

**Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da
Atividade de Perfuração – Fase II Etapa I**

Área Geográfica da Bacia de Santos

PMAEper Fase II Etapa I - AGBS

Volume I

Revisão 00

Março/2025



E&P

CONTROLE DE REVISÕES

REV.	DESCRIÇÃO								DATA
00	Documento Original								07/03/2025

SUMÁRIO GERAL - CAPÍTULOS

I – APRESENTAÇÃO	1
II. SELEÇÃO DOS POÇOS PARA O MONITORAMENTO NA AGBS	4
II.1 – Critérios para a seleção dos poços	5
II.2 – Procedimento Adotado	6
II.3 – Volumes de cascalho e fluido de perfuração descartados no mar e poços selecionados para a avaliação ambiental na AGBS	8
II.4 – ANEXOS	13
III. METODOLOGIAS DE AMOSTRAGEM, ANALÍTICA E DE TRATAMENTO DE DADOS	14
III.1 – MÉTODOS DE AMOSTRAGEM	17
III.1.1 – Período de Execução e Embarcações Utilizadas	17
III.1.2 – Malha amostral	22
III.1.3 – Esforço amostral	28
III.1.4 – Metodologia de coleta	34
III.1.4.1 – Coleta de sedimento com amostrador de fundo	34
III.1.4.2 – Aquisição de imagens de PV/SPI	42
III.1.4.2.1 – Imagens de visão planar da superfície sedimentar – Plan View (PV)	43
III.1.4.2.2 – Imagens do perfil sedimentar (SPI)	44
III.1.4.2.3 – Validação das imagens de SPI e PV	45
III.2 – MÉTODOS DE ANÁLISES	48
III.3 – MÉTODOS DE TRATAMENTO E ANÁLISE DE DADOS	50
III.3.1 – Designações das amostras nas análises estatísticas	50
III.3.2 – Análises estatísticas	51
Análises exploratórias multivariadas e univariadas	53
Análises inferenciais multivariadas e univariadas (PERMANOVA e PERMDISP)	53
III.3.3 – Outros recursos de dados	55
III.4 – ANEXOS	56
IV.1 – SEDIMENTOLOGIA (GRANULOMETRIA E TEOR DE CARBONATOS)	57
RESUMO	58
IV.1.1 – INTRODUÇÃO	60
IV.1.1.1 – Objetivo Principal	67
IV.1.1.1.1 – Objetivos Específicos	67
IV.1.2 – METODOLOGIAS APLICADAS	68

IV.1.2.1 – Metodologia de Campo	68
IV.1.2.2 – Metodologia Analítica	68
IV.1.2.2.1 – Granulometria	68
IV.1.2.2.2 – Teor de Carbonatos	74
IV.1.2.2 – Metodologia de Tratamento e Análise de Dados	76
IV.1.3 – RESULTADOS	80
IV.1.3.1 – Distribuição da Granulometria	80
IV.1.3.2 – Análises estatísticas - Granulometria	89
IV.1.3.2.1 – Comparação entre Campos/Áreas	89
c) Análise de similaridade de porcentagens - SIMPER	92
IV.1.3.2.2 – Comparação entre Estações de Poço e de Grade	93
IV.1.3.3 – Distribuição dos parâmetros estatísticos da Granulometria	96
IV.1.3.4 – Distribuição do Teor de Carbonatos	101
IV.1.3.5 – Análises estatísticas - Teor de Carbonatos	104
IV.1.3.5.1 – Comparações entre Campos/Áreas	104
IV.1.3.5.2 – Comparações entre Estações de Poço e de Grade	107
IV.1.3.6 – Faciologia	110
IV.1.3.6.1 – Resultados das camadas de vazas coletadas em campo	115
IV.1.4 – DISCUSSÃO	118
IV.1.5 – CONCLUSÕES	126
IV.1.6 – REFERÊNCIAS	130
IV.1.7 – ANEXOS	135

IV.2 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA MATÉRIA ORGÂNICA (COT E NT)	136
RESUMO	137
IV.2.1 – INTRODUÇÃO	139
IV.2.1.1 – Objetivo Principal	142
IV.2.1.1.1 – Objetivos Específicos	142
IV.2.2 – METODOLOGIAS APLICADAS	143
IV.2.2.1 – Metodologia Analítica	143
IV.2.2.2 – Controles Analíticos	147
IV.2.2.3 – Metodologia de Tratamento e Análise de Dados	149
IV.2.3 – RESULTADOS	150
IV.2.3.1 – Distribuição de COT e NT: Composição Elementar da Matéria Orgânica	150
IV.2.3.2 – Análises estatísticas	158
IV.2.3.2.1 – Comparação entre Campos/Áreas	158
a) Análises exploratórias bivariadas	158
b) Análises inferenciais bivariadas	160

IV.2.3.2.2 – Comparação entre Estações de Poço e de Grade	161
a) Análises exploratórias bivariadas	161
b) Análises inferenciais bivariadas	163
IV.2.3.2.3 – Relações entre a Composição Elementar e a Sedimentologia	165
IV.2.3.2.4 – Resultados das camadas de vazas coletadas em campo	168
IV.2.4 – DISCUSSÃO	169
IV.2.4.1 - Variabilidade espacial	170
IV.2.4.2 – Características da matéria orgânica	172
IV.2.4.3 – Comparações com valores de referência e outros estudos	176
IV.2.5 – CONCLUSÕES	180
IV.2.6 – REFERÊNCIAS	182
IV.2.7 – ANEXOS	187
IV.3 – METAIS E SEMIMETAIS	188
RESUMO	190
IV.3.1 – INTRODUÇÃO	192
IV.3.1.1 – Objetivo Principal	194
IV.3.1.1.1 – Objetivos Específicos	195
IV.3.2 – METODOLOGIAS APLICADAS	196
IV.3.2.1 – Metodologia Analítica	196
IV.3.2.1.1 – Pré-tratamento das amostras – Metais e Semimetais, exceto Hg	196
IV.3.2.1.2 – Pré-tratamento das amostras de Hg	198
IV.3.2.1.3 – Determinação elementar em amostras de sedimentos	199
IV.3.2.1.4 – Controles Analíticos	203
IV.3.2.2 – Metodologia de Tratamento e Análise de Dados	207
IV.3.3 – RESULTADOS	211
IV.3.3.1 – Distribuição de Metais e Semimetais	211
IV.3.3.1.1 – Alumínio, Ferro, Cromo e Vanádio	211
IV.3.3.1.2 – Cobre, Zinco e Mercúrio	213
IV.3.3.1.3 – Cádmio, Chumbo e Arsênio	215
IV.3.3.1.4 – Manganês e Níquel	217
IV.3.3.1.5 – Bário	219
IV.3.3.2 – Análises estatísticas multivariadas	221
IV.3.3.2.1 – Comparação entre os Campos	221
IV.3.3.2.2 – Comparação entre as estações de poço e grade	224
IV.3.3.3 – Relações entre os parâmetros: Correlação de Spearman entre os parâmetros analisados	228
IV.3.4 – DISCUSSÃO	234
IV.3.4.1 – Caracterização dos campos estudados	234

IV.3.4.2 – Variabilidade entre estações tipo poço e grade	238
IV.3.4.3 – Comparação do PMAEper-AGBS com PCR-BS e outros estudos	242
IV.3.4.4 – Avaliação da contaminação e qualidade do sedimento	247
IV.3.5 – CONCLUSÕES	256
IV.3.6 - REFERÊNCIAS	258
IV.3.7 – ANEXOS	267
IV.4 – HIDROCARBONETOS (HPA, Alifáticos e HTP)	268
RESUMO	271
IV.4.1 – INTRODUÇÃO	272
IV.4.1.1 – Objetivo Principal	275
IV.4.1.1.1 – Objetivos Específicos	275
IV.4.2 – METODOLOGIAS APLICADAS	276
IV.4.2.1 – Metodologia Analítica	276
IV.4.2.1.1 – Pré-Tratamento das Amostras	276
IV.4.2.1.2 – Quantificação	277
IV.4.2.1.3 – Controles Analíticos	282
IV.4.2.2 – Metodologia de Tratamento e Análise de Dados	285
IV.4.3 – RESULTADOS	287
IV.4.3.1 – Distribuição de Hidrocarbonetos	287
IV.4.3.1.1 – HPAs	289
IV.4.3.1.2 – Hidrocarbonetos Alifáticos	292
IV.4.3.1.3 – HTP	295
IV.4.3.2 – Análises estatísticas	296
IV.4.3.2.1 – Comparação entre os Campos	296
a) Análises exploratórias multivariadas	296
b) Análises inferenciais multivariadas	299
c) Análise de similaridade de porcentagens – SIMPER	300
IV.4.3.2.2 – Comparação entre Estações de Poço e de Grade	300
IV.4.3.2.3 – Correlação de Spearman: Relações entre os parâmetros analisados	306
IV.4.3.3 – Detalhamento dos Valores Extremos (Outliers)	311
IV.4.4 – DISCUSSÃO	314
IV.4.4.1 – Variação geográfica e batimétrica de hidrocarbonetos em sedimentos da AGBS e comparação regional da Bacia de Santos e com outras regiões na margem continental	314
IV.4.4.2 – Avaliação da qualidade do sedimento devido à presença de hidrocarbonetos	319
IV.4.4.3 – Origem dos hidrocarbonetos no sedimento	322
IV.4.4.3.1 – Índices diagnósticos	322

IV.4.4.3.2 – Agrupamento (estatística multiparamétrica) das áreas da Bacia de Santos com base em variáveis orgânicas, inorgânicas e granulometria	329
IV.4.5 – CONCLUSÕES	335
IV.4.6 - REFERÊNCIAS	337
IV.4.7 – ANEXOS	342

LISTA DE FIGURAS

Figura II.3-1: Mapa dos campos produtores de Lula, com os volumes dos descartes de fluidos e cascalhos dos poços que passaram pelos critérios de seleção. Destaque para os poços que foram selecionados para a avaliação ambiental.	10
Figura II.3-2: Mapa do campo produtor de Búzios, com os volumes dos descartes de fluidos e cascalhos dos poços que passaram pelos critérios de seleção. Destaque para os poços que foram selecionados para a avaliação ambiental.	11
Figura II.3-3: Mapa do campo produtor de Sapinhoá, com os volumes dos descartes de fluidos e cascalhos dos poços que passaram pelos critérios de seleção. Destaque para os poços que foram selecionados para a avaliação ambiental.	12
Figura III.1.1-1: Embarcação RSV Parcel das Paredes utilizada durante a coleta de sedimento do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.	17
Figura III.1.1-2: Embarcação RV Ocean Stalwart utilizada durante a aquisição de imagens PV/SPI do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.	18
Figura III.1.1-3: Atividades diárias do período de coleta de sedimento do PMAEper Fase II – Etapa I, na AGBS.	19
Figura III.1.1-4: Atividades diárias do período de imageamento do sedimento com SPI do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.	21
Figura III.1.2-1: Área Geográfica da Bacia de Santos (AGBS) e suas áreas de produção de Búzios (BUZ), Lula (LL) e Sapinhoá (SPH).	23
Figura III.1.2-2: Mapa da malha amostral para a avaliação ambiental dos poços selecionados no campo de Búzios. Detalhe dos “buffers” de 100 m de raio ao redor das estruturas de fundo e 500 m das unidades estacionárias de produção (UEP).	25
Figura III.1.2-3: Mapa da malha amostral para a avaliação ambiental dos poços selecionados no campo de Lula. Detalhe dos “buffers” de 100 m de raio ao redor das estruturas de fundo e 500 m das unidades estacionárias de produção (UEP).	26
Figura III.1.2-4: Mapa da malha amostral para a avaliação ambiental do poço selecionado no campo de Sapinhoá. Detalhe dos “buffers” de 100 m de raio ao redor das estruturas de fundo e 500 m das unidades estacionárias de produção (UEP).	27
Figura III.1.3-1: Esforço amostral por área na coleta de sedimento do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.	29
Figura III.1.3-2: Mapas mostrando os ajustes pré-campo para a AGBS: estações G#07, G#28, P#04, P#05 e P#06 na área de Búzios (A, B e C) e estações G#57, P#15, P#24, P#25, P#26, P#27, P#28 e G#69 na área de Lula (D, E, F e G), do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.	30
Figura III.1.3-3: Mapa mostrando a realocação da estação G#31_R em Lula, do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.	31
Figura III.1.3-4: Esforço amostral por área para aquisição das imagens SPI do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.	33

Figura III.1.4.1-1: Registros fotográficos das amostras de camadas de vazas identificadas em campo (A): Visão da superfície do box-corer da estação LL-G#56; (B): Subamostra da estação LL-G#56; (C): Subamostra da estação SPH-G#02; (D): Detalhe da camada superficial de subamostra da estação SPH-G#02.	35
Figura III.1.4.1-2: Mapa de distribuição das estações sem/com presença de camadas de vazas e estações de coleta no campo de Lula (LL) e Sapinhoá (SPH) da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	36
Figura III.1.4.1-3: Box-corer utilizado na coleta de sedimentos do PMAEper Fase II – Etapa I da AGBS.	37
Figura III.1.4.1-4: Esquema de distribuição dos gabaritos para subamostragem dos parâmetros obtidos no PMAEper Fase II - Etapa I da AGBS. Legenda: 1 - Testemunho extrudido, 2 - COT/NT/Carbonatos, 3 - Granulometria, 4 – Metais e Semimetais (Backup), 5 – Metais e Semimetais e Mercúrio e 6 – Hidrocarbonetos.	39
Figura III.1.4.1-5: Frascaria utilizada para acondicionamento das amostras de sedimento do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS. 1 – Tubos Falcon: Metais e Semimetais; 2 – Frasco de alumínio: COT/NT/Carbonatos; 3 – Frasco de polietileno: Granulometria; 4 – Frasco de alumínio: Hidrocarbonetos.	41
Figura III.1.4.1-6: Imagem mostrando o perfil vertical do sedimento na campanha amostral do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.	41
Figura III.1.4.2-1: Equipamento SPI (Sediment Profile Imaging) utilizado na aquisição das imagens de PV e SPI, durante a amostragem do PMAEper Fase II – Etapa I, na AGBS.	42
Figura III.1.4.2-2: Sequência operacional do uso combinado da câmera de visão planar (PV) e do perfilador de imagem sedimentar (SPI).	43
Figura III.1.4.2.1-1: Exemplo de imagem resultante da câmera de visão planar da superfície sedimentar, obtida durante a amostragem da estação G#28_PV1 (área de Lula), do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.	44
Figura III.1.4.2.2-1: Imagem resultante do SPI mostrando a interface água/sedimento, obtida durante a amostragem da estação G#28_SPI1B (área de Lula) do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.	45
Figura III.3.3-1: Mapa mostrando a localização das estações do PMAEper e as estações selecionadas para comparação com o PCR-BS.	55
Figura IV.1.1-1: Mapa das províncias fisiográficas da Bacia de Santos, delimitadas por cotas batimétricas. A Plataforma Continental possui largura de 76 km a 197 km, com quebra entre -150 m e -200 m e declividades suaves de 0° a 1°. O Talude Continental estende-se de -200 m a -2000 m, apresentando inclinações de 2° a 8°. O Platô de São Paulo exibe morfologia suave, com declividades variando de 1° a mais de 10° em áreas de afloramento (Adaptado de Petrobrás, 2022).	61
Figura IV.1.1-2: Imagens em perspectiva 3D da geomorfologia do fundo marinho da Bacia de Santos: Modelo digital de elevação com exagero vertical, destacando as províncias fisiográficas e as feições morfológicas de média escala.	62

Figura IV.1.1-3: Mapa faciológico da Bacia de Santos, ilustrando a distribuição das principais fácies sedimentares. Na plataforma continental predominam depósitos de areia, resultantes do aporte fluvial e da influência de processos hidrodinâmicos. No talude continental e no Platô de São Paulo prevalecem fácies de marga, lama e vaza, compostas por sedimentos finos e carbonáticos, refletindo ambientes de sedimentação profunda e baixa energia (Adaptado de Petrobras, 2015).	63
Figura IV.1.1-4: Perfil de sedimentação característica do talude e Platô de São Paulo, com sedimentos compostos por lammas e vazas carbonáticas: exemplo da estação SPH-G04 do PMAEper-AGBS.	64
Figura IV.1.2.2.1-1: Granulômetro a laser Malvern®, Hydro 2000 UM. Equipamento na Unidade Multiusuário de Análises Ambientais (UMAA/UFRJ)	70
Figura IV.1.2.2.1-2: Exemplo do layout do software do granulômetro a laser (Malvern®, Hydro 2000 UM) mostrando o grau de obscuração de uma amostra de sedimento.	70
Figura IV.1.2.2.1-3: Exemplo do layout do software do granulômetro a laser (Malvern®, Hydro 2000 UM) mostrando a sobreposição das curvas de réplicas analíticas da granulometria com sua respectiva variação do desvio padrão (S.D.) da média.	71
Figura IV.1.2.2-1: Classificação do sedimento em relação ao teor de carbonatos (modificado de Dias, 1996) apresentada nos mapas de distribuição.	79
Figura IV.1.3.1-1: (A): Gráfico de barras dos valores dos somatórios de Cascalhos, Areias e Lamas nas estações de Poço (P) e de Grade (G) dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I e (B): Gráfico das subclasses de Granulometria nas estações de Poço (P) e de Grade (G) dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	84
Figura IV.1.3.1-2: Diagrama triangular segundo classificação textural de Folk & Ward (1957) de composição textural do sedimento (%) do campo de Búzios (BUZ) e suas respectivas estações de Poço (círculos azuis) e de Grade (círculos vermelhos) da campanha da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	86
Figura IV.1.3.1-3: Diagrama triangular segundo classificação textural de Folk & Ward (1957) de composição textural do sedimento (%) do campo de Lula (LL) e suas respectivas estações de Poço (círculos azuis) e de Grade (círculos vermelhos) da campanha da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	87
Figura IV.1.3.1-4: Diagrama triangular segundo classificação textural de Folk & Ward (1957) de composição textural do sedimento (%) do campo de Sapinhoá (SPH) e suas respectivas estações de Poço (círculos azuis) e de Grade (círculos vermelhos) da campanha da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	88
Figura IV.1.3.2.1-1: Diagrama NMDS com base na matriz de distância (Euclidiana) entre os campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I considerando como variáveis as subclasses granulométricas.	90
Figura IV.1.3.2.1-2: Contribuição (%) da análise SIMPER para a granulometria entre os campos do PMAEperII-AGBS.	92

Figura IV.1.3.2.2-1: Diagrama NMDS das frações granulométricas entre categorias as estações de Poço e de Grade (A) e entre campo x categoria (B) na campanha da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	94
Figura IV.1.3.3-1: (A): Gráfico box-plot do tamanho médio do grão (ϕ) das estações dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I considerando as estações de Poço (P) e Grade (G) em conjunto (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers); (B): Gráfico de barras das médias e desvios-padrão do tamanho médio do grão (ϕ) nas estações de P e G em cada campo. GERAL representa o conjunto de todos os campos.	97
Figura IV.1.3.3-2: Gráfico de dispersão entre o tamanho médio do grão e o selecionamento.	98
Figura IV.1.3.3-3: Gráfico de dispersão entre o tamanho médio do grão e a assimetria.	99
Figura IV.1.3.3-4: Gráfico de dispersão entre o tamanho médio do grão e a curtose.	100
Figura IV.1.3.4-1: (A): Gráfico box-plot do teor de carbonatos (%) das estações dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I considerando as estações de P e G em conjunto (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers); (B): Gráfico de barras das médias e desvio-padrão do teor de carbonatos (%) nas estações de P e G em cada campo. "Geral" representa o conjunto de todos os campos.	103
Figura IV.1.3.5.1-1: Diagrama NMDS com base na matriz de distância (Euclidiana) entre as estações dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I considerando como variável o teor de carbonatos; com rótulo (A) e sem rótulo (B). Vetores acessórios: somatórios de cascalho, areia e lama.	105
Figura IV.1.3.5.2-1: Diagrama NMDS com base na matriz de distância (Euclidiana) entre as categorias de Poço e de Grade de todos os campos (A) e entre campo x categoria (B) da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I considerando como variável o teor de carbonatos. Vetores acessórios: somatórios de cascalho, areia e lama.	108
Figura IV.1.3.6-1: Classificação do sedimento em relação ao percentual de carbonatos (Dias, 1996) da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	111
Figura IV.1.3.6-2: Distribuição espacial da classificação média de carbonatos (Dias, 1996) nos campos de BUZ, LL e SPH da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	111
Figura IV.1.3.6-3: Percentual de amostras de acordo com a classificação de Shepard (1954) nas estações de Poço (P) e de Grade (G) dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	112
Figura IV.1.3.6-3: Percentual de amostras de acordo com a classificação de Larssonneur (Dias, 1996) nas estações de Poço (P) e de Grade (G) dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	113
Figura IV.1.3.6-5: Mapa média da classificação de Larssonneur para carbonatos (Dias, 1996) nos campos (BUZ, LL e SPH) da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	114

Figura IV.2.2.1-1: Analisador Elementar de Carbono e Nitrogênio, Flash 2000 HT/Delta Advantage ThermoFischer® (parte superior Flash 2000, parte inferior Delta Advantage). Equipamento na Unidade Multiusuário de Análises Ambientais (UMAA/UFRJ).	143
Figura IV.2.2.1-2: Mesa agitadora Solab®. Equipamento na Unidade Multiusuário de Análises Ambientais (UMAA/UFRJ)	144
Figura IV.2.2.1-3: Esquema da combustão catalítica em Analisador Elementar de Carbono e Nitrogênio (CHN).	145
Figura IV.2.3.1-1: (A): Gráfico box-plot de COT (%) nas estações dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I considerando as estações de P e G em conjunto (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers); (B): Gráfico de barras das médias e desvios-padrão de COT (%) nas estações de P e G em cada campo. GERAL representa o conjunto de todos os campos.	153
Figura IV.2.3.1-2: (A): Gráfico box-plot de NT (%) nas estações dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I considerando as estações de P e G em conjunto (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers); (B): Gráfico de barras das médias e desvios-padrão de NT (%) nas estações de P e G em cada campo. GERAL representa o conjunto de todos os campos.	155
Figura IV.2.3.1-3: (A): Gráfico box-plot da razão C:N nas estações dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I considerando as estações de P e G em conjunto (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers); (B): Gráfico de barras das médias e desvios-padrão da razão C:N nas estações de P e G em cada campo. GERAL representa o conjunto de todos os campos.	157
Figura IV.2.3.2.1-1: Diagrama NMDS com base na matriz de distância (Euclidiana) entre as estações dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I considerando como variáveis as concentrações de COT e NT. Vetores acessórios: lama, areia, cascalho e carbonatos (CARB).	159
Figura IV.2.3.2.2-1: Diagrama NMDS de COT e NT entre as categorias de Poço e de Grade dos campos (A) e entre campos x categorias (B) da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I. Vetores acessórios: lama, areia, cascalho e carbonatos (CARB).	162
Figura IV.2.3.2.3-1: Dispersão entre a composição elementar da matéria orgânica (COT e NT) e sedimentologia (areia, lama, teor de carbonatos) nas isóbatas dos campos (BUZ, LL e SPH) da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	166
Figura IV.2.3.2.3-2: Correlação de Spearman entre a composição elementar (COT e NT) e as frações granulométricas (Areia e Lama), carbonatos e isóbata: (A) todas as amostras, (B) amostras do campo BUZ e (C) das amostras do campo LL. (Esta análise não foi realizada para o campo SPH devido ao baixo número de amostras). NOTA: Os asteriscos indicam correlações significativas ($p < 0,05$); espaços em branco: indicam correlações iguais ou próximas a 0,	167
Figura IV.2.4.2-1: Mapa da distribuição da razão C:N nos três campos (Búzios, Lula e Sapinhoá) da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I. Razão C:N: Marinha tipo 2 = >5,0 a 8,0; Mistura de fontes = >8,0 a 12,0 (Leng et al. (2005).	174

Figura IV.3.3.1.1-1: Concentrações de Al, Fe, Cr e V (mg kg ⁻¹). A: Gráfico boxplot considerando as estações poço e grade em conjunto (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers). Geral representa o conjunto de dados dos campos; B: Gráfico de barras dos valores médios e desvios-padrão das estações poço e grade	212
Figura IV.3.3.1.2-1: Concentrações de Cu, Zn e Hg (mg kg ⁻¹) nos três campos do PMAEper AGBS. A: Gráfico boxplot considerando as estações poço e grade em conjunto (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers). Geral representa o conjunto de todos os campos; B: Gráfico de barras dos valores médios e desvios-padrão das estações poço e grade.	214
Figura IV.3.3.1.3-1: Concentrações de Cd, Pb e As (mg kg ⁻¹) da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I, A: Gráfico boxplot considerando as estações poço e grade em conjunto (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers). Geral representa o conjunto de todos os campos; B: Gráfico de barras dos valores médios e desvios-padrão das estações poço e grade.	216
Figura IV.3.3.1.4-1: Concentrações de Mn e Ni (mg kg ⁻¹) da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I, A: Gráfico boxplot considerando as estações poço e grade em conjunto (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers). Geral representa o conjunto de todos os campos; B: Gráfico de barras dos valores médios e desvios-padrão das estações poço e grade.	218
Figura IV.3.3.1.5-1: Concentrações de Ba (mg kg ⁻¹) da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I, A: Gráfico boxplot considerando as estações poço e grade em conjunto (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers). Geral representa o conjunto de dados dos campos; B: Gráfico de barras dos valores médios e desvios-padrão das estações poço e grade.	220
Figura IV.3.3.2.1-1: Diagrama NMDS de metais e semimetais entre os campos selecionados na campanha de AGBS do PMAEper Fase II Etapa I. Vetores acessórios: areia, lama, COT e carbonatos.	222
Figura IV.3.3.2.1-2: Contribuição (%) da análise SIMPER para os parâmetros de metais e semimetais entre campos do PMAEper-AGBS.	224
Figura IV.3.3.2.2-1: Diagrama NMDS de metais e semimetais entre as estações de poço e de grade na campanha de AGBS do PMAEper Fase II Etapa I, considerando todos os campos. Vetores acessórios: areia, lama, COT e carbonatos.	225
Figura IV.3.3.2.2-2: Diagrama NMDS de metais e semimetais entre os campos selecionados na campanha de AGBS do PMAEper Fase II Etapa I. Vetores acessórios: areia, lama e carbonatos.	226
Figura IV.3.3.2.2-3: Contribuição (%) da análise SIMPER para os parâmetros de metais e semimetais entre estações de poço e grade dos campos do PMAEper-AGBS. das comparações com diferença significativa (PERMANOVA).	228
Figura IV.3.3.3-1: Coeficientes de correlação de Spearman entre os metais, semimetais, teor de carbono orgânico total (COT), teor de carbonatos, areia e de lama considerando todo o conjunto de amostras (n = 165) do PMAEper-AGBS. Células hachuradas em cinza = p<0,05.	229

Figura IV.3.3.3-2: Coeficientes de correlação de Spearman entre os metais, semimetais, teor de carbono orgânico total (COT), teor de carbonatos, areia e de lama em todas as estações dos campos de Búzios, Lula e Sapinhoá. Células hachuradas em cinza = $p < 0,05$.	232
Figura IV.3.3.3-3: Coeficientes de correlação de Spearman entre os metais, semimetais, teor de carbono orgânico total (COT), teor de carbonatos, areia e de lama para as estações de poço e de grade, considerando todos os dados. Células hachuradas em cinza = $p < 0,05$.	232
Figura IV.3.4.2-1: Mapa de distribuição espacial da razão Ba/Al nas estações de poço e de grade dos campos de Búzios, Lula e Sapinhoá da AGBS.	241
Figura IV.3.4.4-1: Gráfico box-plot (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers) de FE para os metais e semimetais obtidos na campanha do PMAEper AGBS agrupados por campo (Búzios, Lula e Sapinhoá) e por estação, considerando o Al como elemento normalizador e MAD como valor de referência.	249
Figura IV.3.4.4-2: Distribuição da qualidade do sedimento (CQS CETESB) com base em limites estabelecidos em legislação nacional e internacional (TEL e PEL).	254
Figura IV.4.3.1.1-1: Representação das concentrações do $\Sigma 16$ HPAs das estações dos campos da AGBS do PMAEper: (A) gráfico box-plot (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers) (B) gráfico de barras dos valores médios e desvios-padrão (+DP); GERAL representa o conjunto de todos os dados.	290
Figura IV.4.3.1.1-2: Representação das concentrações do $\Sigma 37$ HPAs das estações dos campos da AGBS do PMAEper: (A) gráfico box-plot (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers); (B) gráfico de barras dos valores médios e desvios-padrão (+DP) GERAL representa o conjunto de todos os campos.	291
Figura IV.4.3.1.2-1: Representação das concentrações do Σn -alcanos das estações dos campos da AGBS do PMAEper: (A) gráfico box-plot (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers); (B) gráfico de barras dos valores médios e desvios-padrão (+DP); GERAL representa o conjunto de todos os campos.	293
Figura IV.4.3.1.2-2: Representação das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais (AT) das estações dos campos da AGBS do PMAEper: (A) gráfico box-plot (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers); (B) gráfico de barras dos valores médios e desvios-padrão (+DP). GERAL representa o conjunto de todos os campos.	294
Figura IV.4.3.1.3-1: Representação das concentrações de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) das estações dos campos da AGBS do PMAEper: (A) gráfico box-plot (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers); (B) gráfico de barras dos valores médios e desvios-padrão (+DP). GERAL representa o conjunto de todos os campos.	295

Figura IV.4.3.2.1-1: NMDS representando a similaridade das estações (distância Euclidiana) em relação às concentrações de $\Sigma 37$ HPAs, n-alcenos, AT e HTP, com destaque para os campos de amostragem do PMAEPer Fase II - AGBS (Búzios, Lula e Sapinhoá). A correlação de Pearson entre as variáveis de hidrocarbonetos, e os parâmetros COT, e somatórios de cascalho, areias e lama estão sobrepostos como vetores escalares. (painel acima) Campos: LL, BUZ e SPH (com todos os dados); e (painel abaixo) excluindo amostra LL-G# do PMAEper-AGBS.	298
Figura IV.4.3.2.1-2: Contribuição (%) dos parâmetros de hidrocarbonetos para a dissimilaridade média registrada entre os campos do PMAEper-AGBS, segundo análise de SIMPER para a comparação com diferença significativa na PERMANOVA.	300
Figura IV.4.3.2.2-1: NMDS representando a similaridade das estações (distância Euclidiana) em relação às concentrações de $\Sigma 37$ HPAs, n-alcenos, AT e HTP, com destaque para as estações de Poço e Grade do PMAEPer Fase II - AGBS (Búzios, Lula e Sapinhoá). A correlação de Pearson entre as variáveis de hidrocarbonetos, e os parâmetros COT, e somatórios de cascalho, areias e lama estão sobrepostos como vetores escalares. (A) Malha de Grade e Poço de todas as amostras; (B) Malha de Grade e Poço de todas as amostras excluindo amostra LL-G#01; BUZ e SPH.	302
Figura IV.4.3.2.1.2-2 NMDS representando a similaridade das estações (distância Euclidiana) em relação às concentrações de $\Sigma 37$ HPAs, n-alcenos, AT e HTP, com destaque para as estações de Poço e Grade, dentro de cada campo (BUZ, LL e SPH) do PMAEPer Fase II - AGBS (Búzios, Lula e Sapinhoá). A correlação de Pearson entre as variáveis de hidrocarbonetos, e os parâmetros COT, e somatórios de cascalho, areias e lama estão sobrepostos como vetores escalares. (A) Malha de Grade e Poço de todas as amostras dos campos da ABGS: LL, BUZ e SPH; (B) Malha de Grade e Poço de todas as amostras dos campos da ABGS: LL, BUZ e SPH excluindo amostra LL-G#01.	303
Figura IV.4.3.2.2-2: Contribuição (%) dos parâmetros de hidrocarbonetos para a dissimilaridade média registrada entre as estações de Poço e Grade, dentro do campo de LL do PMAEper-AGBS, segundo análise de SIMPER (comparação com diferença significativa na PERMANOVA).	305
Figura IV.4.3.2.3-1: Representação da correlação de Spearman r_s (p) entre os parâmetros dos sedimentos (A) de todas as amostras, (B) das amostras de Poço, e (C) das amostras de Grade coletadas nos campos da AGBS do PMAEper. Valores significativos ($p < 0,05$) encontram-se hachurados em amarelo.	307
Figura IV.4.3.2.3-2: Representação da correlação de Spearman r_s (p) entre os parâmetros dos sedimentos (A) de todas as amostras, (B) das mostras de Poço, e (C) das amostras de Grade coletadas no campo de LL da AGBS do PMAEper. Valores significativos ($p < 0,05$) encontram-se hachurados em amarelo.	308
Figura IV.4.3.2.3-3: Representação da correlação de Spearman r_s (p) entre os parâmetros dos sedimentos (A) de todas as amostras, (B) das amostras de Poço, e (C) das amostras de Grade coletadas no campo de BUZ da AGBS do PMAEper. Valores significativos ($p < 0,05$) encontram-se hachurados em amarelo.	309

