*, 2016; EMILI *et al.*, 2016; NEYESTANI *et al.*, 2016; BASTAMI *et al.*, 2017). Desta forma, a baixa concordância apresentada pelo Ni no presente estudo é justificada.

Nos casos do Mn, Fe e Mg, estes metais também apresentam uma importante associação com a fração silicatada presente no sedimento (MASSOLO *et al.*, 2012), indicando desta forma, que as baixas concordâncias observadas em alguns casos para estes elementos, seja devido a este fato.

Adicionalmente, foi realizado o teste de adição e recuperação com o intuito de certificar que as concordâncias observadas se devem a influência da matriz (presença de metais na fração silicatada) e não devido a ineficiência do procedimento experimental adotado. As porcentagens de recuperação observadas empregando o teste de adição e recuperação variaram de 83 até 93 % (Tabela 10), em concordância com os critérios estabelecidos pela EPA que indica que os testes de adição e recuperação são aceitáveis dentro da faixa de 80 – 120% (EPA, 1995).

Tabela 10. Recuperações observadas (%) no teste de adição e recuperação para os analitos Cu, Zn, Ni, Mn, Mg e Fe na amostra A05 janeiro 2015 (n=4)

Elemento	Concentração Amostra não fortificada mg L ⁻¹	Concentração adicionada* mg L ⁻¹	Concentração amostra fortificada mg L ⁻¹	% Recuperação
Cu	0,30 ± 0,02	0,30	0,59 ± 0,01	93
Zn	0,44 ± 0,04	0,40	0,77 ± 0,01	83
Ni	<LQ	0,30	0,25 ± 0,02	83
Mn	1,77 ± 0,04	0,5	2,21 ± 0,16	88
Mg	66 ± 20	50	107,50 ± 2,09	83
Fe	230 ± 26	50	276,15 ± 2,73	92

* Alíquotas de solução padrão de cada elemento, foram adicionadas previamente ao processo de decomposição.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 10, pode ser observado que não houve perdas apreciáveis durante o processo de decomposição, confirmando que os resultados obtidos para os CRM's (Tabela 9), correspondem às frações dos analitos que o método tem capacidade de extrair, ou seja, àquela fração considerada ambientalmente mais disponível.

A precisão do método foi verificada através da repetitividade e precisão intermediária, obtendo, em todos os casos, valores de RSD's menores que 15%, em concordância com os critérios estabelecidos pela ANVISA através da resolução nº 899 (ANVISA, 2003). Os resultados observados para a precisão intermediária são apresentados na Tabela 11, onde de forma geral, observa-se que os resultados obtidos apresentaram um RSD menor a 10% para todos os elementos, sugerindo que em dias diferentes, as concentrações não apresentaram uma variabilidade apreciável em relação à média. Por tanto, demonstrou-se que o método de preparo foi reproduzível em dias diferentes.

Tabela 11. Concentração, desvio padrão e RSD dos elementos Cu, Zn, Ni, Pb, Mn, Fe e Mg obtidos para a mesma amostra de sedimento processada em dias diferentes (n=2).

Bateria de decomposição	Cu mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹	Ni mg kg ⁻¹	Mn mg kg ⁻¹	Pb mg kg ⁻¹	Fe %	Mg %
1	22,85 ± 1,07	74,12 ± 0,71	20,77 ± 0,44	369,19 ± 21,21	18,70 ± 1,76	3,88 ± 0,09	1,04 ± 0,02
2	19,59 ± 0,91	71,18 ± 4,72	21,50 ± 0,58	352,63 ± 14,20	18,55 ± 0,33	3,97 ± 0,18	1,15 ± 0,07
3	23,61 ± 0,72	67,26 ± 1,14	21,53 ± 0,92	371,61 ± 1,22	15,60 ± 0,64	4,33 ± 0,03	1,06 ± 0,05
4	19,91 ± 0,44	67,15 ± 1,81	20,96 ± 1,34	365,60 ± 13,36	16,28 ± 1,08	4,04 ± 0,27	1,03 ± 0,03
5	22,03 ± 1,53	67,26 ± 0,41	18,76 ± 1,66	387,66 ± 1,76	13,57 ± 1,50	3,94 ± 0,04	1,10 ± 0,01
Média	21,60	69,39	20,70	369,34	17,54	4,04	1,08
Des.padrão	1,84	3,44	1,34	15,28	2,21	0,20	0,06
RSD (%)	8,50	4,96	6,49	4,14	13,37	4,88	5,27

5.2. Discussão das séries de dados

A seguir, os resultados obtidos neste estudo, serão apresentados e discutidos de forma separada conforme o período de coleta. Os resultados serão apresentados em tabelas e para melhor compreensão dos mesmos, estes serão apresentados também em forma de gráficos.

Para a série de dados correspondentes a julho de 2014, a discussão será dividida em grupos:

- 1) Pontos coletados de forma paralela à costa a profundidades similares – amostras coletadas em ambientes influenciados por paleocanais (PAL1 até PAL10);
- 2) Pontos coletados de forma paralela à costa a profundidades similares – amostras coletadas em ambientes não influenciados por paleocanais (ambientes próximos ao Rio Mampituba);
- 3) Pontos coletados perpendicularmente à costa (profundidades diferentes) nos transectos TRN, TRC, TrP3 e TrP9.

Para a série de dados correspondentes a janeiro e julho de 2015, a discussão será realizada sobre cada transecto.

5.2.1. Serie de dados – julho 2014

Na Tabela 12, são apresentadas as concentrações quantificadas no presente estudo para os elementos analisados com os respectivos desvios padrão. Adicionalmente, na seção anexos, na Tabela 21, são apresentadas as porcentagens de granulometria para as amostras. Cabe ressaltar que os dados de granulometria foram obtidos por outros grupos de trabalho que também formam parte do projeto INCT e são apresentados neste estudo com o objetivo de estabelecer correlações entre todos os dados. Já foi comprovado em outros trabalhos, que a concentração de metais, está relacionada com o tamanho de partícula, especificamente com a fração fina (LI *et al.*, 2015; SCHINTU *et al.*, 2016). Neste sentido, no presente estudo foi observado que em termos gerais, sedimentos com elevadas porcentagens de finos apresentaram concentrações dos elementos químicos maiores daqueles sedimentos com menor porcentagem de finos. Para este período não serão apresentadas as concentrações de COT e NT, por eles não estarem disponíveis para esta campanha amostral.

Com o intuito de avaliar a qualidade do sedimento, incluíram-se os valores limites estabelecidos pela legislação vigente, através da resolução CONAMA 454/2012 (Tabela 1).

Para os elementos Cu, Zn e Pb, todas as amostras apresentaram valores de concentração menores que o limite inferior (nível 1) estabelecido pelo CONAMA 454/2012. Para o elemento Ni, quase todas as amostras apresentaram concentrações inferiores do limite inferior ($20,9 \text{ mg kg}^{-1}$), a exceção dos pontos TRN-5 e TRC-5 para os quais obtiveram-se concentrações levemente maiores, no entanto, inferiores do limite superior ($51,6 \text{ mg kg}^{-1}$). Estes resultados indicam, que os elementos mencionados, apresentam uma baixa probabilidade de risco para à biota.

Para os elementos Fe, Mn e Mg, não se tem legislação, porém, as concentrações encontradas no presente estudo, estão dentro das faixas típicas registradas nas bases de dados para sedimentos lamosos de regiões rasas das plataformas continentais (Tabela 2), indicando desta forma, que não se tem contaminação por estes elementos.

Tabela 12. Resumo das concentrações \pm SD correspondentes às amostras coletadas no período de julho de 2014 (n=3) e os respectivos níveis estabelecidos pela legislação. Dados expressos em mg kg^{-1} para Cu, Zn, Mn, Ni e Pb e em % para Fe e Mg.

Estação	Cu (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})	Mn (mg kg^{-1})	Ni (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	Fe (%)	Mg (%)
TRN – 1	7,23 \pm 0,02	6,77 \pm 0,23	423,94 \pm 7,89	< LQ	5,84 \pm 0,08	0,43 \pm 0,013	0,15 \pm 0,002
TRN – 2	7,42 \pm 0,31	5,57 \pm 0,41	275,17 \pm 3,92	< LQ	< LQ	0,48 \pm 0,020	0,14 \pm 0,002
TRN – 3	13,41 \pm 0,46	24,94 \pm 1,87	411,27 \pm 23,15	8,58 \pm 0,92	9,48 \pm 0,04	1,69 \pm 0,106	0,47 \pm 0,012
TRN – 4	11,63 \pm 0,26	39,47 \pm 0,80	753,53 \pm 9,75	12,74 \pm 1,98	13,22 \pm 0,88	2,54 \pm 0,109	0,73 \pm 0,019
TRN – 5	24,21 \pm 0,21	66,29 \pm 1,54	465,02 \pm 5,95	21,23 \pm 0,84	17,11 \pm 0,43	3,82 \pm 0,126	1,27 \pm 0,133
TRC – 5	24,14 \pm 0,42	63,22 \pm 1,37	501,87 \pm 23,63	22,47 \pm 0,36	22,73 \pm 0,98	3,76 \pm 0,121	1,17 \pm 0,102
TRC – 4	16,41 \pm 0,26	40,18 \pm 0,77	738,97 \pm 10,73	16,05 \pm 0,66	14,40 \pm 0,49	2,43 \pm 0,097	0,76 \pm 0,016
TRC – 3	17,19 \pm 0,88	26,32 \pm 0,58	352,90 \pm 11,58	12,78 \pm 1,89	10,97 \pm 0,96	1,71 \pm 0,038	0,47 \pm 0,004
TRC – 2	6,68 \pm 0,32	< LQ	310,39 \pm 13,99	< LQ	< LQ	0,35 \pm 0,020	0,09 \pm 0,004
TRC – 1	13,84 \pm 1,56	8,66 \pm 0,78	340,39 \pm 13,57	6,03 \pm 1,06	5,48 \pm 0,50	0,70 \pm 0,011	0,17 \pm 0,001
Mampituba	7,11 \pm 0,34	7,75 \pm 0,37	330,98 \pm 26,98	7,09 \pm 1,24	8,45 \pm 0,35	0,77 \pm 0,010	0,14 \pm 0,003
Lobos	13,60 \pm 0,33	50,83 \pm 1,41	461,24 \pm 16,43	12,09 \pm 1,85	16,98 \pm 1,87	2,83 \pm 0,104	0,86 \pm 0,042
Guarita	< LQ	5,31 \pm 0,06	252,04 \pm 6,33	< LQ	7,82 \pm 0,09	0,40 \pm 0,017	0,13 \pm 0,003
TRS – 1	< LQ	8,38 \pm 0,22	213,39 \pm 4,80	< LQ	9,50 \pm 0,43	0,50 \pm 0,020	0,16 \pm 0,003
Pal – 10	< LQ	12,97 \pm 0,51	190,85 \pm 13,18	6,19 \pm 1,11	8,48 \pm 0,82	0,89 \pm 0,037	0,26 \pm 0,006
Pal – 9	< LQ	9,36 \pm 0,40	169,90 \pm 4,09	< LQ	7,55 \pm 0,09	0,77 \pm 0,025	0,21 \pm 0,005
Pal – 8	< LQ	11,20 \pm 0,31	249,94 \pm 5,12	< LQ	4,90 \pm 0,70	0,96 \pm 0,048	0,23 \pm 0,009
Pal – 7	< LQ	17,18 \pm 0,43	352,52 \pm 3,83	5,42 \pm 0,55	8,00 \pm 1,31	1,27 \pm 0,023	0,33 \pm 0,004
Pal – 6	5,67 \pm 0,16	8,27 \pm 0,16	158,40 \pm 1,46	< LQ	< LQ	0,88 \pm 0,009	0,18 \pm 0,001

Tabela 12. Resumo das concentrações \pm SD correspondentes às amostras coletadas no período de julho de 2014 (n=3) e os respectivos níveis estabelecidos pela legislação. Dados expressos em mg kg^{-1} para Cu, Zn, Mn, Ni e Pb e em % para Fe e Mg. (continuação)

Estação	Cu (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})	Mn (mg kg^{-1})	Ni (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	Fe (%)	Mg (%)
Pal – 5	< LQ	19,63 \pm 0,12	461,95 \pm 12,35	7,11 \pm 0,24	11,55 \pm 1,37	1,46 \pm 0,003	0,35 \pm 0,006
TrP3 II	8,89 \pm 0,12	30,97 \pm 0,14	359,13 \pm 6,53	11,18 \pm 0,97	9,49 \pm 0,76	2,06 \pm 0,065	0,52 \pm 0,006
TrP3 III	9,17 \pm 0,12	34,83 \pm 0,41	470,43 \pm 11,89	13,61 \pm 1,01	12,27 \pm 1,28	2,42 \pm 0,011	0,71 \pm 0,012
Pal – 4	< LQ	12,77 \pm 0,39	365,04 \pm 4,75	< LQ	6,50 \pm 0,83	1,05 \pm 0,013	0,24 \pm 0,001
Pal – 3	12,49 \pm 0,51	37,01 \pm 0,43	665,32 \pm 18,69	7,41 \pm 1,11	10,21 \pm 1,60	2,32 \pm 0,046	0,62 \pm 0,015
Pal – 2	23,49 \pm 0,25	63,76 \pm 1,06	737,98 \pm 16,95	14,54 \pm 1,40	17,70 \pm 1,58	3,85 \pm 0,031	0,97 \pm 0,018
Pal – 1	14,74 \pm 0,20	42,06 \pm 0,27	447,77 \pm 7,53	9,53 \pm 0,37	9,36 \pm 0,16	2,68 \pm 0,013	0,69 \pm 0,001
TrP9 II	< LQ	9,79 \pm 0,15	314,79 \pm 8,65	< LQ	< LQ	0,69 \pm 0,014	0,19 \pm 0,002
TrP9 II	< LQ	< LQ	32,28 \pm 0,84	< LQ	< LQ	0,09 \pm 0,007	0,05 \pm 0,001
Nível 1*	34	150	---	20,9	46,7	---	---
Nível 2*	270	410	---	51,6	218	---	---

*Níveis de concentração estabelecidos pela Resolução CONAMA 454/2012

Para melhor discussão dos dados, os mesmos serão apresentados em forma de gráficos. Com estes gráficos pretende-se mostrar a distribuição de Fe, Ni, Cu, Zn, Mn, Pb, Mg e % de finos tanto ao longo da plataforma continental quanto ao longo dos transectos. Para o período de julho 2014, a discussão será dividida em seções. Na primeira seção, será abordada a distribuição ao longo dos paleocanais PAL1 até PAL10. Na segunda seção será discutida a distribuição nos pontos Mampituba, Lobos, Guarita e TRS-1 e finalmente será abordada a distribuição nos diferentes transectos.

5.2.1.1. Distribuição da concentração dos metais nos sedimentos ao longo dos paleocanais PAL1 até PAL 10

A seguir é apresentada a distribuição dos elementos Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe e Mg e a distribuição da fração fina dos sedimentos ao longo dos paleocanais (Figura 7), sendo o PAL-1 o ponto mais próximo da desembocadura da Lagoa dos Patos e o PAL-10 o mais distante (direção norte).

Figura 7. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg e Finos ao longo dos paleocanais

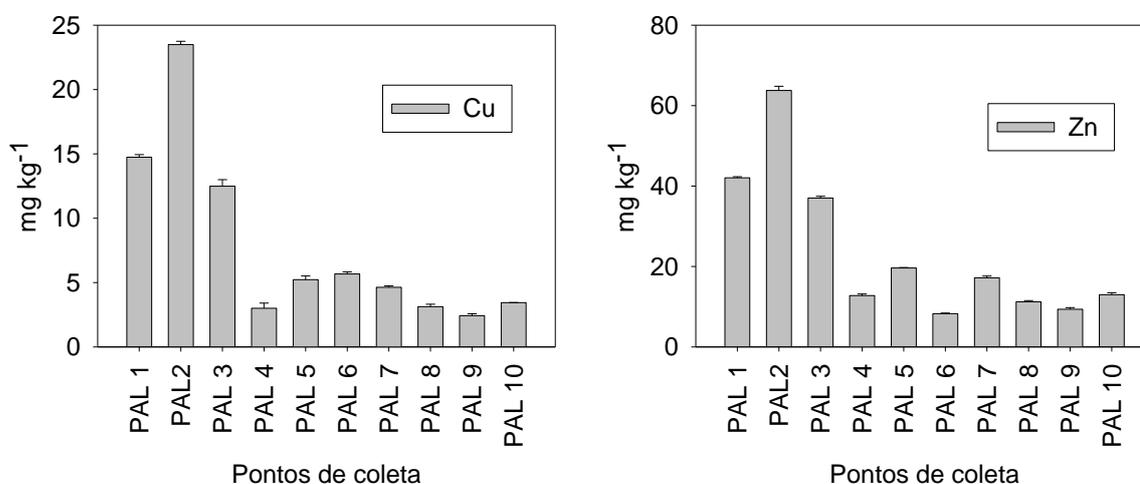
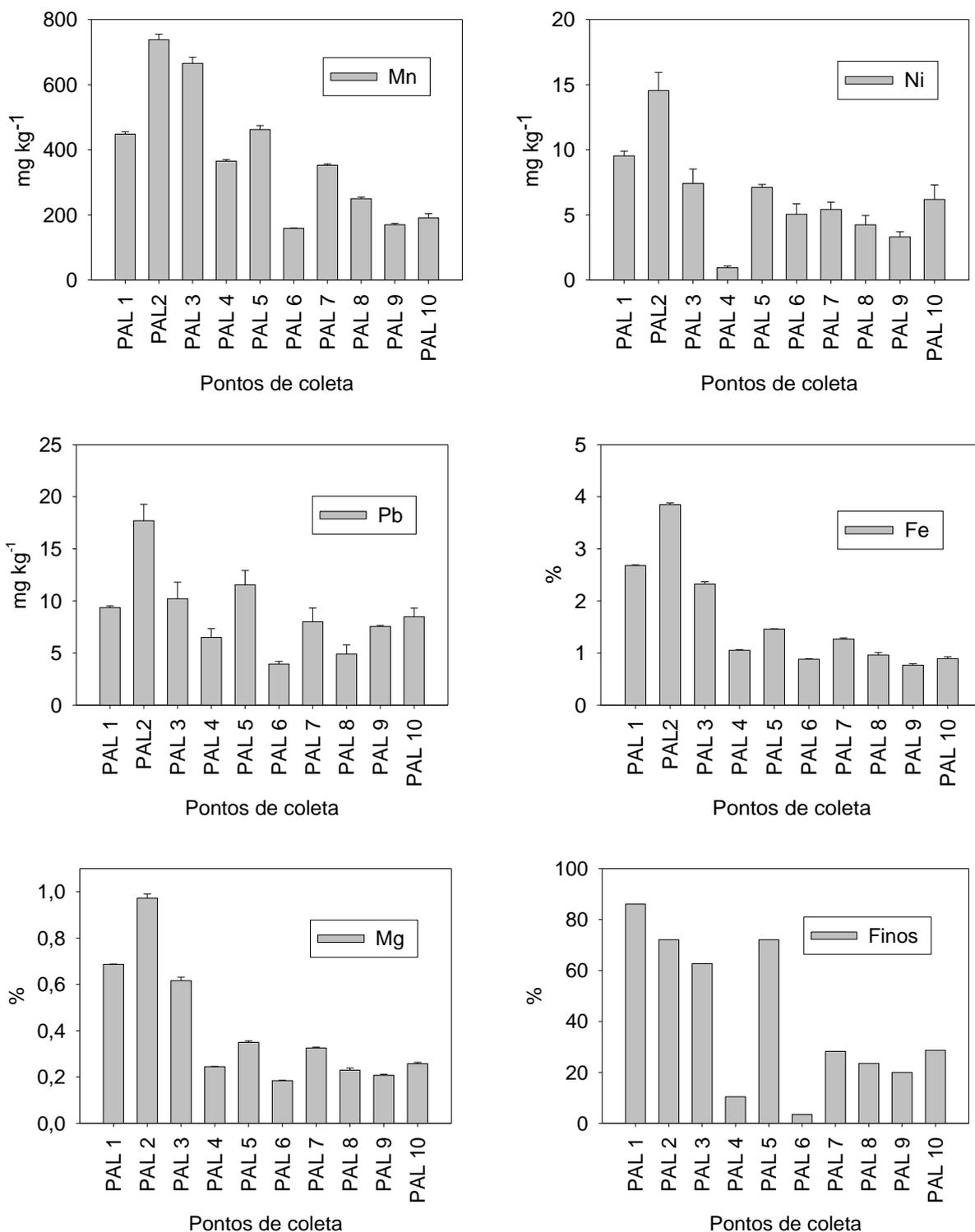


Figura 7. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg e Finos ao longo dos paleocanais (continuação)



Da Figura 7, pode-se inferir que existe uma tendência muito clara na distribuição elementar e porcentagem de finos. Visualmente, parece haver uma correlação entre esses parâmetros, pois todos eles seguem um comportamento similar quanto a sua distribuição. Os maiores valores são observados para os pontos PAL-1, PAL-2 e PAL-3,

que são os pontos que se encontram mais próximos da desembocadura da Lagoa dos Patos, a distâncias (ao norte) aproximadas de 53 km, 58 km e 158 km respectivamente. Isto sugere que a deriva litorânea pode estar exercendo uma influência no transporte de sedimentos finos que têm como fonte provável a Lagoa dos Patos.