Figura IV.4.3.2.3-4: Representação da correlação de Spearman $r_s(p)$ entre os parâmetros dos sedimentos (A) de todas as amostras, (B) das amostras de Poço, e (C) das amostras de Grade coletadas no campo de SPH da AGBS do PMAEper. Valores significativos ($p < 0,05$) encontram-se hachurados em amarelo.	310
Figura IV.4.4.2-1: Distribuição da qualidade do sedimento (CQS CETESB) (referir ao texto para explicação).	321
Figura IV.4.4.3.1-1: Distribuição das medianas de concentração de HPAs individuais, incluindo compostos parentais e alquilados na faixa entre 2 e 6 anéis, para todas as estações P e G em cada campo da AGBS do PMAEper.	323
Figura IV.4.4.3.1-2: Valores medianos (faixa variação/ min-max) para índices diagnósticos entre HPAs individuais, considerando todas as amostras. Legenda: FI/(FI+Pi) = fluoreno / (fluoreno+pireno), An/(An+Fe) = antraceno / (antraceno+fenantreno); IPI/(IPI+BghiPer) = indeno-pireno / (indeno-pireno+benzo(ghi)perileno e BaA/(BaA+Cri) = benzo(a)antraceno / (benzo(a)antraceno+criseno). Valores típicos para cada tipo de fonte estão indicados por linhas pontilhadas, segundo literatura (ver texto para detalhes).	324
Figura IV.4.4.3.1-3: Mediana da composição de n-alcenos, em $\mu\text{g/g}$, na área de Poço e Grade em sedimentos dos Campos AGBS do PMAEperPMAEper Fase II Etapa I.	325
Figura IV.4.4.3.1-4: Distribuição do Índice de Preferência de Carbono (IPC) para todas as estações P e G em cada campo da AGBS do PMAEper.	326
Figura IV.4.4.3.1-5: Distribuição do Índice $(C_{14}+C_{16}+C_{18})/\Sigma\text{Alcanos}$ para todas as estações P e G em cada campo da AGBS do PMAEper.	327
Figura IV.4.4.3.1-6: Cromatogramas das amostras com maior valor de MCNR das malhas de Poço dos Campos de Sapinhoá (esquerda) e Búzios (direita).	328
Figura IV.4.4.3.1-7: Cromatograma da amostra PMAEperII_E1C1_AGBSLL-G#01Sd01HC0-2 localizada na malha de Grade do Campo de LL.	329
Figura IV.4.4.3.2-1: Análise de agrupamento das amostras de sedimento dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	330
Figura IV.4.4.3.2-2: Diagrama tipo box-plot com as características dos sedimentos de cada grupo selecionado. Escala $\log_{10}$ para melhor visualização das diferenças. Grupo 1 – verde, Grupo 2 – azul, Grupo 3 – vermelho.	332
Figura IV.4.4.3.2-3: Mapa da distribuição do % relativo das observações obtidas nos campos do PMAEper da AGBS, separadas de acordo com os grupos indicados na Figura IV.4.4.3.2-2.	334

LISTA DE TABELAS

Tabela II.3-1: Poços selecionados para a avaliação ambiental na AGBS por campo produtor, com os volumes de descarte de cascalho e fluido.	9
Tabela III.1.2-1: Estações de coleta do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.	24
Tabela III.1.3-1: Quantitativos por pernada e área de coleta para obtenção das amostras de sedimento do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.	28
Tabela III.1.3-2: Quantitativos de réplicas obtidas por pernada e por área. Imageamento por SPI do PMAEper Fase II – Etapa I, na AGBS.	32
Tabela III.2-1: Métodos de análises utilizados para obtenção dos parâmetros nas amostras de sedimentos dos respectivos capítulos em que estão descritos.	49
Tabela III.3.2-1: Apresentação dos conjuntos de variáveis compostos por parâmetros individuais físico-químicos e de granulometria selecionados para as análises univariadas (CARB) e bi ou multivariadas.	52
Tabela IV.1.2.2.1-1: Métodos de análise de Granulometria em sedimentos, massa analisada (g) e limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).	69
Tabela IV.1.2.2.1-2: Apresentação das variáveis de Granulometria, segundo a Escala de tamanhos de grão de Wentworth (1922).	72
Tabela IV.1.2.2.1-3: Resultados das análises de granulometria (médias do desvio padrão e coeficiente de variação) realizadas na referência de sedimento UMAA para fins de controle analítico das análises do PMAEperII-AGBS.	73
Tabela IV.1.2.2.2-1: Método de análise de teor de carbonatos em sedimentos, massa analisada e limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).	74
Tabela IV.1.2.2.2-2: Resultados das análises de carbonatos (médias do desvio padrão e coeficiente de variação) realizadas na referência de sedimento UMAA para fins de controle analítico das análises do PMAEperII-AGBS	75
Tabela IV.1.2.2-1: Apresentação das variáveis de Sedimentologia usadas nas análises.	77
Tabela IV.1.2.2-2: Apresentação da classificação do sedimento em relação ao teor de carbonatos (modificado de Dias, 1996).	79
Tabela IV.1.3.1-1: Tabela resumo da estatística descritiva: média, desvio padrão (DP), mediana, mínimo (Mín) e máximo (Máx) das análises de Granulometria no PMAEper Fase II Etapa I da AGBS. GERAL = todas as amostras analisadas. n = número de amostras	81
Tabela IV.1.3.2.1-1: Resultados de PERMANOVA (main e pairwise test) para os dados granulométricos nos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	91
Tabela IV.1.3.2.2-1: Resultado da PERMANOVA (main e pairwise test) dos dados granulométricos entre as estações de Poço (P) e de Grade (G) nos três campos.	95
Tabela IV.1.3.4-1: Tabela resumo da estatística descritiva: média, desvio padrão (DP), mediana, mínimo (Mín) e máximo (Máx) do Teor de Carbonatos no PMAEper Fase II Etapa I da AGBS. GERAL = todas as amostras analisadas. n = número de amostras.	101

Tabela IV.1.3.5.1-1: Resultados de PERMANOVA (main e pairwise test) para os dados de teor de carbonatos nos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	106
Tabela IV.1.3.5.2-1: Resultados da PERMANOVA main test para os dados de teor de carbonatos entre as estações de Poço (P) e Grade (G) nos três campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	109
Tabela IV.1.3.6.1-1: Resultados comparativos de Cascalho, Areia, Lama e Carbonatos das sete amostras de vaza carbonática (0-2 cm) e do sedimento subsequente (2-4 cm) no PMAEper Fase II Etapa I da AGBS.	117
Tabela IV.2.2.1-1: Métodos de análise de Composição Elementar em sedimentos (COT e NT), massa analisada (mg) e limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) considerados na avaliação da distribuição de COT e NT nas amostras de sedimento superficial.	146
Tabela IV.2.2.2-1: Controles de qualidade analítica adotados durante as análises de composição elementar (carbono orgânico total – COT e nitrogênio total – NT).	148
Tabela IV.2.3.1-1: Tabela resumo da estatística descritiva: média, desvio padrão (DP), mediana, mínimo (Mín) e máximo (Máx) das análises de COT, NT e Razão C:N no PMAEper Fase II Etapa I da AGBS. n = número de amostras.	151
Tabela IV.2.3.2.1-1: Resultados de PERMANOVA (main e pairwise test) e PERMDISP para os dados de COT e NT nos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	160
Tabela IV.2.3.2.2-1: Resultados de PERMANOVA (main e pairwise test) e PERMDISP para os dados de COT e NT entre as estações de Poço (P) e Grade (G) nos três campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	164
Tabela IV.2.3.2.4-1: Resultados comparativos de COT e NT das sete amostras de vaza carbonática (camada 0-2 cm) e do sedimento subsequente (camada 2-4 cm) coletadas no PMAEper Fase II Etapa I da AGBS.	168
Tabela IV.2.4.3-1: COT, NT e Razão C:N em sedimentos dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I e das estações do PCR-BS. Médias e faixas de concentração mínimas e máximas entre parênteses. n = número de amostras.	177
Tabela IV.3.2.1.3-1: Comprimentos de onda (λ) empregados na determinação elementar por ICP OES.	199
Tabela IV.3.2.1.3-2: Dados da curva analítica de calibração, desvio padrão (SD) dos brancos e limites de detecção instrumental e do método, para a determinação de Al, Ba, Cr, Fe, Mn e V por ICP OES.	200
Tabela IV.3.2.1.3-3: Dados da curva analítica de calibração, desvio padrão dos brancos e limites de detecção instrumental e do método, para a determinação de As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn por ICP-MS.	201
Tabela IV.3.2.1.4-1: Controles de qualidade analítica adotados no presente estudo e respectiva descrição/frequência.	204

Tabela IV.3.2.1.4-2: Intervalos (mínimo - máximo) das concentrações medidas de Al, Ba, Cr, Fe, Mn e V por ICP OES, As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn por ICP-MS, e de Hg por CV AAS nos brancos de frascaria (BrF), brancos de campo (BrC), brancos do método (BrM) e brancos da curva analítica (BrA) (n = número de amostras).	205
Tabela IV.3.2.1.4-3: Valores certificados e medidos (média ± desvio padrão) das concentrações de metais e semimetais no material de referência certificado (CRM) PACS-3 (n=40), determinados por ICP OES (Al, Ba, Cr, Fe, Mn e V) e por ICP-MS (As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn), e IAEA-433 (n=10), determinado por CV AAS (Hg) (n = número de amostras).	206
Tabela IV.3.2.2-1: Critérios de qualidade de sedimento (CQS) estabelecidos pela CETESB para concentração dos elementos (em mg kg ⁻¹) com valores de referência estabelecidos pela NOAA (2008).	210
Tabela IV.3.3.2.1-1: Resultados de PERMANOVA e PERMDISP (principal – main e pareados - pairwise) para os dados do grupo de variáveis metais e semimetais entre os campos da Campanha de AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	223
Tabela IV.3.3.2.2-1: Resultados de PERMANOVA e PERMDISP (principal – main e pareados - pairwise) para os dados do grupo de variáveis metais e semimetais entre as estações de poço (P) e grade (G) da Campanha de AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	227
Tabela IV.3.4.2-1: Concentração de metais e semimetais normalizados em função das concentrações de Al nas amostras de sedimento marinho do PMAEper AGBS. Para todos os elementos, exceto para Fe, os resultados foram multiplicados por 1000. Destaques em azul representam maiores valores.	239
Tabela IV.3.4.3-1: Concentrações de Al, As, Ba, Cd e Pb em sedimentos dos campos da AGBS coletados durante o PMAEper e de outros projetos de regiões análogas (Medianas e faixas de concentração mínimas e máximas entre parênteses, n = número de amostras).	243
Tabela IV.3.4.3-2: Concentrações de Cu, Cr, Fe e Mn em sedimentos dos campos da AGBS coletados durante o PMAEper e de outros projetos de regiões análogas (Medianas e faixas de concentração mínimas e máximas entre parênteses, n = número de amostras).	244
Tabela IV.3.4.3-3: Concentrações de Hg, Ni, V e Zn em sedimentos dos campos da AGBS coletados durante o PMAEper e de outros projetos de regiões análogas (Medianas e faixas de concentração mínimas e máximas entre parênteses, n = número de amostras).	245
Tabela IV.3.4.4-1: Médias das concentrações encontradas para amostras de poço e grade nos diferentes campos da AGBS e valores de referência para estes parâmetros estabelecidos CONAMA 454/2012 e pela NOAA/NRCC, todos em mg kg ⁻¹ . Números destacados em azul = qualidade ótima; em verde = qualidade boa e em amarelo = qualidade regular, segundo critério da CETESB.	252
Tabela IV.4.2.1-1: Classes de compostos e respectivos parâmetros considerados na avaliação da distribuição de hidrocarbonetos nas amostras de sedimento superficial.	276

Tabela IV.4.2.1.2-1: Condições instrumentais para determinação dos hidrocarbonetos alifáticos.	278
Tabela IV.4.2.1.2-2: Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) dos hidrocarbonetos alifáticos. Todos os valores em µg/g.	278
Tabela IV.4.2.1.2-3: Condições instrumentais para determinação de HPAs individuais.	280
Tabela IV.4.2.1.2-4: Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) dos HPAs contemplados pelo método. Todos os valores em ng/g.	281
Tabela IV.4.2.1.2-5: Íons de quantificação para HPAs individuais.	282
Tabela IV.4.2.1.3-1: Controles de qualidade analítica adotados no presente estudo e respectiva descrição/frequência.	283
Tabela IV.4.2.2-1: Apresentação das variáveis de hidrocarbonetos analisadas em sedimento.	285
Tabela IV.4.3.1-1: Tabela resumo da estatística descritiva: média, desvio padrão (DP), mediana, mínimo (Mín) e máximo (Máx) das análises de hidrocarbonetos no PMAEper-AGBS. n = número de amostras.	288
Tabela IV.4.3.2.1-1: Resultados de PERMANOVA e PERMDISP para os dados de hidrocarbonetos nos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	299
Tabela IV.4.3.2.2-1: Resultados da PERMANOVA e PERMDISP e para os dados de hidrocarbonetos nas estações de Poço (P) e Grade (G) nos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	305
Tabela IV.4.3.3-1: Contagem de valores extremos (outliers) superiores ($> 3\text{quartil} + 1.5 \times \text{IQR}$) e valor limite correspondente por Campo e Malha das análises de hidrocarbonetos no PMAEper da AGBS.	312
Tabela IV.4.3.3-2: N de amostras com concentrações de hidrocarbonetos consideradas 'extremas' (outliers) coletadas na campanha de AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.	313
Tabela IV.4.4.1-1: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), hidrocarbonetos alifáticos (AT) e HTP em sedimentos dos Campos AGBS do PMAEper, PCR-BS, assim como de outras bacias na margem continental brasileira. Medianas e faixas de concentração mínimas e máximas entre parênteses. n = número de amostras.	317
Tabela IV.4.4.2-1: Mediana e faixa de concentração para os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos quantificados em sedimentos dos Campos AGBS do PMAEper Fase II Etapa I e comparação com diretrizes canadenses (TEL e PEL) e brasileira (CONAMA).	320
Tabela IV.4.4.3.2-1: Contagem das observações obtidas pela análise de agrupamento apresentada na Figura IV.4.4.3.2-1, com amostras relativas aos sete campos incluídos da AGBS do PMAEper.	330

I – APRESENTAÇÃO

Dentre as atividades de exploração e produção de petróleo, a perfuração apresenta características específicas como a utilização e descarte de fluidos de perfuração e a geração e descarte de cascalho com fluido aderido, sendo estes aspectos considerados os principais vetores de impactos desta atividade.

O Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração - Fase II (PMAEper Fase II) visa caracterizar as condições ambientais ao redor de poços produtores nas áreas geográficas do Espírito Santo (AGES) e das Bacias de Campos (AGBC) e Santos (AGBS). Neste projeto foi proposta uma primeira etapa de avaliação ambiental, utilizando-se indicadores químicos e tecnologia complementar de imageamento do sedimento, utilizando pioneiramente o equipamento SPI (Sediment Profile Imaging), para identificar zonas de deposição do descarte de cascalho, presença de microambientes anaeróbicos e parâmetros indicativos da qualidade do compartimento bentônico. Este projeto é condicionante de licença dos empreendimentos de perfuração marítima da Petrobras das três áreas geográficas supramencionadas (2.19 da LO nº 1.006/2011 – AGBS; condicionante 2.5 da LO nº 782/2008 - AGBC e condicionante 2.5 da LO nº 823/09 - AGES).

A Implementação do PMAEper Fase II vem sendo realizada pela equipe do Núcleo Operacional de Análises Ambientais (NOAA) da gerência SUB/SSUB/GDSO/STGO com o apoio técnico da gerência do CENPES/PDITEN/SMA/BCA. Essa equipe multidisciplinar, composta por biólogos, oceanógrafos, químico e geógrafos, foi responsável pelas contratações dos serviços das análises laboratoriais, além de realizar o controle de qualidade das coletas, das análises laboratoriais e o acompanhamento técnico dos resultados para elaboração dos relatórios.

A aquisição das amostras de sedimento e das imagens com SPI foi realizada por meio de contrato de serviços com a empresa OceanPact Geociências Ltda, responsável por fornecer embarcação, equipamentos oceanográficos e equipe técnica treinada para operacionalização das coletas de amostras e imagens. A aquisição das amostras de sedimento na AGBS foi realizada durante o

período de 18 de outubro de 2023 a 22 de novembro de 2023, em três pernadas, utilizando a embarcação RSV Parcel das Paredes. A aquisição das imagens com SPI na AGBS foi feita na embarcação RV Ocean Stalwart, em oito pernadas, com o início no dia 22 de novembro de 2023 e finalizada no dia 07 de março de 2024.

O processamento e as análises químicas e granulométricas das amostras de sedimento obtidas neste projeto foram executados por quatro laboratórios de instituições de pesquisas, que foram contratados, conforme detalhado a seguir:

- Serviços de análises de compostos orgânicos em amostras ambientais – FACULDADES CATÓLICAS/LABMAM; Coordenador: Dr. Renato da Silva Carreira;
- Serviços de análises de metais e semimetais em amostras ambientais - FACULDADES CATÓLICAS/LABAGUAS; Coordenador: Dr. Jose Marcus Godoy. Houve a substituição por um novo contrato, em vigência pelo período de 29/12/2023 a 11/01/2028, com o SENAI/FIRJAN por meio do Instituto SENAI de Tecnologia Química e Meio Ambiente (IST QMA), sob coordenação do Dr. Gustavo Eric de Oliveira Carvalho.
- Serviços de análises de compostos inorgânicos, matéria orgânica e sedimentologia em amostras ambientais - COPPETEC-UFRJ/UMAA; Coordenador: Dr. Vinícius Peruzzi de Oliveira.

É importante destacar que no caso das análises de metais e semimetais, todas as análises foram realizadas pelo laboratório LABAGUAS, com exceção das análises de Níquel do campo de Sapinhoá, já que foi necessário reanalisar essas amostras, o que foi feito já na vigência do contrato com o SENAI. A elaboração do relatório de interpretação de resultados da AGBS também foi realizada pelo laboratório do SENAI.

As análises de todas as imagens obtidas com o equipamento SPI foram realizadas pela empresa *CSA Ocean Sciences*, sob a supervisão de um cientista sênior (Dr. Ian Stupakoff), em parceria com a empresa OceanPact Geociências Ltda.

No presente relatório, serão apresentados os resultados da Etapa I do projeto na Área Geográfica da Bacia de Santos (AGBS).

Este relatório está organizado em quatro volumes. O primeiro volume está estruturado em quatro capítulos, incluindo esta seção introdutória (Capítulo I), que relembra os objetivos do projeto e descreve a estrutura do relatório. O Capítulo II, que apresenta a seleção dos poços para o monitoramento na AGBS. Na sequência, o Capítulo III apresenta os aspectos metodológicos das campanhas oceanográficas na AGBS, e descreve o tratamento e as análises estatísticas dos dados. No Capítulo IV são apresentados os quatro subcapítulos que contemplam os resultados de todos os parâmetros abióticos (sedimentologia, composição elementar da matéria orgânica, metais e semimetais e hidrocarbonetos). No segundo volume, são apresentados os anexos citados em todos os capítulos supramencionados. Já no terceiro volume, são apresentados os aspectos metodológicos e os resultados das análises das imagens do sedimento obtidas com o equipamento SPI. Neste documento estão disponibilizadas todas as análises e interpretação dos seguintes parâmetros: Modo Principal do Tamanho do Grão e Granulometria Predominante no Sedimento, Profundidade de Penetração do Prisma, Limite de Rugosidade, Camadas Deposicionais, Profundidade da descontinuidade do potencial redox aparente (aRPD), Presença de Carga Orgânica, Gás Metano e de “tapete” de Bactérias Tiofílicas, Profundidade Máxima de Bioturbação e Estágio de Sucessão Ecológica. Além destes parâmetros, foi calculado também o Índice de Qualidade Ambiental (OSI, do inglês Organism Sediment Index), que integra as informações obtidas por esses diversos parâmetros citados. E ainda, as imagens de visão planar (PV, do inglês Plan View) foram analisadas qualitativamente em complementação aos resultados das análises das imagens de SPI, como fontes adicionais de informações para interpretar o contexto ambiental da estação. Por fim, no quarto volume que corresponde aos anexos relacionados ao terceiro volume, estão disponíveis entre outras informações, todas as imagens de PV e SPI que foram obtidas e analisadas na AGBS.

II. SELEÇÃO DOS POÇOS PARA O MONITORAMENTO NA AGBS

O PMAEper Fase II foi elaborado visando à obtenção de dados ambientais que possibilitassem maior compreensão das possíveis interferências ambientais decorrentes do descarte de cascalho e fluidos associados à atividade de perfuração marítima, e que complementassem o conhecimento obtido através dos projetos MAPEM (Projeto de Monitoramento Ambiental em Atividades Perfuração Exploratória Marítima), PAI (Projeto de Avaliação de Impactos Ambientais da Atividade de Perfuração Pretérita) e PMAEper Fase I, desenvolvidos nas Bacias de Campos, Santos, Espírito Santo e Potiguar.

II.1 – Critérios para a seleção dos poços

Os poços para a avaliação ambiental foram selecionados atendendo às recomendações da COEXP/CGMAC/DILIC feitas em 11/02/2019, àquelas contidas no Parecer técnico nº191/2018 e, ainda, utilizando os seguintes critérios:

- Agrupamento de poços (grande quantidade de poços contida numa área restrita);
- Atividade de perfuração recente (últimos 10,5 anos);
- Poços perfurados para a atividade de produção (preferencialmente os de desenvolvimentos da produção);
- Poços fora de um raio de 500 m de distância das UEPs, dadas as restrições de segurança operacional da Petrobras;
- Poços fora de um raio de 100 m de distância de equipamentos submarinos (dutos, amarras e ANM) e que tenham área livre (100 m de diâmetro) para alocação de pelo menos uma estação de coleta na área amostral entre 100 e 200 m de distância destes;
- Poços fora de um raio de 100 m de distância de ambientes sensíveis (corais de águas profundas) já mapeados pela Petrobras, considerando a restrição de coleta de sedimento devido a sua sensibilidade ambiental;
- Volume estimado de cascalho gerado (selecionados aqueles poços que descartaram os maiores volumes); e
- Tipos de fluido utilizados (priorizando aqueles poços que utilizaram fluidos de base sintética).

Além desses critérios, foram observadas também as seguintes características ambientais locais:

- Batimetria;
- Faciologia do fundo marinho; e
- Hidrodinâmica local.

II.2 – Procedimento Adotado

Estabeleceu-se o seguinte procedimento para a seleção dos poços para monitoramento na AGBS:

1. Inicialmente, foi realizado um levantamento de todos os poços de desenvolvimentos da produção na área geográfica da Bacia de Santos, perfurados entre os anos de 2009 e 2020 (perfurados até junho), de maneira a focar nos poços mais recentes conforme solicitado pela CGMAC/IBAMA. Naquele período, os poços perfurados na AGBS eram 486, sendo que apenas 130 foram perfurados com finalidade de desenvolvimento da produção.
2. A etapa seguinte buscou verificar quais destes poços estavam localizados a menos de 500 m de plataformas de produção. Devido à diretrizes internas de segurança operacional da Petrobras, poços nestas condições devem ser excluídos como alvo de monitoramento. Contudo, não foram encontrados poços localizados a menos de 500 m de plataformas de produção na AGBS.
3. Na sequência, considerando-se ainda os riscos e as dificuldades operacionais para a coleta de amostras ambientais em presença de equipamentos submarinos (como dutos de óleo e gás, cabo elétricos, amarras, ANM e outros), foram eliminados todos os poços que se localizassem no “buffer” de segurança de 100 m das estruturas de E&P. Foram excluídos nesta etapa seis poços na AGBS.
4. Após a exclusão dos poços localizados sem área livre devido aos obstáculos de fundo e o “buffer” de segurança, foram excluídos os poços que não tinham área livre para alocação de pelo menos uma estação de coleta (área com 100 m de diâmetro) entre 100 e 200 m de distância destes. Foram excluídos nesta etapa 15 poços na AGBS.
5. Foi avaliado se os poços remanescentes se localizavam em ambientes sensíveis, tais como banco de algas e recifes e/ou corais de águas profundas. Poços localizados dentro de um raio de 100 m de distância

destes ambientes, já mapeados pela Petrobras, foram excluídos. Na AGBS não existem poços pré-selecionados em ambientes sensíveis. Sendo assim, por este critério não foram eliminados poços na AGBS.

6. Para os poços de produção pré-selecionados após a aplicação dos critérios detalhados acima, foram levantadas as informações quanto aos volumes de cascalho gerados durante cada fase da perfuração e aos tipos (base água ou base sintética) e os volumes de fluido de perfuração utilizados (Anexo II.4-1). Na AGBS, os poços produtores selecionados foram aqueles que tiveram pelo menos 1000 m³ de volume de cascalho descartado em suas locações. Alguns poços produtores selecionados foram perfurados a partir de reentradas, partilhados ou repetidos com desvio a partir de outro poço. Nesses casos, para efeito de um melhor entendimento sobre o volume total descartado em uma locação foram somados os descartes de cada poço e considerados como se tivesse ocorrido um único descarte, já que se trata da mesma locação. Também foram somados os volumes de cascalhos e fluidos quando dois poços que foram perfurados em locações muito próximas, com distância variando entre 65-166 m entre eles. Ao todo foram selecionados 16 poços na AGBS.
7. O tipo de fluido (base água ou base sintética) não funcionou como critério de seleção, uma vez que praticamente todos os poços utilizaram os dois tipos de fluidos em pelo menos uma das fases.

II.3 – Volumes de cascalho e fluido de perfuração descartados no mar e poços selecionados para a avaliação ambiental na AGBS

Todos os poços selecionados para avaliação na AGBS estão distribuídos nos blocos produtores de Lula, Búzios e Sapinhoá e são apresentados na Tabela II.3-1.

Nas Figuras II.3-1, II.3-2 e II.3-3 se observam as faixas de volumes de cascalhos de perfuração descartados no mar (estabelecidas por quebra natural) e os poços produtores que foram selecionados para avaliação ambiental dos seus entornos na AGBS.

Tabela II.3-1: Poços selecionados para a avaliação ambiental na AGBS por campo produtor, com os volumes de descarte de cascalho e fluido.

Campos Produtores	Poços selecionados	Lâmina D'água (m)	Volume total de cascalho descartado ao mar (m³)	Somatório de Cascalho* (m³)	Volume total de fluido base aquosa descartado ao mar (m³)	Somatório de Fluido* (m³)
Lula	7-LL-102D-RJS	2149	1397		286	
	7-LL-105-RJS	2170	1323		4392	
	7-LL-117D-RJS	2123	677		5988	
	7-LL-96D-RJS	2213	1487		413	
	7-LL-91-RJS	2142	1190		4894	
	7-LL-97-RJS	2161	1096		791	
	7-SLL-5-RJS	2176	1215		2696	
	7-LL-106D-RJS	2119	573		1260	
	7-LL-106DA-RJS	2122	983	1556	965	2225
Búzios	7-BUZ-17-RJS	2015	1212		712	
	7-BUZ-14-RJS	2018	573		582	
	7-BUZ-14DA-RJS	2017	920	1493	433	1015
	7-BUZ-13-RJS	1973	93		348	
	7-BUZ-13DA-RJS	1957	708	1762	3831	4785
	7-BUZ-24D-RJS*	1955	961		606	
	7-BUZ-12-RJS	2005	1041	1041	244	244
Sapinhoá	7-SPH-14D-SPS	2179	1013	1013	2068	2068

*NOTA: Aos volumes de cascalho dos poços 7-BUZ-13-RJS/7-BUZ-13DA-RJS foi adicionado o volume de cascalho do poço 7-BUZ-24D-RJS, uma vez que foram perfurados muito próximos, com distância de 166 m entre eles.

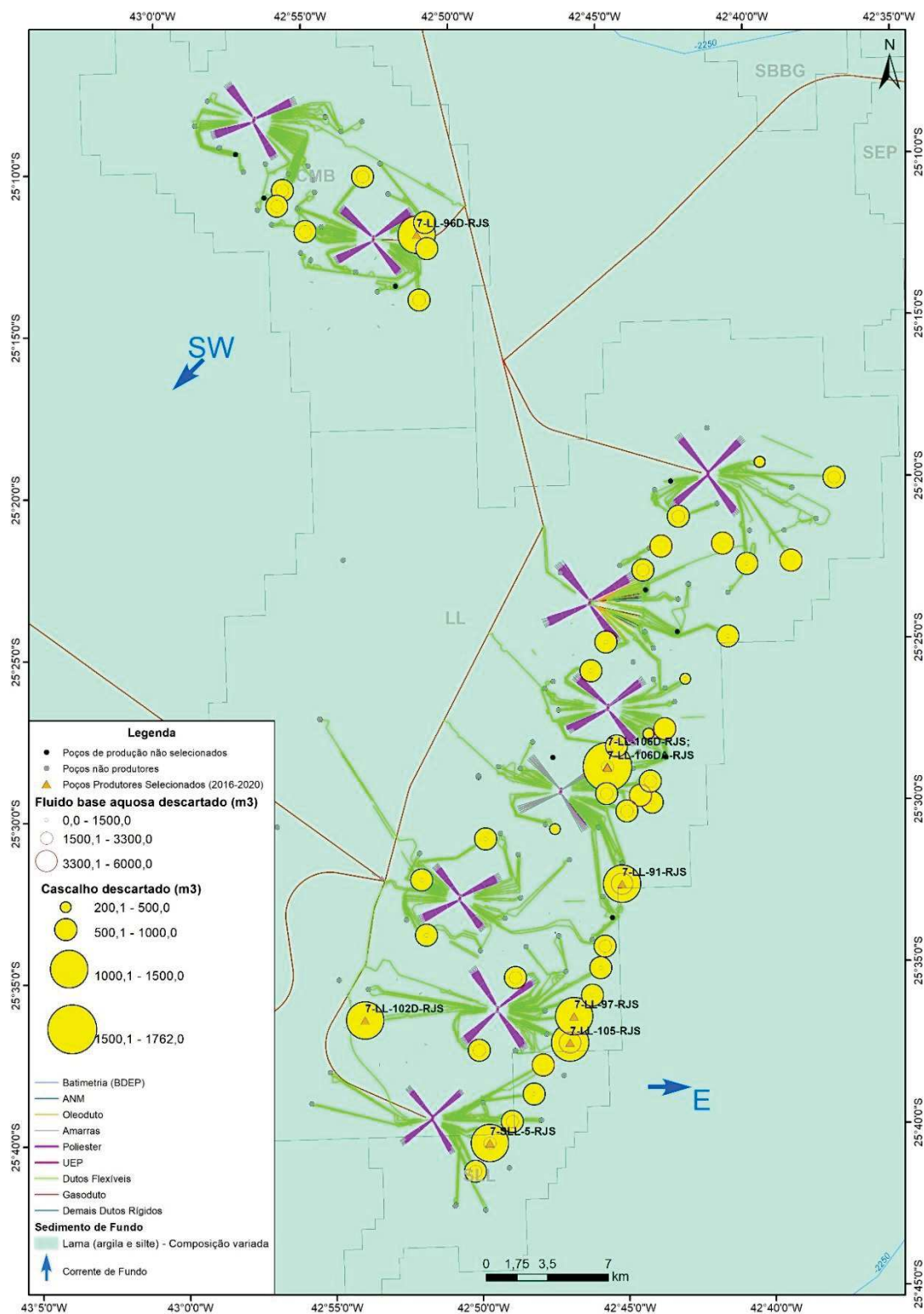


Figura II.3-1: Mapa dos campos produtores de Lula, com os volumes dos descartes de fluidos e cascalhos dos poços que passaram pelos critérios de seleção. Destaque para os poços que foram selecionados para a avaliação ambiental.

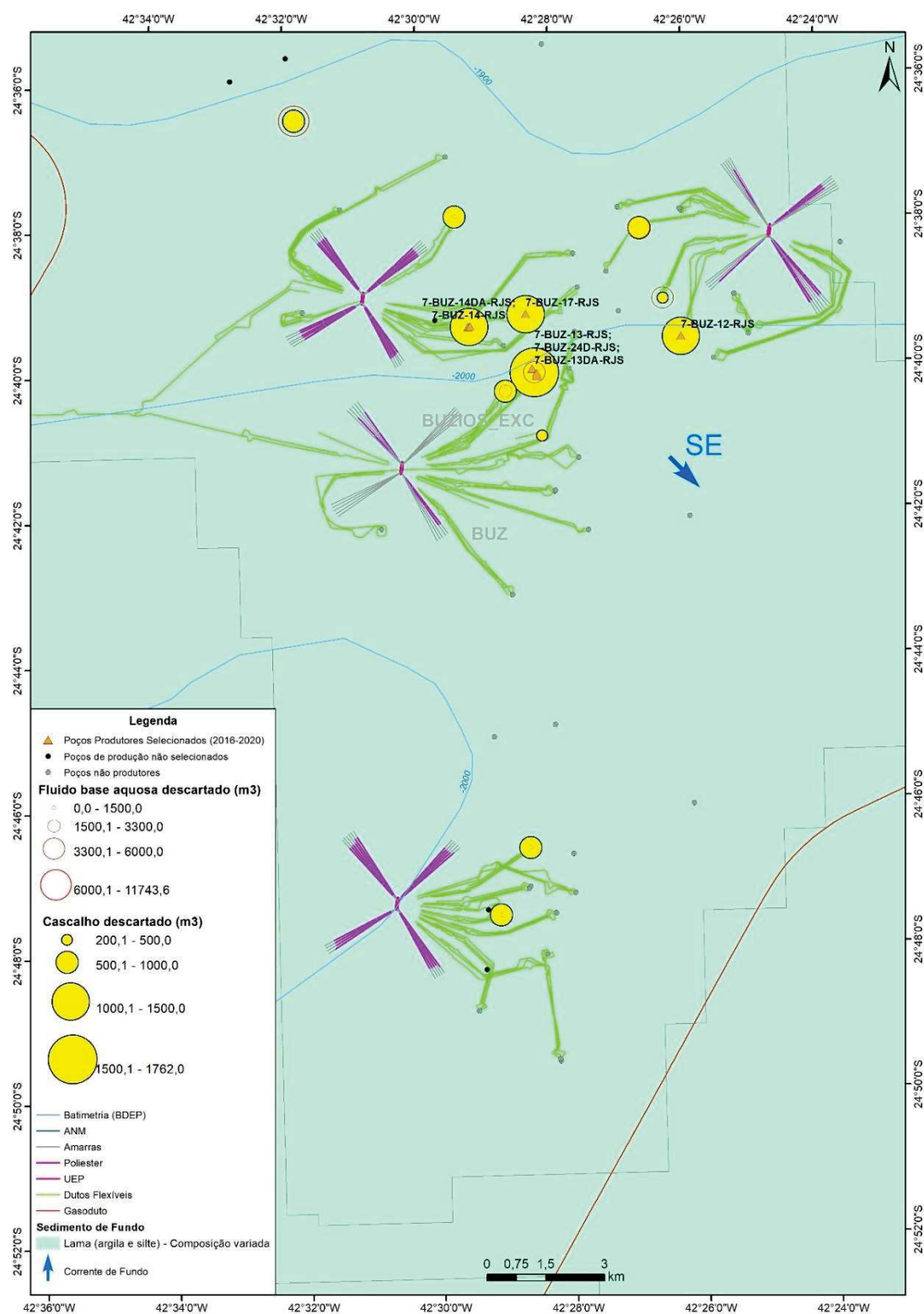


Figura II.3-2: Mapa do campo produtor de Búzios, com os volumes dos descartes de fluidos e cascalhos dos poços que passaram pelos critérios de seleção. Destaque para os poços que foram selecionados para a avaliação ambiental.

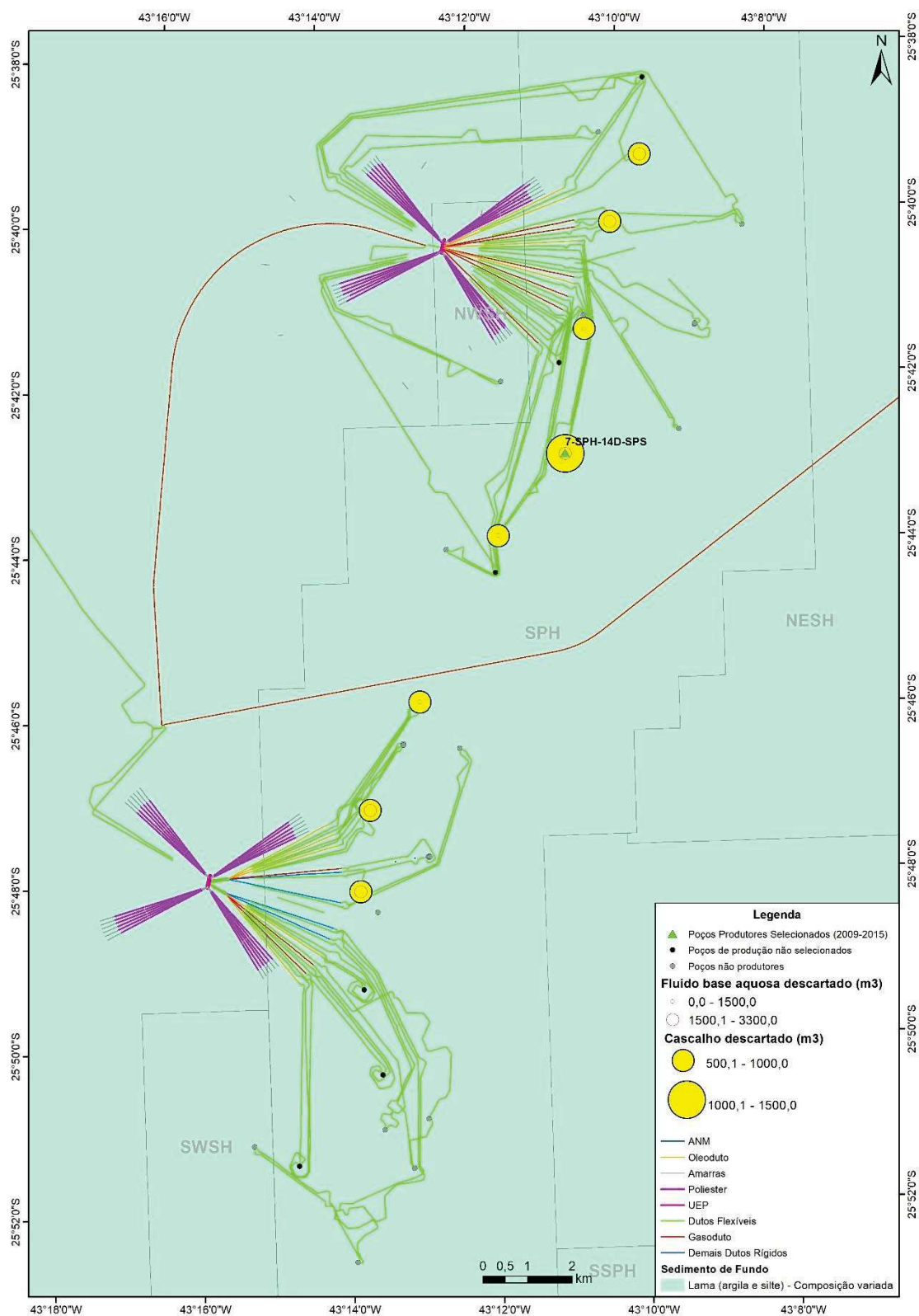


Figura II.3-3: Mapa do campo produtor de Sapinhoá, com os volumes dos descartes de fluidos e cascalhos dos poços que passaram pelos critérios de seleção. Destaque para os poços que foram selecionados para a avaliação ambiental.

II.4 – Anexos

ANEXO II.4-1: Poços de Produção Perfurados na AGBS entre 2009 e 2020.

III. METODOLOGIAS DE AMOSTRAGEM, ANALÍTICA E DE TRATAMENTO DE DADOS

Coordenação

Márcia de França Rocha

Bióloga, Mestre em Oceanografia

Coordenação técnica do PMAEPer Fase II – Análises Físico-químicas do sedimento

PETROBRAS/SUB/SSUB/GDSO/STGO

Gerência de Suporte Técnico de Geodesia e Oceanografia

marciarocha@petrobras.com.br

Teresinha Andrea da Silva

Bióloga Marinha, Mestre em Ecologia

Coordenação técnica do PMAEPer Fase II – Imageamento do sedimento com SPI (Sediment Profile Imaging)

PETROBRAS/CENPES/PDITEN/SMA/BCA

Biodiversidade e Caracterização Ambiental

tereandrea@petrobras.com.br

Equipe NOAA-MA (Núcleo Operacional de Análises Ambientais _ Monitoramento Ambiental

Breno Frias Dutra

Biólogo, funcionário Ambipar Response Control, membro da Equipe técnica de apoio da Petrobras

bfdutra.prestserv@petrobras.com.br

Bruna Paixão Lutz

*Oceanógrafa, M.Sc em Oceanografia, funcionária Ambipar Response Control,
membro da Equipe técnica de apoio da Petrobras
bruna.lutz.prestserv@petrobras.com.br*

José Lourenço Friedmann Angeli

*Biólogo, Doutor em Oceanografia Química, funcionário Ambipar Response Control,
membro da Equipe técnica de apoio da Petrobras
jose.angeli.prestserv@petrobras.com.br*

Letícia Gomes da Luz

*Oceanógrafa, Doutora em Química, funcionária Ambipar Response Control,
membro da Equipe técnica de apoio da Petrobras
leticia.luz.prestserv@petrobras.com.br*

Maiara Albuquerque Hayata

*Bióloga, Mestre em Ecologia, funcionária Ambipar Response Control, membro da
Equipe técnica de apoio da Petrobras
maiara.albuquerque.prestserv@petrobras.com.br*

Marina Reback Domingues Garcia

*Oceanógrafa, D.Sc. em Sistemas Costeiros e Oceânicos, funcionária Ambipar
Response Control, membro da Equipe técnica de apoio da Petrobras
marinareback.prestserv@petrobras.com.br*

Marco Antônio Gonçalves da Silva Kaliki

*Geógrafo, funcionária Ambipar Response Control, membro da Equipe técnica de
apoio da Petrobras
marco.kaliki.prestserv@petrobras.com.br*

Thainá Vasconcelos Paes

Geógrafa, funcionária Ambipar Response Control, membro da Equipe técnica de apoio da Petrobras

thaina.paes.prestserv@petrobras.com.br

Verônica Freire Silva

Química, funcionária Ambipar Response Control, membro da Equipe técnica de apoio da Petrobras

veronica.freire.prestserv@petrobras.com.br

III.1 – MÉTODOS DE AMOSTRAGEM

III.1.1 – Período de Execução e Embarcações Utilizadas

A campanha do Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração Fase II (PMAEper Fase II) – ETAPA I: Área Geográfica da Bacia de Santos (PMAEper-AGBS) nos três blocos de produção de Búzios (BUZ), Lula (LL) e Sapinhoá (SPH) foi realizada em dois períodos distintos. O primeiro, destinado à coleta de sedimento, foi realizado em três pernadas, do dia 18 de outubro de 2023 até o dia 22 de novembro de 2023, a bordo do RSV Parcel das Paredes (Figura III.1.1-1), totalizando 35 dias. O segundo período, destinado à aquisição de imagens por SPI, foi realizado em oito pernadas, do dia 22 de novembro de 2023 até o dia 07 de março de 2024, a bordo do RV Ocean Stalwart (Figura III.1.1-2), correspondendo ao triplo (106 dias) do tempo gasto na coleta do sedimento.



Figura III.1.1-1: Embarcação RSV Parcel das Paredes utilizada durante a coleta de sedimento do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.



Figura III.1.1-2: Embarcação RV Ocean Stalwart utilizada durante a aquisição de imagens PV/SPI do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.

As atividades relacionadas à campanha de sedimento da AGBS estão detalhadas na Figura III.1.1-3. É evidente a variação na produtividade da coleta em cada pernada. A primeira pernada se destaca pela constância na atividade de coleta, quando a operação praticamente não sofreu paralisações. Na segunda pernada ocorreram várias interrupções na operação de coleta, devido às más condições de mar. Por sua vez, a terceira pernada foi a mais curta, porém, a desmobilização das amostras ocorreu em 22 de novembro de 2023, aguardando o término da coleta de amostras de outra campanha de monitoramento ambiental realizada na embarcação. É importante ressaltar que todas as amostras foram enviadas aos laboratórios de análises com as devidas custódias, resultando na conclusão das 165 estações de coleta, concluindo 100% das estações planejadas.

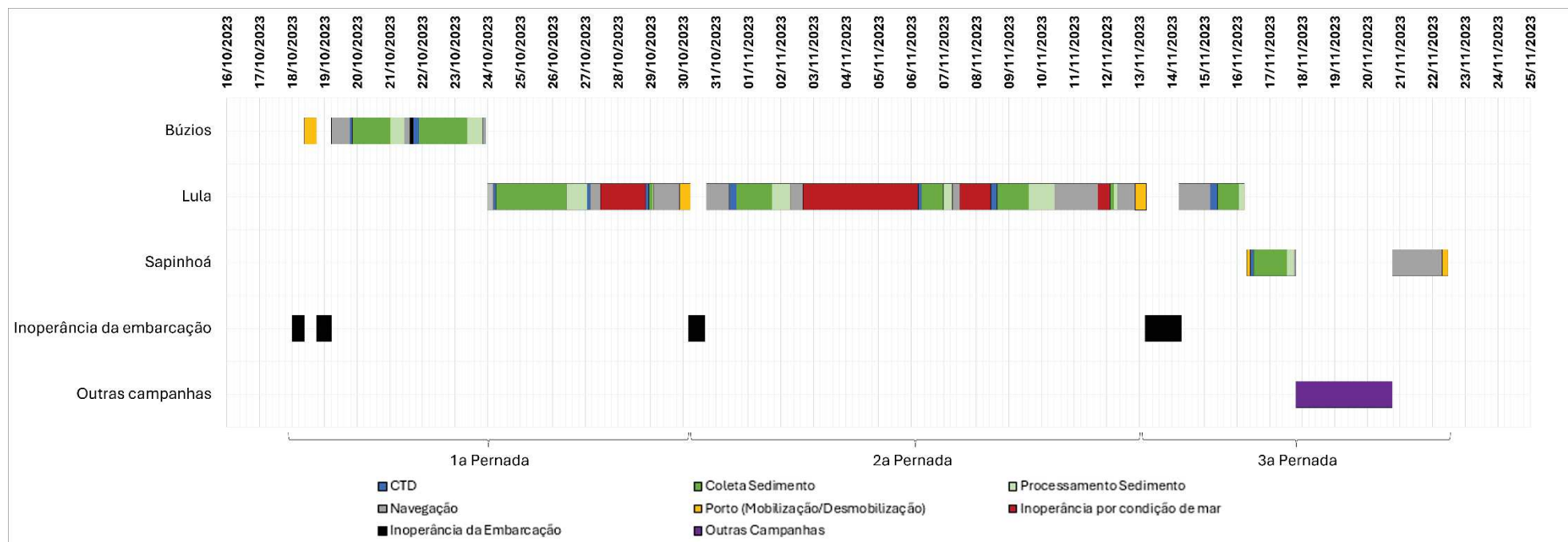


Figura III.1.1-3: Atividades diárias do período de coleta de sedimento do PMAEper Fase II – Etapa I, na AGBS.

A aquisição das imagens com SPI na AGBS foi feita na embarcação RV *Ocean Stalwart* em oito pernadas. Ao final da campanha, todas as 165 estações foram imageadas com três réplicas por estação (somando 495 réplicas de PV/SPI e 990 imagens no total), concluindo 100% das estações planejadas.

As atividades de campo relacionadas às coletas de SPI na AGBS estão detalhadas na Figura III.1.1-4. No período da aquisição das imagens, ocorreram vários problemas mecânicos na embarcação e no equipamento SPI, que resultaram na paralisação da atividade de coleta (atividades em preto). Além disso, em quase todas as pernadas ocorreram momentos de inoperância por condições de mar adversas (atividades em vermelho). Considerando os 106 dias de campanha, mais da metade do tempo foi de inoperância. Observa-se ainda que não foi possível a obtenção de nenhuma imagem durante as pernadas cinco (11/01 a 25/01/2024) e sete (08/02 a 21/02/2024), além da ocorrência de outra campanha de monitoramento ambiental que foi realizada na embarcação entre os dias 04 e 06 de março de 2024. Apenas após a finalização desta campanha a embarcação retornou ao porto para desmobilização (07/03/2024) das imagens de PV/SPI da última pernada.

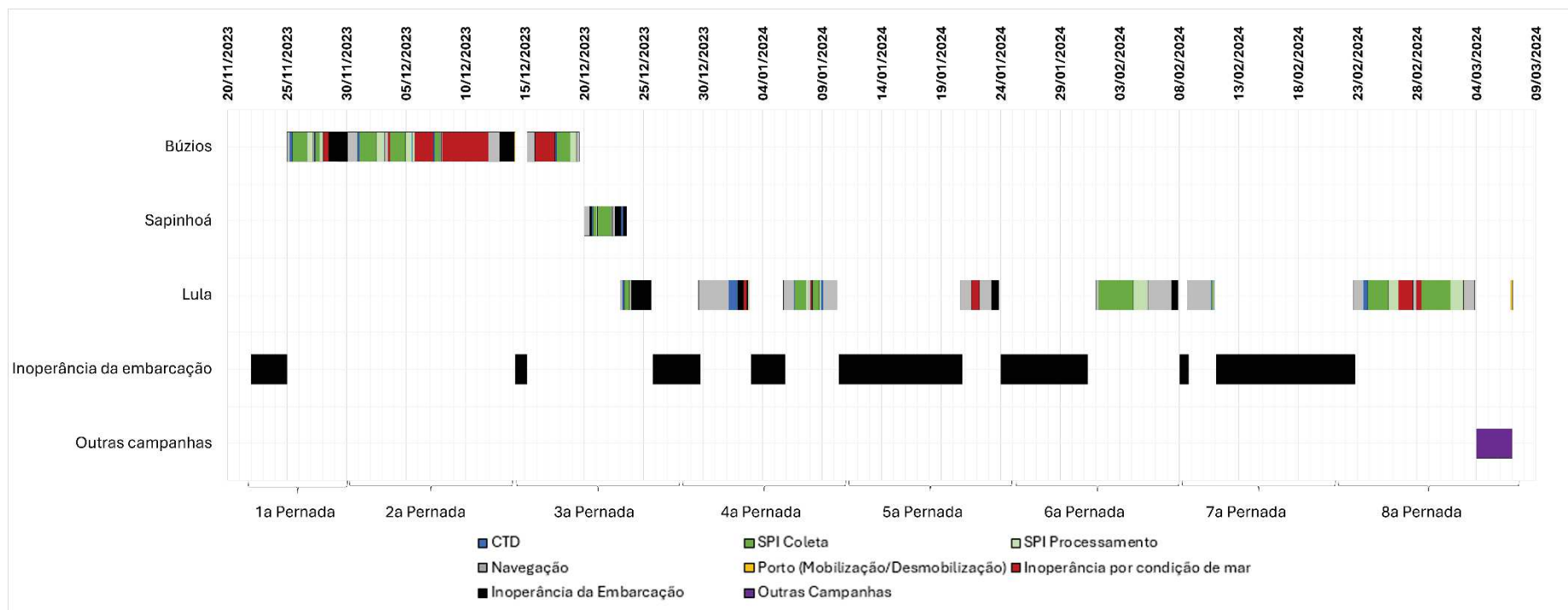


Figura III.1.1-4: Atividades diárias do período de imageamento do sedimento com SPI do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.

III.1.2 – Malha amostral

A malha amostral foi definida a partir do mapa gerado com as informações referentes ao posicionamento dos poços e demais equipamentos submarinos, à batimetria e à faciologia. Inicialmente, foi estabelecido um “buffer” de 100 m de raio em relação aos equipamentos de fundo e 500 m das UEP (Unidade Estacionária de Produção), de forma a se manter uma distância segura para lançamento de equipamentos de coleta e imageamento de sedimento. Um maior detalhamento está apresentado no Capítulo II – Seleção de Poços.

Para o estabelecimento das estações de coleta, foram delimitados círculos concêntricos de 2000 m de distância dos poços selecionados e sobre estes foram lançadas grades de 500 m x 500 m. Foram posicionadas estações de coleta a cada 1 km nas interseções dessa grade, sempre que houvesse área livre. Além dessas estações, houve, quando possível, o adensamento de estações nas proximidades dos poços em uma área estabelecida entre 100 e 200 m de distância dos poços. O número de estações estabelecidas nessa área mais próxima dos poços é dependente da área livre de obstáculos de fundo. Caso não houvesse área livre para estabelecer pelo menos uma estação nessa área mais próxima, o poço não era selecionado.

Ao todo foram definidas em projeto 165 estações de coleta, distribuídas em três áreas na AGBS: Lula, Búzios e Sapinhoá (Figura III.1.2-1, Tabela III.1.2-1). Nas mesmas 165 estações de coleta foram previstas as amostragens de sedimento e o imageamento de SPI. A localização de cada estação de coleta pode ser verificada no Anexo III.4-1 e as coordenadas dessas estações no Anexo III.4-2. As malhas amostrais das três áreas estudadas estão dispostas nas Figuras III.1.2-2 (Búzios), III.1.2-3 (Lula) e III.1.2-4 (Sapinhoá).

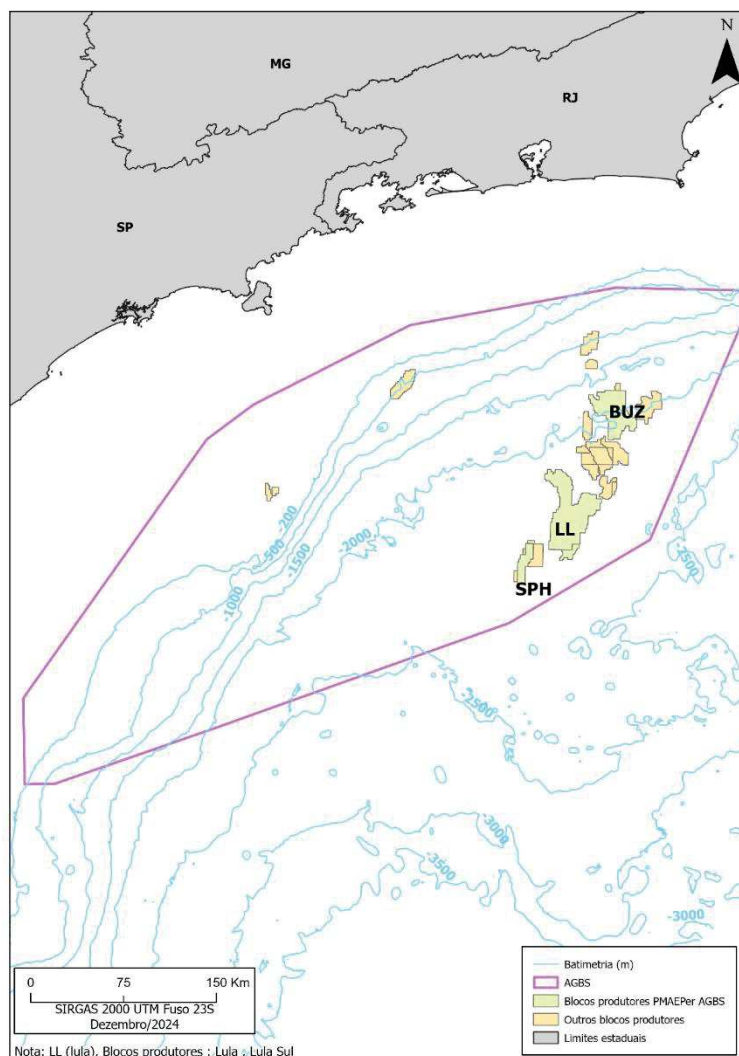


Figura III.1.2-1: Área Geográfica da Bacia de Santos (AGBS) e suas áreas de produção de Búzios (BUZ), Lula (LL) e Sapinhoá (SPH).

Tabela III.1.2-1: Estações de coleta do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.

Áreas	Número de locação (dos poços) selecionados para avaliação	Número de estações próximas ao poço (área entre 100 a 200 m de distância)	Número de estações na grade amostral	Número total de Estações
Lula	7-LL-102D-RJS	4	69	101
	7-LL-105-RJS	5		
	7-LL-96D-RJS	8		
	7-LL-91-RJS	1		
	7-LL-97-RJS	5		
	7-SLL-5-RJS	4		
	7-LL-106D-RJS 7-LL-106DA-RJS	5		
Búzios	7-BUZ-17-RJS	3	29	49
	7-BUZ-14-RJS 7-BUZ-14DA-RJS	3		
	7-BUZ-13-RJS	5		
	7-BUZ-13DA-RJS 7-BUZ-24D-RJS	4		
	7-BUZ-12-RJS	5		
Sapinhoá	7-SPH-14D-SPS	4	11	15
	Total	12	109	165

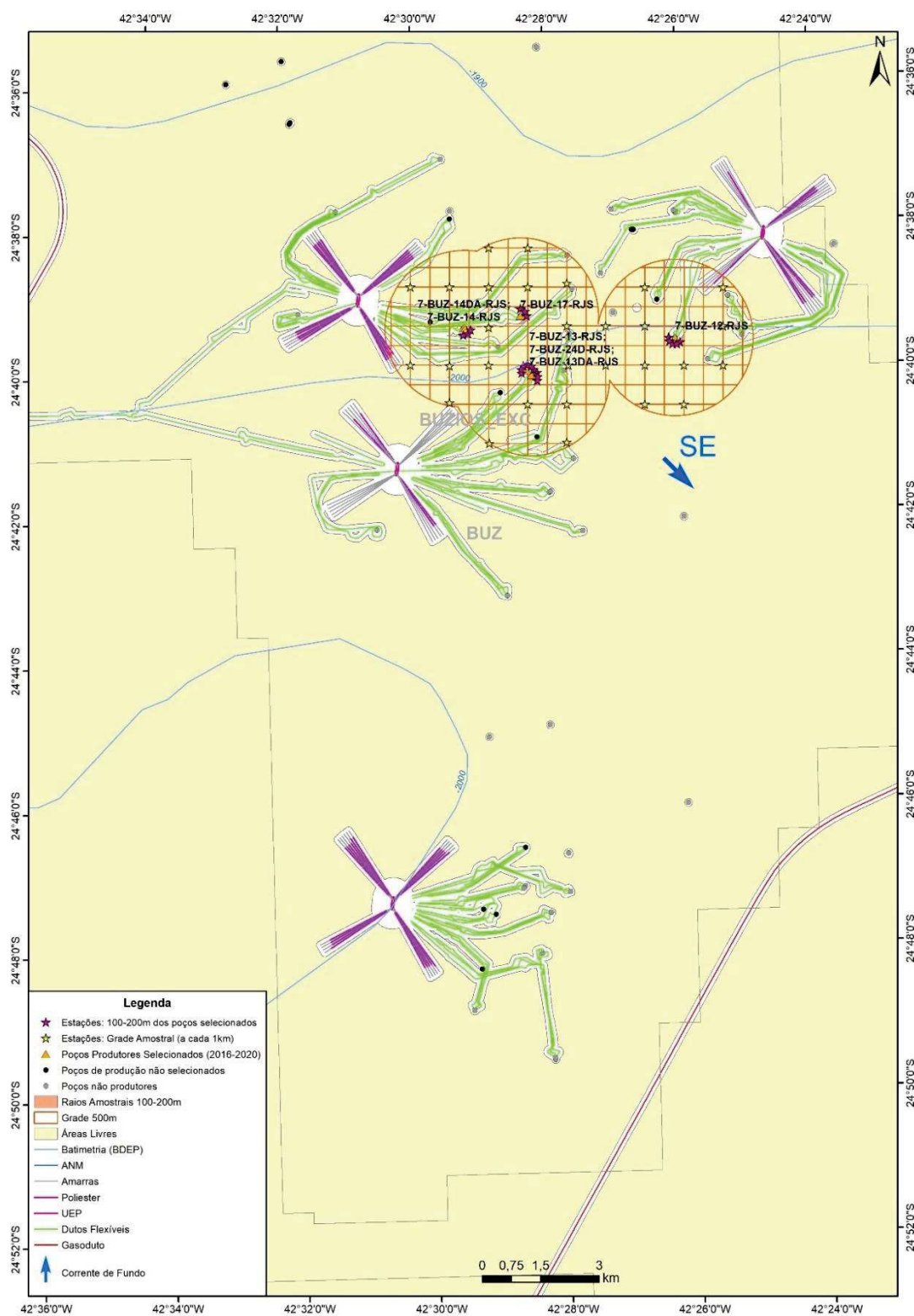


Figura III.1.2-2: Mapa da malha amostral para a avaliação ambiental dos poços selecionados no campo de Búzios. Detalhe dos “buffers” de 100 m de raio ao redor das estruturas de fundo e 500 m das unidades estacionárias de produção (UEP).

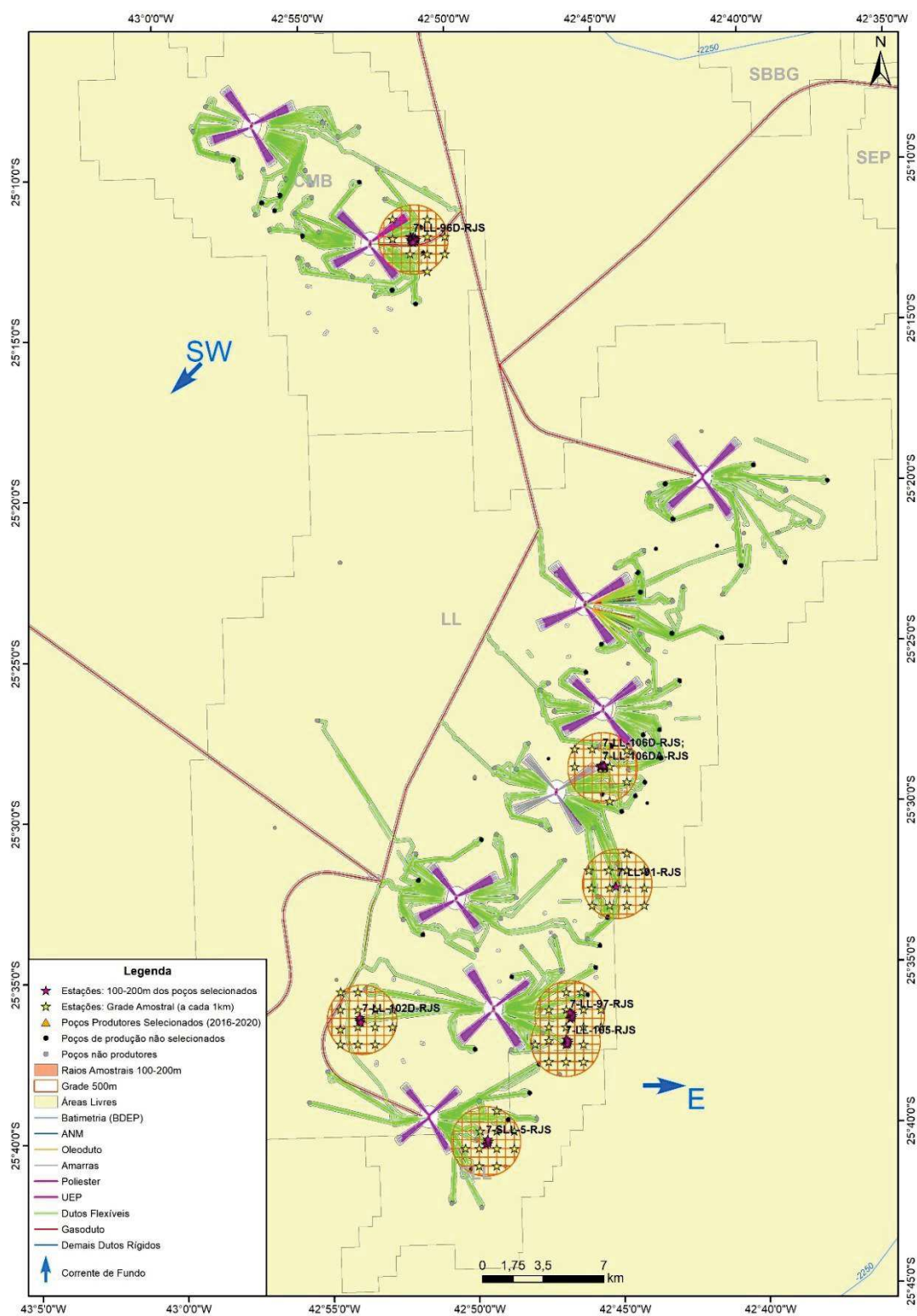
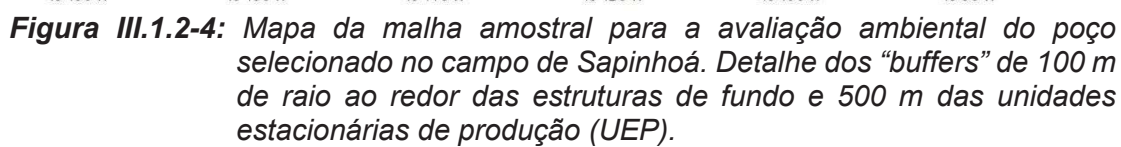


Figura III.1.2-3: Mapa da malha amostral para a avaliação ambiental dos poços selecionados no campo de Lula. Detalhe dos “buffers” de 100 m de raio ao redor das estruturas de fundo e 500 m das unidades estacionárias de produção (UEP).