A tendência observada, pode indicar, que existe efetivamente transporte de sedimentos ao longo da plataforma interna. Os sedimentos finos provenientes possivelmente da Lagoa dos Patos e do Rio da Prata, são carregados sob a influência das correntes costeiras através das plumas do Rio da Prata e Lagoa dos Patos, cujo efeito perde força na medida que segue na direção norte. O transporte de sedimentos desde o sul da plataforma, especificamente desde o Rio da Prata, até o extremo norte da PCSB, já foi estudado e documentado por diferentes autores. DE MAHIQUES *et al.* (2008), utilizaram isótopos de Pb e Nd, para identificar a fonte e transporte dos sedimentos da plataforma Sudeste de América do Sul. Neste estudo os autores conseguiram demonstrar que a fonte dos sedimentos da plataforma argentina, são rochas andinas carregados pelo Rio da Prata. Sedimentos com características similares foram observados até pelo menos 28°S (extremo norte da PCSB) confirmando a efetividade da Pluma do Rio da Prata no transporte de sedimentos. NAGAI *et al.* (2014), estudaram a mineralogia e a atividade de radionuclídeos naturais (⁴⁰K) e artificiais (¹³⁷Cs) dos sedimentos superficiais entre Cabo Frio (23°S) e a desembocadura do Rio da Prata (38°S), afim de explorar os fatores hidrodinâmicos que influenciam nos processos deposicionais sobre a plataforma. Os resultados deste estudo, confirmaram que a Pluma do Rio da Prata é a maior fonte de sedimentos terrígenos até aproximadamente 27°S, sob a forte influência das correntes costeiras do Brasil. Em zonas mais ao norte de 27°S, a Corrente do Brasil prevalece transportando sedimentos provenientes de regiões equatoriais.

Como foi exposto anteriormente, os sedimentos são carregadores de uma ampla variedade de compostos e elementos. Estes compostos e elementos, podem ser carregados pelos sedimentos desde a sua origem até atingir o fundo marinho, ou podem ser introduzidos aos sedimentos posteriormente. Devido a isto, as concentrações elementares encontradas no presente estudo, podem não ser provenientes exclusivamente do Rio da Prata e Lagoa dos Patos.

A Lagoa dos Patos encontra-se separada da plataforma continental por uma barreira de areia permeável, formando o sistema aquífero superficial – oceano. Como indicado por NIENCHESKI *et al.* (2007) , esta barreira, pode representar uma via de

transporte de solutos, seja, permitindo a entrada de água doce para o oceano, servindo como zona de mistura ou favorecendo a recirculação de água salgada. Nesse estudo, os autores conseguiram demonstrar que efetivamente, existe advecção de água doce da Lagoa dos Patos para o oceano através da barreira permeável, transportando um importante fluxo de nutrientes. Porém, os resultados encontrados, indicaram que existe uma outra fonte subterrânea não identificada aportando fluxos adicionais de importante porte.

Estes fluxos adicionais podem contribuir com material dissolvido, que ao entrar em contato com água de salinidade alta, pode conduzir a uma série de reações químicas, físicas e biológicas, que alteram a interação entre os estados dissolvido e particulado de uma espécie, como por exemplo os metais, provocando alterações das concentrações nos sedimentos(CHESTER, 2009).

Os pontos que estão sendo discutidos neste estudo (PAL-1 até PAL-10), correspondem a pontos coletados sobre paleocanais observados na superfície da plataforma continental durante o cruzeiro de amostragem com o auxílio de instrumentação a bordo, que de forma remota, registra alterações nas características estruturais do fundo da plataforma. A seguir, são mostrados os registros de dois dos dez paleocanais observados durante o cruzeiro (Figura 8 e Figura 9).

Figura 8. Registro obtido com utilização de energia acústica identificando uma estrutura acanalada interpretada como paleocanal (PAL-1)

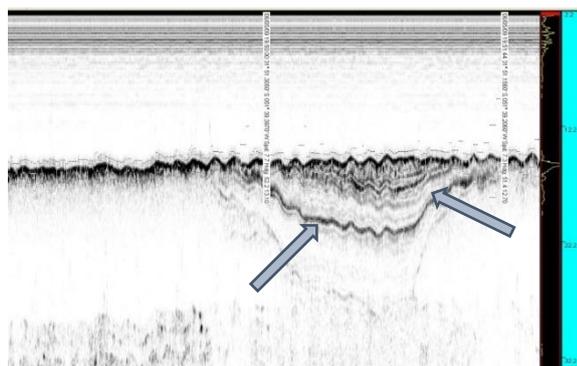
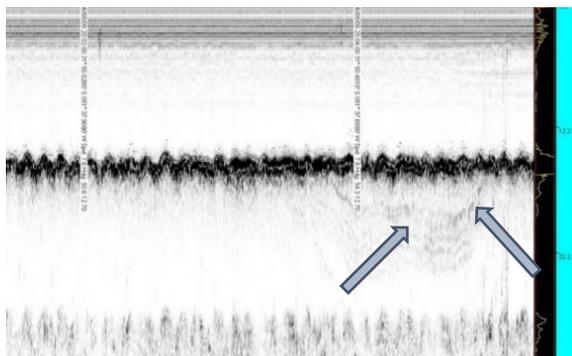


Figura 9. Registro obtido com utilização de energia acústica identificando uma estrutura acanalada interpretada como paleocanal (PAL-2)



As Figuras 8 e 9, correspondem a registros obtidos com a utilização de metodologias acústicas, onde o registro, é gerado por pulsos de energia acústica que viajam pela coluna de água e são refletidos pelo fundo marinho. Os registros obtidos, dependem das propriedades físicas do fundo marinho. No caso dos paleocanais, que foram preenchidos ao longo do tempo por sedimentos formando camadas de características distintas, parte dos pulsos de energia são refletidos e parte são adsorvidos em cada camada de sedimento, obtendo assim, os registros como os mostrados acima (AYRES NETO, 2001).

Os paleocanais são canais fluviais antigos que têm sido preenchidos com sedimentos de caráter mais permeável do que os sedimentos no ambiente adjacente (MULLIGAN *et al.*, 2007). Neste sentido, os paleocanais, podem atuar como vias de transporte preferenciais de fluxos subterrâneos carregadores de material dissolvido, devido a presença de sedimentos permeáveis que possibilita e favorece estes fluxos (MULLIGAN *et al.*, 2007; LIBES, 2009). Isto, pode indicar, que existe uma relação entre a presença de paleocanais na plataforma continental e o transporte de fluxo subterrâneo observado por NIENCHESKI *et al.* (2007).

5.2.1.2. Distribuição da concentração dos metais nos sedimentos nos pontos TRS-1, Guarita, Lobos e Mampituba

A seguir é apresentada a distribuição dos elementos Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe e Mg e a distribuição da fração fina dos sedimentos ao longo dos pontos (do sul para o norte) TRS-1, Guarita, Lobos e Mampituba.

Figura 10. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg e % Finos ao longo dos pontos Mampituba, Lobos, Guarita e TRS-1.

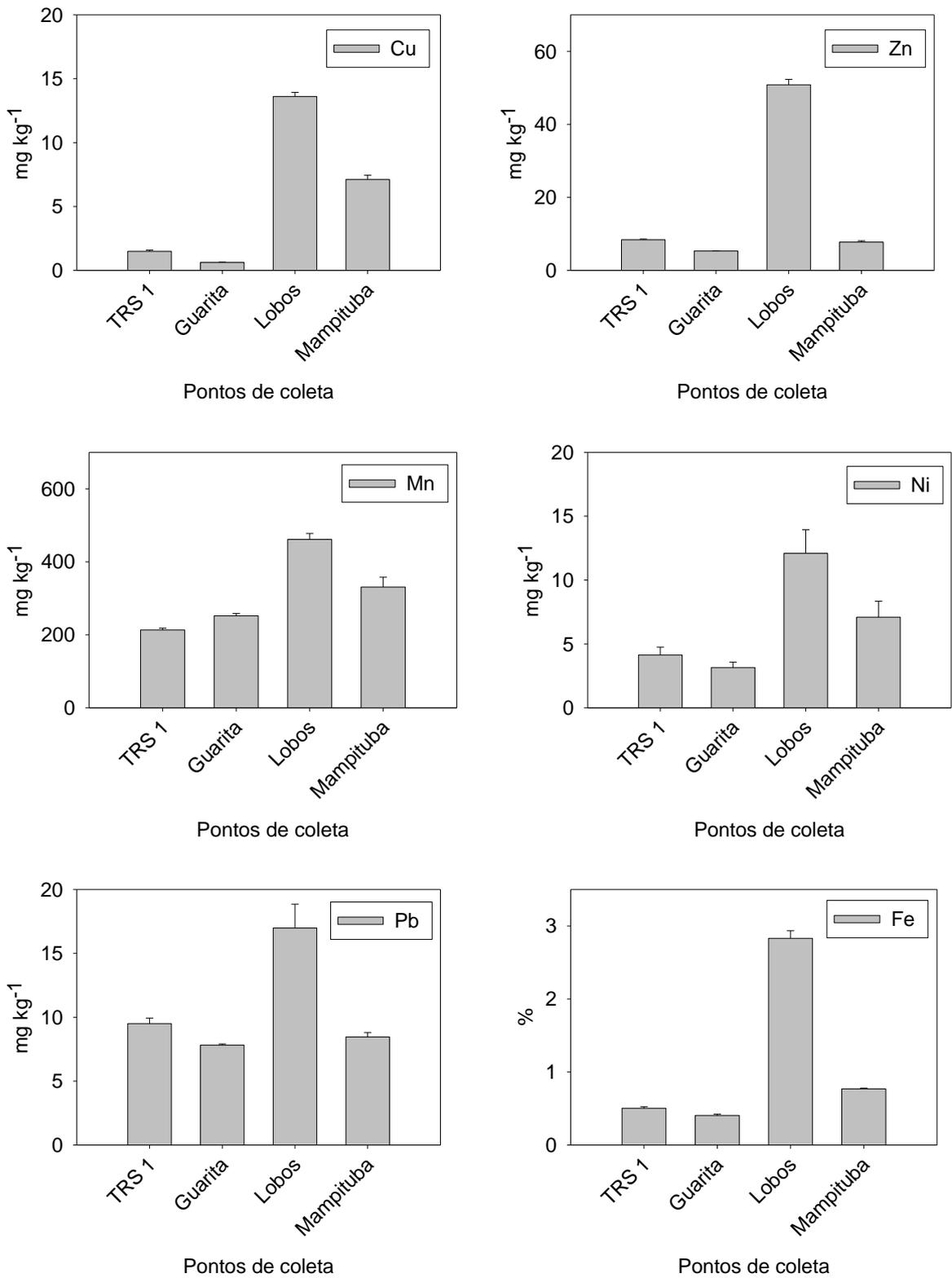
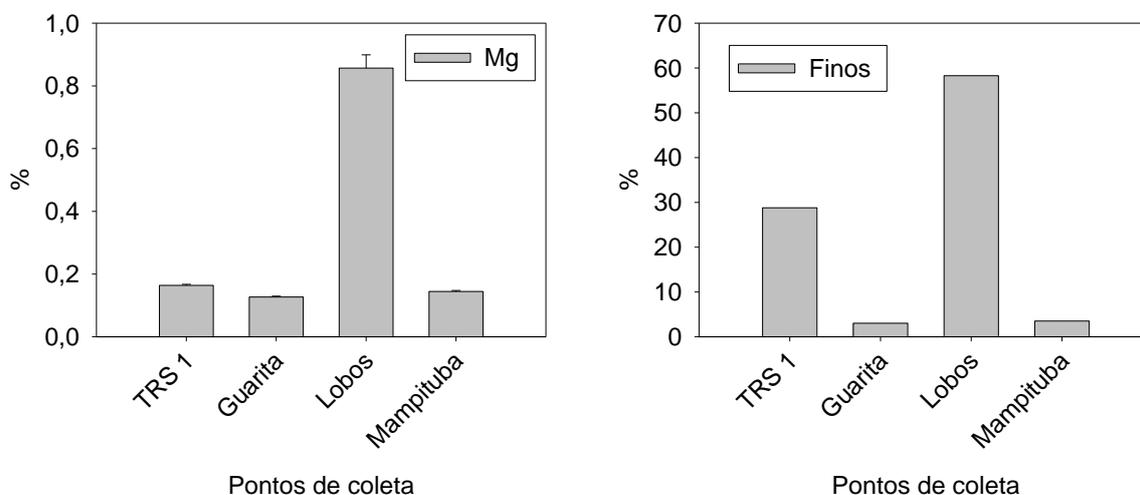


Figura 10. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg e % Finos ao longo dos pontos Mampituba, Lobos, Guarita e TRS-1 (continuação)



Os elementos determinados assim como a porcentagem de finos, mostram uma tendência similar quanto a sua distribuição ao longo dos pontos coletados (Figura 10). Aparentando desta forma, a existência de uma correlação entre esses parâmetros.

Nesta área delimitada pelos pontos em discussão, existe a presença do estuário do Rio Mampituba, representando uma fonte potencial de material sedimentar. Os pontos TRS-1, Guarita e Lobos, estão localizados a distâncias aproximadas (ao sul) da desembocadura do rio Mampituba de 30 km, 5 km e 2 km respectivamente. O ponto Mampituba, foi coletado perpendicularmente da desembocadura a uma distância aproximada de 2 km.

Dos gráficos da Figura 10, pode-se observar que as porcentagens elementares e de finos nos pontos TRS-1, Guarita e Mampituba, são apreciavelmente menores das encontradas para o ponto identificado como Lobos. Este comportamento discorda do que já foi discutido na seção anterior, onde se discutiu que os sedimentos são carregados em direção norte sobe as influências da pluma do Rio da Prata / Lagoa dos Patos e as correntes costeiras, até pelo menos 27°S. O ponto identificado como Lobos encontra-se muito mais ao sul desse limite e um comportamento similar ao apresentado nos paleocanais era esperado, ou seja, sedimentos carregados desde o Sul com efeito de diluição em direção norte. A aparente acumulação de sedimentos no ponto Lobos, poderia indicar uma alteração nas condições energéticas da área. ZASSO *et al.* (2013), estudaram as alterações litorâneas nas praias adjacentes ao Rio Mampituba. Os autores observaram, que ao sul da desembocadura deste rio, tem-se um pronunciado setor de praia com as maiores taxas de acréscimo da linha de praia ao longo dos anos. Segundo

os autores, este comportamento, pode ser devido a influência gerada pela presença da Ilha dos Lobos, localizada a 1,7 km ao sudeste do Rio Mampituba. Portanto, esta zona estaria mais abrigada das ondulações de maior energia. Esta ilha, foi descrita por DELANEY (1965), como a única ilha ao longo da Planície costeira, localizada fora da costa de Torres, de composição basáltica, apresentando um relevo não maior a 2 m acima do nível do mar. ABSALONSEN e SARAIVA (2003), afirmam que a construção dos molhes na desembocadura do Rio Mampituba, provocou o acúmulo de sedimentos na parte sul desta obra, confirmando o padrão de deriva litorânea de sedimentos do litoral do Rio Grande do Sul em direção nordeste (sedimentos são transportados do sul para o norte). LÉLIS e CALLIARI (2003), estudaram a variabilidade da linha de costa ao longo da plataforma continental, e observaram que a Praia Grande (praia ao sul do Rio Mampituba), apresentou um comportamento diferenciado das outras praias estudadas, com incremento intenso da linha de praia, devido à presença de um afloramento basáltico (Ilha dos Lobos) ao sul da desembocadura, e aos molhes localizados na desembocadura.

Em conclusão, a distribuição de sedimentos na altura de Torres, encontra-se influenciada pela presença da Ilha dos Lobos que diminui as condições energéticas do ambiente, e dos molhes da desembocadura do Rio Mampituba. Estas duas feições, favorecem a retenção dos sedimentos que estão sendo transportados desde o sul da plataforma em direção norte. Tudo isto, explica então, o comportamento encontrado tanto para as porcentagens de finos, como para as concentrações elementares encontradas no presente estudo.

Adicionalmente, como fonte potencial de material dissolvido (metais), nesta área de estudo, existe a presença dos sistemas aquíferos Serra Geral e Guarani. Estes são importantes reservatórios de água subterrânea em América do Sul. (LOPES DE PAIVA (2014)), demonstrou que existe um importante aporte de descargas destes aquíferos para o oceano na área em estudo, carregando uma importante quantidade de nutrientes. O material dissolvido carregado por estas descargas, uma vez em ambientes de salinidade mais elevados, podem sofrer alterações físico-químicas afetando a composição dos sedimentos da área (CHESTER, 2009).

As águas subterrâneas tendem a ser anóxicas, e por tanto, contêm metais traço na sua forma reduzida. Por exemplo, a maioria de águas subterrâneas possuem altas concentrações de íons de Fe^{+2} (aq), e este quando entra em contato com a água marinha que é um ambiente óxico, sofre o processo de oxidação na presença de O_2 do meio, resultando na formação de oxi-hidróxidos de ferro em fase sólida. Muitos outros metais

e fosfatos tendem a incorporar-se nestes oxi-hidróxidos através de co-precipitação e absorção eletrostática. Estes precipitados e co-precipitados são posteriormente depositados nos sedimentos (LIBES, 2009).

5.2.1.3. Distribuição da concentração dos metais nos sedimentos ao longo dos transectos TRN, TRC e TrP3

A seguir é apresentada a distribuição dos elementos Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe e Mg e a distribuição da fração fina dos sedimentos ao longo dos transectos TRN (Figura 11), TRC (Figura 12) e TrP3 (Figura 13).

Figura 11. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg e % Finos ao longo do Transecto TRN

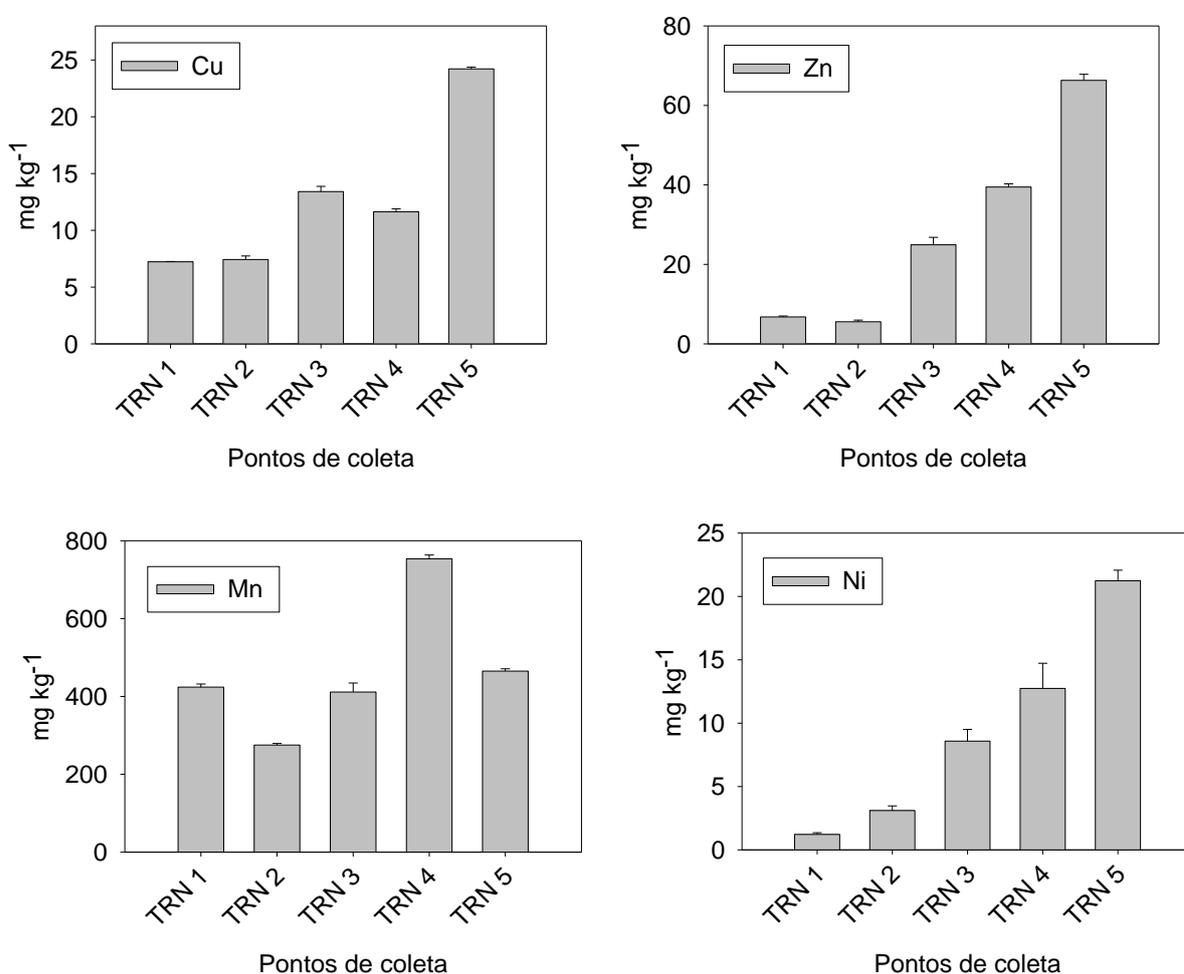


Figura 11. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg e % Finos ao longo do Transecto TRN (Continuação)

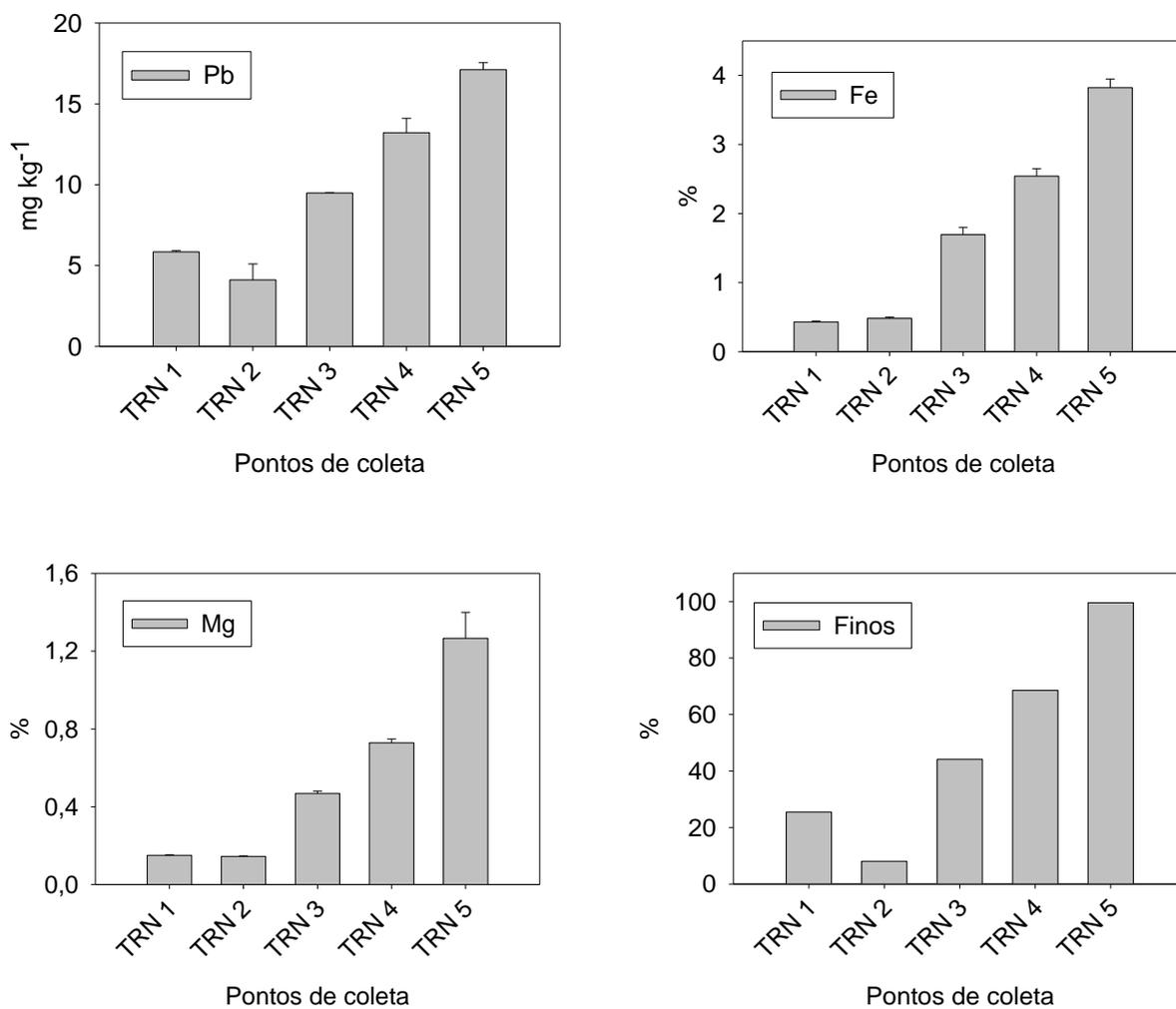


Figura 12. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg e % Finos ao longo do Transecto TRC

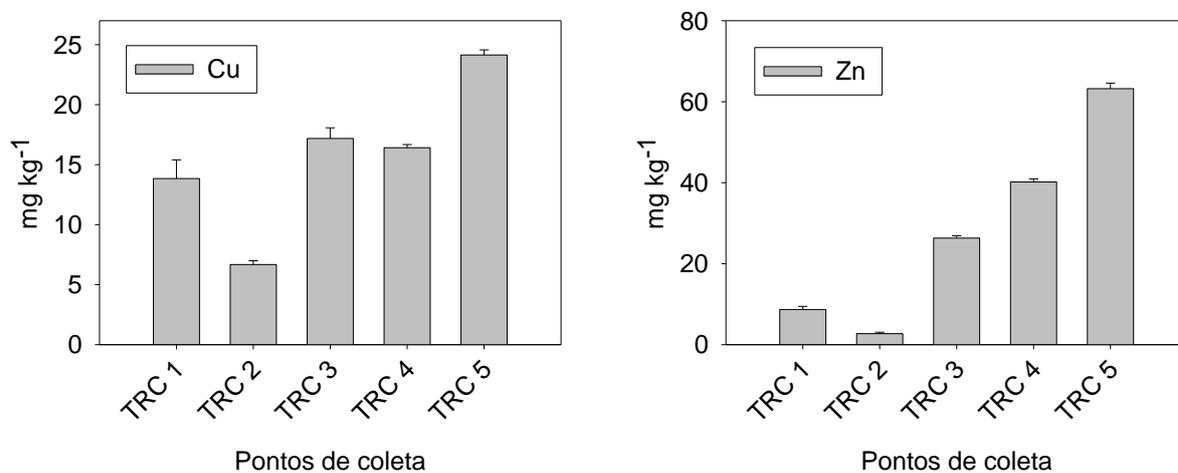


Figura 12. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg e % Finos ao longo do Transecto TRC (continuação)

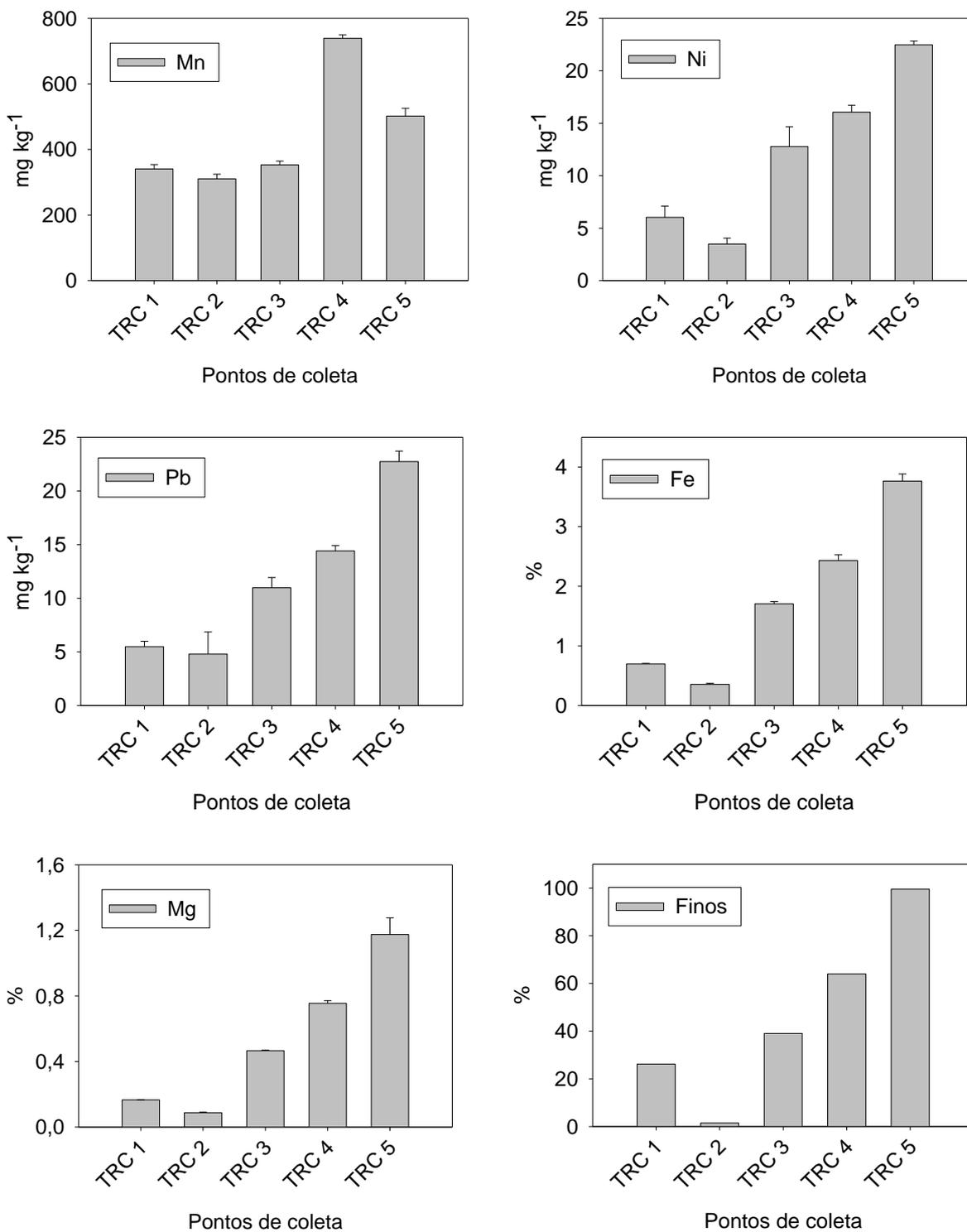


Figura 13. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg e % Finos ao longo do Transecto TRP3

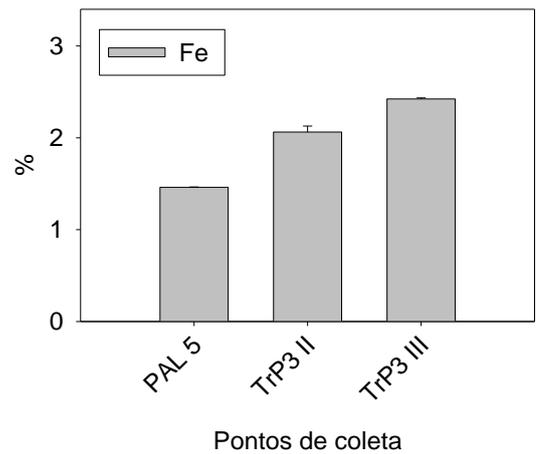
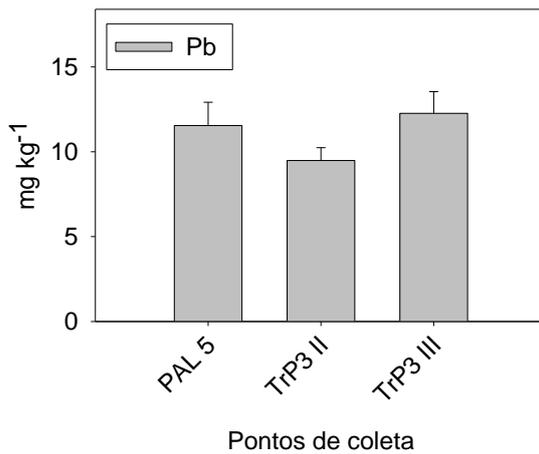
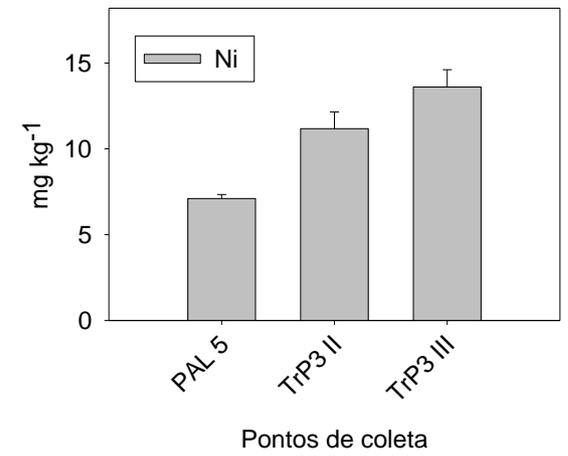
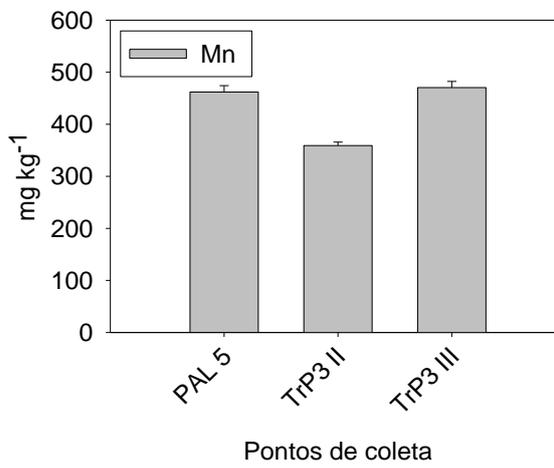
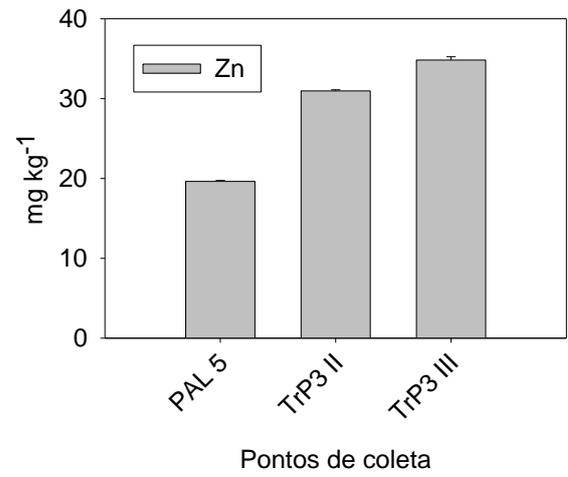
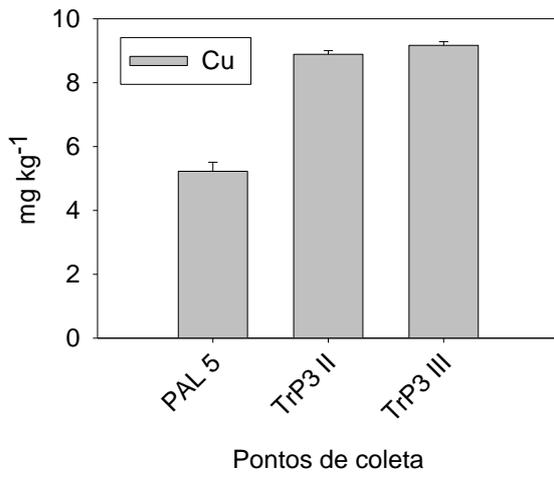
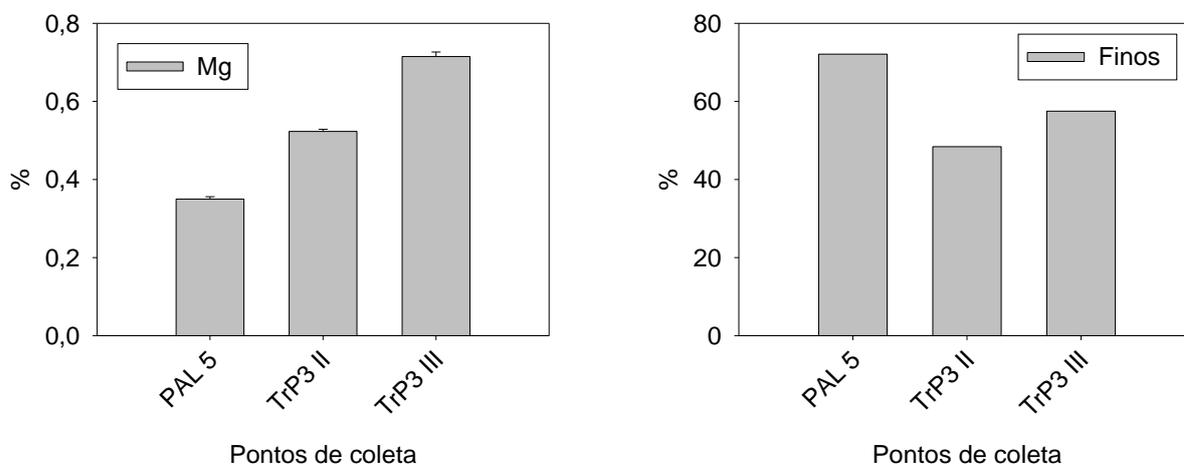


Figura 13. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg e % Finos ao longo do Transecto TRP3 (continuação)



De forma geral, tanto os metais quanto a fração fina dos sedimentos para os transectos TRN e TRC, apresentam o mesmo comportamento, sugerindo a existência de uma correlação entre todos os parâmetros; à medida que os pontos se afastam da costa, ou seja, a medida que aumenta a profundidade de coleta, as concentrações dos elementos e a porcentagem de finos têm uma tendência a aumentar. Isto indica, que a profundidades maiores, as condições energéticas se debilitam permitindo que o material em suspensão seja acumulado e depositado no fundo. Baseado no anterior, os sedimentos estudados nestes transectos sofrem uma distribuição na plataforma causada pelas condições energéticas.

Unicamente o padrão mostrado pela porcentagem de finos no Transecto TrP3, não parece seguir o comportamento geral. O primeiro ponto deste transecto, corresponde a uma amostra coletada sobre um paleocanal (PAL 5), onde a dinâmica de sedimentação pode ser diferente dos pontos adjacentes. Por outro lado, a tendência observada para os elementos neste transecto não parece ser concordante, pois espera-se que as concentrações sejam maiores quanto maior é a porcentagem de finos. Neste sentido, uma hipótese que explicaria este comportamento envolve a advecção comprovada de água doce para o oceano carregando metais na forma dissolvida (NIENCHESKI *et al.*, 2007). Uma vez que estes metais se misturam com a água salgada, estes sofrem alterações químicas, provocando a precipitação deles. Durante este processo de precipitação, a dinâmica do médio pode transportar estes precipitados a profundidades maiores onde as condições são menos energéticas para finalmente enriquecer os sedimentos mais profundos (LIBES, 2009). Isto poderia indicar a existência

de uma importante influência de aporte de metais através de fontes subterrâneas para esta área em específico.

5.2.1.4. Distribuição da concentração dos metais nos sedimentos ao longo do transecto TrP9

A seguir é apresentada a distribuição dos elementos Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe e Mg e a distribuição da fração fina dos sedimentos ao longo do transecto TrP9 (Figura 14).