III.1.3 – Esforço amostral

Os quantitativos das amostragens de sedimento obtidos por pernada e por área estão apresentados na Tabela III.1.3-1. Foram realizadas coletas de sedimento em todas as 165 estações previstas.

Tabela III.1.3-1: Quantitativos por pernada e área de coleta para obtenção das amostras de sedimento do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.

Pernadas	Áreas	Períodos	Quantitativo de amostragens	Quantitativo de amostras
1ª	Búzios e Lula	18/10/2023 a 30/10/2023	89	623
2ª	Lula	30/10/2023 a 13/11/2023	54	378
3ª	Sapinhoá e Lula	13/11/2023 a 22/11/2023	22	154
TOTAL			165	1155

*Foram considerados 7 amostras para cada amostragem: 2 para orgânicos, 3 para metais e semimetais (1 para Hg, 1 para os demais metais e 1 para backup) e 2 para inorgânicos (COT+NT+CO₃ e granulometria)

A eficiência na obtenção das amostras de sedimento foi alta nas três áreas estudadas. Durante a coleta de sedimento, foram efetuados 167 lançamentos em toda a campanha da AGBS, dos quais 165 foram considerados válidos, apenas um lançamento foi classificado como inválido em Sapinhoá e ocorreu uma única falha do equipamento em Lula. A Figura III.1.3-1 ilustra a quantidade de lançamentos válidos, inválidos e com falhas em cada uma das áreas de coleta e no somatório das três áreas.

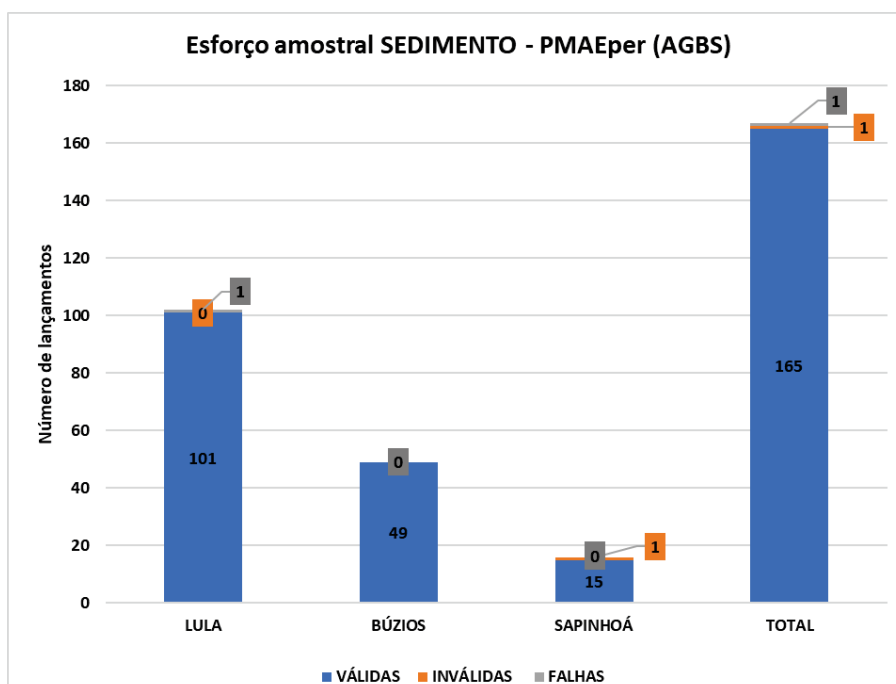


Figura III.1.3-1: Esforço amostral por área na coleta de sedimento do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.

Para fins de segurança operacional e preservação de áreas sensíveis, na fase pré-campanha, foi realizada uma revisão da malha amostral considerando os rearranjos dos equipamentos submarinos, como as amarras das unidades operacionais, além de atualizações dos imageamentos, identificando ambientes sensíveis, como os corais formadores e as algas calcárias nas regiões de produção. Após essa verificação foram necessários realizar algumas realocações nos campos de Búzios e Lula, conforme descrito abaixo.

A Figura III.1.3-2A e B, referentes às estações de Búzios G#07 e G#28, mostram que a área de coleta (50m de raio) se sobrepunha ao buffer de segurança dos equipamentos submarinos (100 metros) devido a instalação recente de dutos submarinos na área, sendo necessário ajustar a área de coleta de modo que a estação estivesse em área livre, trazendo segurança a realização dos imageamentos e coletas de sedimento. Fato semelhante ocorre na Figura III.1.3-2C, onde foi necessário ajustar a localização das estações P#04, P#05 e P#06 devido a instalação de dutos que impossibilitaram a coleta nessas estações. No campo de Lula, nas estações G#57 e G#15, é possível observar a sobreposição das áreas de coletas de ambas as estações com buffers de segurança dos

equipamentos e devido a isso, a área de coleta foi ajustada (Figura III.1.3-2D e E). Ainda na área de Lula, conforme observado na Figura III.1.3-2F, foi necessário ajustar a estação P#24 pois parte da área amostral também se sobrepunha ao buffer de segurança dos equipamentos. E devido a esse ajuste, outras quatro estações também precisaram ser ajustadas (P#25, P#26, P#27 e P#28). Por fim, a estação G#69 teve sua área amostral ajustada devido a sobreposição integral da área de coleta com o buffer de segurança dos equipamentos submarinos, além do duto em si que passava no interior da área de coleta (Figura III.1.3-2G).

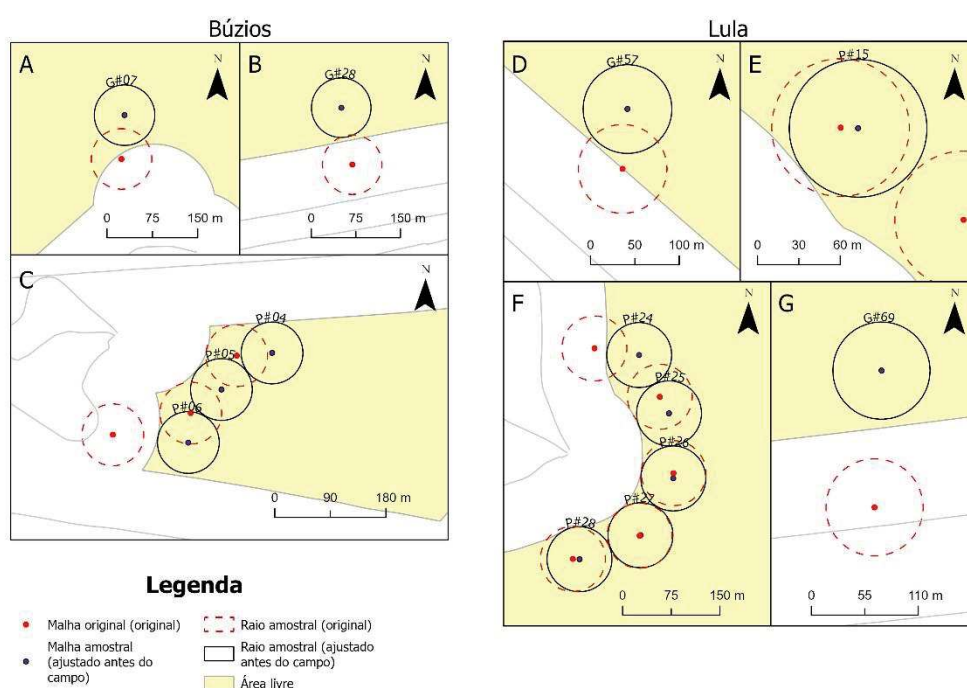


Figura III.1.3-2: Mapas mostrando os ajustes pré-campo para a AGBS: estações G#07, G#28, P#04, P#05 e P#06 na área de Búzios (A, B e C) e estações G#57, P#15, P#24, P#25, P#26, P#27, P#28 e G#69 na área de Lula (D, E, F e G), do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.

Durante o desenvolvimento da campanha, também foi necessário realocar a estação G#31 em Lula (Figura III.1.3-3). Essa estação precisou ser realocada devido a presença de estruturas de fundo que não estavam presentes no período de aprovação do projeto e da análise pré-campanha. Após a realocação essa estação foi renomeada para G#31_R.

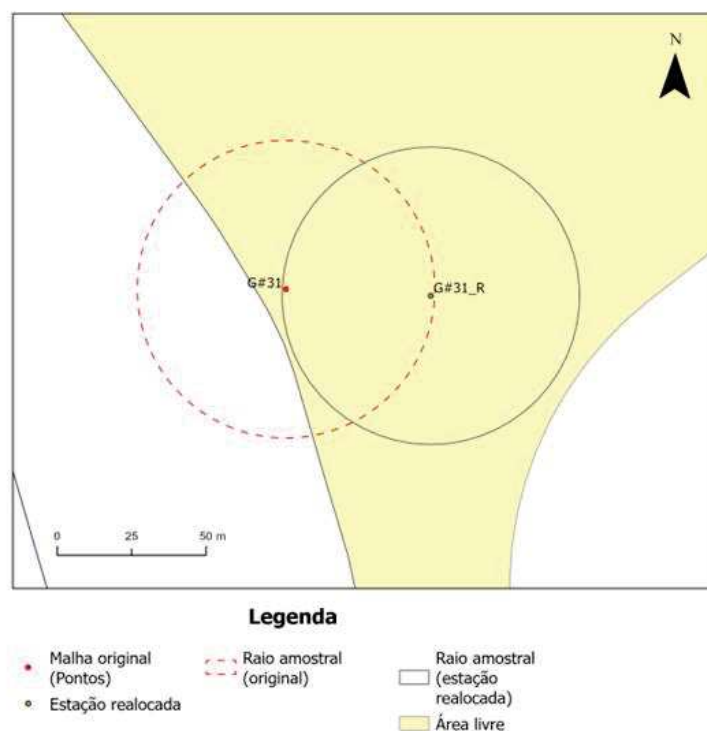


Figura III.1.3-3: Mapa mostrando a realocação da estação G#31_R em Lula, do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.

Com relação a obtenção de imagens com o uso do SPI, todas as 165 estações planejadas foram imageadas (100% em relação ao planejado). Como o imageamento foi realizado em triplicata por estação, foram obtidas imagens de 495 réplicas de PV/SPI válidas, totalizando 990 imagens de PV + SPI no total. Os quantitativos das imagens da vista da superfície (PV – *Plan View*) e do perfil sedimentar obtidas com o equipamento perfilador de imagem do sedimento (SPI – *Sediment Profile Imaging*) por pernada e por área estão apresentados na Tabela III.1.3-2.

Tabela III.1.3-2: Quantitativos de réplicas obtidas por pernada e por área. Imageamento por SPI do PMAEper Fase II – Etapa I, na AGBS.

Pernadas	Áreas	Períodos	Quantitativo de imageamentos	Quantitativo de réplicas	Quantitativo de imagens (PV+SPI)
1ª	Búzios	22/11/2023 a 30/11/2023*	8	25	50
2ª	Búzios	30/11/2023 a 14/12/2023	32	95	190
3ª	Búzios, Lula e Sapinhoá	14/12/2023 a 28/12/2023	27	81	162
4ª	Lula	28/12/2023 a 11/01/2024	7	23	46
5ª	Lula	11/01/2024 a 25/01/2024	0	0	0
6ª	Lula	25/01/2024 a 08/02/2024	35	103	206
7ª	Lula	08/02/2024 a 21/02/2024	0	0	0
8ª	Lula	21/02/2024 a 07/03/2024	56	168	336
TOTAL			165	495	990

* Esta pernada foi mais curta porque a atual campanha iniciou na sequência de uma outra que foi operacionalizada na embarcação e, já havia uma troca de turma prevista para a data de 30/11/2023.

O esforço amostral para a aquisição do total de imagens válidas pode ser visualizado na Figura III.1.3-4. Ao longo da campanha, ocorreram 56 réplicas inválidas e 117 falhas até se alcançar todas as 495 réplicas válidas, considerando as três áreas estudadas na AGBS.

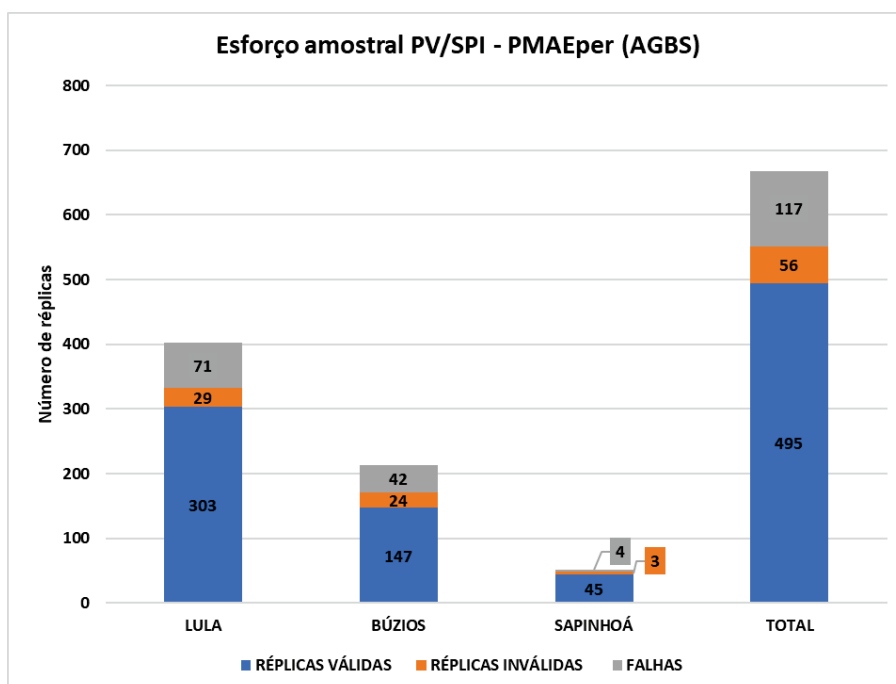


Figura III.1.3-4: Esforço amostral por área para aquisição das imagens SPI do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.

Considerando a efetividade de se conseguir as imagens de PV/SPI sem repetições de lançamentos, a campanha na AGBS alcançou um resultado bastante positivo, pois mais de 85% das estações foram concluídas no primeiro lançamento. Outro fator que contribuiu para a redução do esforço amostral foi que para algumas estações ao redor de poço que são muito próximas, foi possível em um único lançamento concluir mais de uma estação (isto é, num único lançamento foi possível obter as três réplicas de duas estações diferentes).

Ao analisar separadamente o desempenho das câmeras de PV e SPI, observamos que as falhas com a câmera de PV foram mais frequentes do que as invalidações das imagens de forma geral. Contudo, os principais obstáculos encontrados para a obtenção das imagens, tanto com as câmeras de PV quanto de SPI, incluíram falhas sem registro de imagem, como sendo o motivo mais frequente em ambas as câmeras, seguido de presença de plumas de sedimento na PV e falhas resultando em imagens pretas na PV, em função do não acionamento do flash. No geral, os obstáculos mencionados acima estavam relacionados à presença de corrente de fundo que dificultava a operacionalização do imageamento.

III.1.4 – Metodologia de coleta

III.1.4.1 – Coleta de sedimento com amostrador de fundo

As amostras de sedimento para os parâmetros químicos e sedimentológicos foram obtidas em uma única réplica na maioria das estações de coleta. Em cada estação foram subamostrados parâmetros físico-químicos no estrato de 0-2 cm, em amostragem única e sem replicação. No entanto, durante a campanha de amostragem, das 165 estações de coleta de sedimento do PMAEper Fase II da AGBS a presença de vazas carbonáticas (sedimento majoritariamente carbonático composto por biodetritos como conchas e restos de carapaças de organismos) na superfície dos sedimentos foi visualizada pela equipe de campo na superfície do amostrador em 146 estações, como pode ser observado na Figura III.1.4.1-1. Nas estações com espessuras de vaza superiores a 1,5 cm, foram coletadas amostras em duas frações (0-2 cm da camada de vaza e 2-4 cm do sedimento subsequente) para análise de sedimentologia e para as demais análises laboratoriais, sendo esta última utilizada para a realização de todas as análises comparativas ao longo do capítulo. Ressalta-se que para ambas as subamostragens foi realizado o mesmo procedimento de coleta para as análises físico-químicas, que estão descritas nos itens a seguir. Assim, as camadas de vazas foram coletadas como amostras extras em sete estações: seis estações no campo de LL (LL-G#39, LL-G#59, LL-G#56, LL-G#57, LL-G#38 e LL-G#62) e uma estação no campo de SPH (SPH-G#02) e nenhuma nas estações de BUZ. A distribuição espacial das estações sem/com presença de vazas visualizadas em campo, incluindo as estações onde houve coleta pode ser observada na Figura III.1.4.1-2.

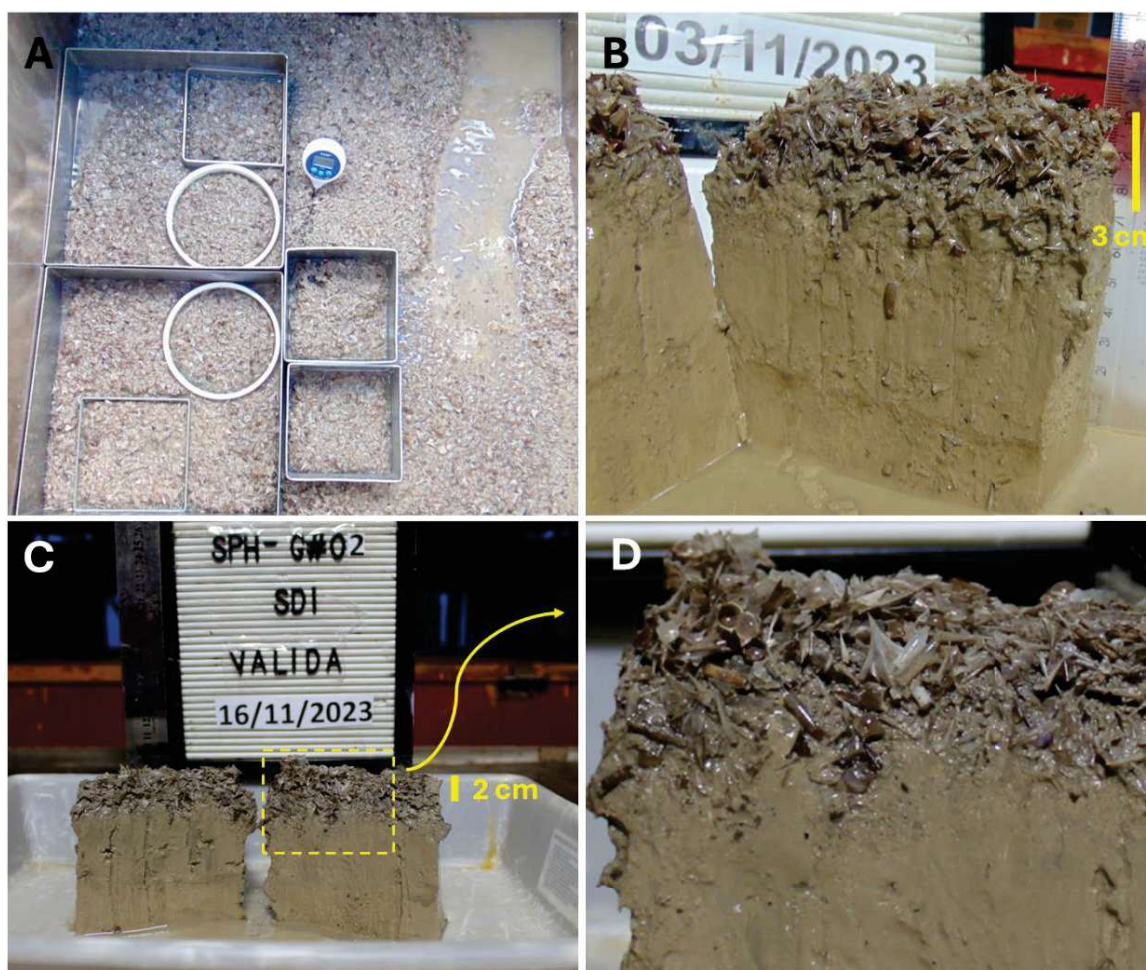


Figura III.1.4.1-1: Registros fotográficos das amostras de camadas de vazas identificadas em campo (A): Visão da superfície do box-corer da estação LL-G#56; (B): Subamostra da estação LL-G#56; (C): Subamostra da estação SPH-G#02; (D): Detalhe da camada superficial de subamostra da estação SPH-G#02.

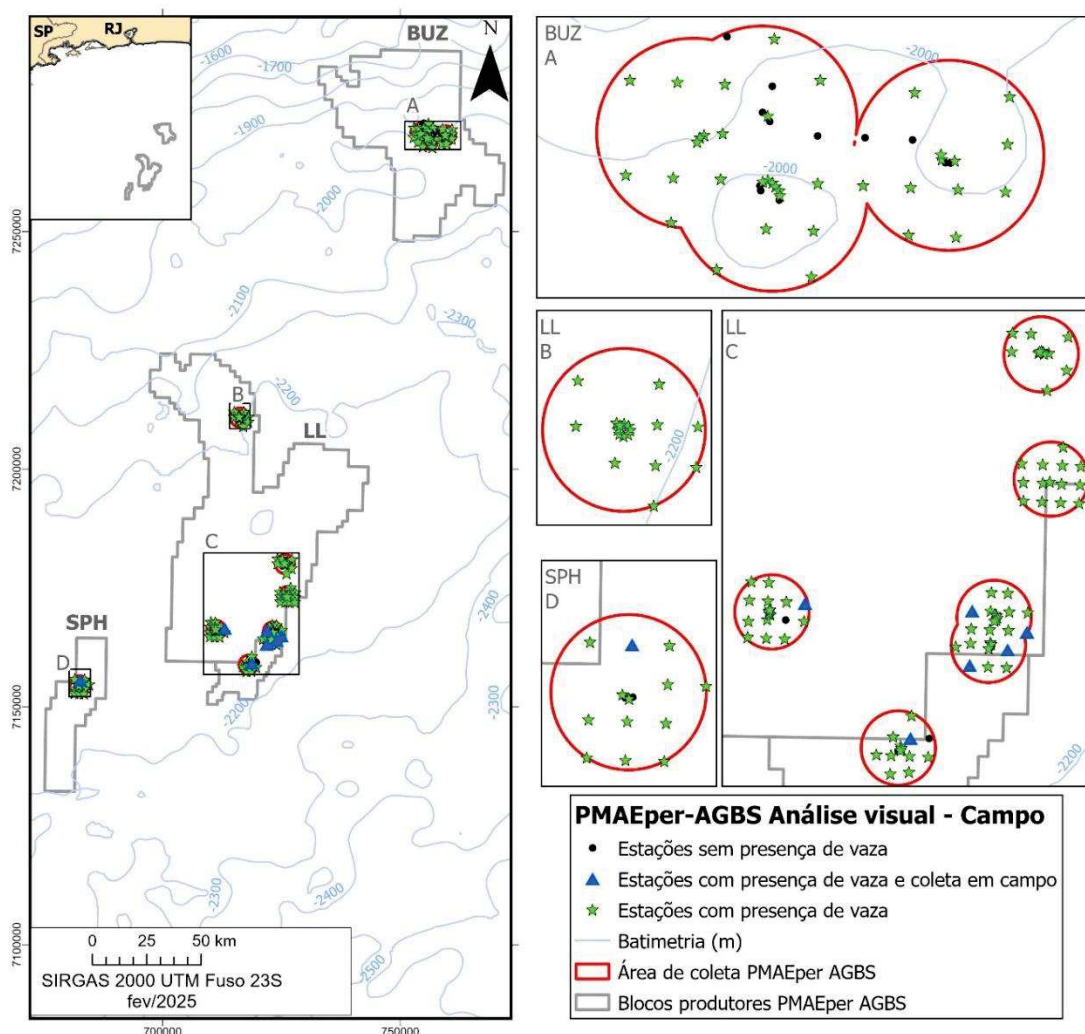


Figura III.1.4.1-2: Mapa de distribuição das estações sem/com presença de camadas de vazas e estações de coleta no campo de Lula (LL) e Sapinhoá (SPH) da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

As amostras de sedimento foram realizadas utilizando um amostrador do tipo Box-Corer de 50x50x50cm (Figura III.1.4.1-3) equipado com Beacon (posicionamento acústico). Foram realizados lançamentos do CTD a cada 24 horas, com o objetivo de atualizar o perfil de velocidade do som e melhorar a acurácia do equipamento (Beacon) no sistema de posicionamento acústico (USBL) a partir dos dados de velocidade do som. As amostras de sedimento foram coletadas no estrato de 0-2 cm.

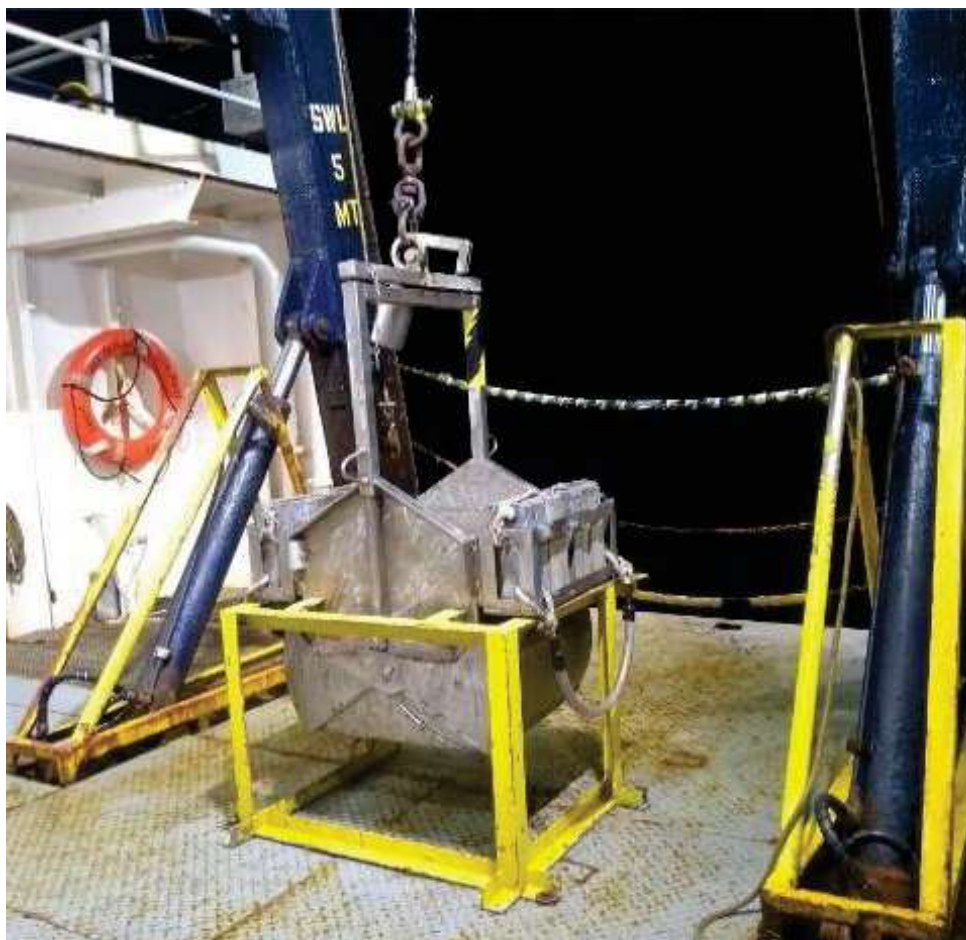


Figura III.1.4.1-3: Box-corer utilizado na coleta de sedimentos do PMAEper Fase II – Etapa I da AGBS.

Na chegada do amostrador a bordo, foi realizada a verificação da validação da amostragem que se baseia nos seguintes critérios: completo fechamento do amostrador; distribuição homogênea do sedimento em toda a área interna do amostrador; mínimo de 12 cm de profundidade de amostra, considerando a base regular da caixa do Box-corer; e a integridade da superfície do sedimento em toda a área interna dos amostradores, com mínima perturbação. Após verificada a possibilidade de validação da amostra, os seguintes procedimentos operacionais foram adotados:

- 1º registro fotográfico do amostrador com água sobrenadante;
 - Colocação dos gabaritos maiores (20x20x20 cm) para contenção da água em espaços menores, minimizando assim a lavagem superficial do sedimento;
 - Drenagem da água sobrenadante no interior do amostrador (caso presente) através do sifonamento com mangueira de teflon e retenção do material sifonado em peneira com malha de 300µm;
 - Medida da temperatura do sedimento;
 - Medida da profundidade da coluna sedimentar;
 - Validação ou não da amostra;
- 2º registro fotográfico do amostrador sem água;
 - Colocação dos gabaritos sobre o sedimento (os gabaritos para amostragem dos parâmetros hidrocarbonetos, metais e semimetais e COT/NT/Carbonatos são colocados dentro dos gabaritos maiores (20x20x20cm));
- 3º registro fotográfico do amostrador com os gabaritos;
- 4º registro fotográfico do testemunho extrudido do corer 10 x 10 x 10 cm;
 - Retirada das subamostras para coleta dos parâmetros.

Parâmetros obtidos através das coletas com Box-corer:

- ✓ Metais e Semimetais: As, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, V e Zn;
- ✓ Hidrocarbonetos: Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP), Hidrocarbonetos Alifáticos (n-C₁₀ a n-C₄₀, Pristano, Fitano, Picos Resolvidos e Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR)) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs);
- ✓ Granulometria;
- ✓ Teor de Carbonatos; e
- ✓ Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT).

Para as subamostragens de sedimento foram utilizados gabaritos de inox e PVC, dispostos em quantidade e volume conforme a Figura III.1.4.1-4.



Figura III.1.4.1-4: Esquema de distribuição dos gabaritos para subamostragem dos parâmetros obtidos no PMAEPER Fase II - Etapa I da AGBS. Legenda: 1 - Testemunho extrudido, 2 - COT/NT/Carbonatos, 3 - Granulometria, 4 – Metais e Semimetais (Backup), 5 – Metais e Semimetais e Mercúrio e 6 – Hidrocarbonetos.

Para todas as amostragens válidas foram medidos em campo a temperatura, profundidade da camada de sedimento coletada e feita uma análise visual preliminar, cujos valores e observações foram inseridos nos registros de campo.

Para a coleta de **Hidrocarbonetos** foi utilizado um gabarito de inox de 10 x 10 x 2 cm e colher metálica, ambos previamente lavados com detergente neutro não-fosfatado, água ultrapura (tipo 1) e acetona, descontaminados com diclorometano grau pesticida antes de cada coleta. Foi coletado um gabarito para Hidrocarbonetos, cerca de 200 gramas. As amostras, coletadas em duplicidade (amostra + backup) foram acondicionadas em frascos de alumínio previamente

descontaminados (descontaminação realizada pelo laboratório de análise) e mantidas sob congelamento em freezer com temperaturas ≤ -20 °C.

Para a coleta do parâmetro de **Metais e Semimetais** foi utilizado um único gabarito de teflon com 2 cm de altura e 10 cm de diâmetro, e colher plástica, ambos previamente lavados com detergente neutro não-fosfatado e descontaminados com ácido nítrico (HNO_3) 1:1, enxaguados com água ultrapura (tipo 1) em abundância. As amostras, coletadas em duplicidade (amostra + backup) foram acondicionadas em tubos Falcon e mantidas sob congelamento em freezer com temperaturas ≤ -20 °C. Para as coletas do parâmetro mercúrio (**Hg**) foi utilizado um único gabarito de teflon com 2 cm de altura e 10 cm de diâmetro e colher plástica, ambos lavados com detergente neutro não-fosfatado e descontaminados com ácido nítrico (HNO_3) 1:1. Para o parâmetro Hg foram coletados 1/3 gabarito, cerca de 50 gramas, em todas as réplicas. As amostras foram acondicionadas em tubos Falcon e mantidas sob congelamento em freezer com temperaturas ≤ -20 °C.

Para a coleta dos parâmetros **Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total (NT) e Teor de Carbonatos** (COT/NT/Carbonatos) foi utilizado gabarito de inox de 10 x 10 x 2 cm e colher metálica, ambos previamente lavados com água corrente, detergente neutro não-fosfatado e enxaguados com água ultrapura (tipo 1) e descontaminados com ácido clorídrico (HCl) 1:1 e enxaguados com água ultrapura (tipo 1) em abundância. As amostras foram armazenadas em frascos de alumínio previamente descontaminados e mantidas sob congelamento em freezer com temperaturas ≤ -20 °C.

A **Granulometria** foi coletada com gabarito de inox com dimensão de 10 x 10 x 2 cm e colher metálica, ambos previamente lavados com água corrente e detergente neutro não-fosfatado e enxaguados com água ultrapura (tipo 1). As amostras foram armazenadas em frascos de Polietileno de alta densidade e mantidas sob refrigeração com temperaturas entre 4-6 °C.

A frascaria utilizada para o acondicionamento das amostras pode ser observada na Figura III.1.4.1-5. Adicionalmente, além dos parâmetros descritos anteriormente, foi inserido um gabarito de 10 x 10 x 10 cm em todas as estações onde o sedimento extrudido foi fotografado com o objetivo de visualizar o **perfil vertical** do sedimento (Figura III.1.4.1-6).