Figura 14. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg e % Finos ao longo do Transecto TRP9

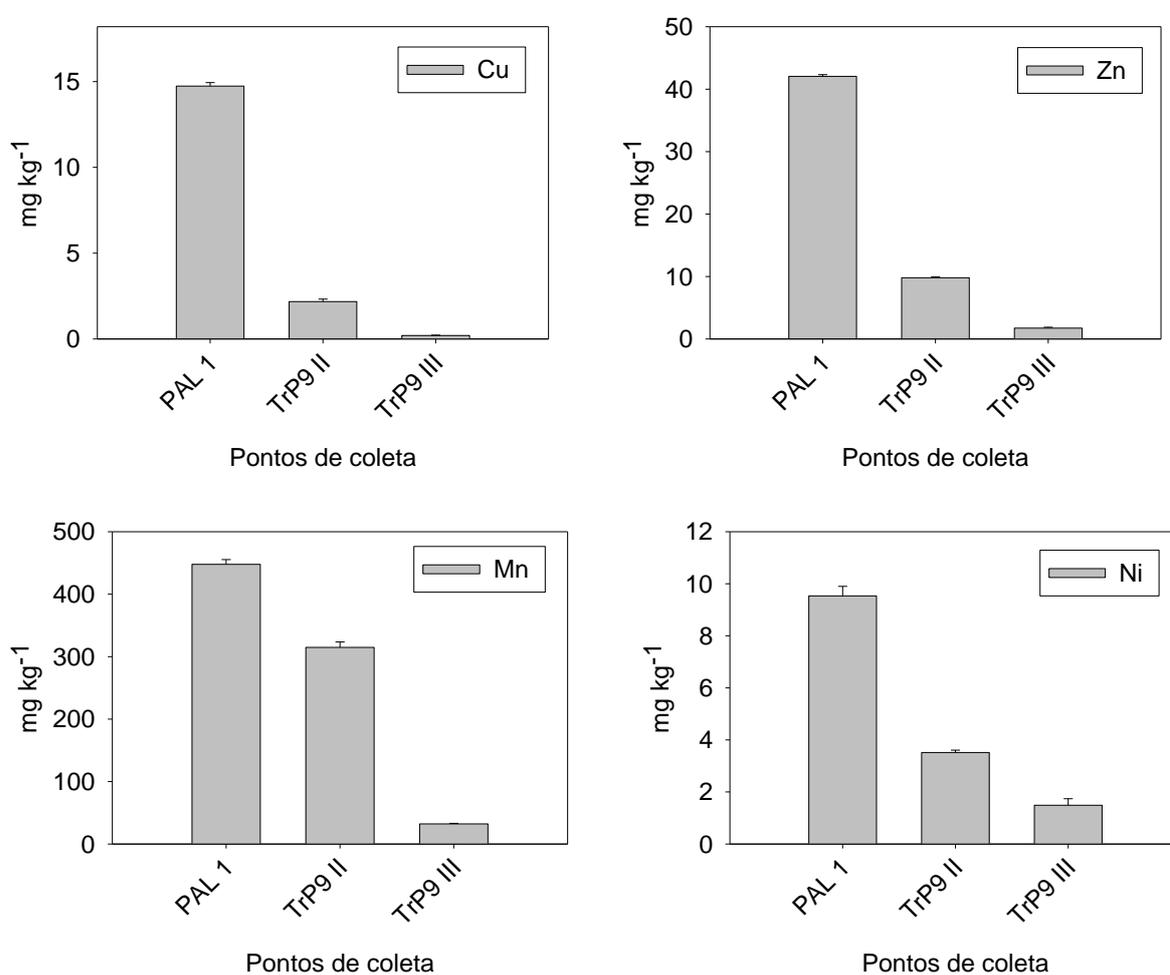
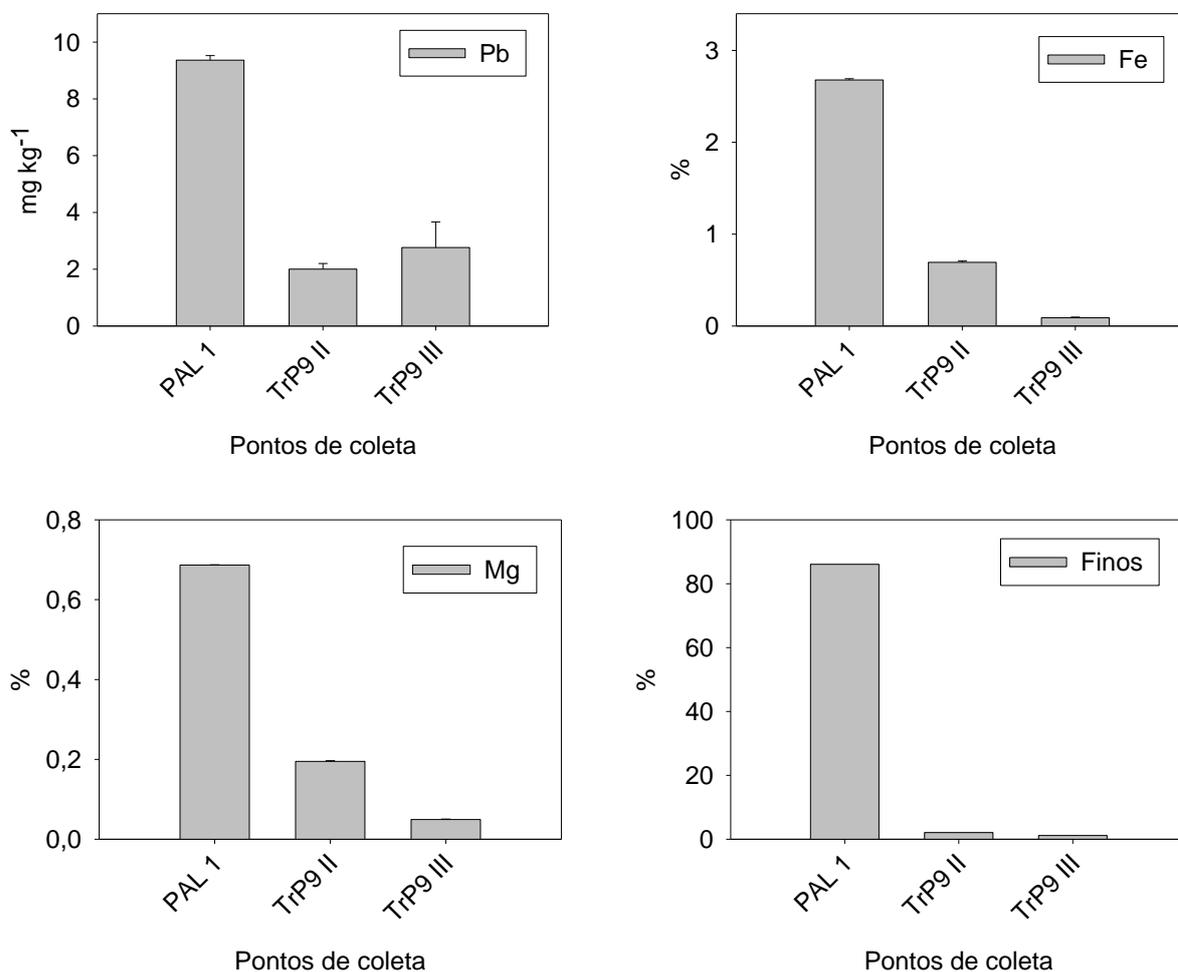


Figura 14. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg e % Finos ao longo do Transecto TRP9 (continuação)



O transecto TPR9, apresentou uma distribuição de metais e fração fina diferente àquela mostrada nos transectos já discutidos, mas, ainda mantém a correlação entre estes parâmetros. Este transecto, está localizado ao norte da desembocadura da Lagoa dos Patos, aproximadamente a 58 km. Observa-se que a concentração dos elementos e a porcentagem da fração fina, diminuem à medida que a profundidade aumenta.

A área em estudo, é altamente energética. Estas condições junto com as plumas do Rio da Prata e da Lagoa dos Patos, que em inverno ou em condições de alta pluviosidade apresentam uma forte influência no transporte de material para o norte, poderiam estar alterando as características sedimentares no transecto TrP9, indicando, que nesta área, especificamente nos pontos mais externos, tem-se uma erosão devido as condições do ambiente.

5.2.1.5. Correlações entre parâmetros das amostras de julho 2014

Para os dados correspondentes a julho de 2014, foi observada uma possível correlação entre os elementos e a quantidade de finos em todas as amostras. Afim de confirmar a existência desta correlação, é apresentada a matriz de correlação baseada no teste não paramétrico de Spearman (Tabela 13).

Tabela 13. Matriz de correlação não paramétrica de Spearman para dados correspondentes ao período de coleta de julho 2014

Variável	Coeficientes de correlação*							
	Cu	Zn	Mn	Ni	Pb	Fe	Mg	Finos
Cu	1							
Zn	0,74	1						
Mn	0,74	0,80	1					
Ni	0,82	0,88	0,72	1				
Pb	0,67	0,85	0,78	0,86	1			
Fe	0,76	0,98	0,79	0,89	0,85	1		
Mg	0,74	0,99	0,80	0,87	0,85	0,98	1	
Finos	0,74	0,91	0,81	0,84	0,89	0,89	0,90	1

*Matriz de correlação elaborada com o programa STATISTICA versão 8.0, utilizando um intervalo de confiança de 95%. Os valores em vermelho indicam correlações significativas ($p < 0,05$).

Como pode ser observado, existe uma correlação positiva significativa entre todos os elementos e a fração fina. Isto sugere que todos os elementos seguem um processo de sedimentação similar auxiliado principalmente pela adsorção deles na fração fina do material em suspensão que posteriormente atinge o fundo da plataforma continental.

Além do anterior, os elementos Cu, Zn e Ni, têm uma correlação significativa com os elementos Mn, Fe e Mg. Isto indicaria que todos os elementos compartilhem a mesma origem. Considerando que Mn, Fe e Mg geralmente são provenientes de fontes naturais, se poderia supor que os outros elementos também são provenientes de fontes naturais e que em geral, aportes antropogênicos não são influentes na zona de estudo.

5.2.1.6. Determinação do FE para amostras de julho 2014

Com o intuito de avaliar a influência de fontes antropogênicas dos metais determinados nos pontos de coleta para o período de julho de 2014, a seguir são apresentados os FE's correspondentes (Tabela 14):

Tabela 14. Fatores de enriquecimento (FE) para Cu, Zn, Mn, Ni, Pb e Mg nos sedimentos superficiais correspondentes ao período de coleta de julho de 2014, usando Fe como elemento normalizador e dados da crosta terrestre como valores de referência.

Estação	Cu	Zn	Mn	Ni	Pb	Mg
TRN – 1	1,84	0,43	4,79	0,20	2,97	0,74
TRN – 2	1,69	0,32	2,78	0,46	1,87	0,64
TRN – 3	0,87	0,41	1,18	0,36	1,22	0,59
TRN – 4	0,50	0,43	1,44	0,36	1,14	0,61
TRN – 5	0,69	0,48	0,59	0,40	0,98	0,71
TRC – 5	0,70	0,46	0,65	0,43	1,32	0,67
TRC – 4	0,74	0,46	1,48	0,47	1,30	0,66
TRC – 3	1,10	0,43	1,01	0,54	1,41	0,58
TRC – 2	2,06	0,21	4,26	0,70	2,96	0,53
TRC – 1	2,17	0,34	2,37	0,62	1,72	0,51
Mampituba	1,01	0,28	2,09	0,66	2,41	0,40
Lobos	0,53	0,49	0,79	0,30	1,31	0,65
Guarita	0,17	0,36	3,03	0,56	4,23	0,67
TRS-1	0,32	0,46	2,06	0,59	4,13	0,69
Pal-10	0,42	0,40	1,04	0,50	2,08	0,62
Pal – 9	0,35	0,34	1,07	0,31	2,15	0,57
Pal – 8	0,36	0,32	1,26	0,31	1,12	0,51
Pal – 7	0,40	0,37	1,35	0,31	1,38	0,55
Pal – 6	0,70	0,26	0,87	0,41	0,98	0,45
Pal – 5	0,39	0,37	1,54	0,35	1,73	0,51
TrP3 II	0,47	0,41	0,85	0,39	1,01	0,54
TrP3 III	0,41	0,40	0,94	0,40	1,11	0,63
Pal – 4	0,31	0,33	1,68	0,06	1,35	0,50
Pal – 3	0,59	0,44	1,39	0,23	0,96	0,57
Pal – 2	0,67	0,46	0,93	0,27	1,01	0,54
Pal – 1	0,60	0,43	0,81	0,25	0,76	0,55
TrP9 II	0,34	0,39	1,96	0,36	0,63	0,60
TrP9 III	0,24	0,53	1,74	1,18	1,21	1,17

Seguindo os critérios estabelecidos por SUTHERLAND (2000), foi constatado que na maioria dos casos, obteve-se valores de $FE < 2$ para os metais em estudo, indicando que estes são de fontes inteiramente naturais. Algumas amostras apresentaram valores de $2 < FE < 5$ para alguns elementos, indicando um nível de enriquecimento moderado. Não foram encontrados valores de $FE > 5$.

Pode ser observado que as amostras que apresentaram valores de $2 < FE < 5$ para alguns elementos, são TRN-1, TRN-2, TRC-1, TRC-2, Mampituba, Guarita, TRS-1, Pal-10 e PAL-9. Estes pontos correspondem a pontos próximos à costa localizados mais ao norte da PCSB, sugerindo que nesta região os metais quantificados não são provenientes exclusivamente da erosão, mas também de outras fontes.

A PCSB é conhecida como uma das áreas mais produtivas para a indústria pesqueira nas águas do Brasil, onde a produção mais significativa se encontra mais ao norte da plataforma (NIENCHESKI *et al.*, 2014; MENDONÇA *et al.*, 2016). Com isto, uma das fontes antrópicas de metais nesta região, pode estar relacionada às atividades envolvidas na produção pesqueira, circulação e manutenção de navios. Além do anterior, as águas provenientes de fontes subterrâneas já demonstradas nesta região, podem também carregar metais para a plataforma (LOPES DE PAIVA, 2014). Adicionalmente, poderia se ter influência dos efluentes industriais e descargas de resíduos oriundos do continente e inclusive do derramamento de derivados do petróleo que é transportado na região.

5.2.2. Serie de dados Janeiro 2015

As concentrações e os respectivos desvios padrão obtidos para os elementos Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe e Mg em amostras coletadas em janeiro de 2015, são apresentadas na Tabela 15. Na seção anexos, também são apresentadas as porcentagens de granulometria, COT e NT para todas as amostras (Tabela 22). Estes últimos dados, foram fornecidos por outros grupos de trabalho que também formam parte do projeto INCT.

De forma geral, similarmente à série de dados de julho de 2014, os sedimentos com maior porcentagem de fração fina apresentaram concentrações maiores dos elementos químicos. Além disso, observou-se a existência de correlação entre a concentração de cada elemento, a fração fina e a presença do COT e NT.

Encontrou-se que para os elementos Cu, Zn e Pb, todas as amostras apresentaram valores menores da respectiva concentração limite inferior (nível 1) da resolução CONAMA 454/2012. Para o elemento Ni, quase todas as amostras apresentaram concentrações inferiores do limite inferior ($20,9 \text{ mg kg}^{-1}$), a exceção do ponto A04 para o qual obteve-se uma concentração levemente maior, no entanto, inferior ao limite superior ($51,6 \text{ mg kg}^{-1}$). Estes resultados indicam, que os elementos mencionados, apresentam uma baixa probabilidade de risco para a biota.

Para os elementos Fe, Mn e Mg, as concentrações encontradas, estão dentro das faixas típicas registradas nas bases de dados para sedimentos lamosos de regiões rasas das plataformas continentais (Tabela 2), indicando desta forma, que não se tem contaminação por estes elementos.

Para melhor discussão dos dados, os mesmos serão apresentados em forma de gráficos. Com estes gráficos pretende-se mostrar a distribuição de Fe, Ni, Pb, Cu, Zn, Mn, Mg, COT, NT e % de finos ao longo dos diferentes transectos.

Tabela 15. Resumo das concentrações \pm SD correspondentes às amostras coletadas no período de janeiro de 2015 (n=3) e os respectivos níveis estabelecidos pela legislação. Dados expressos em mg kg^{-1} para Cu, Zn, Mn, Ni e Pb e em % para Fe e Mg.

Estação	Cu (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})	Mn (mg kg^{-1})	Ni (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	Fe (%)	Mg (%)
A01	11,77 \pm 1,57	19,30 \pm 0,76	178,32 \pm 0,83	< LQ	< LQ	1,12 \pm 0,03	0,27 \pm 0,009
A02	6,42 \pm 0,31	12,78 \pm 1,40	165,37 \pm 12,37	< LQ	< LQ	0,69 \pm 0,09	0,20 \pm 0,007
A03	16,47 \pm 0,22	44,71 \pm 0,64	469,87 \pm 9,85	15,42 \pm 1,10	10,19 \pm 0,73	2,52 \pm 0,04	0,61 \pm 0,014
A04	21,23 \pm 0,88	69,69 \pm 2,04	390,87 \pm 6,58	22,32 \pm 0,97	14,72 \pm 0,48	3,90 \pm 0,27	0,71 \pm 0,005
A05	15,16 \pm 0,87	21,97 \pm 2,04	88,73 \pm 1,94	< LQ	5,39 \pm 0,07	1,15 \pm 0,13	0,33 \pm 0,010
A06	8,26 \pm 0,12	31,59 \pm 1,99	299,33 \pm 5,16	< LQ	6,80 \pm 0,19	2,23 \pm 0,17	0,40 \pm 0,003
A07	28,05 \pm 0,62	67,68 \pm 2,34	237,02 \pm 13,88	14,85 \pm 1,38	16,65 \pm 1,66	2,98 \pm 0,04	0,87 \pm 0,049
T01	< LQ	12,77 \pm 1,15	240,46 \pm 20,12	< LQ	< LQ	0,50 \pm 0,05	0,15 \pm 0,006
T02	7,20 \pm 0,45	36,90 \pm 0,10	320,85 \pm 6,50	9,35 \pm 1,41	8,51 \pm 0,14	2,22 \pm 0,10	0,39 \pm 0,031
SM01	7,44 \pm 1,07	15,15 \pm 0,62	119,50 \pm 3,15	< LQ	< LQ	0,50 \pm 0,03	0,16 \pm 0,002
SM03	15,91 \pm 0,26	62,90 \pm 3,08	359,17 \pm 9,68	19,03 \pm 0,56	17,17 \pm 0,50	3,23 \pm 0,10	0,88 \pm 0,044
SM04	7,35 \pm 0,29	32,27 \pm 1,25	685,04 \pm 18,01	16,02 \pm 0,60	12,84 \pm 0,83	2,88 \pm 0,05	1,32 \pm 0,014
Nível 1*	34	150	---	20,9	46,7	---	---
Nível 2*	270	410	---	51,6	218	---	---

*Níveis de concentração estabelecidos pela Resolução CONAMA 454/2012

5.2.2.1. Distribuição da concentração dos metais nos sedimentos ao longo dos transecto TA

A seguir é apresentada a distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT, NT e finos nos sedimentos ao longo do transecto TA (Figura 15).

Figura 15. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT, NT e % Finos no Transecto TA

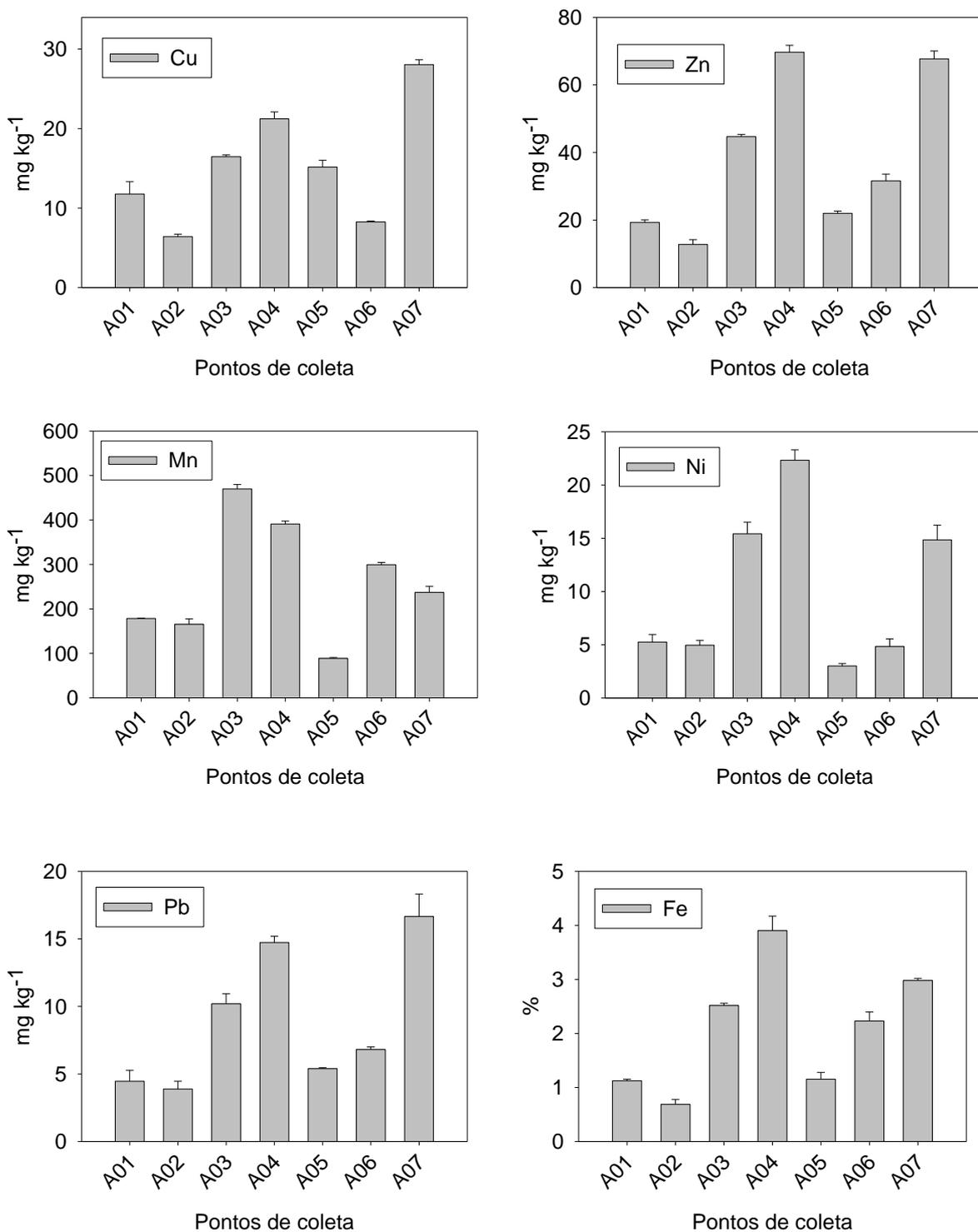
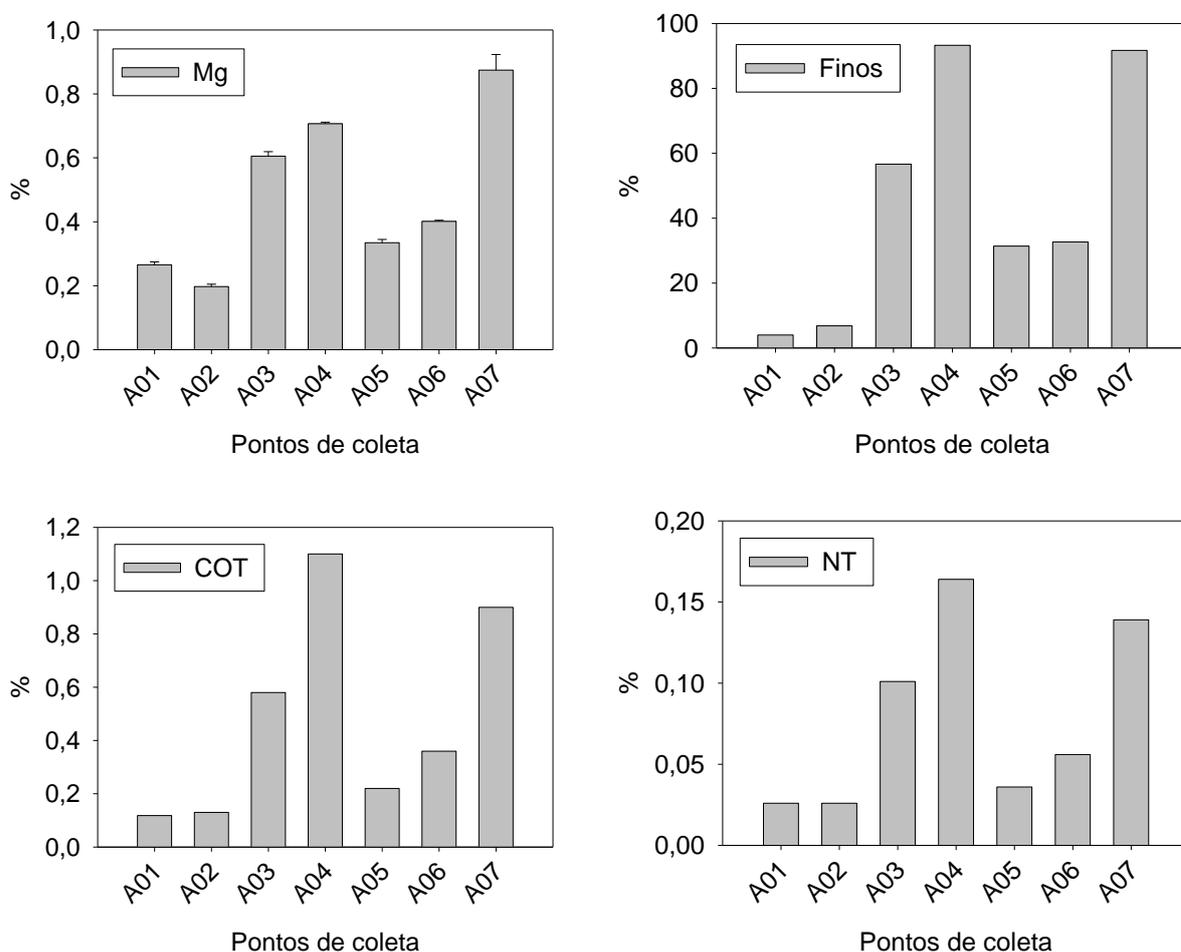


Figura 15. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT, NT e % Finos no Transecto TA (continuação)



O transecto TA, corresponde a pontos coletados perpendicularmente à costa, frente ao Farol de Albardão. O ponto de coleta A01 corresponde ao ponto mais próximo da costa e o A07 é o ponto mais distante da costa. Observa-se dos gráficos, que a distribuição de todos os parâmetros medidos para este transecto, seguem um comportamento muito similar entre si. A medida que os pontos se afastam da costa para zonas menos energéticas, é evidente, de forma geral, o aumento nas concentrações elementares e fração fina dos sedimentos até alcançar o ponto de coleta A04. O ponto A05 apresenta valores bastante menores aos apresentados por A04, e logo retoma-se a tendência de aumento de todos os parâmetros medidos conforme aumenta a profundidade.

O ponto A04, como observado na Tabela 5, apresenta uma profundidade muito maior em relação aos pontos adjacentes com uma diferença de aproximadamente 30 m. Este ponto, pertence a uma depressão da plataforma continental. Esta depressão Trata-

se de um paleocanal parcialmente preenchido que se estende desde as proximidades de Punta del Este (Uruguai) até aproximadamente a latitude do Farol do Albardão (Rio Grande do Sul) orientado paralelamente à costa. (CAMPOS *et al.*, 2009; ROCHA *et al.*, 2016) O canal de Albardão representa um depósito de sedimentos finos e elementos associados a estes, o qual é confirmado com os dados obtidos no presente estudo.

Identificou-se uma possível correlação entre todos os parâmetros medidos. Indicando desta forma, a interação elementar através de processos de adsorção com o material fino do sedimento ou o material orgânico presente nele.

5.2.2.2. Distribuição da concentração dos metais nos sedimentos no transecto TT

A seguir é apresentada a distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT, NT e finos nos sedimentos ao longo do transecto TT (Figura 16).

Figura 16. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT, NT e % Finos no Transecto TT

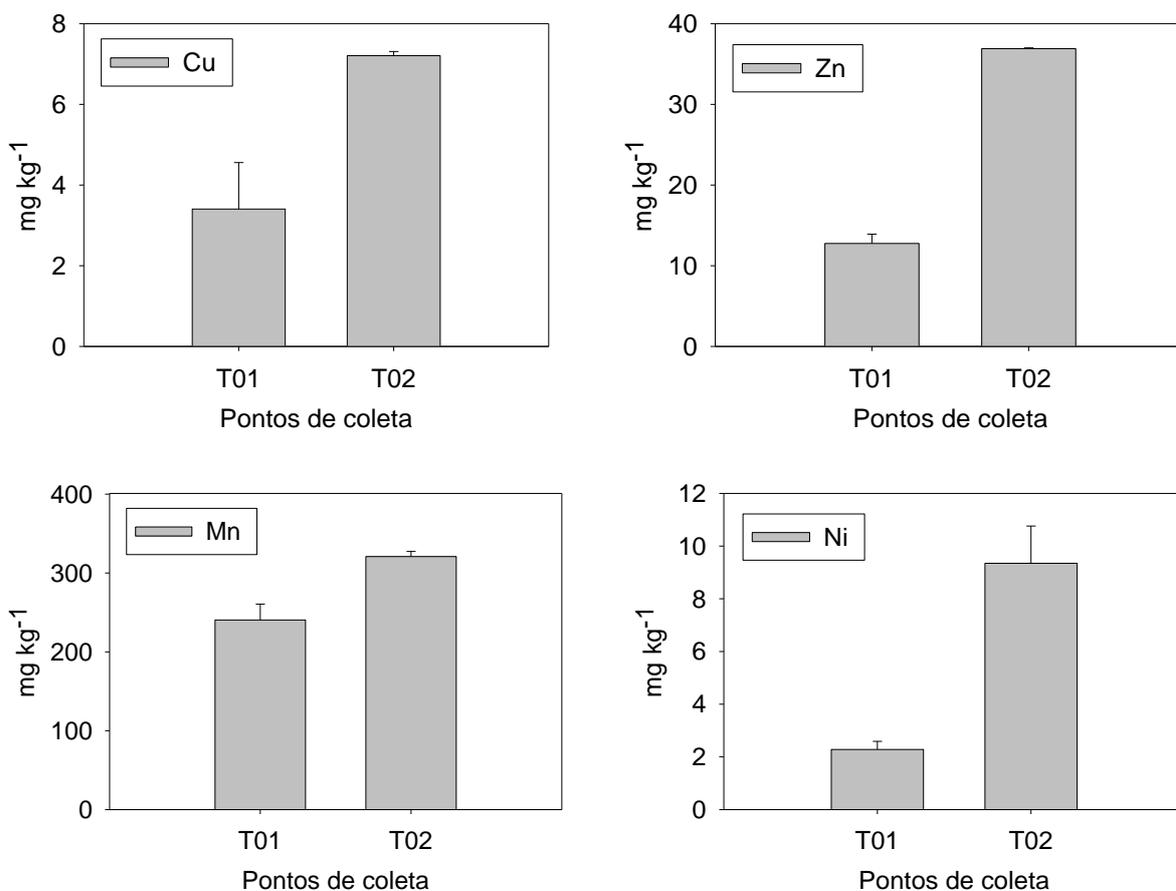
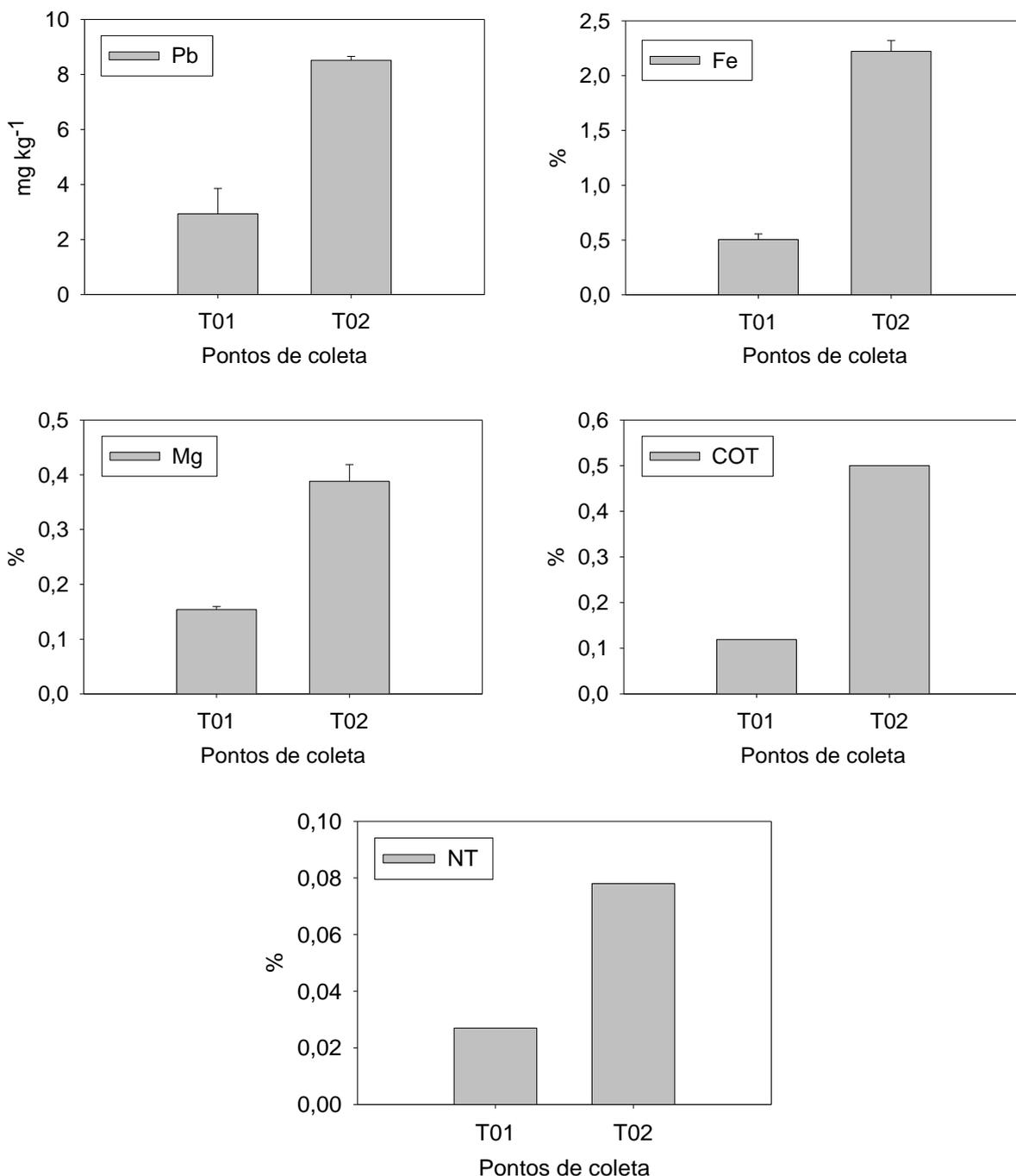


Figura 16. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT, NT e % Finos no Transecto TT (continuação)



O transecto TT, corresponde a pontos coletados perpendicularmente à cidade de Torres no Estado do Rio Grande do Sul. Para este transecto, foram coletados unicamente dois pontos para os quais é observado a existência de uma correlação entre todos os parâmetros medidos indicando uma interação entre eles. O gráfico de porcentagem de finos não é apresentado devido a que em um dos pontos não foi

realizada a análise. Assim, constata-se que todos os parâmetros, mostram valores maiores à medida que a profundidade aumenta e as condições energéticas diminuem.

5.2.2.3. Distribuição da concentração dos metais nos sedimentos no transecto TSM

A seguir é apresentada a distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT, NT e finos nos sedimentos ao longo do transecto TSM (Figura 17).

Figura 17. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT, NT e % Finos no Transecto TSM

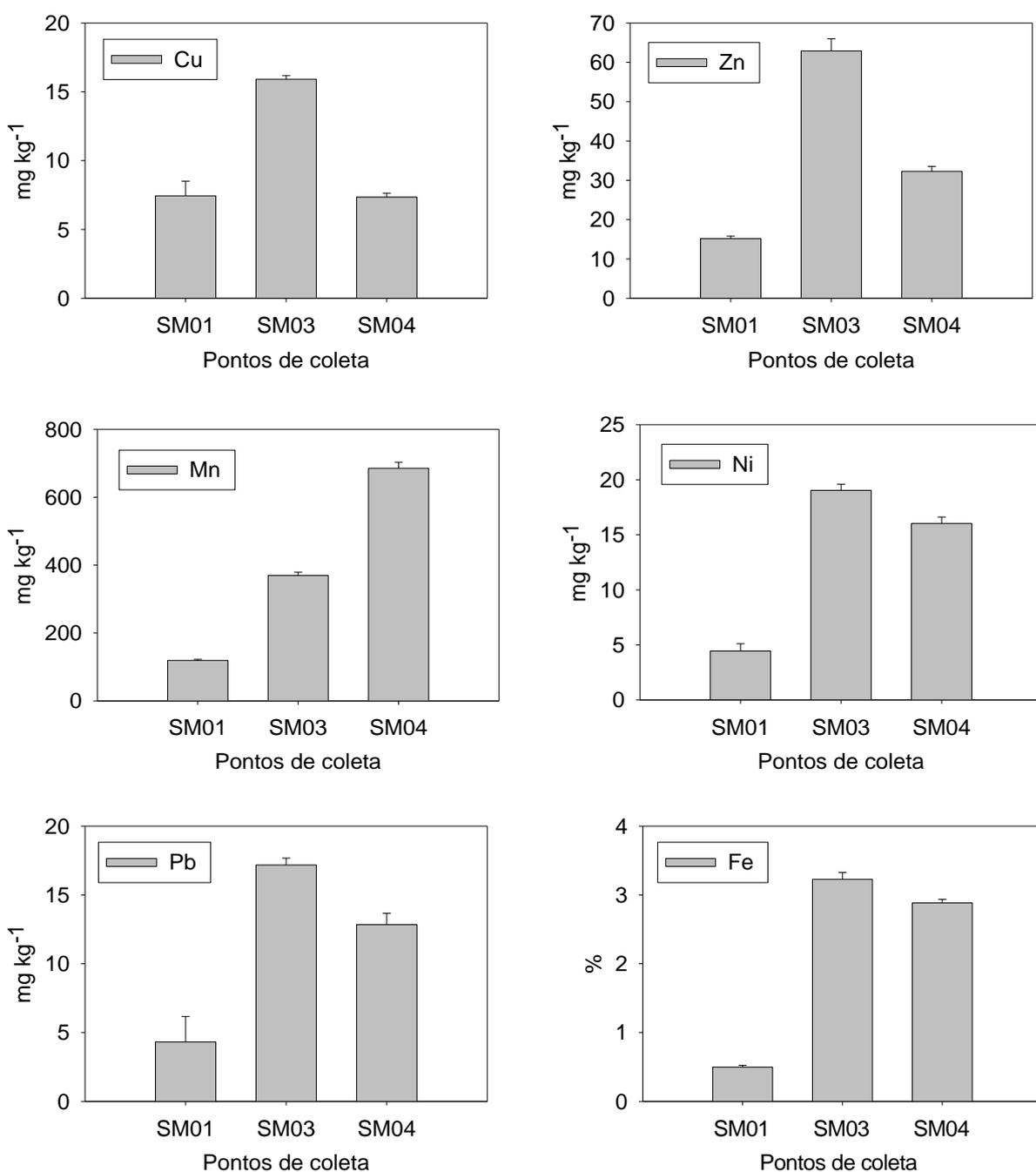
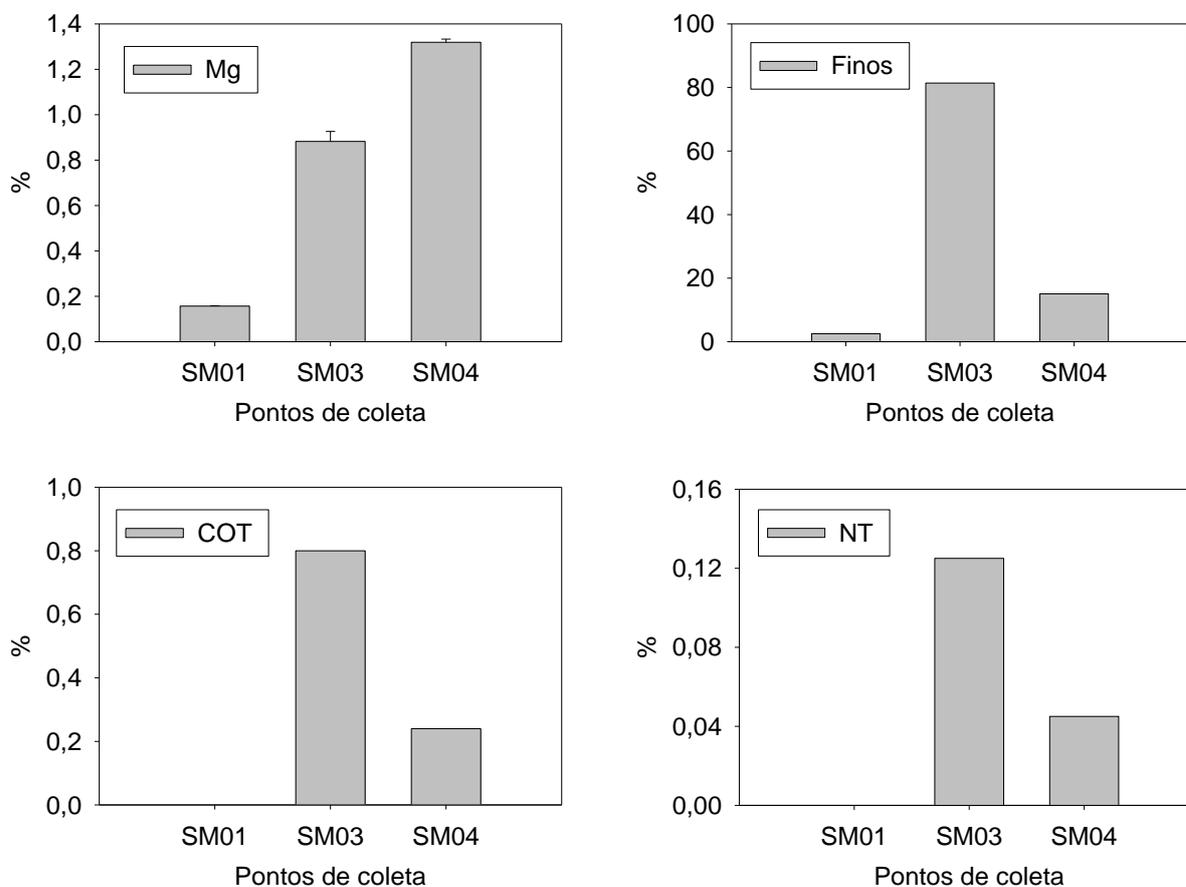