Figura III.1.4.1-5: Frascaria utilizada para acondicionamento das amostras de sedimento do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS. 1 – Tubos Falcon: Metais e Semimetais; 2 – Frasco de alumínio: COT/NT/Carbonatos; 3 – Frasco de polietileno: Granulometria; 4 – Frasco de alumínio: Hidrocarbonetos.

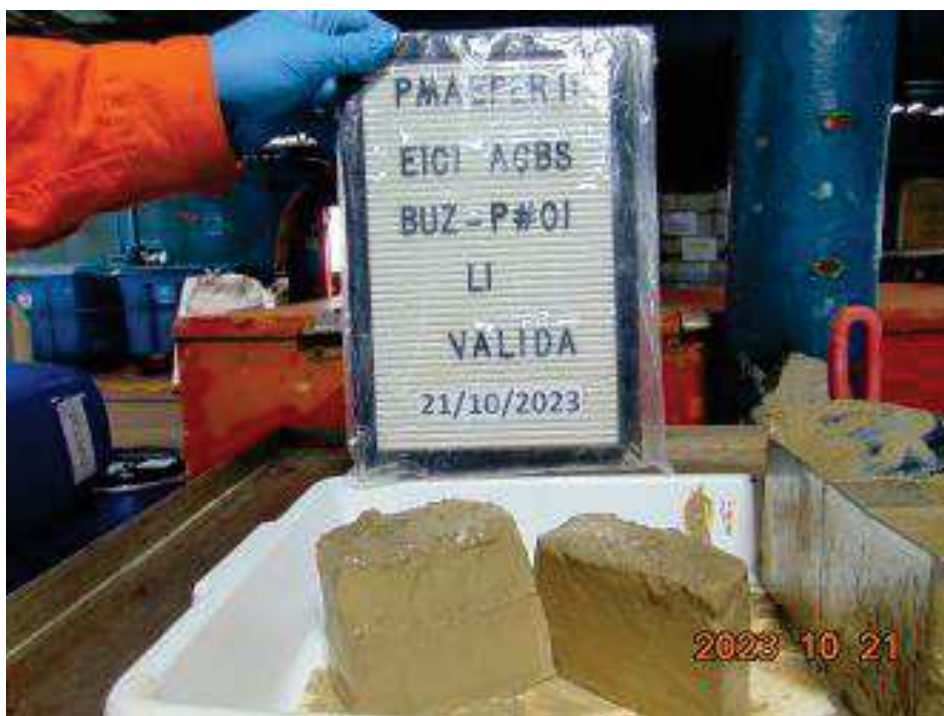


Figura III.1.4.1-6: Imagem mostrando o perfil vertical do sedimento na campanha amostral do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.

III.1.4.2 – Aquisição de imagens de PV/SPI

Nas estações de coleta foram obtidas imagens da vista da superfície (PV – *Plan View*) e do perfil sedimentar com o equipamento perfilador de imagem do sedimento (*Sediment Profile Imaging* – SPI) (Figura III.1.4.2-1), o qual é composto por duas câmeras acopladas, uma destinada à aquisição das imagens de PV e a outra para as de SPI. Na Figura III.1.4.2-2 pode ser observada a sequência de obtenção das imagens de PV e SPI na medida em que o equipamento se aproxima do fundo.

A imagem PV é obtida pela visão a cerca de um metro acima da superfície do fundo marinho e a imagem SPI é obtida quando o equipamento é cravado no sedimento de modo vertical obtendo-se, em geral, os primeiros centímetros do sedimento (> 10 cm).



Figura III.1.4.2-1: Equipamento SPI (*Sediment Profile Imaging*) utilizado na aquisição das imagens de PV e SPI, durante a amostragem do PMAEper Fase II – Etapa I, na AGBS.

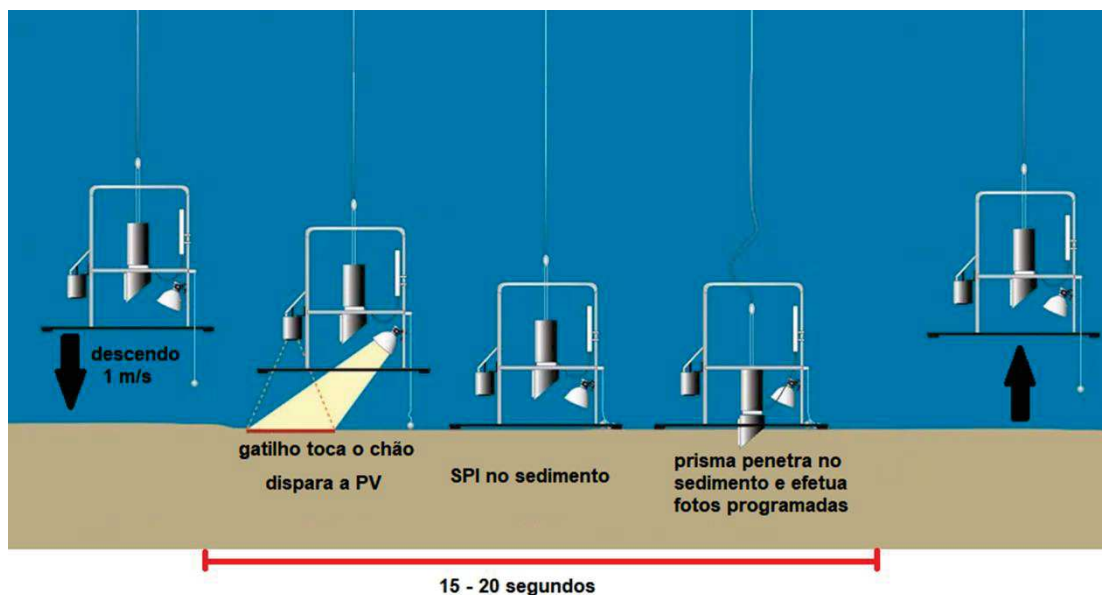


Figura III.1.4.2-2: Sequência operacional do uso combinado da câmera de visão planar (PV) e do perfilador de imagem sedimentar (SPI).

III.1.4.2.1 – Imagens de visão planar da superfície sedimentar – Plan View (PV)

O sistema de câmera subaquática de visualização plana da PV é composto por uma porta óptica plana de vidro de alta pressão; uma câmera envolta numa cápsula de aço inoxidável; um conjunto autônomo de fonte elétrica; um flash eletrônico; um gatilho com pêndulo e um par de lasers para padronizar a escala da imagem. O sistema de PV é anexado à estrutura da câmera SPI e coleta a imagem da superfície do fundo do mar previamente ao pouso do equipamento, devido ao peso que é anexado ao gatilho com um cabo para ficar pendurado abaixo da estrutura da câmera (Figura III.1.4.2-2). Quando a câmera é lançada para o fundo marinho, o peso anexado ao pêndulo toca o leito marinho antes da estrutura da câmera atingir o fundo ativando a câmera de PV. Exemplo de imagem obtida com o PV é apresentada na Figura III.1.4.2.1-1.



Figura III.1.4.2.1-1: Exemplo de imagem resultante da câmera de visão planar da superfície sedimentar, obtida durante a amostragem da estação G#28_PV1 (área de Lula), do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.

III.1.4.2.2 – Imagens do perfil sedimentar (SPI)

O equipamento perfilador de imagem do sedimento (*Sediment Profile Imaging* – SPI) é composto por uma câmera de perfil sedimentar que funciona como um periscópio invertido. Há uma câmera fotográfica dentro de uma caixa impermeável na parte superior de um tubo, que finaliza em formato de cunha. O prisma tem uma janela de acrílico (Plexiglas®) na parte frontal com um espelho colocado a um ângulo de 45° na parte de trás. A lente da câmera é direcionada para baixo no espelho, a qual está refletindo a imagem. O prisma tem uma unidade de flash eletrônico interno montado no interior da parte de trás da cunha para fornecer a iluminação da imagem. Este conjunto é montado numa estrutura de aço inoxidável, que é lançada para o fundo marinho por um guincho e cabo de aço.

Quando a estrutura do equipamento entra em contato com o fundo, o prisma penetra lentamente no sedimento, através do controle de um pistão. O flash é acionado depois de um tempo calculado para obter a primeira imagem transversal de até 20 cm da parte superior da coluna de sedimento e pode ser programado para obter uma segunda imagens do perfil na mesma inserção, após até 15

segundos. As imagens resultantes fornecem uma perspectiva como se fosse o lado de um aquário parcialmente cheio de sedimentos (Figura III.1.4.2.2-1).



Figura III.1.4.2.2-1: Imagem resultante do SPI mostrando a interface água/sedimento, obtida durante a amostragem da estação G#28_SPI1B (área de Lula) do PMAEper Fase II - Etapa I, na AGBS.

III.1.4.2.3 – Validação das imagens de SPI e PV

Após a chegada do amostrador no convés da embarcação, é realizado o *download* das imagens através do *software* ViewNX 2 da Nikon®. Desta forma ocorre a avaliação da validação de cada imagem obtida, de acordo com os seguintes critérios de aceitação:

- As imagens SPI/PV devem ser pareadas: a réplica válida é composta por duas imagens (PV + SPI) na mesma inserção;
- Maior resolução e maior nitidez possível das imagens;
- Imageamento de todas as réplicas dentro da área da estação (raio de 50 m), desde que não seja no mesmo local onde foi obtida a imagem anterior;
- Penetração adequada do prisma no sedimento ≥ 10 cm;
- Presença da interface sedimento-água sem perturbação (seja por distúrbio mecânico ou por penetração excessiva do prisma no sedimento);
- Ausência de artefatos ópticos na imagem;
- Verificação do acionamento do flash eletrônico;
- Ausência de descaracterização da composição vertical do perfil sedimentar;
- Ausência de evidências de tombamento do equipamento no assoalho marinho;
- Ausência de evidências de contaminação por resíduos na água destilada no compartimento do prisma;
- Ausência de sujeira, sedimento agregado não esperado na imagem ou qualquer obstáculo aderido na placa protetora do prisma que dificulte a visualização e descrição das características do perfil do sedimento;
- Ausência de ressuspensão que impeça a observação adequada do ambiente fotografado.

A seguir, são apresentados os parâmetros e índices a serem avaliados com as imagens de PV e SPI:

Parâmetros físicos:

- ✓ Tipo de sedimento (análise visual do tamanho do grão);
- ✓ Profundidade de penetração do prisma;
- ✓ Limite de rugosidade superficial;
- ✓ Espessura da camada deposicional;
- ✓ Análise de agregados de lama.

Parâmetros Químicos:

- ✓ Profundidade de descontinuidade de potencial redox aparente (aRPD);
- ✓ Presença de Carga Orgânica, de Gás Metano e “tapetes” de bactérias tiofílicas.

Parâmetros Biológicos:

- ✓ Estágios sucessionais da infauna;
- ✓ Profundidade máxima da bioturbação;
- ✓ Presença de galerias de alimentação etc.;
- ✓ Presença de epifauna.

Além dos parâmetros acima, há o índice de qualidade ambiental que integra as informações obtidas por esses diversos parâmetros citados:

- OSI (*Organism Sediment Index*).

E por fim, a avaliação nas imagens de PV de forma qualitativa em complementação aos resultados das análises das imagens de SPI, como fontes adicionais de informações para interpretar o contexto ambiental da estação. Para esta análise, foram observados e registrados a presença de fauna visível, bioturbação como tocas, galerias, montículos fecais, relevos e plumas no sedimento, rastros de organismos, bem como o apontamento de diferentes colorações ou manchas na superfície do sedimento.

III.2 – MÉTODOS DE ANÁLISES

A Tabela III.2-1 apresenta um resumo das metodologias analíticas utilizadas para avaliar as amostras de sedimento obtidas nas coletas do PMAEper Fase II na AGBS.

Todas as etapas metodológicas analíticas estão apresentadas nos respectivos capítulos de análise de resultados (ver Tabela III.2-1), nos quais estão descritos, de forma detalhada, os procedimentos analíticos empregados nas análises e os controles de qualidade aplicados (p. ex. limites de detecção e quantificação, padrões de referência utilizados, curvas de calibração, entre outros).

O detalhamento das análises das imagens obtidas com o equipamento de SPI se encontra no capítulo IV.5, disponibilizado no Volume III.

Tabela III.2-1: Métodos de análises utilizados para obtenção dos parâmetros nas amostras de sedimentos dos respectivos capítulos em que estão descritos.

Parâmetros		Referência Metodológica	Capítulo de Referência
Granulometria		Classificação por peneiras e difração a laser	IV.1
Teor de Carbonatos		Quantificação: Gravimetria após ataque ácido	
Carbono Orgânico Total (COT)		Descarbonatação e Pesagem	IV.2
Nitrogênio Total (NT)		Amostras não descarbonatadas Quantificação: Combustão em analisador elementar	
Metais e Semimetais	Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn	Extração: Digestão ácida somente com HNO ₃ em micro-ondas Quantificação: ICP-OES ou ICP-MS	IV.3
	Hg	Extração: Digestão em bloco digestor Quantificação: Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio	
HPA	16 HPA prioritários da USEPA, 1-metil-naftaleno, 2-metil-naftaleno, dibenzotiofeno, benzo(e)pireno, perileno, homólogos alquilados	Extração: ASE (<i>Accelerated solvent extraction system</i>) Quantificação: CG/EM em modo SIM	IV.4
HC Alifáticos	n-alcanos (C ₁₀ -C ₄₀) + pristano e fitano, Resolvidos	Extração: ASE (<i>Accelerated solvent extraction system</i>) Quantificação: CG/DIC	
HTP		Extração: ASE (<i>Accelerated solvent extraction system</i>) Quantificação: CG/DIC	

Legenda: HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos; HC Alifáticos – Hidrocarbonetos Alifáticos; HTP – Hidrocarbonetos Totais de Petróleo; MCNR - Mistura Complexa Não Resolvida; Alifáticos Totais – somatório dos Resolvidos e da MCNR.

III.3 – MÉTODOS DE TRATAMENTO E ANÁLISE DE DADOS

III.3.1 – Designações das amostras nas análises estatísticas

Para a interpretação dos dados, foram definidos agrupamentos como descrito a seguir:

- Tipo de estação = Poço (P) e Grade (G)
- Área produtora = Búzios (BUZ), Lula (LL) e Sapinhoá (SPH)

A presente campanha avaliou um total de 165 amostras que foram identificadas segundo o exemplo abaixo.

PMAEPERII_E1C1_AGBSBUZ-G#01; onde:

- PMAEPERII = Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração Fase II;
- E1C1 = Etapa 1, Campanha 1;
- AGBSBUZ = Área Geográfica da Bacia de Santos, Campo de Búzios;
- G#01 = Estação de Grade, número 01.

Nas análises estatísticas a nomenclatura utilizada faz menção ao campo (BUZ, LL ou SPH) e tipo (G ou P) e número da estação (#01, sequencial), segundo o exemplo abaixo:

LL-P#01; onde:

- LL = Campo de Lula;
- P#01 = Estação de Poço, número 01.

III.3.2 – Análises estatísticas

A variação dos dados de cada parâmetro amostrado no compartimento sedimento foi explorada, individualmente, através de análises univariadas descritivas (p. ex. média, mediana, mínimo e máximo), utilizando tabelas, gráficos boxplot, gráficos de barras entre outros recursos gráficos. Também foram incluídas análises exploratórias multivariadas (nMDS, SIMPER) e, caso fosse pertinente, univariadas (nMDS). Os parâmetros individuais amostrados no compartimento sedimento foram agrupados em conjunto de variáveis (Tabela III.3.2-1).

Tabela III.3.2-1: Apresentação dos conjuntos de variáveis compostos por parâmetros individuais físico-químicos e de granulometria selecionados para as análises univariadas (CARB) e bi ou multivariadas.

Grupo de variáveis		Variáveis	Rótulos
Composição Elementar da Matéria Orgânica		Nitrogênio Total (%)	NT
		Carbono Orgânico Total (%)	COT
Sedimentologia	Granulometria	Seixo (%)	Seixo
		Grânulo (%)	Granulo
		Areia Grossa (%)	AreiaG
		Areia Muito Grossa (%)	AreiaMG
		Areia Média (%)	AreiaM
		Areia Fina (%)	AreiaF
		Areia Muito Fina (%)	AreiaMF
		Silte Grosso (%)	SilteG
		Silte Médio (%)	SilteM
		Silte Fino (%)	SilteF
		Silte Muito Fino (%)	SilteMF
		Argila Grossa (%)	ArgG
		Argila Média (%)	ArgM
		Argila Fina (%)	ArgF
		Argila Muito Fina (%)	ArgMF
	Granulometria (totais)	ΣAreias (%)	Areias
		ΣSiltes (%)	Silte
		ΣArgilas (%)	Argila
		ΣSiltes+Argilas (%)	Lama
	Carbonatos	Teor de carbonatos (%)	CARB
Orgânicos		Σ16 HPA prioritários (ng/g)	16HPA
		Σ37 HPA (ng/g)	37HPA
		Σn-alcanos (µg/g)	N-ALC
		Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (µg/g)	AT
		Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (µg/g)	HTP
Metais	Al (mg/kg)		Al
	As (mg/kg)		As
	Ba (mg/kg)		Ba
	Cd (mg/kg)		Cd
	Pb (mg/kg)		Pb
	Cu (mg/kg)		Cu
	Cr (mg/kg)		Cr
	Fe (mg/kg)		Fe
	Mn (mg/kg)		Mn
	Hg (mg/kg)		Hg
	Ni (mg/kg)		Ni
	V (mg/kg)		V
	Zn (mg/kg)		Zn

Nota: As unidades ou transformações de unidades usadas nos testes estatísticos estão apresentadas nos respectivos capítulos de resultados de cada parâmetro (descritos na Tabela III.2-1).

Análises exploratórias multivariadas e univariadas

Os dados de todos os parâmetros sedimentológicos foram explorados através de análises de nMDS (escalonamento não métrico de distâncias) e quando possível, através do SIMPER (*Similarity Percentages*), todas executadas no programa PRIMER v.7.

O nMDS é uma análise de ordenação, que representa graficamente a similaridade/dissimilaridade de um conjunto de amostras em dimensões 2D ou 3D, através da ordenação de uma matriz de similaridade ou distância. O único nMDS obtido a partir de uma análise univariada foi aquele em que se utilizou apenas os dados de teor de carbonatos.

O SIMPER (*Similarity Percentages*) é uma rotina analítica multivariada que detalha qual a contribuição de cada variável para a distância/dissimilaridade registrada para o conjunto de dados.

Análises inferenciais multivariadas e univariadas (PERMANOVA e PERMDISP)

De forma a atender os objetivos do projeto e testar as hipóteses referentes a possíveis diferenças entre os resultados foram utilizadas análises PERMANOVA

As análises PERMANOVA (*Permutational Multivariate Analysis of Variance*) utilizam matrizes de similaridade/distância e princípios de permutação e aleatorização para testar as hipóteses nulas (H_0) de ausência de diferenciação significativa entre os desenhos amostrais/fatores testados. Esta análise é baseada na partição da variância da posição dos objetos no espaço multidimensional, e permite avaliar diferenças em desenhos fatoriais com ou sem interação, com fatores fixos ou aleatórios, hierárquicos (aninhados) e mistos.

As análises PERMDISP testam a homogeneidade de dispersões utilizando, assim como a PERMANOVA, matrizes de similaridade/distância para tal. Após a superposição dos centroides dos grupos/fatores, a PERMDISP compara os tamanhos das nuvens de pontos, apontando se as dispersões dos grupos podem ser consideradas iguais ou similares (resultado não significativo), ou se podem ser consideradas distintas (resultado significativo). Destaca-se o PERMDISP é uma

análise complementar a PERMANOVA para testar se o desbalanceamento dos desenhos amostrais podem estar gerando diferenças nas variações dos dados a ponto de influenciar a diferenciação dos grupos que estão sendo comparados.

As análises inferenciais foram bifatoriais e consideraram os fatores **TIPO DE ESTAÇÃO** (Poço e Grade) e **CAMPO** (Camarupim Norte, Golfinho e Parque das Baleias) como fixos e cruzados. Assim, os resultados descrevem se foi observada diferença significativa:

- Entre os tipos de estação, independente do campo a qual pertencem (fator TIPO DE ESTAÇÃO):
 - H0: Não há diferença significativa entre as estações de Poço e de Grade;
 - H1: Há diferença significativa entre as estações de Poço e de Grade.
- Entre campos, independente das estações serem de Poço ou Grade (fator CAMPO):
 - H₀: Não há diferença significativa entre os campos avaliados;
 - H₁: Há diferença significativa entre os campos avaliados.
- Em cada campo, considerando estações de Poço vs Grade (fatores CAMPO e TIPO DE ESTAÇÃO cruzados):
 - H0: Não há diferença significativa entre as estações de Poço e de Grade, no campo de Búzios, Lula ou Sapinhoá;
 - H1: Há diferença significativa entre as estações de Poço e de Grade, no campo de Búzios, Lula ou Sapinhoá.

Cada grupo de variáveis assim gera tabelas com os resultados e da **PERMANOVA** e do **PERMDISP** correspondentes. Resultados da coluna p(MC) em vermelho representam a rejeição da hipótese nula, revelando as variáveis abióticas significativamente diferentes quanto aos fatores **TIPO DE ESTAÇÃO** e **CAMPO**, nas Análises Gerais, e de cada um desses fatores separadamente nas Análises por Estação e por Campo.

Destaca-se que foram realizadas análises inferenciais univariadas PERMANOVA e PERMDISP para o teor de carbonatos.

III.3.3 – Outros recursos de dados

A aplicação de outras ferramentas, além dos testes estatísticos, também foi realizada para a análise ambiental em questão. Foram feitos, por exemplo, mapas de distribuição espacial dos parâmetros individuais, e comparação com a literatura (estudos pretéritos na área de estudo como o PCR-ES, Figura III.3.3-1), entre outros. Estes recursos são encontrados nos respectivos capítulos de resultados deste relatório.

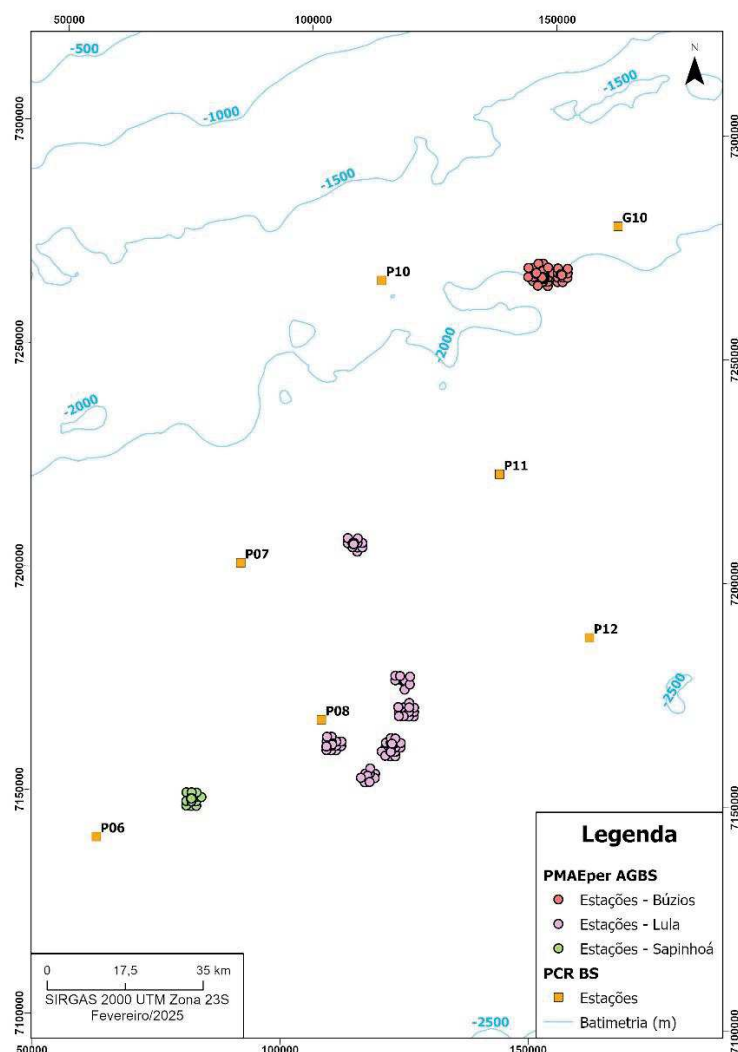


Figura III.3.3-1: Mapa mostrando a localização das estações do PMAEper e as estações selecionadas para comparação com o PCR-BS.

III.4 – ANEXOS

ANEXO III.4-1: Mapas das malhas amostrais dos campos de Búzios, Lula e Sapinhoá da AGBS.

ANEXO III.4-2: Coordenadas originais e executadas das estações de coleta.

IV.1 – SEDIMENTOLOGIA (GRANULOMETRIA E TEOR DE CARBONATOS)

Coordenadores

Vinícius Peruzzi de Oliveira

Biólogo, Doutor em Ecologia, Nº CTF 5188715, Professor do Instituto de Biologia, Departamento de Biologia Marinha da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ. viniciusperuzzi@gmail.com; vinicius@biologia.ufrj.br

Ricardo Cesar Gonçalves Pollery

Biólogo, Doutor em Geoquímica, Nº CTF 183916, Tecnólogo em Biologia da Decania do Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal do Rio de Janeiro. pollery@hotmail.com; ricardo.pollery@ccsdecania.ufrj.br

Equipe UMAA-UFRJ

Eliane Cristina da Silva

Bióloga, Mestre em Ecologia e Recursos Naturais, Nº CTF 3288566, contratada pela Fundação Coordenação de Projetos, Pesquisas e Estudos Tecnológicos – COPPETEC. elianecristinas@yahoo.com.br

Gustavo Mattos Silva de Souza

Biólogo, Doutor em Ecologia, contratado pela Fundação Coordenação de Projetos, Pesquisas e Estudos Tecnológicos – COPPETEC. gustavo.biologia@gmail.com

Rosana Maria Juazeiro Caetano

Bióloga, Mestre em Engenharia Ambiental, CRQ 03418845, Técnica de Laboratório do Instituto de Biologia, Departamento de Biologia Marinha da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ. rosanacaetano.rc@gmail.com

RESUMO

O presente capítulo reúne os resultados das análises sedimentológicas (granulometria e teor de carbonatos) obtidos no Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração – Fase II – Área Geográfica da Bacia de Santos (PMAEper Fase II). Neste projeto, foi proposta uma primeira etapa de avaliação ambiental utilizando-se indicadores químicos da deposição dos cascalhos e fluidos da atividade de perfuração ao redor de poços já perfurados nas áreas geográficas do Espírito Santo (AGES) e das Bacias de Campos (AGBC) e Santos (AGBS). Na AGBS, as coletas de sedimento foram realizadas no período de 18/10/2023 a 22/11/2023 em 165 estações no entorno de poços pré-selecionados em três campos/áreas produtoras: campo de Búzios (BUZ), campo de Lula (LL) e campo de Sapinhoá (SPH). As profundidades de coleta variaram entre 1926 m e 2232 m, onde em BUZ foi registrado uma profundidade média de 1996 m (1926 m a 2065 m), em LL de 2163 m (2116 m a 2232 m) e em SPH de 2179 m (2139 m a 2198 m). As estações de coleta foram dispostas em uma área estabelecida entre 100 m e 200 m de distância dos poços (denominadas estações de “Poço”) e em estações de coleta a cada 1 km, em uma área com até 2 km de distância dos poços (denominadas estações de “Grade”). As amostras de sedimento superficial para as análises de granulometria e teor de carbonatos foram obtidas através do amostrador do tipo *box-corer* (50x50x50 cm), acondicionadas e armazenadas sob refrigeração a bordo até serem conduzidas à Unidade Multiusuário de Análises Ambientais da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UMAA/UFRJ) para análises da granulometria por peneiramento e uso de granulômetro a laser e análises do teor de carbonatos por dissolução ácida. Os dados foram analisados através de estatísticas descritivas e análise de ordenação multivariada (NMDS) e inferencial multivariada e univariada por meio do uso de PERMANOVA e PERMIDISP a fim de caracterizar a sedimentologia e comparar os parâmetros granulométricos entre os campos e entre as estações de Poço e Grade da AGBS. Os sedimentos dos campos BUZ e LL foram predominantemente lamosos, com estas frações representando 81% (48% a 87%) e 69% (34% a 81%) nos respectivos campos, enquanto em SPH a predominância foi de frações arenosas (mediana de 64% e variação entre 58% e 71%). Seguindo de SPH, no campo de LL houve a maior contribuição de frações grosseiras, com média de 3,8 % de cascalhos e 4,9% de AMG sendo que a presença das destas frações em SPH e LL estão relacionadas principalmente aos depósitos de vazas carbonáticas característicos desta bacia. De forma geral, as amostras foram pobremente selecionadas, apresentando em sua maioria uma distribuição das frações granulométricas com assimetria negativa, com exceção às estações de SPH que tiveram assimetria positiva.

As estações da AGBS tiveram contribuições de carbonatos variando entre 40% e 85%, com LL e SPH apresentando os maiores teores de carbonatos. A maioria das estações foram classificadas como biolitoclásticas (73% das estações), seguido de bioclásticas (26%), com uma única estação registrada como litobioclástica (BUZ-P#08). Predominantemente, os sedimentos em BUZ, LL e SPH foram classificados, respectivamente, como Lama, Lama arenosa e Areia Lamosa (Classificação de Shepard) e como Marga calcárea em BUZ e Marga calcárea arenosa em LL e SPH (Classificação de Larssonneur). Foram coletadas camadas de vazas carbonáticas (provavelmente de foraminíferos e/ou pterópodes) em sedimentos superficiais de sete estações da AGBS, seis no campo de LL e uma estação em SPH. A espessura dessas camadas em LL variou entre 1,7 cm e 3 cm, e em SPH a camada apresentou espessura aproximada de 1,5 cm. No geral verificou-se maiores contribuições de cascalho e carbonatos na amostra de vaza, especialmente em SPH-G#02 (31,96% e 92,13%, respectivamente), com redução significativa na camada de sedimento, sendo que a contribuição das frações de areia e lama variaram entre os estratos, sem padrão definido. Quanto à granulometria foram registradas diferenças significativas na comparação da PERMANOVA entre todos os campos, e ressalta-se a PERMDISP indicando diferença na dispersão dos dados entre LL e os demais campos. Quanto ao teor de carbonatos, a PERMANOVA indicou diferença entre o campo de BUZ e os demais campos. Quanto a comparação entre as estações de Poço e Grade dentro de cada campo, não foram detectadas diferenças na granulometria. Quanto ao teor de carbonatos, apenas foram observadas diferença entre as estações de Poço e Grade nos campos de BUZ e LL. Assim, os resultados não evidenciaram influência das atividades de perfuração na sedimentologia, confirmado pela não significância das comparações pareadas da PERMANOVA entre os tipos de estações de Grade e Poço ($p > 0,05$). As comparações feitas com dados do PCR-BS e referências bibliográficas de outros estudos na adjacente Bacia de Campos evidenciaram que a composição sedimentológica dos três campos avaliados estão de acordo com o conhecido para a região.

IV.1.1 – INTRODUÇÃO

A Bacia de Santos é uma extensa bacia sedimentar localizada na margem continental sudeste-sul do Brasil, abrangendo aproximadamente 350 mil km². Sua extensão se dá entre os paralelos 23° e 28°S, configurando-se como uma das maiores bacias sedimentares da margem atlântica brasileira (Mio *et al.*, 2005). Seu limite ao norte é definido pelo Alto de Cabo Frio, nas proximidades do Cabo de São Tomé (22,1°S e 41°W), onde faz fronteira com a Bacia de Campos. Já ao sul, a bacia se estende até o Alto de Florianópolis, na região do Cabo de Santa Marta (28,55°S e 48,47°W), onde se conecta à Bacia de Pelotas (Mio *et al.*, 2005).

A região da Bacia de Santos apresenta três principais províncias fisiográficas: a plataforma continental, o talude continental e o Platô de São Paulo (Figura IV.1.1-1). Essas unidades fisiográficas possuem transições marcadas por mudanças no gradiente batimétrico, evidenciadas por análises integradas de dados sísmicos 3D e batimetria multifeixe (Hercos *et al.*, 2023). A plataforma continental da Bacia possui largura variável, estreitando-se ao norte e alargando-se ao sul, sendo influenciada pelo aporte sedimentar de grandes sistemas fluviais, como o estuário do Prata e bacias hidrográficas do Rio Grande do Sul e Uruguai (Moura *et al.*, 2023). A quebra da plataforma ocorre entre 150 m e 200 m de profundidade, marcando a transição para o talude continental, que apresenta uma largura variável entre 65 km e 126 km. O talude conecta-se ao Platô de São Paulo, que se estende pela porção profunda da bacia e se caracteriza por um relevo suavemente inclinado, influenciado por processos oceanográficos e tectônicos, incluindo a movimentação de evaporitos em subsuperfície (Evain *et al.*, 2015; Hercos *et al.*, 2023).