Figura 17. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT, NT e % Finos no Transecto TSM (continuação)



O transecto TSM, está composto por pontos coletados perpendicularmente ao Cabo Santa Marta no Estado de Santa Catarina. Este transecto em particular, apresenta um comportamento distinto aos transectos anteriores. Aqui, a maioria dos parâmetros apresentam uma acumulação maior no ponto correspondente a metade da plataforma a uma profundidade intermediária. Como indicado por PIOLA *et al.* (2000), em áreas mais ao norte da plataforma, ocorre o fenômeno de ressurgência. O material acumulado a profundidades maiores da plataforma continental, é erodido, ressuspendido e transportado novamente em direção à plataforma continental sob influência das correntes atuantes na região. Mais especificamente, CAMPOS *et al.* (2013), estudaram os eventos de ressurgência na região do Cabo Santa Marta. Nesse trabalho, os autores observaram a ocorrência destes eventos ao longo do ano sob a influência de ventos favoráveis. Desta forma pode ser explicado o comportamento observado no presente estudo para a maioria dos parâmetros, com exceção das concentrações de Mn e Mg, indicando que esses elementos, aparentemente não têm uma correlação marcada com

os outros parâmetros em discussão, podendo passar por processos de sedimentação distintos.

Por outro lado, o ponto SM04, foi coletado a uma profundidade de 200 m, exatamente na zona de quebra da plataforma continental, onde logo após, começa o talude, a zona com a maior declividade. Baseado nisto, outra possível explicação para as concentrações menores encontradas neste ponto, poderia ser devido a um possível escorregamento do material depositado na plataforma, através do talude até profundidades maiores.

O transporte de material para o oceano profundo desde as regiões da plataforma continental, está dominado pela ação da gravidade. Em locais de alta declividade (ex. o talude), a acumulação de grandes volumes de sedimentos, provoca instabilidade local e ruptura. Dentre os vários tipos de processos gravitacionais que provocam escorregamento, as correntes de turbidez são consideradas um dos principais mecanismos. Estas consistem de uma mistura de sedimentos e água com densidade alta e agem próximo ao fundo. A movimentação se dá pela maior densidade da corrente através do talude (CHESTER, 2009; CALLIARI, 2015).

5.2.2.4. Correlações entre parâmetros das amostras de janeiro 2015

Para avaliar a existência ou ausência de correlação entre os parâmetros, a seguir é apresentada a matriz de correlação não paramétrica de Spearman (Tabela 16).

Tabela 16. Matriz de correlação não paramétrica de Spearman para dados correspondentes ao período de coleta de janeiro 2015.

Variável	Coeficientes de correlação*									
	Cu	Zn	Mn	Ni	Pb	Fe	Mg	Finos	COT	NT
Cu	1									
Zn	0,79	1								
Mn	0,18	0,60	1							
Ni	0,55	0,84	0,76	1						
Pb	0,73	0,95	0,62	0,85	1					
Fe	0,71	0,94	0,69	0,87	0,95	1				
Mg	0,59	0,85	0,71	0,84	0,94	0,93	1			
Finos	0,79	0,90	0,50	0,65	0,84	0,91	0,73	1		
COT	0,74	0,96	0,53	0,74	0,88	0,90	0,74	0,99	1	
NT	0,75	0,96	0,56	0,72	0,88	0,90	0,73	0,97	0,98	1

*Matriz de correlação elaborada com o programa STATISTICA versão 8.0, utilizando um intervalo de confiança de 95%. Os valores em vermelho indicam correlações significativas ($p < 0,05$).

O NT apresenta uma correlação positiva significativa com COT, indicando que o nitrogênio (nutriente) está sendo eliminado da coluna de água pela matéria orgânica presente que ao mesmo tempo está sendo adsorvida pela fração fina do sedimento. Pode-se inferir que a concentração de nutrientes disponíveis para organismos está condicionada pela presença da matéria orgânica, influenciando assim a produtividade nas diferentes zonas da plataforma continental. A interação entre estes parâmetros é discutida e detalhada em outro estudo também pertencente ao projeto do INCT (FERREIRA PINTO DE CARVALHO, 2016)

Foram encontradas correlações positivas entre todos os parâmetros, e só em alguns casos essa correlação não demonstrou ser significativa:

O Mn não apresentou uma correlação significativa com a fração fina, COT e Cu. O coeficiente de correlação tem um valor positivo que indica que existe uma interação entre esses parâmetros, porém, a pouca significância dessa interação poderia indicar que o Mn pode ter passado por algum processo químico após à sedimentação. Neste

sentido, eventos como a ressuspensão de sedimentos, pode ter um papel importante. Acredita-se que as correntes das ondas, a energia do vento e as tempestades, podem causar a remobilização de sedimentos superficiais nas zonas costeiras. Esta remobilização pode provocar a exposição de sedimentos anóxicos a condições óxicas, resultando numa dessorção de metais adsorvidos nos sulfetos. A dessorção, por exemplo do Mn, é seguida de uma re-precipitação do mesmo, e este precipitado formado pode ser transportado pelas correntes costeiras, alterando desta forma a composição química dos sedimentos de uma região específica (EGGLETON e THOMAS, 2004).

O Ni, apresenta uma correlação significativa com todos os parâmetros a exceção do Cu. Isto indica que o Ni se encontra adsorvido no sedimento de uma forma diferente do que o Cu. Este último apresenta uma conhecida afinidade com a matéria orgânica (ALLOWAY, 2013), pelo qual no sedimento, este elemento estaria adsorvido na estrutura da matéria orgânica, enquanto que o Ni presente na fração biodisponível do sedimento, possui uma maior afinidade pelos óxidos de Fe e Mn (ZHANG *et al.*, 2014).

Do mesmo modo que observado nas correlações de julho 2014, para janeiro de 2015, também os metais parecem ter uma fonte comum, sendo a fonte natural a mais provável.

5.2.2.5. Determinação do FE para amostras de janeiro 2015

Com o intuito de avaliar a influência de fontes antropogênicas dos metais determinados nos pontos de coleta para o período de janeiro de 2015, a seguir são apresentados os FE's correspondentes (Tabela 17):

Tabela 17. Fatores de enriquecimento (FE) para Cu, Zn, Mn, Ni, Pb e Mg nos sedimentos superficiais correspondentes ao período de coleta de janeiro de 2015, usando Fe como elemento normalizador e dados da crosta terrestre como valores de referência.

Estação	Cu	Zn	Mn	Ni	Pb	Mg
A01	1,15	0,47	0,77	0,33	0,87	0,50
A02	1,02	0,51	1,17	0,52	1,24	0,61
A03	0,72	0,49	0,91	0,44	0,89	0,51
A04	0,60	0,49	0,49	0,41	0,83	0,39
A05	1,44	0,52	0,37	0,19	1,02	0,62
A06	0,41	0,39	0,65	0,15	0,67	0,38
A07	1,03	0,63	0,39	0,36	1,22	0,63
T01	0,74	0,70	1,98	0,32	1,27	0,65
T02	0,35	0,46	0,70	0,30	0,84	0,37
SM01	1,63	0,84	1,17	0,64	1,90	0,67
SM03	0,54	0,54	0,56	0,42	1,16	0,58
SM04	0,28	0,31	1,15	0,40	0,97	0,98

Foi constatado que em todos os casos, obteve-se valores de $FE < 2$ para os metais analisados, indicando que estes são de fontes inteiramente naturais e que a influência de outras fontes é mínima.

5.2.3. Serie de dados Julho 2015

As concentrações e os respectivos desvios padrão obtidos para os elementos Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe e Mg em amostras coletadas em julho de 2015, são apresentadas na Tabela 18. Na seção anexos, também são apresentadas as porcentagens de COT e NT para todas as amostras (Tabela 23). Estes últimos dados, foram fornecidos por outros grupos de trabalho que também formam parte do projeto INCT.

Para a série de dados de julho de 2015, os dados de granulometria não estão disponíveis e por tanto não são apresentados no presente estudo. As correlações serão estabelecidas entre os elementos analisados e o carbono orgânico total.

De forma geral, semelhante à série de dados de janeiro de 2015, observou-se a existência de correlação entre a concentração de cada elemento com a presença do COT e NT.

Levando em consideração todas as amostras de janeiro de 2015, observou-se que todas as amostras apresentaram concentrações menores da concentração limite inferior da legislação CONAMA 454/2012, indicando que a probabilidade de risco à biota é baixa.

Para os elementos Fe, Mn e Mg, as concentrações encontradas, estão dentro das faixas típicas registradas nas bases de dados para sedimentos lamosos de regiões rasas das plataformas continentais (Tabela 2), indicando desta forma, que não se tem contaminação por estes elementos.

Para melhor discussão dos dados, os mesmos serão apresentados em forma de gráficos. Com estes gráficos pretende-se mostrar a distribuição de Fe, Ni, Pb, Cu, Zn, Mn, Mg, COT, NT ao longo dos diferentes transectos.

Tabela 18. Resumo das concentrações \pm SD correspondentes às amostras coletadas no período de julho de 2015 (n=3) e os respectivos níveis estabelecidos pela legislação. Dados expressos em mg kg^{-1} para Cu, Zn, Mn, Ni e Pb e em % para Fe e Mg.

Estação	Cu (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})	Mn (mg kg^{-1})	Ni (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	Fe (%)	Mg (%)
A02	< LQ	5,00 \pm 0,74	78,63 \pm 6,91	< LQ	< LQ	0,22 \pm 0,005	0,05 \pm 0,001
A03	15,05 \pm 0,12	51,63 \pm 2,38	322,52 \pm 20,91	10,87 \pm 0,75	11,76 \pm 0,26	3,05 \pm 0,069	0,72 \pm 0,032
A04	25,62 \pm 0,80	71,23 \pm 2,48	342,06 \pm 7,58	19,56 \pm 0,28	14,61 \pm 1,10	3,83 \pm 0,003	1,01 \pm 0,004
A05	6,26 \pm 0,28	22,04 \pm 0,39	151,51 \pm 2,82	< LQ	4,95 \pm 0,74	1,26 \pm 0,080	0,33 \pm 0,014
A06	< LQ	20,56 \pm 0,96	97,17 \pm 1,80	< LQ	< LQ	1,19 \pm 0,124	0,39 \pm 0,016
M01	5,72 \pm 0,20	12,09 \pm 1,55	140,26 \pm 6,23	< LQ	< LQ	0,30 \pm 0,029	0,07 \pm 0,002
M02	16,08 \pm 1,51	29,53 \pm 1,79	243,51 \pm 6,26	7,64 \pm 1,08	6,90 \pm 0,37	1,74 \pm 0,077	0,44 \pm 0,021
M03	18,97 \pm 2,24	54,54 \pm 0,73	360,13 \pm 14,76	14,65 \pm 1,09	12,40 \pm 0,34	3,33 \pm 0,061	0,85 \pm 0,030
SM01	8,23 \pm 0,50	22,64 \pm 2,34	156,98 \pm 9,89	< LQ	< LQ	0,78 \pm 0,069	0,20 \pm 0,014
SM03	21,11 \pm 2,54	58,39 \pm 1,92	365,35 \pm 8,76	13,21 \pm 0,24	12,92 \pm 1,94	3,37 \pm 0,170	0,63 \pm 0,053
Nível 1*	34	150	---	20,9	46,7	---	---
Nível 2*	270	410	---	51,6	218	---	---

*Níveis de concentração estabelecidos pela Resolução CONAMA 454/2012

5.2.3.1. Distribuição da concentração dos metais nos sedimentos no transecto TA

A seguir é apresentada a distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT e NT nos sedimentos ao longo do transecto TA (Figura 18).

Figura 18. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT e NT no Transecto TA

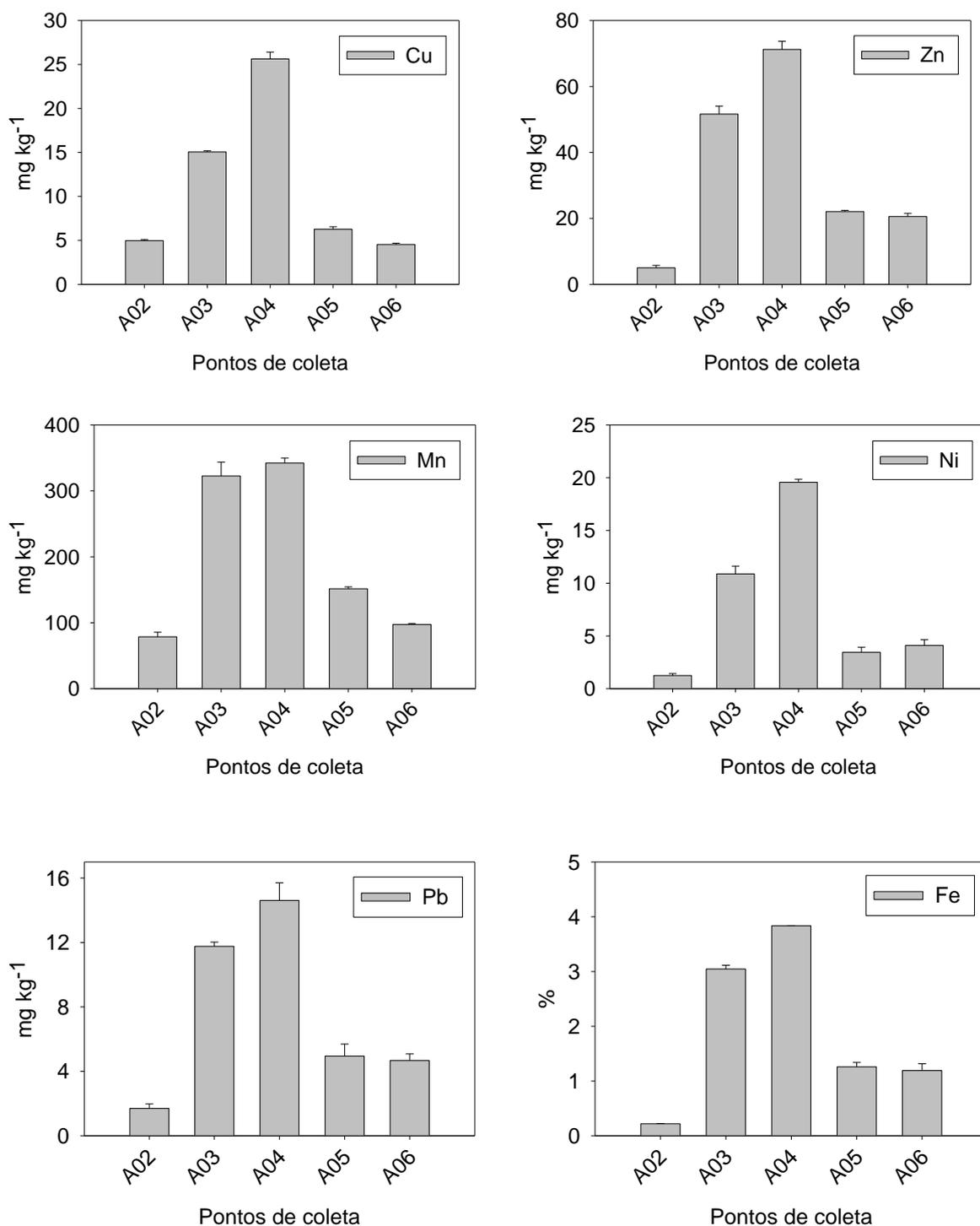
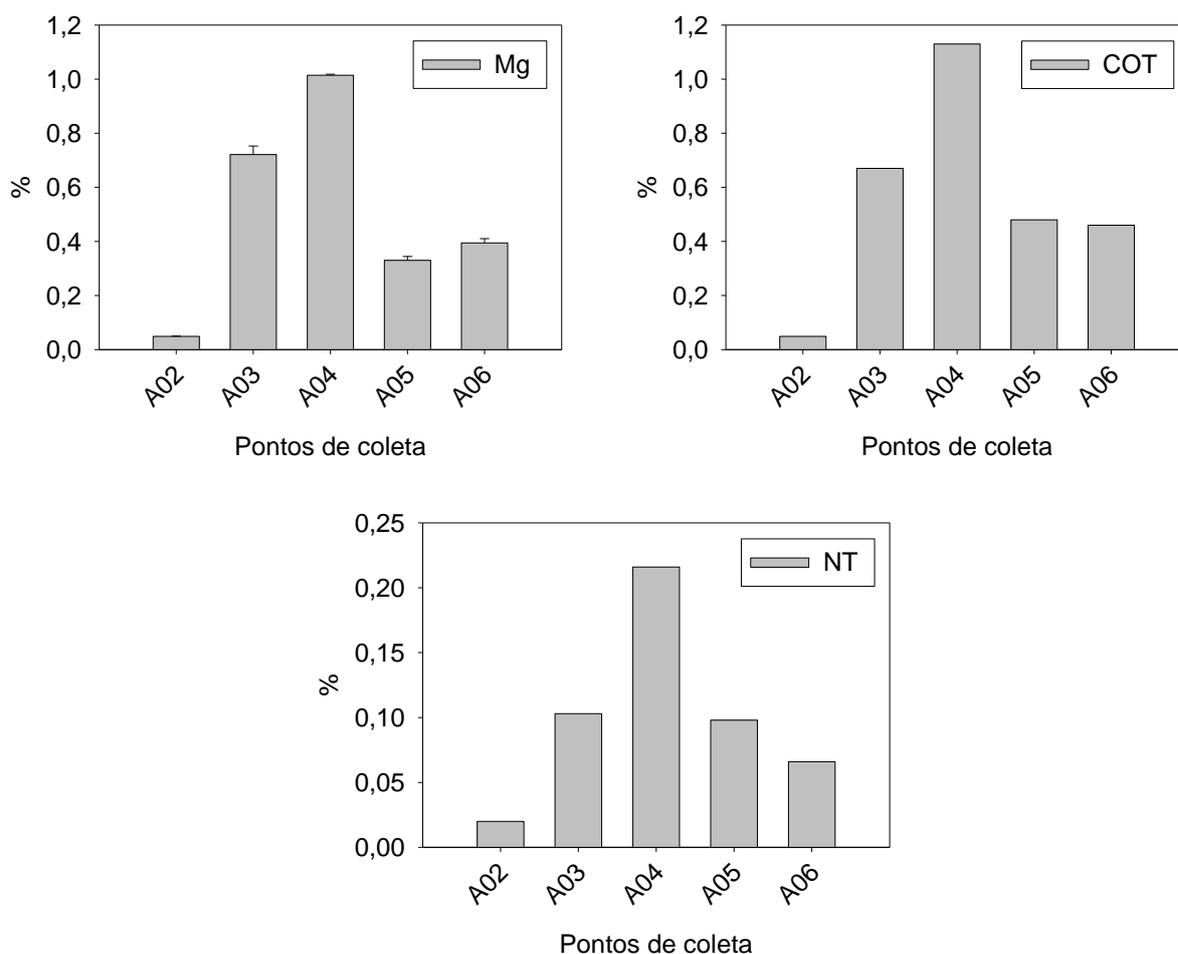


Figura 18. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT e NT no Transecto TA (continuação)



Os pontos coletados no transecto TA de julho de 2015, apresentam o mesmo comportamento observado para o período de janeiro de 2015. Para o ponto A04, que corresponde a um ponto coletado no canal de Albardão, encontraram-se as maiores concentrações dos elementos analisados, confirmando desta forma, o observado no período anterior. Além disso, torna-se evidente, a existência de uma possível correlação entre todos os elementos, sugerindo uma fonte comum dos mesmos.

5.2.3.2. Distribuição da concentração dos metais nos sedimentos nos transectos TM e TSM

A seguir é apresentada a distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT e NT nos sedimentos ao longo do transecto TM (Figura 19) e TSM (Figura 20).

Figura 19. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT e NT no Transecto TM

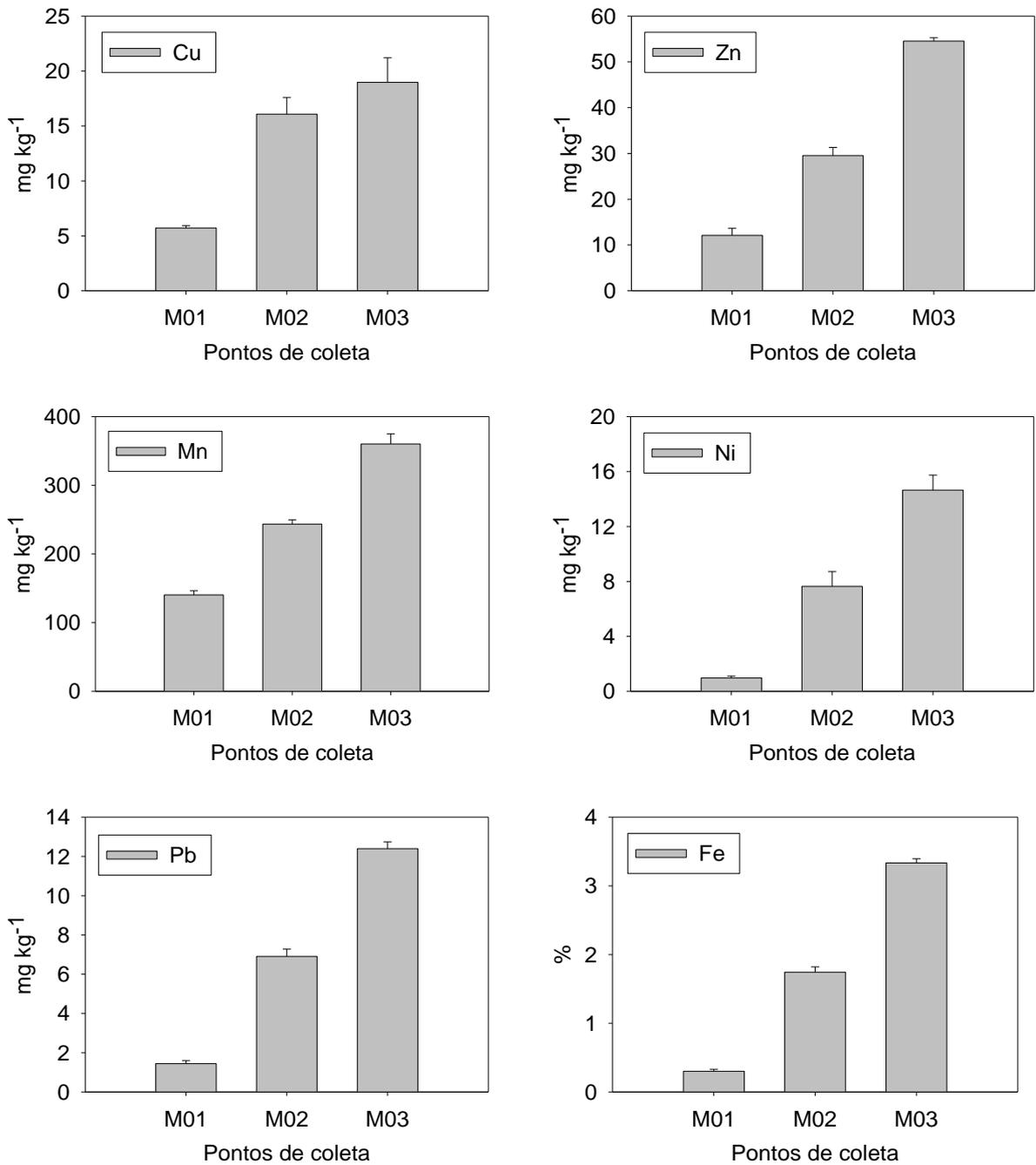


Figura 19. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT e NT no Transecto TM (continuação)

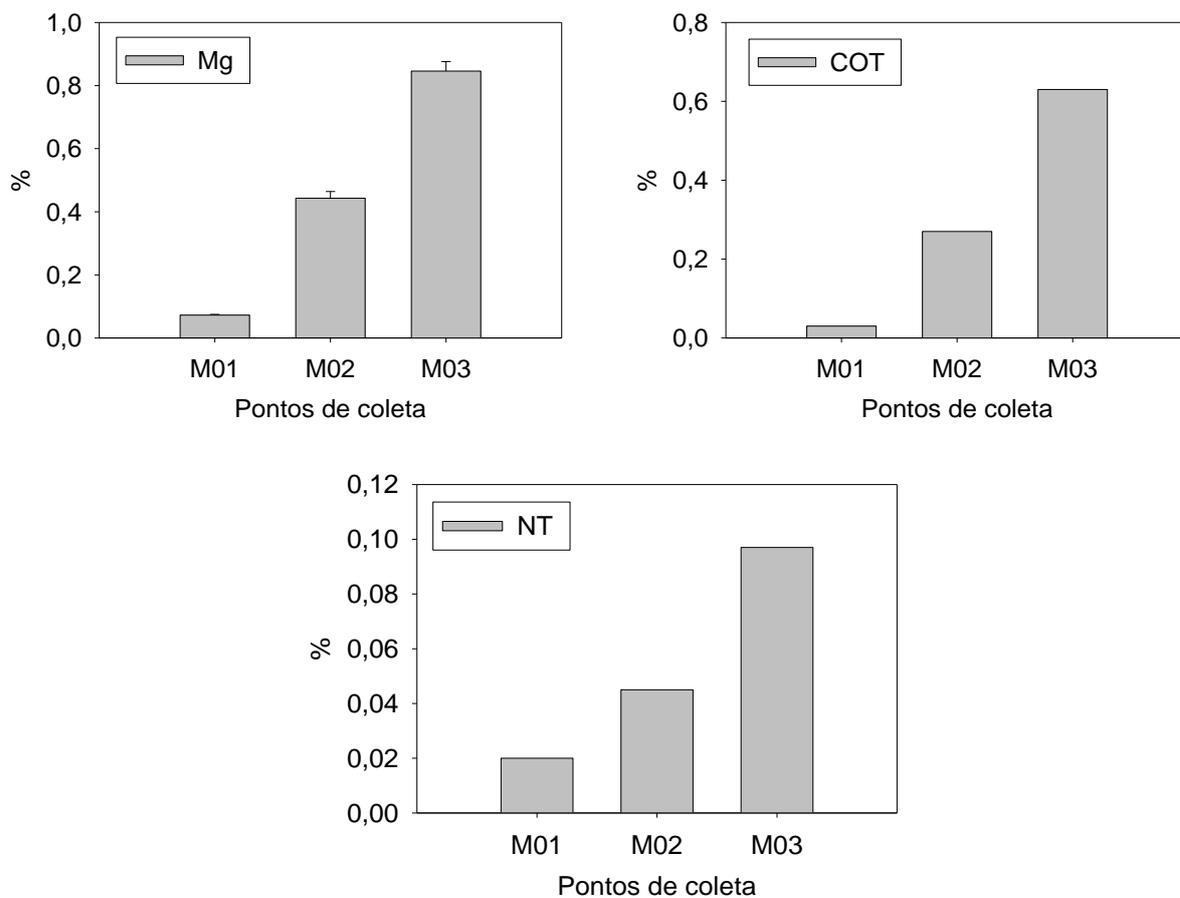


Figura 20. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT e NT no Transecto TSM

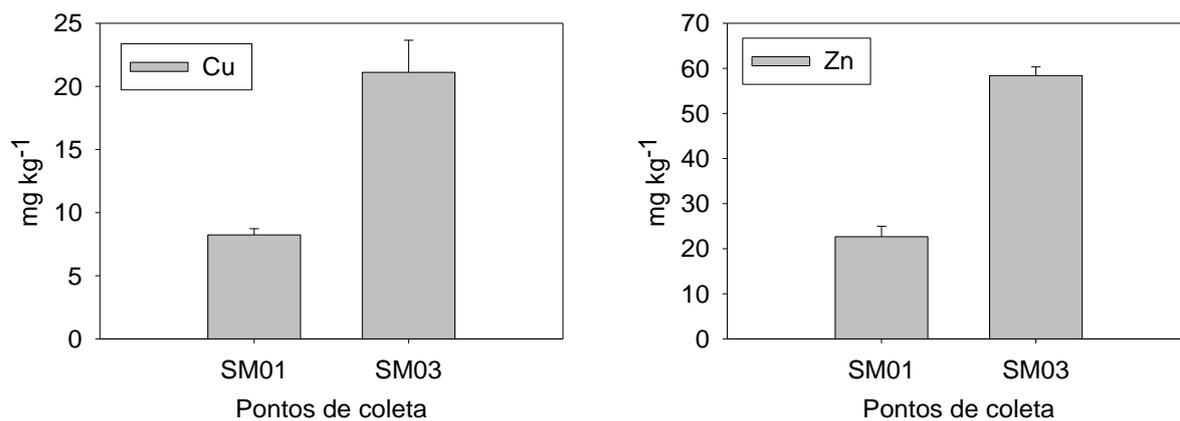
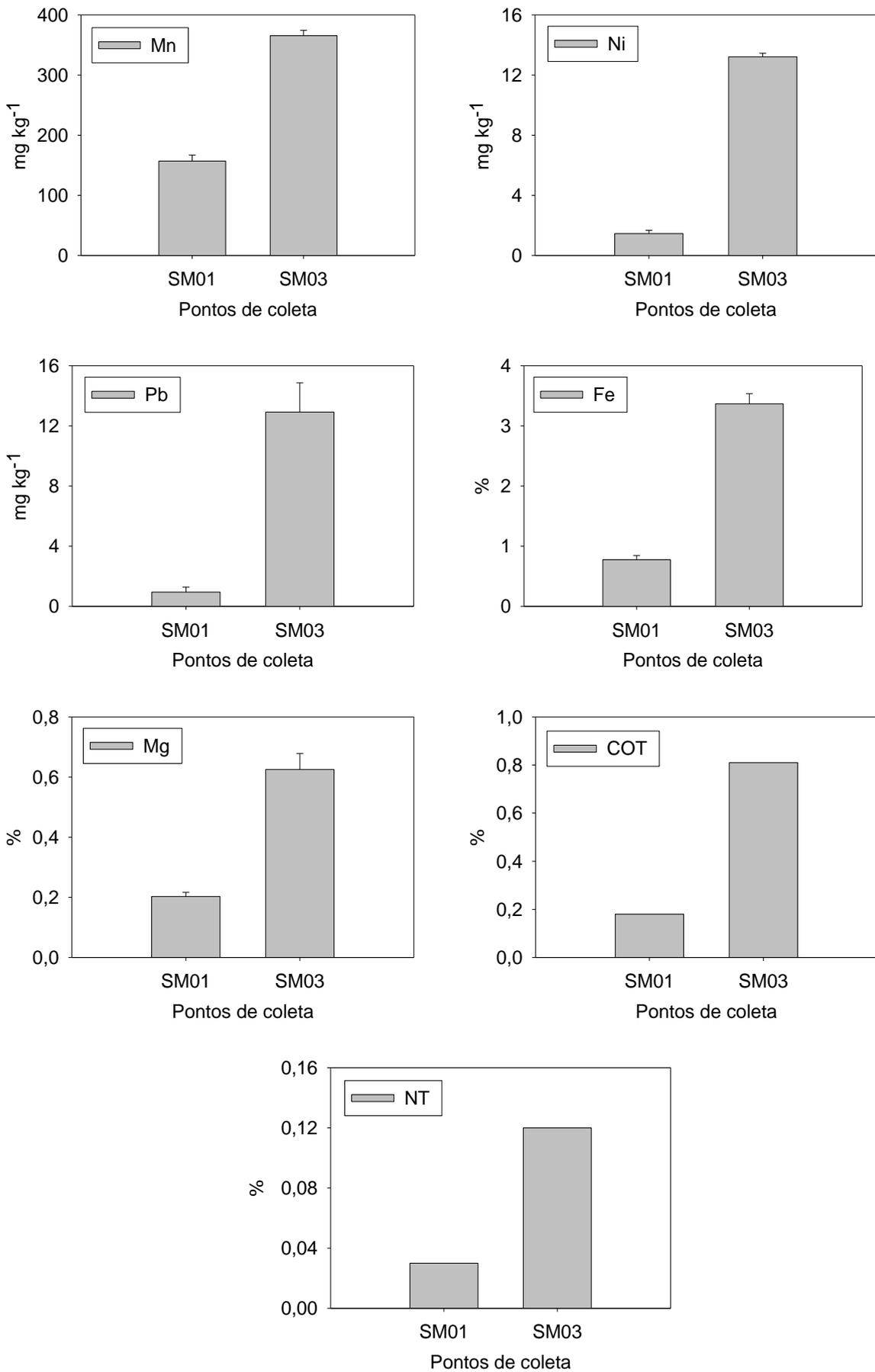


Figura 20. Distribuição de Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe, Mg, COT e NT no Transecto TSM (continuação)



Os transectos TM e TSM, também sugerem correlações positivas entre todos os elementos. De forma similar à maioria de transectos de outros períodos, observa-se uma tendência de sedimentação e acumulação elementar favorecida pelas condições energéticas do entorno. Assim, as menores concentrações são encontradas em áreas rasas onde as condições energéticas turbulentas são predominantes e as maiores concentrações são encontradas em profundidades maiores, onde a dinâmica das correntes torna-se mais fraca.

5.2.3.3. Correlações entre parâmetros das amostras de julho 2015

Para confirmar a existência ou ausência de correlação entre os parâmetros, a seguir é apresentada a matriz de correlação não paramétrica de Spearman (Tabela 19).

Tabela 19. Matriz de correlação não paramétrica de Spearman para dados correspondentes ao período de coleta de julho 2015.

Variável	Coeficientes de correlação*								
	Cu	Zn	Mn	Ni	Pb	Fe	Mg	COT	NT
Cu	1								
Zn	0,95	1							
Mn	0,94	0,95	1						
Ni	0,83	0,93	0,84	1					
Pb	0,88	0,95	0,88	0,98	1				
Fe	0,89	0,96	0,90	0,96	0,99	1			
Mg	0,81	0,92	0,83	0,98	0,94	0,95	1		
COT	0,75	0,88	0,78	0,92	0,95	0,94	0,89	1	
NT	0,71	0,84	0,74	0,85	0,91	0,91	0,84	0,98	1

*Matriz de correlação elaborada com o programa STATISTICA versão 8.0, utilizando um intervalo de confiança de 95%. Os valores em vermelho indicam correlações significativas ($p < 0,05$).

Através da matriz de correlação de Spearman, se confirma a existência de correlações positivas e significativas entre todos os parâmetros estudados. Estes resultados indicam uma interação entre os elementos e a matéria orgânica presente no sedimento. Além disto, a correlação significativa entre todos os elementos sugere uma fonte comum, sendo a origem natural a mais provável.

5.2.3.4. Determinação do FE para amostras de julho 2015

A seguir são apresentados os FE's correspondentes para os pontos de coleta do período de julho de 2015 (Tabela 20):

Tabela 20. Fatores de enriquecimento (FE) para Cu, Zn, Mn, Ni, Pb e Mg nos sedimentos superficiais correspondentes ao período de coleta de janeiro de 2015, usando Fe como elemento normalizador e dados da crosta terrestre como valores de referência.

Estação	Cu	Zn	Mn	Ni	Pb	Mg
A02	2,00	0,63	1,75	0,41	0,30	0,48
A03	0,54	0,47	0,51	0,25	0,84	0,51
A04	0,73	0,51	0,43	0,36	0,83	0,56
A05	0,54	0,48	0,58	0,20	0,86	0,56
A06	0,42	0,48	0,40	0,25	0,68	0,71
M01	2,00	1,11	1,98	0,23	0,41	0,52
M02	1,01	0,47	0,68	0,31	0,87	0,54
M03	0,62	0,45	0,53	0,31	0,81	0,54
SM01	1,16	0,80	0,98	0,13	0,55	0,56
SM03	0,69	0,48	0,53	0,28	0,84	0,40

Foi constatado que em todos os casos, obteve-se valores de $FE < 2$ para os metais analisados, indicando que estes são de fontes inteiramente naturais e que a influência de outras fontes é mínima.

6. CONCLUSÕES

Em base aos resultados apresentados neste trabalho, observou-se que a abundância de metais nos sedimentos da PCSB segue a ordem: Fe>Mg>Mn>Zn>Cu>Ni>Pb. Em todos os pontos de coleta estudados, as concentrações de metais, indicaram baixos níveis de contaminação, sendo inferiores do nível 1 estabelecido pela CONAMA. Exceções a isto foram observadas para algumas amostras de sedimentos referente à concentração de Ni, cujos valores foram levemente maiores do nível 1 (20,9 mg kg⁻¹), porém, consideravelmente menores do nível 2 (51,6 mg kg⁻¹), nível acima do qual, os riscos para a biota são importantes. Portanto, se conclui que em nenhuma amostra houve indícios de contaminação relevante.

Como resultado das correlações positivas encontradas neste estudo, pode-se inferir, que os metais seguem um processo de sedimentação similar e que a sua distribuição geoquímica nos sedimentos, é controlada por diferentes fases de complexação como as associações com os óxidos de Fe-Mn, COT e a fração fina dos sedimentos. Isto poderia ser confirmado através de aplicação da técnica de especiação química nos sedimentos. Alguns comportamentos diferenciados puderam ser observados especialmente para Mn e Mg, que poderiam estar relacionados a processos químicos originados após a sedimentação. Ao mesmo tempo, observou-se que a distribuição espacial dos sedimentos e os elementos associados a eles, é afetada pelas condições energéticas e alterações geomorfológicas submarinas.

Através do cálculo do fator de enriquecimento FE, foi verificado que a fonte dos metais avaliados é predominantemente natural. Uma possível contribuição antrópica foi verificada somente em alguns casos com valores de $2 < FE < 5$, os quais podem estar relacionados com a atividade pesqueira, circulação e manutenção de navios, introdução por via subterrânea ou efluentes e descargas de resíduos provenientes de atividades industriais, domésticas e municipais ou inclusive por derramamento de derivados do petróleo.