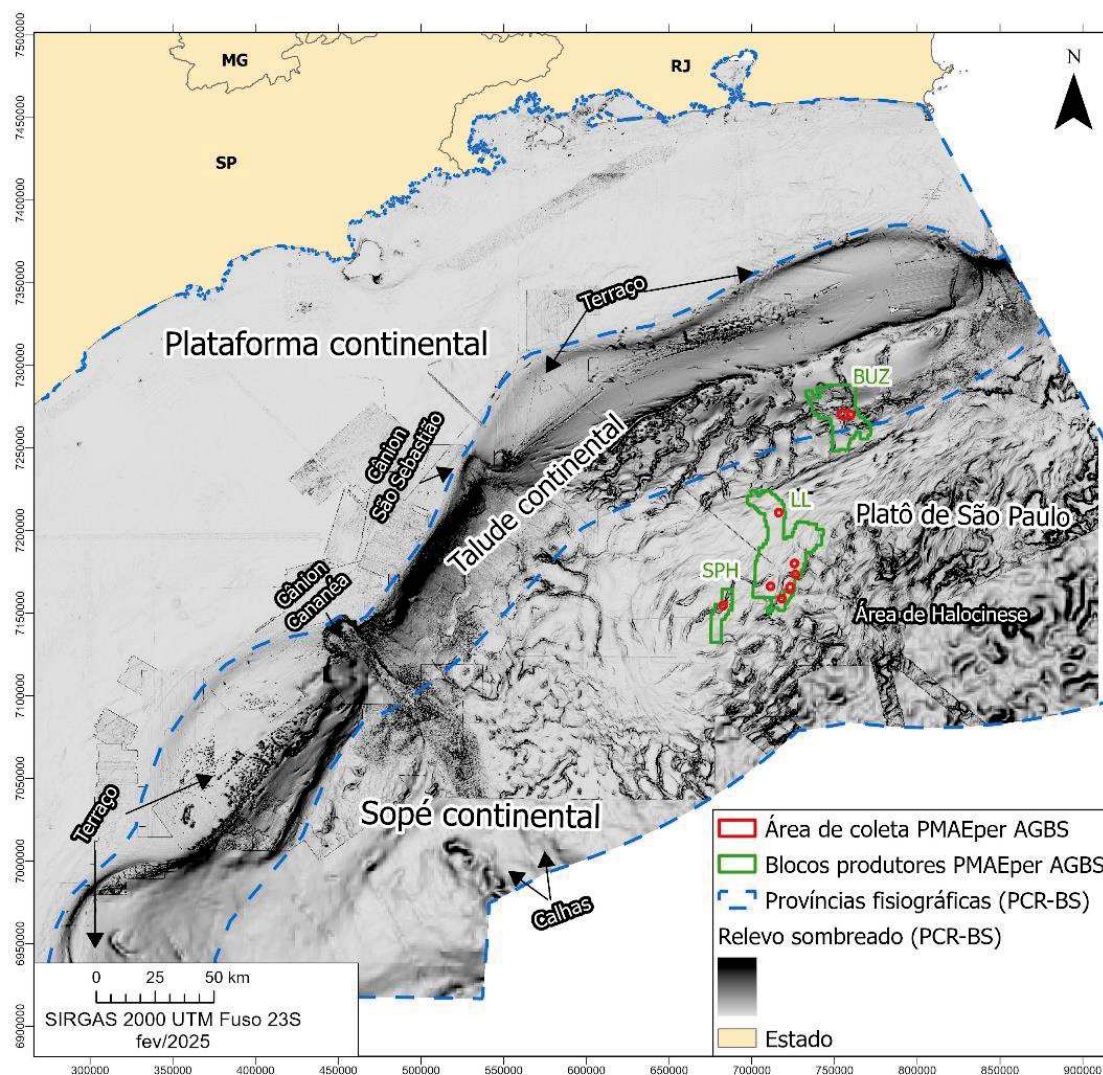


Figura IV.1.1-1: Mapa das províncias fisiográficas da Bacia de Santos, delimitadas por cotas batimétricas. A Plataforma Continental possui largura de 76 km a 197 km, com quebra entre -150 m e -200 m e declividades suaves de 0° a 1°. O Talude Continental estende-se de -200 m a -2000 m, apresentando inclinações de 2° a 8°. O Platô de São Paulo exibe morfologia suave, com declividades variando de 1° a mais de 10° em áreas de afloramento (Adaptado de Petrobrás, 2022).

A geomorfologia da Bacia de Santos resulta da interação entre processos tectônicos, sedimentares e oceanográficos, formando uma diversidade de feições em águas profundas (Figura IV.1.1-2). A halocinese desempenha um papel crucial na configuração do relevo submarino, formando minibacias, diapiros e grabens crestais, enquanto as variações do nível do mar no Quaternário e a influência das correntes oceânicas moldaram significativamente os processos sedimentares e a evolução morfológica da Bacia (Jackson *et al.*, 2015). Essas feições refletem a história tectono-sedimentar da bacia e são fundamentais para a avaliação de *geohazards* e a gestão ambiental em projetos de exploração *offshore*.

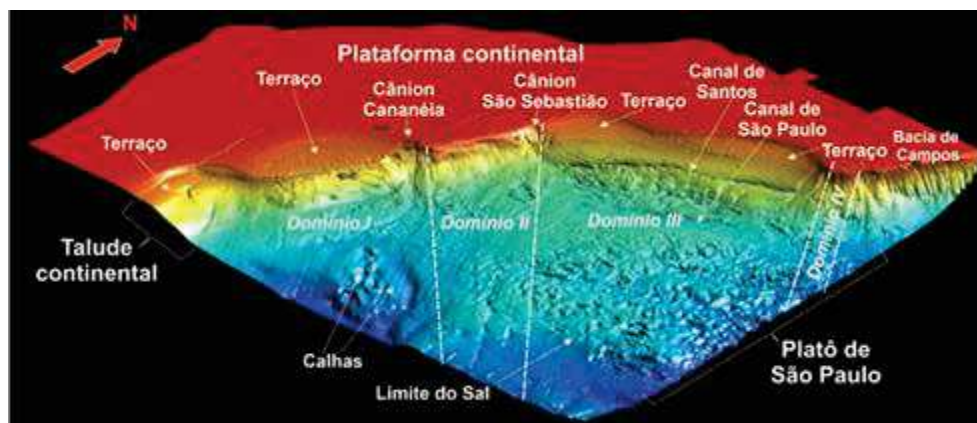


Figura IV.1.1-2: *Imagens em perspectiva 3D da geomorfologia do fundo marinho da Bacia de Santos: Modelo digital de elevação com exagero vertical, destacando as províncias fisiográficas e as feições morfológicas de média escala.*

A Bacia de Santos apresenta uma sedimentologia diversificada, refletindo a interação de processos geológicos ao longo de sua história evolutiva. Na plataforma continental os sedimentos são predominantemente arenosos, resultantes do aporte fluvial e de processos hidrodinâmicos costeiros (Figura IV.1.1-3). Essas areias são frequentemente associadas a depósitos aluviais e ambientes de plataforma rasa (Chang *et al.*, 2008). No talude continental e no Platô de São Paulo, os sedimentos são majoritariamente lamosos, compostos por lamas e vazas carbonáticas (Figura IV.1.1-4). Esses depósitos incluem testas de foraminíferos e pterópodes, indicando ambientes marinhos mais profundos e tranquilos, onde a sedimentação é dominada pela deposição de partículas finas em suspensão (Moura *et al.*, 2023).

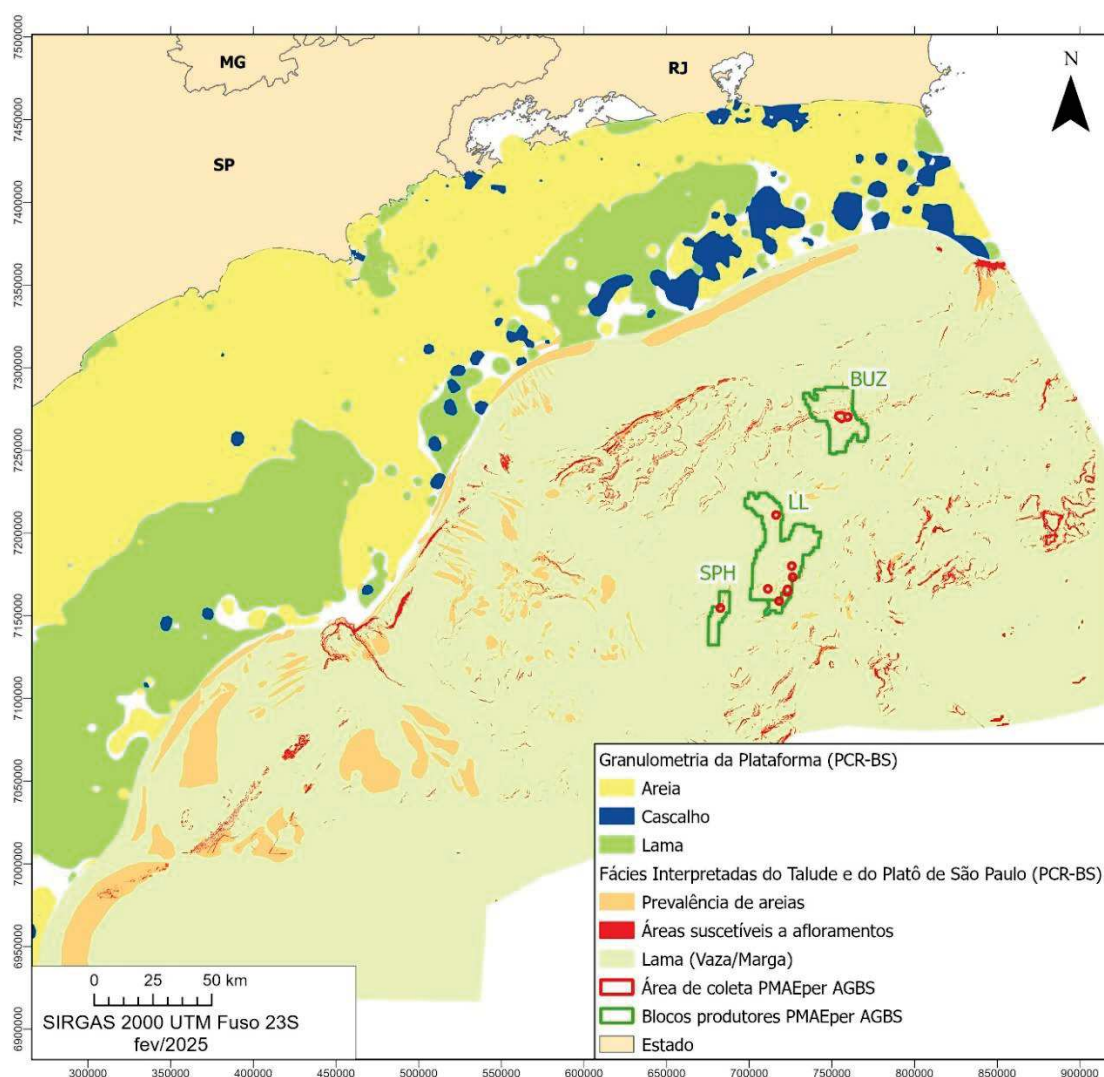


Figura IV.1.1-3: Mapa faciológico da Bacia de Santos, ilustrando a distribuição das principais fácies sedimentares. Na plataforma continental predominam depósitos de areia, resultantes do aporte fluvial e da influência de processos hidrodinâmicos. No talude continental e no Platô de São Paulo prevalecem fácies de marga, lama e vaza, compostas por sedimentos finos e carbonáticos, refletindo ambientes de sedimentação profunda e baixa energia (Adaptado de Petrobras, 2015).



Figura IV.1.1-4: Perfil de sedimentação característica do talude e Platô de São Paulo, com sedimentos compostos por lamas e vazas carbonáticas: exemplo da estação SPH-G04 do PMAEper-AGBS.

O tamanho médio dos grãos diminui com a profundidade, atingindo um mínimo na isóbata de 1300 m, e aumenta novamente em direção ao platô, refletindo a deposição de material pelágico. Os sedimentos da plataforma são predominantemente litoclásticos até a isóbata de 75 m e tornam-se bioclásticos em maiores profundidades, com altos teores de carbonatos associados a bioconstruções e fácies bioclásticas (Moura *et al.*, 2023; Kowsmann & Costa, 1979). No talude e no platô, os teores de carbonato variam entre 30% e 70%, com um aumento gradativo até profundidades de 2400 m. Quanto ao grau de seleção, os sedimentos da plataforma apresentam maior variabilidade, desde bem selecionados até muito pobremente selecionados, enquanto os do talude são predominantemente pobremente selecionados, devido à mistura de lamas com grãos de carbonato (Petrobras, 2022).

A halocinese também desempenha um papel importante na sedimentologia da bacia, criando minibacias salíferas e grabens crestais, que influenciam a deposição e a redistribuição de sedimentos. Durante períodos de baixos níveis do

mar no Quaternário, processos gravitacionais, como deslizamentos submarinos e correntes de turbidez, transportaram sedimentos da plataforma para o talude e o Platô de São Paulo, formando depósitos de transporte de massa (MTDs) e sistemas turbidífticos (Hercos *et al.*, 2023).

A caracterização sedimentológica marinha é, portanto, uma etapa essencial na avaliação ambiental de áreas possivelmente impactadas por atividades antropogênicas, como a exploração de petróleo e gás (Oliveira, 2009). As propriedades físico-químicas dos sedimentos marinhos são indicadores valiosos para compreender a composição, microestrutura e condições ambientais dessas áreas (Breitzke, 2006). Nesse contexto, análises granulométricas, aliadas à quantificação dos teores de carbonato sedimentares, não apenas oferecem subsídios para estudos geológicos e paleoceanográficos, mas também são fundamentais na avaliação de possíveis alterações recentes nas condições ambientais (Bard, 2001; Astakhov *et al.*, 2015).

Durante a perfuração de poços de petróleo são gerados resíduos conhecidos como cascalhos de perfuração, compostos por fragmentos de rochas trituradas que possuem granulometria predominantemente lamosa, frequentemente impregnados por fluidos utilizados no processo (Schaffel, 2002). Esse material pode ser descartado tanto ao redor dos poços, quanto em locais específicos, podendo gerar impactos no ambiente marinho. Entre os prováveis efeitos, destacam-se a redistribuição das frações granulométricas, alterações na morfologia do fundo marinho e, sobretudo, mudanças na composição química do sedimento superficial (Schaffel, 2002; Veiga, 1998). Assim, a análise dos parâmetros granulométricos e a avaliação contínua dessas áreas tornam-se cruciais para verificar se há consequências dessas atividades sobre os ecossistemas marinhos e, portanto, auxiliar na identificação de possíveis contaminantes presentes nos sedimentos superficiais.

Neste contexto, o presente capítulo faz uma avaliação dos dados da granulometria e do teor de carbonatos em amostras de sedimento marinho coletadas no âmbito do Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração (PMAEper) na Área Geográfica da Bacia de Santos (AGBS). Fora avaliadas no total 165 estações (109 estações de Grade e 56 estações de Poço) localizadas no entorno de poços pré-selecionados em três

campos produtores: campo de Búzios (BUZ) com 49 estações, campo de Lula (LL) com 101 estações e campo de Sapinhoá (SPH) com 15 estações.

IV.1.1.1 – Objetivo Principal

A Etapa I do Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração (PMAEper) Fase II tem como objetivo principal avaliar o compartimento sedimento ao redor de poços já perfurados nas áreas geográficas do Espírito Santo, da Bacia de Campos e da Bacia de Santos. Para esta etapa foi proposta a utilização de indicadores químicos da deposição dos cascalhos e fluidos da atividade de perfuração visando o mapeamento de áreas com alterações na qualidade do sedimento.

IV.1.1.1.1 – Objetivos Específicos

O objetivo deste capítulo é apresentar os dados das análises de granulometria e teor de carbonatos em amostras de sedimento adquiridas na Área Geográfica da Bacia de Santos (AGBS) que compõem a Etapa I do PMAEper Fase II, sendo a seguir apresentados:

- Caracterizar as condições ambientais em relação à granulometria e teor de carbonatos no entorno de poços produtores selecionados na AGBS;
- Comparar os parâmetros granulométricos e os teores de carbonatos entre os campos/áreas amostrados da AGBS;
- Comparar os parâmetros granulométricos e os teores de carbonatos entre as estações de Poço e Grade de cada campo/área amostrado na AGBS.
- Comparar os dados da granulometria e dos teores de carbonatos no sedimento encontrados no presente relatório com outros estudos em áreas similares em termos geográficos e batimétricos.

IV.1.2 – METODOLOGIAS APLICADAS

IV.1.2.1 – Metodologia de Campo

As informações sobre os métodos aplicados durante a amostragem estão descritas no Capítulo III – METODOLOGIAS DE AMOSTRAGEM, ANALÍTICA E DE TRATAMENTO DE DADOS, onde estão detalhados os procedimentos referentes à amostragem do compartimento sedimento.

IV.1.2.2 – Metodologia Analítica

As análises de granulometria e teor de carbonatos referentes às amostras de sedimento coletadas na Área Geográfica da Bacia de Santos (AGBS) que compõem a Etapa I do PMAEper Fase II, foram realizadas na Unidade Multiusuário de Análises Ambientais (UMAA) na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), conforme será apresentado a seguir.

IV.1.2.2.1 – Granulometria

As amostras de sedimento destinadas às análises de granulometria permaneceram refrigeradas até a véspera do processo analítico, quando foram mantidas por 24 horas sob temperatura ambiente. A primeira etapa analítica consistiu na avaliação visual das amostras brutas e, posteriormente, o peneiramento de cerca de 30 g de amostra por via úmida em peneira de 1 mm para separação de sedimentos mais grosseiros. No caso de presença desta fração, como aconteceu em 44% do total das amostras do PMAEperII AGBS, as amostras foram pesadas em balança de precisão de quatro casas decimais (0,0001 g – Balança Analítica Bel[®], Mark 214A) para, em seguida, serem adicionadas aos cálculos granulométricos. Na ausência de sedimentos retidos nessa peneira, o restante das amostras (66%) foram levadas ao granulômetro a laser (Malvern[®]), modelo Hydro 2000 UM (cerca de 5 g por via úmida), Figura IV.1.2.2.1-1.

Para o processo analítico no granulômetro a laser, utilizou-se um becher de 1 L, no qual, para cada amostra, foram adicionados 800 mL de água filtrada para a obtenção do *background* do equipamento. Em seguida, adicionou-se a fração da amostra < 1 mm até que o equipamento atingisse o grau de obscuração entre 10% e 20% (valor determinado automaticamente pelo equipamento e indicado como ideal para leitura de sedimentos). Por definição, obscuração é a deflecção de um raio laser ao passar por um conjunto de partículas dispersas em algum líquido. Nesse sentido, os ângulos de difração são característicos para o tamanho da partícula analisada (Figura IV.1.2.2.1-2). A leitura de cada amostra foi realizada automaticamente por três vezes consecutivas e o resultado fornecido pelo equipamento corresponde ao valor médio dessas leituras. As réplicas foram aceitas conforme a maior ou menor sobreposição das curvas de cada réplica e desvio padrão menor que 1% (Figura IV.1.2.2.1-3). Toda a parte analítica seguiu a metodologia de Wentworth (1922), Suguio (1973), Blott & Pye (2001) e Blott (2010), Tabela IV.1.2.2.1-1.

Tabela IV.1.2.2.1-1: Métodos de análise de Granulometria em sedimentos, massa analisada (g) e limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).

Parâmetros	Referência Metodológica	Massa Analisada	Limites Detecção (LD) Quantificação (LQ)
Granulometria	Peneiramento a úmido e granulometria a laser. (Wentworth, 1922; Suguio, 1973; Blott & Pye, 2001; Blott, 2010)	30 g (sedimento > 1 mm)	0,01 µm
		5 g (sedimento < 1 mm)	0,03 µm



Figura IV.1.2.2.1-1: Granulômetro a laser Malvern®, Hydro 2000 UM. Equipamento na Unidade Multiusuário de Análises Ambientais (UMAA/UFRJ)

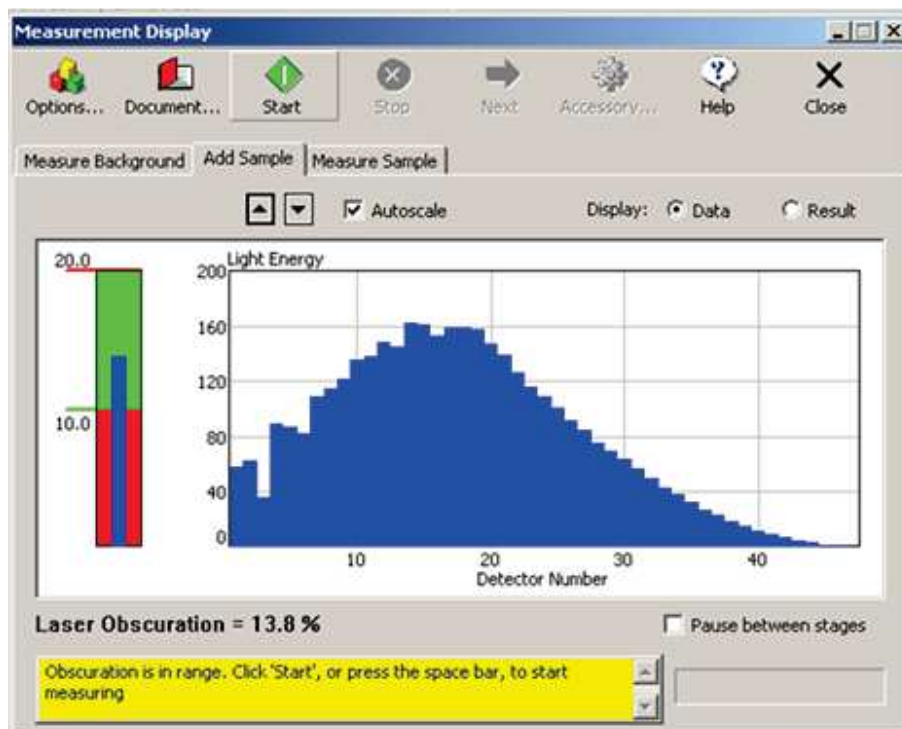


Figura IV.1.2.2.1-2: Exemplo do layout do software do granulômetro a laser (Malvern®, Hydro 2000 UM) mostrando o grau de obscuração de uma amostra de sedimento.

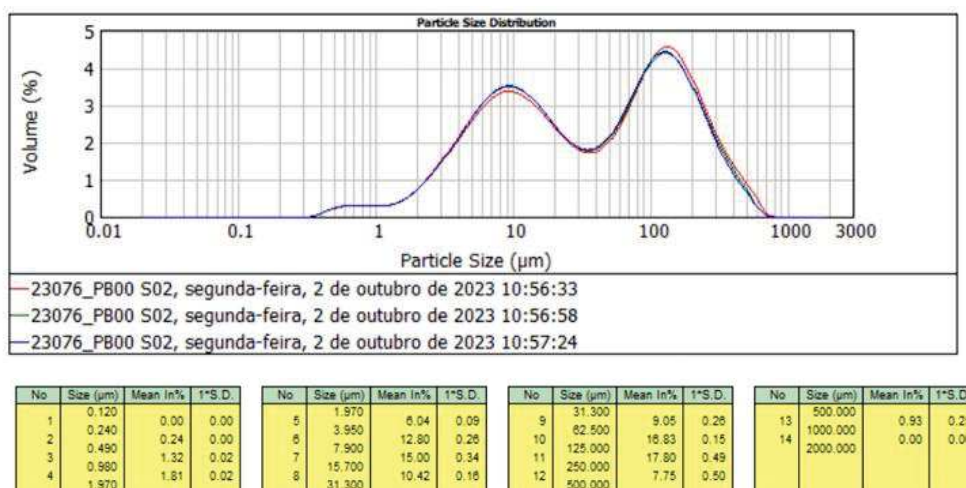


Figura IV.1.2.2.1-3: Exemplo do layout do software do granulômetro a laser (Malvern®, Hydro 2000 UM) mostrando a sobreposição das curvas de réplicas analíticas da granulometria com sua respectiva variação do desvio padrão (S.D.) da média.

Os parâmetros descritivos da granulometria do sedimento (determinação percentual, estatística e classificações do sedimento) foram obtidos a partir do cálculo final da porcentagem das frações dos grãos, do peso inicial da amostra, do peso de cada fração retida nas peneiras (de 4 mm, 3 mm e 1 mm) e das porcentagens fornecidas pelo granulômetro. Estes cálculos foram utilizados para descrição da granulometria final do sedimento, da estatística (com uso dos softwares GRADSTAT versão 8.0, Blott & Pye, 2001; e SAG - Sistema de Análise Granulométrica, Dias & Ferraz, 2004) e para classificação sedimentar segundo Folk (Folk & Ward, 1957), Larssonneur (Dias, 1996) e Shepard (1954).

Os sedimentos foram classificados de acordo com o tamanho dos grãos segundo a escala de Wentworth (1922) conforme as classes apresentadas na Tabela IV.1.2.2.1-2.

Tabela IV.1.2.2.1-2: Apresentação das variáveis de Granulometria, segundo a Escala de tamanhos de grão de Wentworth (1922).

Frações/Classes	mm	phi (ϕ)
Seixo	64 – 4	-6 a -2
Granulo	4 – 2	-2 a -1
Areia Muito Grossa	2 – 1	-1 a 0
Areia Grossa	1 – 0,500	0 a 1
Areia Média	0,500 – 0,250	1 a 2
Areia Fina	0,250 – 0,125	2 a 3
Areia Muito Fina	0,125 – 0,063	3 a 4
Silte Grosso	0,063 – 0,031	4 a 5
Silte Médio	0,031 – 0,016	5 a 6
Silte Fino	0,016 – 0,008	6 a 7
Silte Muito Fino	0,008 – 0,004	7 a 8
Argila	<0,004	8 a >11

- **Controle Analítico**

O controle de qualidade da análise granulométrica foi realizado através da análise em triplicata de uma amostra a cada 20 amostras analisadas ($n = 8$) e leitura da referência de sedimento UMAA ($n = 54$).

Para validação dos resultados, foi estabelecido o limite de 10% do coeficiente de variação para cada classe granulométrica da amostra analisada em triplicata no granulômetro. O resultado obtido foi inferior à 10% em todas as amostras. O mesmo percentual de validação (10%) também foi avaliado quando da análise da referência de sedimento UMAA (23REFGRANF1) e o resultado obtido foi inferior à 10% em todas as amostras da referência UMAA. Os resultados das leituras realizadas em triplicata, na amostra de referência de sedimento UMAA (23REFGRANF1) durante o período de análises granulométricas das amostras do PMAEperII-AGBS constam na Tabela IV.1.2.2.1-3.

Tabela IV.1.2.2.1-3: Resultados das análises de granulometria (médias do desvio padrão e coeficiente de variação) realizadas na referência de sedimento UMAA para fins de controle analítico das análises do PMAEperII-AGBS.

Referência sedimento UMAA	Quantidade Leituras Realizadas	Desvio Padrão (%)	Coeficiente Variação (%)
23REFGRANF1 (54 amostras)	54	0,19	2,31

IV.1.2.2.2 – Teor de Carbonatos

O teor de carbonatos foi determinado por dissolução ácida (Holme & McIntyre, 1984; Suguio, 1973) (Tabela IV.1.2.2.2-1). Para essa análise, uma alíquota de um grama de sedimento de cada amostra foi macerada, pesada em balança de quatro casas decimais (0,0001 g - Balança Analítica Bel[®], Mark 214A) e acondicionada em tubo cônico do tipo Falcon de 50 mL, no qual foi adicionado 35 mL de ácido clorídrico PA a 10%. Essas alíquotas foram mantidas em agitador rotatório (Nova Instruments[®]) por 16 horas e, em seguida, levadas a centrifugação (centrífuga Quimis[®], Q222TM2) por 5 minutos a 3000 rpm. O sobrenadante foi descartado e o sedimento foi homogeneizado com água ultra pura (Milli-Q[®]). Os procedimentos de centrifugação, descarte e homogeneização foram repetidos três vezes. Posteriormente, o sedimento passou por um processo de secagem em estufa (Estufa Deleo[®] 30 – 300°C) a 60 °C até obtenção de peso constante. O peso final foi obtido utilizando-se a mesma balança (Balança Analítica Bel[®], Mark 214 A) e o cálculo do percentual do teor de carbonatos na amostra foi realizado considerando-se o peso inicial, antes do ataque ácido, e o peso final, após a descarbonatação. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram de 0,10% e 0,30%, respectivamente.

Tabela IV.1.2.2.2-1: Método de análise de teor de carbonatos em sedimentos, massa analisada e limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).

Parâmetros	Referência Metodológica	Massa Analisada	Limites Detecção (LD) Quantificação (LQ)
Carbonatos	Dissolução ácida (Holme & McIntyre, 1984; Suguio, 1973)	1 g	0,10% 0,30%

- **Controle Analítico**

Para fins de controle analítico na determinação do teor de carbonatos, a cada 20 amostras processadas, foi realizada análise em duplicata de uma amostra, com o cálculo do desvio padrão e do coeficiente de variação. Nesse sentido, foram realizadas oito análises em duplicata para fins de controle analítico obtendo-se desvio padrão (média) de 0,61% e coeficiente de variação (média) de 0,96%.

Para esse parâmetro também foi analisada a referência de sedimento UMAA (23REFCAR/F1) durante as análises de carbonatos realizadas para as amostras do PMAEperII-AGBS e, para a validação dos resultados, foram observados o limite de 10% estabelecido pelos protocolos da UMAA. Na tabela IV.1.2.2.2-2 constam as leituras e resultados obtidos para o controle analítico.

Tabela IV.1.2.2.2-2: Resultados das análises de carbonatos (médias do desvio padrão e coeficiente de variação) realizadas na referência de sedimento UMAA para fins de controle analítico das análises do PMAEperII-AGBS

Referência sedimento UMAA	Quantidade Leituras Realizadas	Desvio Padrão (%)	Coeficiente Variação (%)
23REFCAR/F1	8	0,71	1,00

IV.1.2.2 – Metodologia de Tratamento e Análise de Dados

As informações sobre os métodos aplicados para o tratamento de dados (estatística descritiva, NMDS, PERMANOVA, PERMDISP) e os procedimentos nos quais foram realizados a seleção dos parâmetros e dos dados do compartimento sedimento podem ser encontrados no Capítulo III, item III.3 – MÉTODOS DE TRATAMENTO E ANÁLISE DE DADOS.

A interpretação das amostras em classes granulométricas foi realizada utilizando-se os parâmetros estatísticos definidos por Folk & Ward (1957) com base na escala de classificação granulométrica adotada por Wentworth (1922). Os cálculos foram realizados no programa GRADSTAT - versão 8.0. através dos parâmetros estatísticos da distribuição das amostras pelo tamanho dos grãos em phi (ϕ). Assim, foram determinados os valores da mediana, média, desvio-padrão, assimetria e curtose, que representam:

- Mediana: valor da granulação no ponto correspondente a 50% da distribuição sobre os gráficos de sequências acumulativas e define a granulometria que separa a amostra analisada em duas metades em peso.
- Média: valor do diâmetro do centro de gravidade da curva de distribuição de frequência. Reflete a média geral do tamanho dos sedimentos, sendo afetada pela fonte de suprimento do material, pelo processo de deposição e pela velocidade da corrente.
- Selecionamento (desvio padrão gráfico): aspecto importante nas análises granulométricas pois pode ser usado como medida de dispersão dos grãos de uma amostra.
- Assimetria gráfica (SKI): o grau de assimetria de um sedimento é indicado pelo afastamento do diâmetro médio da mediana. Em uma distribuição simétrica, o diâmetro médio e a mediana coincidem e, portanto, não existe assimetria. Se a assimetria for negativa, a média será menor que a mediana e a distribuição se encontrará desviada para valores de phi menores ou para partículas mais grosseiras. Por outro

lado, se a assimetria for positiva, a distribuição se encontrará desviada para os valores de phi maiores ou para as partículas mais finas.

- Curtose gráfica e curtose gráfica normalizada: a medida da curtose retrata o grau de agudez dos picos nas curvas de distribuição de frequência. A maior parte das medidas de curtose computa a razão entre as dispersões (espalhamento) na parte central e nas caudas das curvas de distribuição.

A estatística descritiva dos dados foi explorada a partir da obtenção de médias, medianas, desvios padrão, mínimos e máximos das classes e subclasses granulométricas (Tabela IV.1.2.2-1). Foram elaboradas tabelas, gráficos de barra e gráficos tipo *box-plot* para a apresentação dos resultados através do programa Excel (Microsoft® 365). Os diagramas texturais com os resultados granulométricos (lama, areia e cascalho) obtidos foram gerados a partir do software GRADSTAT - versão 8.0. Todos os resultados obtidos das amostras analisadas podem ser verificados no Anexo IV.1.7-1.

Tabela IV.1.2.2-1: Apresentação das variáveis de Sedimentologia usadas nas análises.