Dessa forma, este trabalho, forneceu os primeiros dados sobre a qualidade dos sedimentos da PCSB quanto a concentração biodisponível de metais, mostrando o comportamento de sua distribuição e tendência acumulativa nos sedimentos e indicando uma possível influência antrópica destes. Com isto, torna-se importante o monitoramento de metais nos sedimentos da PCSB.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Embora nenhum dos metais estudados apresentou níveis acima dos estabelecidos pela legislação, evidenciou-se uma possível contribuição dos mesmos por fontes antrópicas. Com isto, torna-se importante a investigação de todas as possíveis fontes, assim como também o monitoramento destes metais, incluindo no futuro, outros metais de interesse ambiental. Adicionalmente, poderiam ser aplicados outros métodos de preparo de amostra afim de conhecer não só a fração biodisponível dos metais, mas também a fração total, para assim, obter uma base de dados mais completa sobre a composição elementar dos sedimentos da PCSB.

Além disto, existe a necessidade de confirmação do comportamento diferenciado na distribuição de sedimentos apresentado no transecto TrP9, e a posterior investigação das possíveis causas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABSALONSEN, L.; SARAIVA, J. M. B. **Caracterização morfodinâmica das praias do Rio Grande do Sul. II Congresso sobre Planejamento e Gestão das Zonas Costeiras dos Países de Expressão Portuguesa, IX Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário, II Congresso do Quaternário dos Países de Língua Ibéricas** 2003.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability.** Third Edition. Dordrecht, London: Springer Netherlands, 2013. ISBN 978-94-007-4470-7.
- ALOMARY, A. A.; BELHADJ, S. Determination of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) by ICP-OES and their speciation in Algerian Mediterranean Sea sediments after a five-stage sequential extraction procedure. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 135, n. 1, p. 265-280 2007.
- ANVISA. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Resolução nº 899**, Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/RE_899_2003.pdf/10773d22-ab7f-473c-ab4e-6827dd5f4d42, 2003.
- AYRES NETO, A. Uso da sísmica de reflexão de alta resolução e da sonografia na exploração mineral submarina. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 18, n. 3, p. 241-256 2001.
- BASTAMI, K. D. et al. Geochemical speciation, bioavailability and source identification of selected metals in surface sediments of the Southern Caspian Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, n. 2, p. 1014-1023 2017.
- BAUMGARTEN, M. G. Z.; WALLNER-KERSANACH, M.; NIENCHESKI, L. F. H. **Manual de análises em oceanografia química.** Segunda edição Rio Grande, RS, Brasil: Editora FURG, 2010.
- BUAT-MENARD, P.; CHESSELET, R. Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 42, n. 3, p. 399-411 1979.
- BURNETT, W. C.; CABLE, J. E.; CORBETT, D. R. Radon Tracing of Submarine Groundwater Discharge in Coastal Environments. In: WANG, K. e GAMO, T. (Ed.). **Land and Marine Hydrogeology.** Amsterdam: Elsevier, 2003. p.25-43. ISBN 978-0-444-51479-0.
- CALLIARI, L. J. Sedimentação Marinha. In: CASTELLO, J. P. e KRUG, L. C. (Ed.). **Introdução às Ciências do Mar.** Pelotas, RS, Brasil: Editora Textos, 2015. cap. 4, p.74-111. ISBN 978-85-68539-00-2.

- CALLIARI, L. J. et al. Fine grain sediment transport and deposition in the Patos Lagoon–Cassino beach sedimentary system. **Continental Shelf Research**, v. 29, n. 3, p. 515-529 2009.
- CAMPOS, E. J. D. et al. A note on a mineralogical analysis of the sediments associated with the Plata River and Patos Lagoon outflows. **Continental Shelf Research**, v. 28, n. 13, p. 1687-1691 2008.
- CAMPOS, P. C. et al. Seasonal variability and coastal upwelling near Cape Santa Marta (Brazil). **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 118, n. 3, p. 1420-1433 2013.
- CAMPOS, P. C.; WEIGERT, S. C.; MADUREIRA, L. A. S. P. Ecobatimetria e características acústicas do leito oceânico na região do canal do Albardão-Rio Grande do Sul-Brasil. **Rev. Atlântica**, v. 31, p. 5-23 2009.
- CASTRO, B. M. et al. Multidisciplinary oceanographic processes on the Western Atlantic continental shelf between 4 N and 34 S. **The Global coastal Ocean**, v. 14, p. 259-293 2006.
- CCME. Canadian Environmental Quality Guidelines. Disponível em http://www.ccme.ca/en/resources/canadian_environmental_quality_guidelines/, 2014.
- CHAHARLANG, B. H. et al. Geochemical partitioning and pollution assessment of Ni and V as indicator of oil pollution in surface sediments from Shadegan wildlife refuge, Iran. **Marine Pollution Bulletin**, v. 111, n. 1–2, p. 247-259 2016.
- CHESTER, R. **Marine geochemistry**. Second Edition. Osney Mead, Oxford: Blackwell Science Ltd, 2009. ISBN 0-632-05432-8.
- CONAMA. Resolução N^o 454. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>, 2012.
- D'AQUINO, C. D. A. et al. Caracterização oceanográfica e do transporte de sedimentos em suspensão no estuário do Rio Mampituba, SC. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 29, n. 2, p. 217-230 2011.
- DE MAHIQUES, M. M. et al. Nd and Pb isotope signatures on the Southeastern South American upper margin: Implications for sediment transport and source rocks. **Marine Geology**, v. 250, n. 1–2, p. 51-63 2008.
- DELANEY, P. J. V. **Fisiografia e geologia de superfície da planície costeira do Rio Grande do Sul**. 1965. (Tese de doutorado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo USP, Publicação Especial da Escola de Geologia de Porto Alegre.
- EGGLETON, J.; THOMAS, K. V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 973-980 2004.

- EMILI, A. et al. Mobility of heavy metals from polluted sediments of a semi-enclosed basin: in situ benthic chamber experiments in Taranto's Mar Piccolo (Ionian Sea, Southern Italy). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 13, p. 12582-12595 2016.
- EPA. QA/QC Guidance for Sampling and Analysis of Sediments, Water, and Tissues for Dredged Material Evaluations. Disponível em: <https://www.epa.gov/ocean-dumping/qaqc-guidance-sampling-and-analysis-sediments-water-and-tissues-dredged-material>, 1995.
- EPA. METHOD 3050B Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils. Disponível em: <https://www.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-3050b-acid-digestion-sediments-sludges-and-soils>, p. 12, 1996.
- FERREIRA PINTO DE CARVALHO, I. **Distribuição e Fonte do Carbono Orgânico e Nitrogênio Total no Sedimento e no Material Particulado em Suspensão da Plataforma Continental Sul do Brasil**. 2016. (Dissertação de Mestrado). Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande FURG
- FIGUEIREDO, S. A. D. **Sedimentologia e suas implicações na morfodinâmica das praias adjacentes às desembocaduras lagunares e fluviais da costa do Rio Grande do Sul**. 2005. (Dissertação de Mestrado). FURG
- GRUBER, N. L. S. et al. Morphodynamic limits of shoreface and inner shelf at the northern coast of Rio Grande do Sul, Brazil. **Journal of Coastal Research**, p. 664-668 2006.
- HILL, P. S. et al. Sediment delivery to the seabed on continental margins. In: NITTROUER, C. A.; AUSTIN, J. A., *et al* (Ed.). **Continental Margin Sedimentation: From Sediment Transport to Sequence Stratigraphy**. Special publication of the International Association of Sedimentologists IAS: Blackwell Publishing, v.37, 2007. p.49-99. ISBN 9781405169349.
- INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos. **DOQ-CGCRE-008**, Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf, 2016.
- KIM, B. S. M. et al. Spatial distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediments from Baixada Santista, Southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 103, n. 1–2, p. 333-338 2016.
- LÉLIS, R. J.; CALLIARI, L. J. **Variabilidade da linha de costa oceânica adjacente às principais desembocaduras do Rio Grande do Sul, Brasil**. II Congresso sobre Planejamento e Gestão das Zonas Costeiras dos Países de Expressão Portuguesa/IX Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário/II Congresso do Quaternário dos Países de Língua Ibéricas. Recife, PE, Brasil 2003.
- LI, C. et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of Shuangtaizi estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 98, n. 1–2, p. 358-364 2015.

- LIBES, S. **Introduction to Marine Biogeochemistry**. Second Edition. Conway, South Carolina, U.S.: Academic Press, 2009. ISBN 978-0-12-088530-5.
- LINDEBOOM, H. The coastal zone: an ecosystem under pressure. In: FIELD, J. G.;HEMPEL, G., *et al* (Ed.). **Oceans 2020: Science, Trends, and the Challenge of Sustainability**: Island Press, v.2020, 2002. p.49-84. ISBN 9781559634700.
- LOPES DE PAIVA, M. **Sistemas aquíferos Serra Geral e Guarani: Relação com a oceanografia**. 2014. (Dissertação de Mestrado). Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande FURG
- MARINHO, C. H.; GIL, M. N.; ESTEVES, J. L. Distribution and origin of trace metals in sediments of a marine park (Northern San Jorge Gulf) from Argentina. **Marine Pollution Bulletin**, v. 72, n. 1, p. 260-263 2013.
- MARQUES, W. C. *et al*. **A dinâmica da pluma costeira da Lagoa dos Patos, Brasil. II Seminário e workshop em engenharia oceânica**. Rio Grande, RS, Brasil 2006.
- MARTIN, J. M.; WHITFIELD, M. The Significance of the River Input of Chemical Elements to the Ocean. In: WONG, C. S.;BOYLE, E., *et al* (Ed.). **Trace Metals in Sea Water**. New York: Plenum Press, 1983. p.265-296. ISBN 978-1-4757-6864-0.
- MARTINS, L.; URIEN, C.; MARTINS, I. Gênese dos sedimentos da plataforma continental atlântica entre o Rio Grande do Sul (Brasil) e Tierra del Fuego (Argentina). **Gravel**, v. 3, p. 85-102 2005.
- MASSOLO, S. *et al*. Geochemical fractionation of trace elements in sediments of Hugli River (Ganges) and Sundarban wetland (West Bengal, India). **Environmental monitoring and assessment**, v. 184, n. 12, p. 7561-7577 2012.
- MENDONÇA, L. F. *et al*. Regional modeling of the water masses and circulation annual variability at the Southern Brazilian Continental Shelf. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, 2016.
- MÖLLER JR, O. O. *et al*. The effects of river discharge and seasonal winds on the shelf off southeastern South America. **Continental Shelf Research**, v. 28, n. 13, p. 1607-1624 2008.
- MONTALVO, C. *et al*. Metal contents in sediments (Cd, Cu, Mg, Fe, Mn) as indicators of pollution of Palizada River, Mexico. **Environment and Pollution**, v. 3, n. 4, p. 89 2014.
- MULLIGAN, A. E.; EVANS, R. L.; LIZARRALDE, D. The role of paleochannels in groundwater/seawater exchange. **Journal of Hydrology**, v. 335, n. 3–4, p. 313-329 2007.
- NAGAI, R. H. *et al*. Hydrodynamic controls on the distribution of surface sediments from the southeast South American continental shelf between 23°S and 38°S. **Continental Shelf Research**, v. 89, p. 51-60 2014.

- NEYESTANI, M. R. et al. Geochemical speciation and ecological risk assessment of selected metals in the surface sediments of the northern Persian Gulf. **Marine Pollution Bulletin**, v. 109, n. 1, p. 603-611 2016.
- NIENCHESKI, L. F. Propriedades Químicas da Água de Mar. In: CASTELLO, J. P. e KRUG, L. C. (Ed.). **Introdução às Ciências do Mar**. Pelotas, RS, Brasil: Editora Textos, 2015. cap. 6, p.140-171. ISBN 978-85-68539-00-2.
- NIENCHESKI, L. F.; WINDOM, H. L.; MOORE, W. S. Controls on water column chemistry of the southern Brazilian continental shelf. **Continental Shelf Research**, v. 88, p. 126-139 2014.
- NIENCHESKI, L. F. H. et al. Natural background assessment and its anthropogenic contamination of Cd, Pb, Cu, Cr, Zn, Al and Fe in the sediments of the Southern area of Patos Lagoon. **Journal of Coastal Research**, p. 1040-1043 2006.
- NIENCHESKI, L. F. H. et al. Submarine groundwater discharge of nutrients to the ocean along a coastal lagoon barrier, Southern Brazil. **Marine Chemistry**, v. 106, n. 3–4, p. 546-561 2007.
- NITTROUER, C. A. et al. Writing a Rosetta stone: insights into continental-margin sedimentary processes and strata. In: NITTROUER, C. A.; AUSTIN, J. A., *et al* (Ed.). **Continental Margin Sedimentation: From Sediment Transport to Sequence Stratigraphy** Special publication of the International Association of Sedimentologists IAS: Blackwell Publishing, v.37, 2007. p.1-38. ISBN 9781405169349.
- NITTROUER, C. A. et al. **Continental margin sedimentation: From sediment transport to sequence stratigraphy (special publication 37 of the IAS)**. Special publication of the International Association of Sedimentologists IAS. Blackwell Publishing, 2009. ISBN 9781405169349.
- NOAA. Screening Quick Reference Tables. Disponível em <http://response.restoration.noaa.gov/environmental-restoration/environmental-assessment-tools/squirt-cards.html>, 2016.
- PINET, P. R. **Invitation to oceanography**. Fifth Edition. Jones & Bartlett Publishers, 2009. ISBN 978-0-7637-5993-3.
- PIOLA, A. R. et al. Subtropical shelf front off eastern South America. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 105, n. C3, p. 6565-6578 2000.
- PIOLA, A. R. et al. The influence of the Plata River discharge on the western South Atlantic shelf. **Geophysical Research Letters**, v. 32, n. 1, 2005.
- PIOLA, A. R.; RIVAS, A. Corrientes en la plataforma continental. In: BOSCHI, E. E. (Ed.). **Antecedentes históricos de las exploraciones en el mar y las características ambientales**: Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero (INIDEP): Mar del Plata, v.1, 1997. p.119-132. (El Mar Argentino y sus Recursos Pesqueros). ISBN 987-96244-8-3.

- POTLETTE, M.; ASMUS, M. L. Meio Ambiente Marinho e Impactos Antrópicos. In: CASTELLO, J. P. e KRUG, L. C. (Ed.). **Introdução às Ciências do Mar**. Pelotas, RS, Brasil: Editora Textos, 2015. cap. 16, p.500-520. ISBN 978-85-68539-00-2.
- RILEY, J. P.; CHESTER, R. **Introduction to marine chemistry**. London and New York: Academic Press, 1971. ISBN 0-12-588750-7.
- ROCHA, R.; GRIEP, G.; WEIGERT, S. MAPEAMENTO DO PALEOLEITO DO CANAL DO ALBARDÃO, BACIA DE PELOTAS-BRASIL. **REVISTA GEONORTE**, v. 5, n. 16, p. 203-207 2016.
- SCHINTU, M. et al. Heavy metal accumulation in surface sediments at the port of Cagliari (Sardinia, western Mediterranean): Environmental assessment using sequential extractions and benthic foraminifera. **Marine Pollution Bulletin**, v. 111, n. 1–2, p. 45-56 2016.
- SCHULZ, H. D.; ZABEL, M. **Marine geochemistry**. Second Edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. ISBN 978-3-540-32144-6.
- SHARIFUZZAMAN, S. M. et al. Heavy metals accumulation in coastal sediments. In: HASEGAWA, H.; MOFIZUR RAHMAN, I. M., *et al* (Ed.). **Environmental Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils**: Springer Japan, 2016. cap. 2, p.21-42. ISBN 978-4-431-55759-3.
- SOUSA, S. H. M. et al. Spatial sediment variability in a tropical tide dominated estuary: Sources and drivers. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 72, p. 115-125 2016.
- SREEKANTH, A. et al. Trace metal enrichment and organic matter sources in the surface sediments of Arabian Sea along southwest India (Kerala coast). **Marine Pollution Bulletin**, v. 101, n. 2, p. 938-946 2015.
- SUGUIO, K. **Introdução à Sedimentologia**. Ed. da Univ. de São Paulo USP. São Paulo: 1973. ISBN 9000001100779.
- SUTHERLAND, R. A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. **Environmental Geology**, v. 39, n. 6, p. 611-627 2000.
- SZEFER, P. et al. Heavy-metal pollution in surficial sediments from the southern Baltic Sea off Poland. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Environmental Science and Engineering and Toxic and Hazardous Substance Control**, v. 31, n. 10, p. 2723-2754 1996.
- URIEN, C. M.; MARTINS, L. R.; MARTINS, I. D. R. **Modelos deposicionais na Plataforma Continental do Rio Grande do Sul (Brasil), Uruguai e Buenos Aires (Argentina)**. VIII Congreso Geológico Argentino. Neuquen, Argentina: 639-658 p. 1980.
- VAZ, A. C.; MÖLLER JUNIOR, O. O.; ALMEIDA, T. L. D. Análise quantitativa da descarga dos rios afluentes da Lagoa dos Patos. **Rev. Atlântica**, v. 28, n. 1, p. 13-23 2006.

- WENTWORTH, C. K. A scale of grade and class terms for clastic sediments. **The Journal of Geology**, v. 30, n. 5, p. 377-392 1922.
- WOLANSKI, E. et al. Ecohydrology as a new tool for sustainable management of estuaries and coastal waters. **Wetlands Ecology and Management**, v. 12, n. 4, p. 235-276 2004.
- WOLANSKI, E.; ELLIOTT, M. **Estuarine Ecohydrology: an Introduction**. Second Edition. Elsevier Science, 2015. ISBN 978-0-444-63398-9.
- ZASSO, L.; BARBOZA, E.; GRUBER, N. Alterações na Deriva Litorânea e no Balanço Sedimentar nas Adjacências dos Molhes do Rio Mampituba/RS-SC. **Gravel**, v. 11, n. 1, p. 1-17 2013.
- ZHANG, C. et al. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. **Environment International**, v. 73, p. 270-281 2014.

9. ANEXOS

Tabela 21. Granulometria para amostras coletadas durante o período de Julho 2014

Estação	Finos (%) ($<0,063 \mu\text{m}$)	Grosseiros (%) ($>0,063 \mu\text{m}$)
TRN – 1	25,48	74,52
TRN – 2	8,07	91,93
TRN – 3	44,15	55,85
TRN – 4	68,57	31,53
TRN – 5	99,58	0,42
TRC – 5	99,53	0,47
TRC – 4	64,02	35,98
TRC – 3	39,02	60,98
TRC – 2	1,47	98,53
TRC – 1	26,17	73,83
Mampituba	3,51	96,46
Lobos	58,28	41,72
Guarita	3,03	96,97
TRS – 1	28,80	71,20
Pal – 10	28,68	71,32
Pal – 9	19,98	80,02
Pal – 8	23,50	76,50
Pal – 7	28,24	71,76
Pal – 6	3,41	96,59
Pal – 5	72,11	27,89
TrP3 II	48,40	51,60
TrP3 III	57,49	42,51
Pal – 4	10,42	89,58
Pal – 3	62,67	37,33
Pal – 2	72,11	27,89
Pal – 1	86,67	13,93
TrP9 II	2,06	97,94
TrP9 II	1,17	98,83

Fonte: base de dados do Projeto do INCT

Tabela 22. Granulometria, Carbono Total e Nitrogênio Total para amostras coletadas durante o período de janeiro 2015

Estação	Finos (%) (<0,063 µm)	Grosseiros (%) (>0,063 µm)	COT (%)	NT (%)
A01	3,99	96,01	0,12	0,03
A02	6,83	93,17	0,13	0,03
A03	56,66	43,34	0,58	0,10
A04	93,27	6,73	1,10	0,16
A05	31,37	68,63	0,22	0,04
A06	32,66	67,34	0,36	0,06
A07	91,70	8,30	0,90	0,14
T01	4,09	95,91	0,12	0,03
T02	N.R.	N.R.	0,50	0,08
SM01	2,51	97,49	N.R.	N.R.
SM03	18,62	81,38	0,80	0,13
SM04	84,97	15,03	0,24	0,05

Fonte: base de dados do Projeto do INCT

Tabela 23. Carbono Total e Nitrogênio Total para amostras coletadas durante o período de julho 2015.

Estação	COT (%)	NT (%)
A02	0,05	<0,02
A03	0,67	0,10
A04	1,13	0,22
A05	0,48	0,10
A06	0,46	0,07
M01	--	--
M02	0,27	0,05
M03	0,63	0,10
SM01	--	--
SM03	0,81	0,12

Fonte: base de dados do Projeto do INCT