Grupos de variáveis	Variáveis e unidades	Rótulos
Classes granulométricas	Cascalho (%)	CASC
	Areias (%)	AREIA
	Lama (%)	LAMA
Subclasses granulométricas	Areia Muito Grossa (%)	AMG
	Areia Grossa (%)	AG
	Areia Média (%)	AM
	Areia Fina (%)	AF
	Areia Muito Fina (%)	AMF
	Silte Grosso (%)	SG
	Silte Médio (%)	SM
	Silte Fino (%)	SF
	Silte Muito Fino (%)	SMF
	Argila Grossa (%)	ArgG
	Argila Média (%)	ArgM
	Argila Fina (%)	ArgMF
	Argila Muito Fina (%)	ArgF
Carbonatos	Carbonatos (%)	CARB

As análises inferenciais não paramétricas dos resultados de granulometria e carbonatos foram realizadas conforme apresentado no Capítulo III, item III.3 – MÉTODO DE TRATAMENTO E ANÁLISE DE DADOS de forma a atender os objetivos do projeto e auxiliar na análise das possíveis diferenças entre os resultados encontrados. As comparações dos dados granulométricos e teor de carbonatos entre os campos produtores foram realizadas a partir da análise PERMANOVA. As análises de PERMDISP (baseadas nas matrizes usadas nas análises PERMANOVA) foram utilizadas adicionalmente para verificação da homogeneidade na dispersão dos dados em casos de desbalanceamento amostral, como complementação dos resultados observados nas análises PERMANOVA. Para os parâmetros das frações granulométricas foram realizadas ainda análises multivariadas exploratórias do tipo NMDS.

A classificação textural proposta por Folk (Folk & Ward, 1957) baseou-se em um diagrama triangular em que foram representados proporcionalmente os conteúdos percentuais em cascalho (> 2 mm), em areia (2 mm a 0,063 mm) e em lama ($< 0,063$ mm). A aplicação dessa classificação requereu o conhecimento da quantidade percentual de cascalho utilizando-se os limites categóricos de 80%, 30%, 5% e traços ($< 0,01\%$) e da razão areia/lama, utilizando-se os limites categóricos proporcionais 9:1, 1:1 e 1:9. As amostras também foram classificadas segundo Shepard (1954), cuja classificação é baseada em um diagrama triangular com os conteúdos percentuais de areia, silte e argila, e Larssonneur (Dias, 1996), baseada em função da granulometria e dos teores de carbonatos e, também, relativo à composição sedimentar.

A Tabela IV.1.2.2-2 e a Figura IV.1.2.2-1 apresentam a classificação quanto a porcentagens de carbonatos presente no sedimento modificada por Dias, 1996. No Anexo IV.1.7-2 pode ser verificado a classificação dos sedimentos marinhos, segundo Larssonneur, 1977 (modificada por Dias, 1996).

Tabela IV.1.2.2-2: Apresentação da classificação do sedimento em relação ao teor de carbonatos (modificado de Dias, 1996).

Classes	Percentual de Carbonatos
Bioclástico	$\text{CaCO}_3 > 70\%$
Biolitoclástico	$50\% > \text{CaCO}_3 < 70\%$
Litobioclástico	$30\% < \text{CaCO}_3 < 50\%$
Litoclástico	$\text{CaCO}_3 < 30\%$



Figura IV.1.2.2-1: Classificação do sedimento em relação ao teor de carbonatos (modificado de Dias, 1996) apresentada nos mapas de distribuição.

IV.1.3 – RESULTADOS

IV.1.3.1 – Distribuição da Granulometria

A Tabela IV.1.3.1-1 apresenta uma síntese da estatística descritiva aplicada às características granulométricas das amostras de sedimento superficial, considerando as estações de Poço e Grade obtidas durante a campanha da etapa I do PMAEper Fase II em cada campo/área da AGBS: Búzios (BUZ), Lula (LL) e Sapinhoá (SPH). Os dados foram descritos conforme os campos e as respectivas categorias, a saber: BUZ-P (Búzios – estações de Poço), BUZ-G (Búzios – estações de Grade), LL-P (Lula – estações de Poço), LL-G (Lula – estações de Grade, SPH-P (Sapinhoá – estações de Poço) e SPH-G (Sapinhoá – estações de Grade). Para uma visão geral dos resultados, também é apresentado o conjunto de todas as amostras na coluna denominada “Geral”.

BUZ e LL, em ambas as estações, apresentaram o predomínio das frações lamosas, pelas subclasses de silte fino e muito fino. BUZ teve a maior representação das frações lamosas entre os três campos, sendo o único campo onde não teve registro de cascalho nas estações de Poço, e LL, o campo onde as frações de cascalho foram as mais representativas. Em SPH, diferentemente dos demais, as frações de areia (somatório) apresentaram as maiores concentrações, com o predomínio de areia muito grossa.

Os mapas das distribuições espaciais da granulometria (somatórios das frações de cascalho, areia e lama) de cada estação avaliada para os três campos da AGBS estão disponíveis no Anexo IV.1.7-3.

Tabela IV.1.3.1-1: Tabela resumo da estatística descritiva: média, desvio padrão (DP), mediana, mínimo (Mín) e máximo (Máx) das análises de Granulometria no PMAEper Fase II Etapa I da AGBS. GERAL = todas as amostras analisadas. n = número de amostras

PARÂMETRO		GERAL (n = 165)	BÚZIOS (BUZ)		LULA (LL)		SAPINHOÁ (SPH)	
			POÇO (n = 20)	GRADE (n = 29)	POÇO (n = 32)	GRADE (n = 69)	POÇO (n = 4)	GRADE (n = 11)
Somatórios								
Cascalho (%)	Média	2,62	0,00	0,25	3,40	4,20	0,86	2,08
	DP	3,61	0,00	0,78	3,60	4,21	0,79	0,99
	Mediana	1,40	0,00	0,00	2,86	2,85	0,51	1,70
	Mín.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38	0,96
	Máx.	18,95	0,00	3,18	14,45	18,95	2,03	4,26
Areias (%)	Média	29,92	18,95	20,89	29,47	29,57	63,89	64,90
	DP	14,12	2,99	6,69	6,55	10,09	4,33	3,20
	Mediana	26,37	17,86	19,12	28,61	27,65	64,13	63,96
	Mín.	13,22	14,49	13,22	20,07	15,37	58,67	59,95
	Máx.	71,42	24,08	48,86	58,44	60,96	68,62	71,42
Lama (%)	Média	67,46	81,05	78,86	67,14	66,23	35,26	33,02
	DP	14,97	2,99	7,27	8,32	10,86	3,68	3,26
	Mediana	70,79	82,14	80,88	68,66	68,57	35,36	32,03
	Mín.	26,88	75,92	47,96	34,48	36,57	31,00	26,88
	Máx.	86,78	85,51	86,78	76,90	80,75	39,30	38,18

PARÂMETRO		GERAL (n = 165)	BÚZIOS (BUZ)		LULA (LL)		SAPINHOÁ (SPH)	
			POÇO (n = 20)	GRADE (n = 29)	POÇO (n = 32)	GRADE (n = 69)	POÇO (n = 4)	GRADE (n = 11)
Somatórios: Areias								
Areia Muito Grossa (AMG) (%)	Média	4,96	0,02	0,37	4,17	5,57	17,78	19,81
	DP	6,33	0,06	1,10	4,32	5,00	0,85	1,62
	Mediana	2,86	0,00	0,02	3,50	4,01	17,56	19,34
	Mín.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	17,01	17,64
	Máx.	23,37	0,26	5,81	20,12	20,86	18,98	23,37
Areia Grossa (AG) (%)	Média	3,60	1,43	2,09	2,80	3,23	12,41	12,92
	DP	3,99	1,03	1,57	2,76	3,44	1,09	1,39
	Mediana	1,94	1,49	1,87	1,78	1,87	12,38	12,95
	Mín.	0,00	0,01	0,00	0,58	0,02	11,11	10,52
	Máx.	15,79	3,48	7,59	12,20	13,88	13,77	15,79
Areia Média (AM) (%)	Média	6,08	3,74	4,43	5,96	5,70	14,17	14,44
	DP	3,44	1,04	2,06	1,56	2,50	2,69	2,27
	Mediana	5,22	3,39	4,31	5,76	5,46	13,89	14,47
	Mín.	0,75	2,18	1,83	2,39	0,75	11,21	11,71
	Máx.	18,67	5,41	11,73	10,74	13,66	17,70	18,67
Areia Fina (AF) (%)	Média	6,68	5,26	5,67	7,39	6,56	10,17	9,36
	DP	1,79	0,91	1,58	0,88	1,63	1,17	1,42
	Mediana	6,65	5,02	5,27	7,38	6,75	10,07	9,51
	Mín.	1,44	3,67	3,69	5,32	1,44	9,00	7,26
	Máx.	12,21	6,96	12,21	9,14	10,66	11,54	12,05
Areia Muito Fina (AMF) (%)	Média	8,61	8,49	8,33	9,14	8,51	9,35	8,37
	DP	1,34	1,15	1,22	1,39	1,37	1,51	1,41
	Mediana	8,53	8,57	8,09	9,04	8,45	9,07	8,63
	Mín.	3,84	6,63	6,64	6,76	3,84	7,88	6,35
	Máx.	13,45	10,58	11,51	12,48	13,45	11,38	11,46

PARÂMETRO		GERAL (n = 165)	BÚZIOS (BUZ)		LULA (LL)		SAPINHOÁ (SPH)	
			POÇO (n = 20)	GRADE (n = 29)	POÇO (n = 32)	GRADE (n = 69)	POÇO (n = 4)	GRADE (n = 11)
Somatórios: Siltes								
Silte Grosso (SG) (%)	Média	8,96	9,39	9,04	8,99	8,89	9,25	8,15
	DP	1,20	0,74	0,99	1,25	1,34	1,42	0,98
	Mediana	8,79	9,45	8,73	9,02	8,60	9,70	8,34
	Mín.	5,76	8,36	7,77	5,76	6,54	7,24	6,07
	Máx.	13,39	10,94	12,12	11,09	13,39	10,36	9,53
Silte Médio (SM) (%)	Média	11,26	13,69	13,32	10,62	11,34	5,44	4,93
	DP	2,77	1,07	1,29	1,68	1,85	2,29	1,42
	Mediana	11,75	13,67	13,35	10,28	11,43	5,24	4,81
	Mín.	2,32	11,29	9,56	7,12	5,06	3,37	2,32
	Máx.	15,99	15,99	15,94	13,21	15,29	7,93	7,87
Silte Fino (SF) (%)	Média	15,26	20,28	19,42	14,11	14,47	7,13	6,35
	DP	4,52	1,91	2,91	2,77	2,83	2,38	1,28
	Mediana	16,00	20,49	20,29	13,29	14,75	6,62	6,32
	Mín.	4,24	16,69	9,54	6,97	7,14	5,04	4,24
	Máx.	23,69	23,69	22,86	18,10	19,18	10,21	8,13
Silte Muito Fino (SMF) (%)	Média	14,47	18,65	18,15	14,83	14,31	1,73	1,73
	DP	5,21	1,12	2,36	2,33	3,64	1,21	1,27
	Mediana	15,74	18,88	18,83	15,16	15,12	1,71	1,32
	Mín.	0,41	16,63	8,63	4,65	2,86	0,52	0,41
	Máx.	20,49	20,49	20,34	17,88	18,84	2,99	5,06

PARÂMETRO		GERAL (n = 165)	BÚZIOS (BUZ)		LULA (LL)		SAPINHOÁ (SPH)	
			POÇO (n = 20)	GRADE (n = 29)	POÇO (n = 32)	POÇO (n = 69)	POÇO (n = 4)	GRADE (n = 11)
Somatórios: Argilas								
Argila Grossa (ArgG) (%)	Média	9,84	10,28	10,34	10,29	9,87	7,02	7,20
	DP	2,16	0,68	1,32	1,98	2,47	2,18	1,68
	Mediana	10,23	10,39	10,37	10,69	9,93	6,49	6,75
	Mín.	3,61	8,93	5,95	5,07	3,61	4,99	5,43
	Máx.	15,19	11,74	14,37	13,45	15,19	10,10	10,16
Argila Média (ArgM) (%)	Média	4,51	4,54	4,59	4,84	4,42	4,00	4,02
	DP	1,07	0,40	0,68	1,14	1,24	1,53	1,14
	Mediana	4,42	4,49	4,68	4,90	4,31	3,54	3,71
	Mín.	1,77	3,78	2,71	2,48	1,77	2,68	2,89
	Máx.	7,57	5,63	6,87	6,97	7,57	6,21	5,93
Argila Fina (ArgF) (%)	Média	2,72	3,55	3,39	2,98	2,54	0,67	0,61
	DP	1,07	0,32	0,51	0,74	0,95	0,35	0,29
	Mediana	2,93	3,56	3,43	3,13	2,64	0,61	0,52
	Mín.	0,08	2,89	1,62	0,37	0,08	0,34	0,29
	Máx.	4,28	4,28	3,93	4,09	4,21	1,12	1,17
Argila Muito Fina (ArgMF) (%)	Média	0,44	0,66	0,63	0,46	0,38	0,02	0,03
	DP	0,23	0,12	0,14	0,15	0,18	0,04	0,07
	Mediana	0,46	0,68	0,65	0,47	0,37	0,01	0,00
	Mín.	0,00	0,35	0,18	0,17	0,00	0,00	0,00
	Máx.	0,89	0,89	0,81	0,78	0,85	0,08	0,23

As frações lamosas representaram cerca de 67,46% ($\pm 14,97$) da granulometria total, sendo maiores em BUZ, seguido de LL e SPH. As maiores médias de lama foram registradas BUZ-P (81,05% $\pm 2,99$) e BUZ-G (78,86% $\pm 7,27$) e as menores médias foram observadas em SPH-G (33,02% $\pm 3,26$) e SPH-P (35,26% $\pm 3,68$). Assim, como nos demais campos, nas estações de LL, as médias ficaram próximas entre as estações, com 67,14% ($\pm 8,32$) em LL-P e 66,23% ($\pm 10,86$) em LL-G. Para as frações arenosas, estas representaram, aproximadamente, 29,92% ($\pm 14,12$) da granulometria, com as maiores contribuições médias observadas em SPH-G (64,90% $\pm 3,20$) e SPH-P (63,89% $\pm 4,33$). Em BUZ-P e BUZ-G, os valores foram bem inferiores, com 18,95% ($\pm 2,99$) e 20,89% ($\pm 6,69$), respectivamente. Em relação ao cascalho, esta fração apresentou uma contribuição média de 2,62% ($\pm 3,61$), com as maiores médias em LL-G (4,20% $\pm 4,21$) e LL-P (3,40% $\pm 3,60$). Nas estações de BUZ-P não foram registradas frações de cascalho (Figura IV.1.3.1-1A).

Entre as subclasses granulométricas de areia, a subclasse AMF (areia muito fina) foi predominante nos campos de BUZ e LL, em ambas as estações, com média de 9,14% ($\pm 1,30$) em LL-P e 8,51% ($\pm 1,37$) em LL-G, de 8,49% ($\pm 1,15$) em BUZ-P e de 8,33% ($\pm 1,22$) em BUZ-G. No entanto, nas estações do campo de SPH observou-se as maiores contribuições da subclasse AMG (areia muito grossa), que teve média de 19,81% ($\pm 1,62$) em SPH-G e 17,78% ($\pm 0,85$) em SPH-P, seguido de AM (areia média) 14,44% ($\pm 2,27$) em SPH-G e 14,17% ($\pm 2,69$) Figura IV.1.3.1-1B.

Nas frações de siltes, as subclasses silte fino (SF) e silte muito fino (SMF) foram predominantes em BUZ e LL, em ambas as estações, com média geral de 67,45% ($\pm 14,96$). BUZ apresentou as maiores médias de silte fino, em BUZ-P e BUZ-G com as respectivas médias: 20,28% ($\pm 1,91$) e 19,42% ($\pm 2,91$), seguido de silte muito fino, com 18,65% ($\pm 1,12$) e 18,15% ($\pm 2,36$). Já em LL, as subclasses de silte fino e muito fino foram as mais representativas, além de apresentarem médias bem similares, entre LL-P e LL-G com as respectivas médias: 14,11% ($\pm 2,7$) e 14,47% ($\pm 2,83$) para SF e de 14,83% ($\pm 2,33$) e 14,31% ($\pm 3,64$) para SMF (Figura IV.1.3.1-1B).

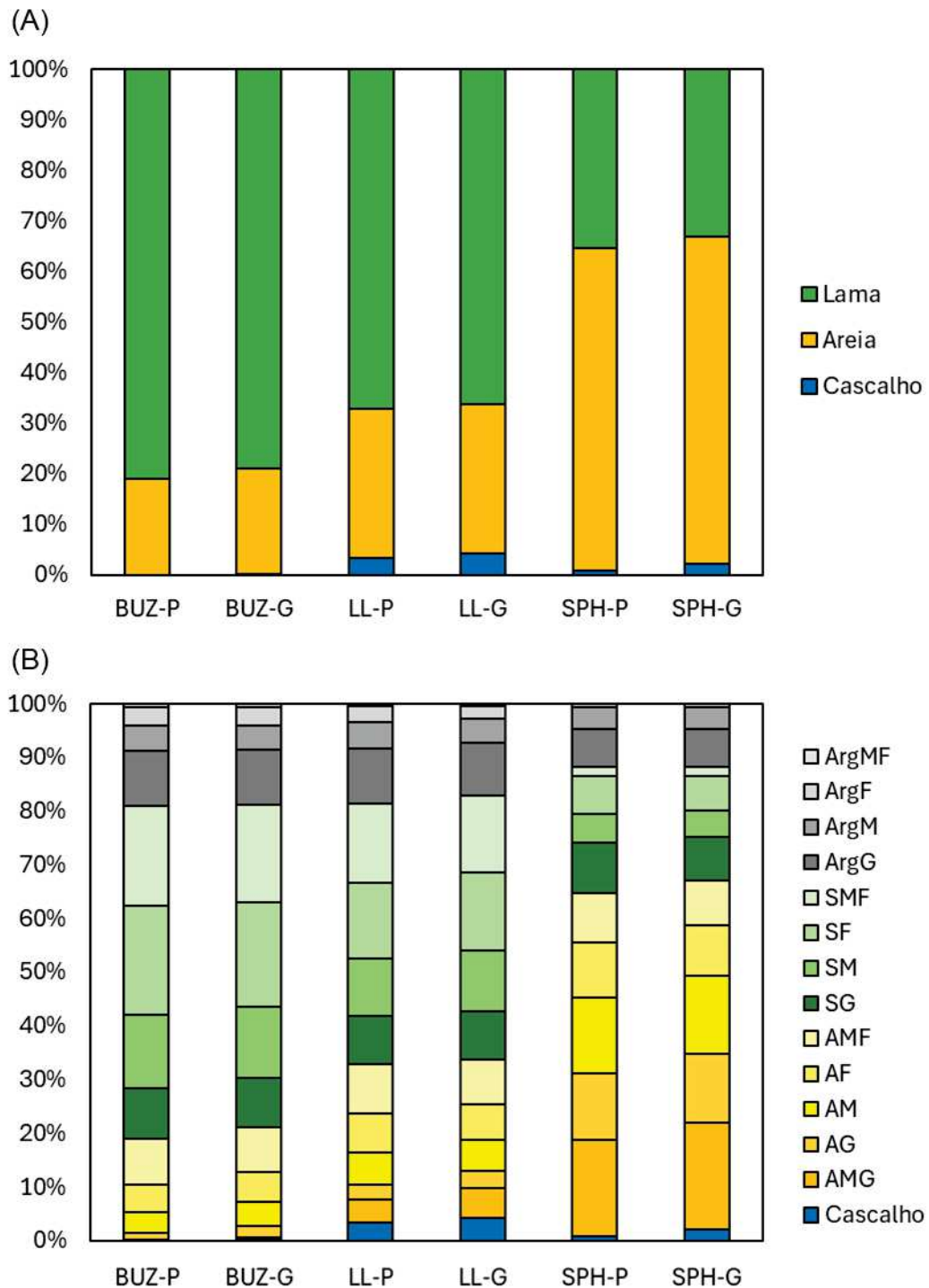


Figura IV.1.3.1-1: (A): Gráfico de barras dos valores dos somatórios de Cascalhos, Areias e Lamas nas estações de Poço (P) e de Grade (G) dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I e (B): Gráfico das subclasses de Granulometria nas estações de Poço (P) e de Grade (G) dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

As frações de argila foram dominadas pela subclasse ArgG (argila grossa) em todos os campos e estações, com média geral de 9,84% ($\pm 2,16$), sendo os maiores valores em BUZ-G (10,34% $\pm 1,32$) e os menores em SPH-P (7,02% $\pm 2,18$). Em SPH, as subclasses de ArgMF (argila muito fina) e ArgF (argila fina) foram poucos representativas com médias respectivas de: 0,02% ($\pm 0,04$) em SPH-P e 0,03% ($\pm 0,07$) em SPH-G e de 0,67% ($\pm 0,35$) em SPH-P e de 0,61% ($\pm 0,29$) em SPH-G, Figura IV.1.3.1-1B.

Os diagramas triangulares com a composição textural do sedimento (Figuras IV.1.3.1-2 a IV.1.3.1-4) indicaram a maior heterogeneidade das estações do campo de LL em comparação aos demais campos. Em BUZ, a maioria dos sedimentos foram classificados como lama arenosa (BUZ-P = 20, BUZ-G = 25), seguido de lama arenosa com cascalho esparsos (BUZ-G = 3) e areia lamosa com cascalho esparsos (apenas 1 amostra em BUZ-G). Em LL, foram registrados sedimentos classificados como lama arenosa com cascalho esparsos (LL-G = 29 e LL-P = 11), como lama com cascalho (LL-G = 20, LL-P = 9), como lama arenosa (LL-G = 14 e LL-P = 11), como areia lamosa com cascalho e com cascalho esparsos (6 amostras em LL-G). Em SPH, foram registrados apenas sedimentos classificados como areia lamosa com cascalho esparsos em ambas as estações (SPH-G = 11, SPH-P = 4).

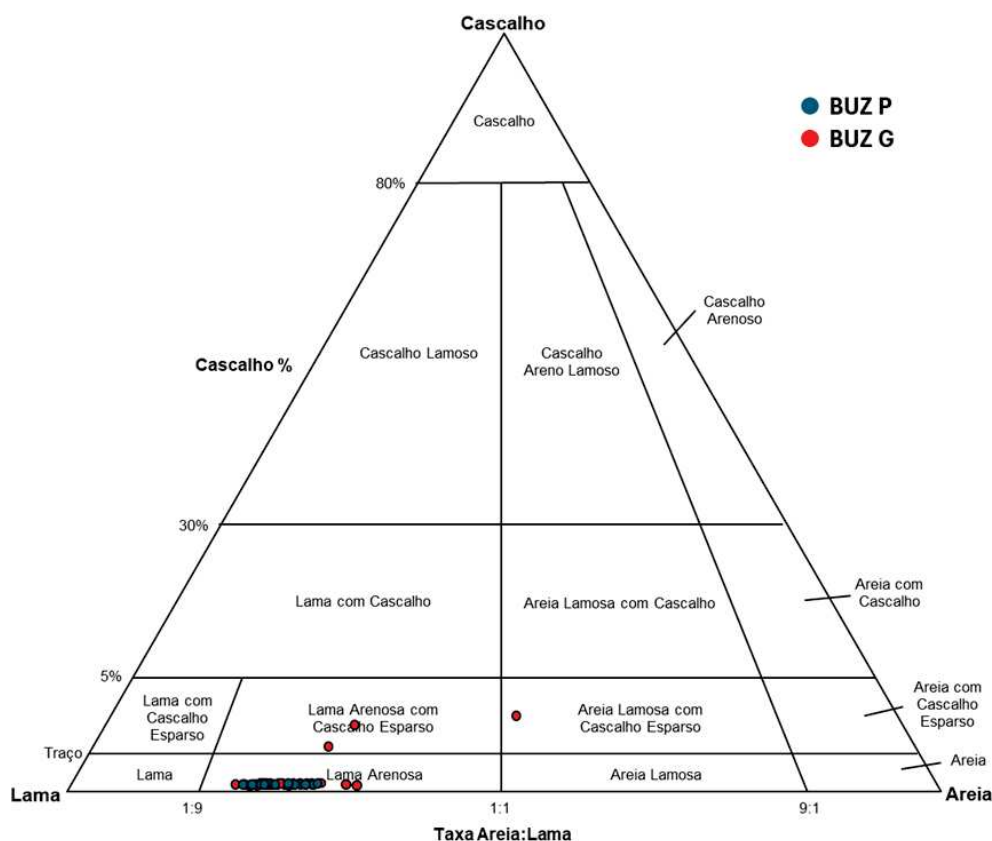


Figura IV.1.3.1-2: Diagrama triangular segundo classificação textural de Folk & Ward (1957) de composição textural do sedimento (%) do campo de Búzios (BUZ) e suas respectivas estações de Poço (círculos azuis) e de Grade (círculos vermelhos) da campanha da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

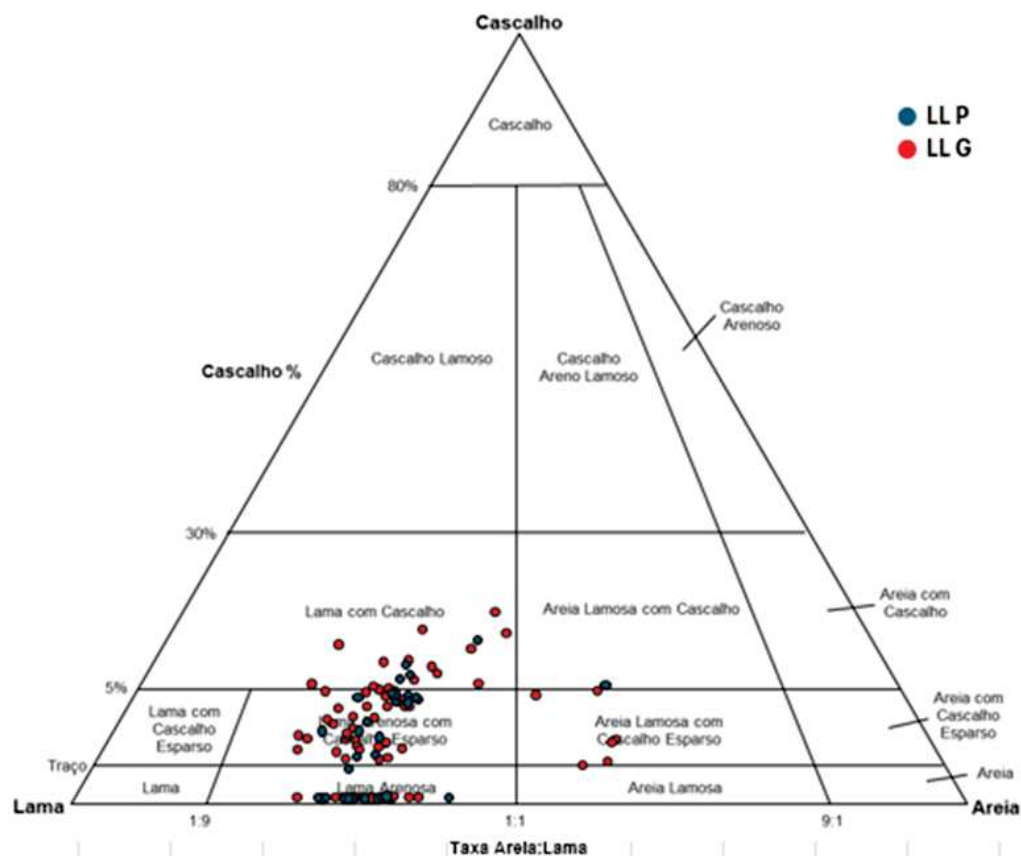


Figura IV.1.3.1-3: Diagrama triangular segundo classificação textural de Folk & Ward (1957) de composição textural do sedimento (%) do campo de Lula (LL) e suas respectivas estações de Poço (círculos azuis) e de Grade (círculos vermelhos) da campanha da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

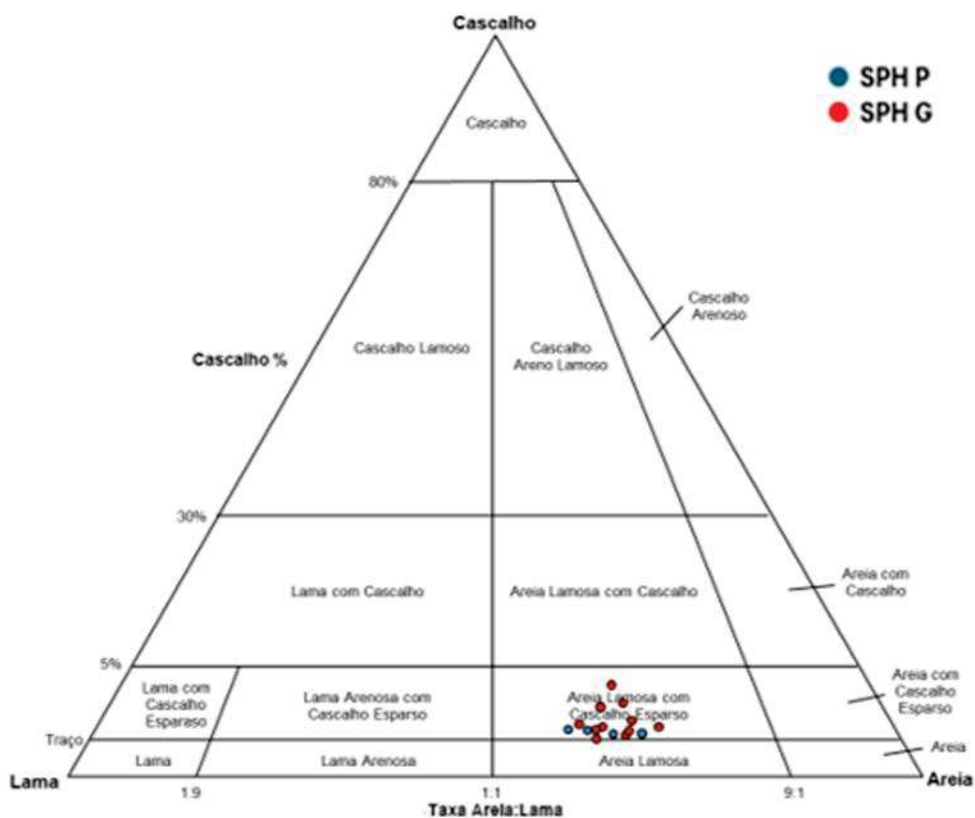


Figura IV.1.3.1-4: Diagrama triangular segundo classificação textural de Folk & Ward (1957) de composição textural do sedimento (%) do campo de Sapinhoá (SPH) e suas respectivas estações de Poço (círculos azuis) e de Grade (círculos vermelhos) da campanha da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

IV.1.3.2 – Análises estatísticas - Granulometria

A avaliação estatística exploratória e inferencial dos resultados de granulometria obtidos nos campos da AGBS estudados no PMAE per Fase II Etapa I considerou os percentuais de cada subclasse granulométrica (detalhes no item IV.1.2.2). Os resultados encontrados pelas análises estatísticas são apresentados a seguir em dois blocos: comparação entre os campos (Búzios, Lula e Sapinhoá) e entre as estações de Poço e Grade.

IV.1.3.2.1 – Comparação entre Campos/Áreas

a) Análises exploratórias multivariadas

A análise de NMDS evidenciou a maior variabilidade na composição granulométrica no campo de LL, indicado pelo maior espalhamento da nuvem de pontos, com a maioria das estações associadas às frações mais finas, como silte e argila. Adicionalmente, algumas estações (LL-P#32, LL-G#64, LL-G#66, LL-G#67, LL-G#68 e LL-G#69) estiveram associadas às subclasses de areias, obtendo somatório percentual desta classe granulométrica superior a 50%. Todas as estações de BUZ tiveram maiores concentrações das partículas finas, como as subclasses de silte e argila, com uma única estação (BUZ-G#5) apresentando valores mais altos de todas as subclasses de areia, com exceção de areia muito fina, que apresentou valor similar às demais estações. Por outro lado, o campo de SPH apresentou a menor dispersão da nuvem de pontos, provavelmente associada ao menor n amostral deste campo, sendo que todas as estações apresentaram concentrações mais elevadas das subclasses de areia (Figura IV.1.3.2.1-1).

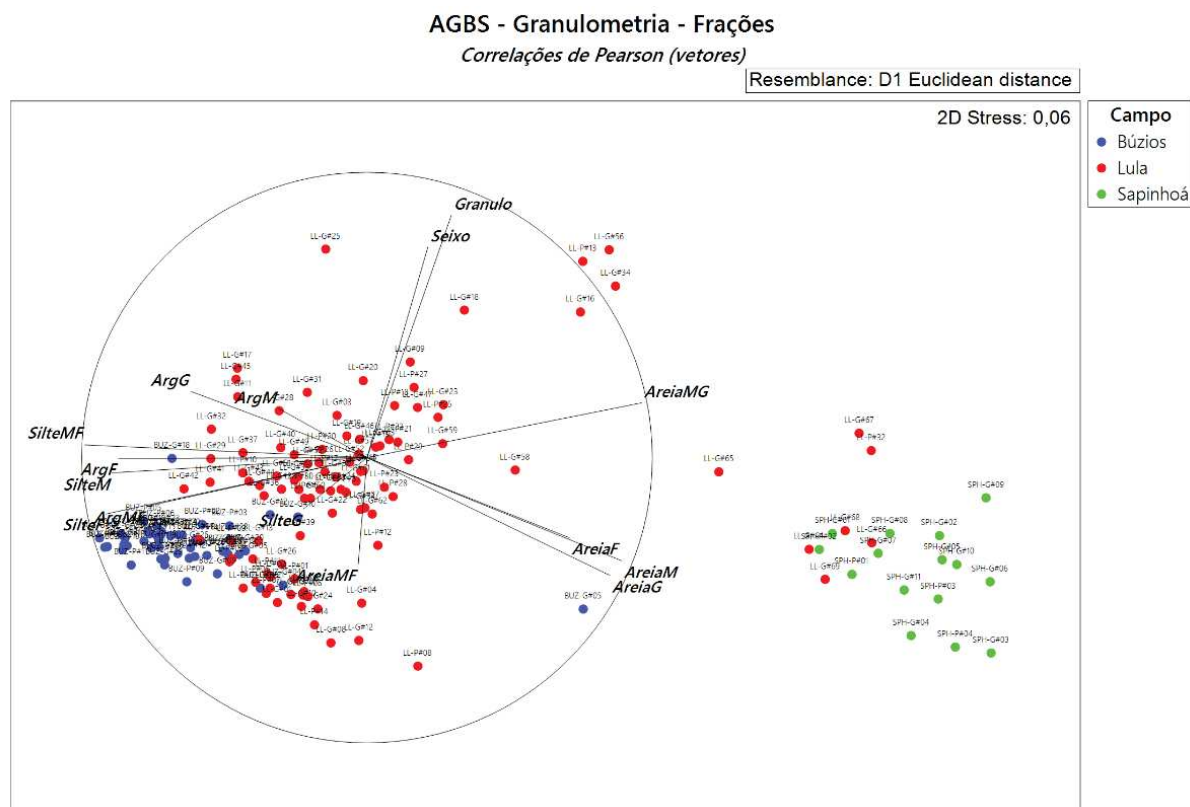


Figura IV.1.3.2.1-1: Diagrama NMDS com base na matriz de distância (Euclidiana) entre os campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I considerando como variáveis as subclasses granulométricas.

b) Análises inferenciais multivariadas

O teste da PERMANOVA evidenciou diferenças significativas entre os três campos avaliados. Nas comparações por pares (*pairwise*) entre os campos foram verificadas diferenças significativas na PERMANOVA em todos os testes. O gráfico de NMDS acima corrobora com estes resultados. Assim, podemos observar que a diferença entre BUZ e LL esteve relacionada a menor variabilidade granulométrica em BUZ comparado a LL, e devido às concentrações mais elevadas das subclasses de silte em BUZ. A diferença entre BUZ e SPH, por sua vez, foi influenciada pelo predomínio de sedimentos lamosos em BUZ, e sedimentos arenosos em SPH. Da mesma forma, a diferença observada nos testes pareados entre LL e SPH também está relacionada às concentrações de areias, mais elevadas no campo de SPH. Na PERMDISP, foram encontradas diferenças significativas na comparação do campo de LL com os demais, sendo que este campo apresentou a maior variabilidade na composição granulométrica, observação facilmente visualizada no NMDS (Figura IV.1.3.2.1-1 e Tabela IV.1.3.2.1-1).

Tabela IV.1.3.2.1-1: Resultados de PERMANOVA (*main e pairwise test*) para os dados granulométricos nos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

Grupos	PERMANOVA	PERMDISP
	P	P
<i>Principal (main)</i>		
Campos⁽¹⁾	0,001	0,001
<i>Pareados (pairwise)</i>		
BUZ, LL	0,001	0,001
BUZ, SPH	0,001	0,362
LL, SPH	0,001	0,033

Nota: ⁽¹⁾ Teste de diferença entre campos, independente da categoria (P e G). P-PERMANOVA=P(MC) e P-PERMDISP = P(PERM).

c) Análise de similaridade de porcentagens - SIMPER

As análises de similaridade de porcentagens SIMPER na comparação entre os campos do PMAEperII-AGBS estão apresentadas na Figura IV.1.3.2.1- 2. Em todas as comparações, observa-se a maior contribuição da subclasse de areia muito grossa, com maiores valores em SPH, seguido por LL e por fim BUZ. As frações de silte fino e silte muito fino, também apresentaram forte contribuição na distinção do campo de BUZ e os demais, sendo mais representativas em Búzios. Na comparação LL x SPH, além da areia muito grossa e silte muito fino, com maiores concentrações em SPH e LL, respectivamente, as frações de areia grossa (13,91%) e areia média (10,98%) também apresentaram contribuição relevante para a distinção entre os campos, com maiores valores em SPH.

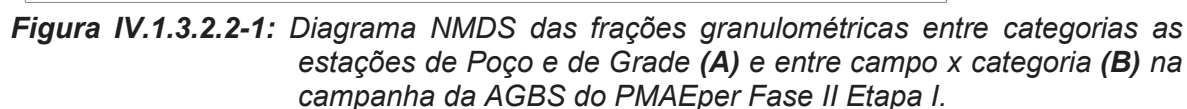
Campos	SIMPER - Contribuição %		
	BUZ x LL	BUZ x SPH	LL x SPH
AreiaMG	24,07	30,62	29,64
SilteF	21,95	15,33	9,32
SilteMF	14,84	23,54	22,92
Granulo	9,82	0,24	2,14
AreiaG	7,02	10,35	13,91
AreiaM	5,33	9,4	10,98
SilteM	5,18	6,24	5,56
ArgG	3,34	1,17	1,79
AreiaF	2,87	0,69	1,51
AreiaMF	1,72	0,28	0,51
SilteG	1,29	0,22	0,42
ArgM	0,91	0,17	0,41
ArgF	0,82	0,28	0,67
Seixo	0,8	0,03	0,19
ArgMF	0,05	0,03	0,02

Figura IV.1.3.2.1-2: Contribuição (%) da análise SIMPER para a granulometria entre os campos do PMAEperII-AGBS.

IV.1.3.2.2 – Comparação entre Estações de Poço e de Grade

a) Análises exploratórias multivariadas

O diagrama NMDS considerando todas as estações tipo Poço e tipo Grade mostrou alta similaridade na granulometria entre as estações de acordo com as estações, apresentando uma alta sobreposição das nuvens de pontos vermelha (Grade) e azul (Poço) (Figura IV.1.3.2.2-1A). No NMDS entre as estações de Poço (P) de Grade (G) dentro de cada campo, observou-se que também não há uma clara distinção entre as estações dentro dos três campos. No entanto, cabe ressaltar que em Búzios, uma estação de Grade (BUZ-G#05) se destacou das demais, apresentando concentrações mais elevadas das subclasses de areias. Em LL e SPH, respectivamente, com a maior e menor variabilidade dos resultados, também foi observada sobreposição das nuvens de pontos entre suas respectivas estações (Figura IV.1.3.2.2-1B). Em Lula, cabe destaque somente para a estação LL-P#32, que dentre as poucas que apresentaram concentrações mais altas de areia (LL-P#32, LL-G#64, LL-G#66, LL-G#67, LL-G#68 e LL-G#69), foi a única de Poço.



b) Análises inferenciais multivariadas

O resultado da PERMANOVA na comparação entre as estações dos três campos/áreas considerando apenas o fator de categoria da estação (P ou G) não foi significativa. Quando incluída a interação com o fator campo, a PERMANOVA foi significativa, porém, nas comparações pareadas, o teste PERMANOVA não identificou diferenças significativas, o que evidencia a similaridade entre as estações amostrais dentro de cada campo. Assim, provavelmente a distinção observada na PERMANOVA está relacionada à comparação entre campos, dentro de cada tipo de estação (BUZ-G x LL-G x SPH-G; BUZ-P x LL-P x SPH-P), comparação não relevante para atender o objetivo do projeto. A PERMDISP não indicou diferença significativa entre as estações, indicando similaridade na dispersão granulométrica em ambas as estações dentro de cada campo (Tabela IV.1.3.2.2-1).

Tabela IV.1.3.2.2-1: Resultado da PERMANOVA (main e pairwise test) dos dados granulométricos entre as estações de Poço (P) e de Grade (G) nos três campos.

Grupos	PERMANOVA	PERMDISP
	P	P
<i>Principal (main)</i>		
P e G ⁽¹⁾	0,136	
P e G x Campos ⁽²⁾	0,001	0,002
<i>Pareados (pairwise)</i>		
BUZ (P e G)	0,281	0,205
LL (P e G)	0,23	0,207
SPH (P e G)	0,389	0,786

Nota: ⁽¹⁾ Teste da diferença entre categorias Poço (P) e Grade (G), independente do campo. ⁽²⁾ Teste da interação dos fatores (diferença entre categorias P e G, dentro de cada campo ou diferença entre os campos dentro de P ou de G). P-PERMANOVA=P(MC) e P-PERMDISP = P(PERM).

IV.1.3.3 – Distribuição dos parâmetros estatísticos da Granulometria

Tamanho médio do grão (TMG)

Os menores valores do tamanho médio do grão foram registrados nas estações de SPH (mediana de 2,87 phi) com valores variando entre 2,41 phi e 3,40 phi, que representa o tamanho de areia fina e areia muito fina, respectivamente. Por outro lado, as estações de LL e BUZ tiveram tamanhos médios de grão parecidos (mediana de 5,37 phi e 6,11 phi, respectivamente), que representam o tamanho de silte médio e silte fino, sendo a maior variabilidade registrada em LL (2,67 phi a 6,31 phi), Figura IV.1.3.3-1A.

Considerando os campos e suas respectivas estações de P e G, verificou-se uma baixa variabilidade entre as estações. Por exemplo, as menores médias foram registradas em SHP-P (3,06 phi $\pm$ 0,22) e em SHP-G de (2,86 phi $\pm$ 0,28), enquanto os maiores valores foram registrados em ambas as estações de BUZ (BUZ-P = 6,12 phi $\pm$ 0,16 e BUZ-G = 5,99 phi $\pm$ 0,44), Figura IV.1.3.3-1B.

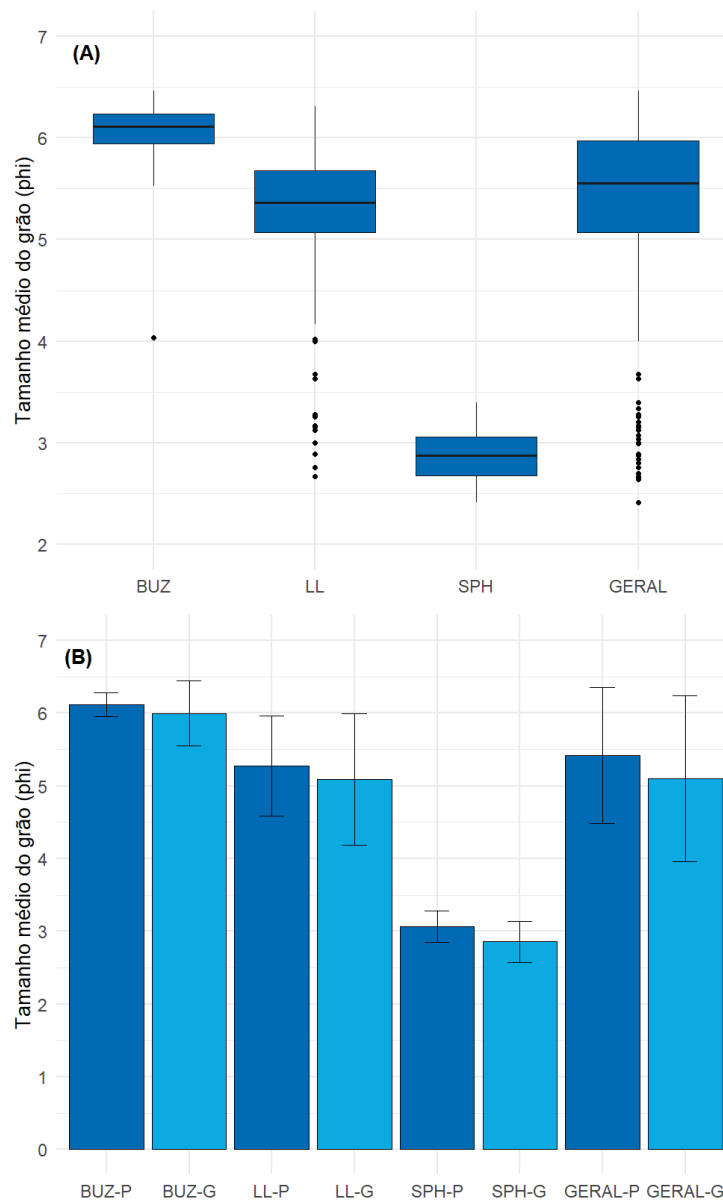


Figura IV.1.3.3-1: (A): Gráfico box-plot do tamanho médio do grão (phi) das estações dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I considerando as estações de Poço (P) e Grade (G) em conjunto (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers); (B): Gráfico de barras das médias e desvios-padrão do tamanho médio do grão (phi) nas estações de P e G em cada campo. GERAL representa o conjunto de todos os campos.

Selecionamento

Os menores valores de selecionamento foram registrados nas estações de BUZ (mediana de 2,38 phi), com valores variando entre 2,05 phi e 3,06 phi. Por outro lado, as estações de SPH apresentaram os maiores valores (mediana de 3,17 phi), seguido de LL (mediana de 3,04 phi) que também teve as maiores variações (de 2,40 phi a 4,03 phi). Considerando as estações de Poço e Grade nos diferentes campos, a variabilidade entre as estações foi baixa, com as maiores variações registradas nas estações de LL-P (3,05 phi $\pm$ 0,41) e LL-G (3,09 phi $\pm$ 0,36). Entre todas as estações da AGBS, 163 foram classificadas como muito pobremente selecionado, enquanto apenas duas estações em LL-G foram classificadas como extremamente mal selecionada. A Figura IV.1.3.3-2 mostra dispersão entre o grau de selecionamento e o tamanho do grão, evidenciando a maior dispersão entre as estações do campo de LL, sem diferença entre as estações de Poço e de Grade.

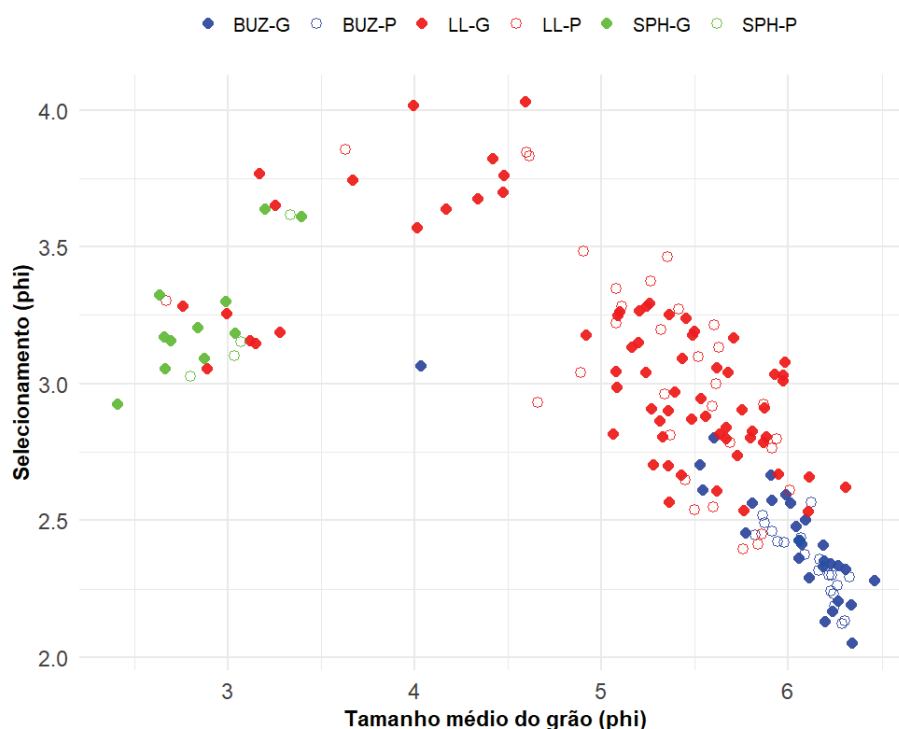


Figura IV.1.3.3-2: Gráfico de dispersão entre o tamanho médio do grão e o selecionamento.

Assimetria

As maiores assimetrias foram registradas nas estações de SPH (mediana de 0,34 phi), indicando uma distribuição enviesada para partículas finas, com valores positivos variando entre 0,18 phi e 0,49 phi, que apresentaram estações com assimetria positiva e muito positiva. Cerca de 95% das estações de BUZ tiveram assimetria negativa e apenas 5% (02 estações em BUZ-G) foram classificadas como aproximadamente simétricas, com mediana geral em BUZ de -0,16 phi. Em LL 78% das estações apresentaram assimetria negativa e 12% assimetria muito negativa com mediana de -0,23 phi, com distribuição tendendo às partículas mais grossas e com a maior variabilidade (entre -0,45 phi e 0,31 phi). A análise entre as estações não evidenciou diferenças relevantes, com as menores médias das assimetrias registradas em ambas as estações de LL (LL-P = -0,19 phi $\pm$ 0,10 e SPP-G = -0,20 phi $\pm$ 0,14) e as maiores em SPH (SPH-P = 0,29 phi $\pm$ 0,12 e SPH-G = 0,35 phi $\pm$ 0,07). O gráfico de dispersão (Figura IV.1.3.3-3) evidencia as maiores assimetrias registradas em todas as estações de SPH e algumas estações de LL, indicativo das maiores contribuições arenosas.

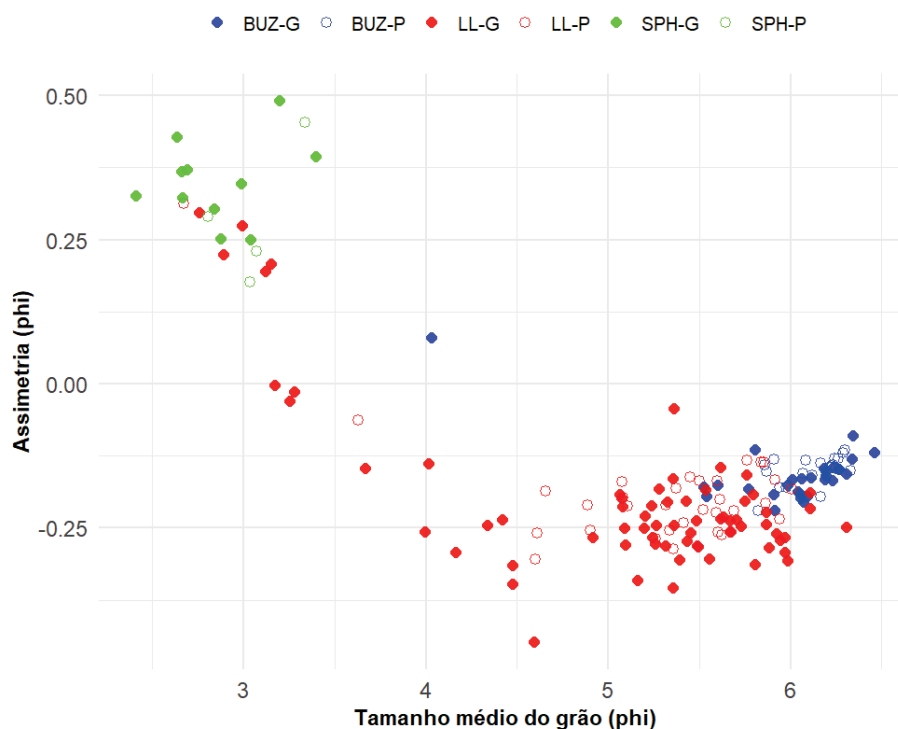


Figura IV.1.3.3-3: Gráfico de dispersão entre o tamanho médio do grão e a assimetria.

Curtose

As maiores curtoses foram observadas nas estações de BUZ (mediana de 1,08 phi), com 68% dos sedimentos classificados como mesocúrticos e 30% como leptocúrticos, e valores variando entre 0,84 phi e 1,25 phi. Em contrapartida, as estações de SPH apresentaram os menores valores (mediana de 0,83 phi), que representaram sedimentos platicúrticos (87%) e mesocúrticos (13%), com uma baixa variabilidade, variando entre 0,75 phi e 0,99 phi. Já em LL, 59% dos sedimentos foram classificados como mesocúrticos e 30% como platicúrticos, com mediana de 0,93 phi. Entre as estações, os valores foram similares entre P e G, com as menores médias no campo SPH, 0,84 phi ($\pm 0,06$) em SPH-G e 0,85 phi ($\pm 0,08$) em SPH-P, enquanto as estações de BUZ tiveram as maiores médias, de 1,06 phi ($\pm 0,09$) em BUZ-G e 1,07 phi ($\pm 0,08$) em BUZ-P. No gráfico de dispersão entre a curtose e o tamanho médio do grão (Figura IV.1.3.3-4) observa-se uma nítida tendência de aumento da curtose em direção a estações com sedimentos mais finos (maiores valores de phi), indicando a predominância de sedimentos finos principalmente nas estações de BUZ e LL.

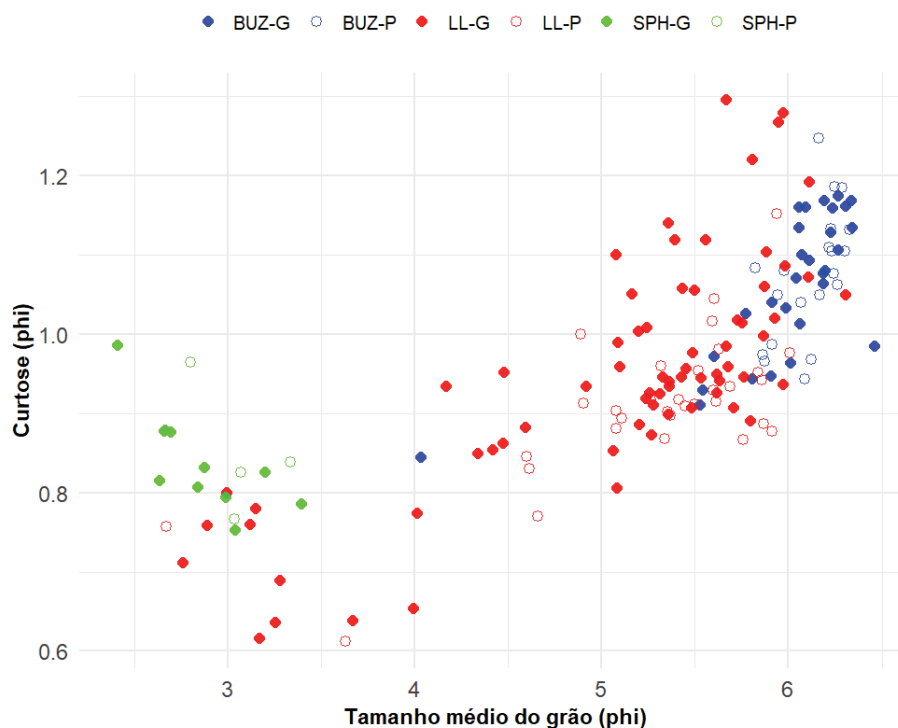


Figura IV.1.3.3-4: Gráfico de dispersão entre o tamanho médio do grão e a curtose.

IV.1.3.4 – Distribuição do Teor de Carbonatos

A Tabela IV.1.3.4-1 apresenta uma síntese da estatística descritiva aplicada aos teores de carbonato das amostras de sedimento superficial obtidas nos campos/áreas da AGBS estudados no PMAEper Fase II Etapa I, considerando as estações de Poço (P) e Grade (G) de cada campo: Búzios (BUZ), Lula (LL) e Sapinhoá (SPH). Os dados foram descritos conforme os campos e as respectivas categorias, a saber: BUZ-P (Búzios – estações de Poço), BUZ-G (Búzios – estações de Grade), LL-P (Lula – estações de Poço), LL-G (Lula – estações de Grade, SPH-P (Sapinhoá – estações de Poço) e SPH-G (Sapinhoá – estações de Grade). Para uma visão geral, também é apresentado o conjunto de todas as amostras na coluna denominada “Geral”.

Os valores de carbonatos dos campos de LL e SPH foram similares entre si, com LL apresentado valores um pouco maiores. Já BUZ foi o campo que apresentou o menor teor de carbonatos.

Os mapas das distribuições espaciais do teor de carbonatos de cada estação avaliada para os três campos da AGBS estão disponíveis no Anexo IV.1.7-3.

Tabela IV.1.3.4-1: Tabela resumo da estatística descritiva: média, desvio padrão (DP), mediana, mínimo (Mín) e máximo (Máx) do Teor de Carbonatos no PMAEper Fase II Etapa I da AGBS. GERAL = todas as amostras analisadas. n = número de amostras.

PARÂMETRO		GERAL (n = 165)	BÚZIOS (BUZ)		LULA (LL)		SAPINHOÁ (SPH)	
			POÇO (n = 20)	GRADE (n = 29)	POÇO (n = 32)	GRADE (n = 69)	POÇO (n = 4)	GRADE (n = 11)
Carbonatos (%)	Média	66,19	55,84	58,46	67,65	71,17	66,75	69,78
	DP	7,16	4,07	3,85	2,82	4,76	4,38	1,69
	Mediana	67,58	56,86	57,47	67,59	69,76	66,84	69,79
	Mín.	40,29	40,29	54,99	63,00	61,32	61,35	66,75
	Máx.	85,07	59,13	75,89	73,21	85,07	71,97	72,12

As amostras analisadas na AGBS apresentaram mediana geral de 67,58% com valores variando entre 40,29% e 85,07% considerando todos os campos e estações. As maiores medianas foram observadas no campo de LL (69,26%) e SPH (69,25%) e a menor mediana foi registrada em BUZ (57,40%). LL foi o campo com a maior variação do teor de carbonatos (de 61,32% a 85,07%) e SPH obteve a menor variação (de 61,35% a 72,12%), Figura IV.1.3.4-1A.

Avaliando os teores de carbonatos por campos e estações, observou-se que as maiores médias foram registradas nas estações de Grade de LL ($71,17\% \pm 4,76$) e de SPH ($69,78\% \pm 1,69$), quando comparada as médias nas respectivas estações de Poço: $67,65\% \pm 2,82$ (em LL-P) e $66,75\% \pm 4,38$ (em SPH-P). Por outro lado, as menores médias dos teores de carbonatos foram observadas em ambas as estações de BUZ, com média um pouco maior também na Grade ($58,46\% \pm 3,85$) quando comparada de Poço ($55,84\% \pm 4,07$), Figura IV.1.3.4-1B.

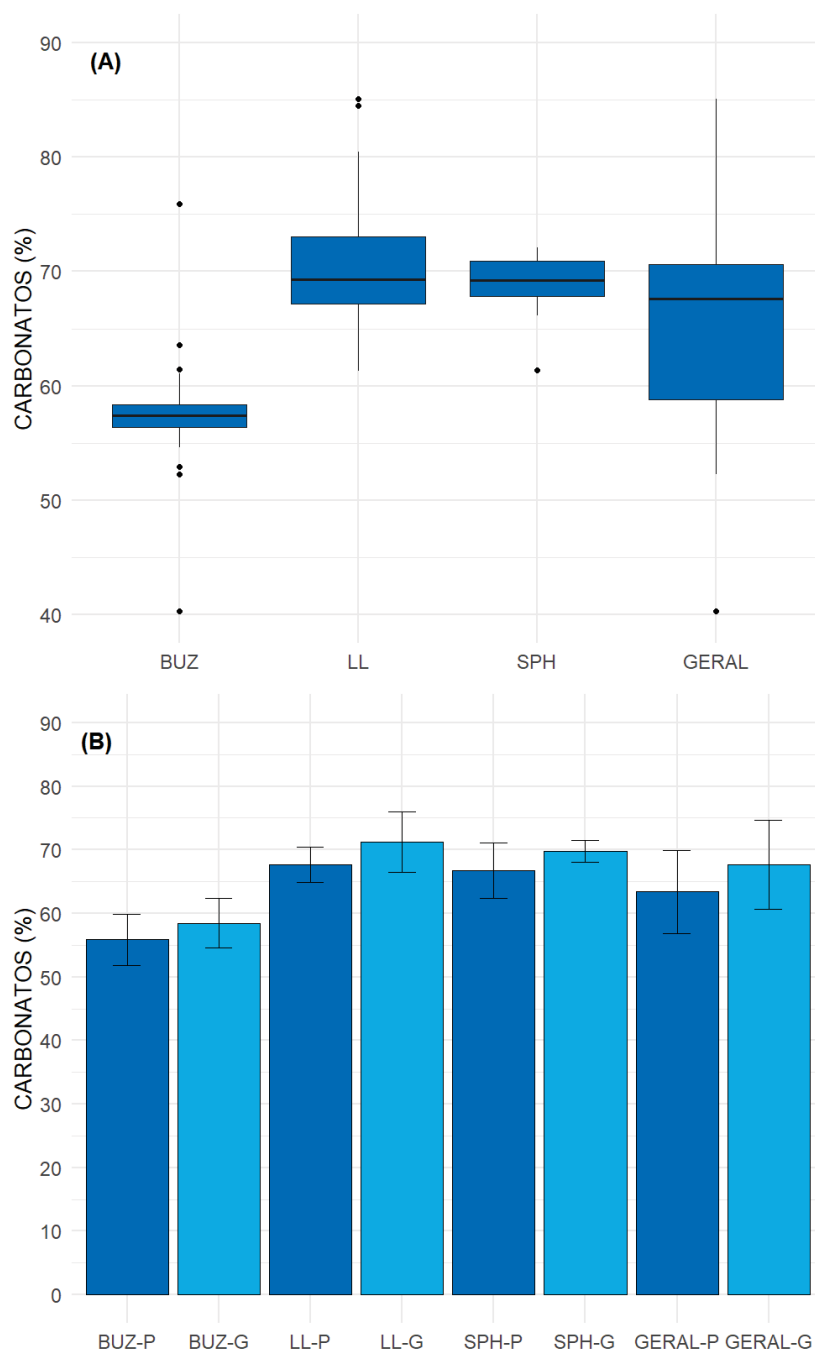


Figura IV.1.3.4-1: (A): Gráfico box-plot do teor de carbonatos (%) das estações dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I considerando as estações de P e G em conjunto (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers); (B): Gráfico de barras das médias e desvio-padrão do teor de carbonatos (%) nas estações de P e G em cada campo. "Geral" representa o conjunto de todos os campos.

IV.1.3.5 – Análises estatísticas - Teor de Carbonatos

Neste item será feita a avaliação estatística exploratória e inferencial dos resultados do teor de carbonatos obtidos nos campos da AGBS estudados no PMAEper Fase II Etapa I (detalhes no item IV.1.2.1.2). Os resultados encontrados pelas análises estatísticas são apresentados a seguir em dois blocos: comparação entre os campos (Búzios, Lula e Sapinhoá) e entre as estações de Poço e Grade.

IV.1.3.5.1 – Comparações entre Campos/Áreas

a) Análise exploratória univariada

A Figura IV.1.3.5.1-1 ilustra o gráfico NMDS obtido com os dados de teor de carbonatos, com os vetores de areia, lama e cascalho, plotados de maneira acessória a partir das correlações de Pearson entre esses parâmetros. Os campos de Búzios e Lula apresentaram uma maior sobreposição de pontos, indicando maior similaridade em relação aos resultados de teor de carbonatos, enquanto Sapinhoá apresentou a nuvem de pontos quase que completamente destacada das demais campos. Todas as estações do campo de BUZ estiveram associadas aos menores teores de carbonatos e aos maiores conteúdos de lama, com destaque para a estação BUZ-P#08, que registrou a menor concentração de carbonatos (40,29%). Observa-se também a estação BUZ-G#05 que se destacou pela maior concentração de carbonatos (75,89%), assim como concentração mais elevada de cascalho em relação às demais. O campo de LL apresentou a maior variação dos teores de carbonatos, com a maior nuvem de pontos associadas aos maiores teores de carbonatos e à concentrações mais altas das frações de cascalho e areia. As estações de SPH apresentaram valores intermediários entre BUZ e LL, e as menores variações nos teores de carbonatos, provavelmente em decorrência do menor n amostral, conforme apontado anteriormente. Este campo apresentou também alta sobreposição da nuvem de pontos com o campo de LL, sendo que a avaliação dos vetores sobrepostos indicam que SPH apresentou teores mais baixos de lama em relação à BUZ, com composição granulométrica mais similar com LL.

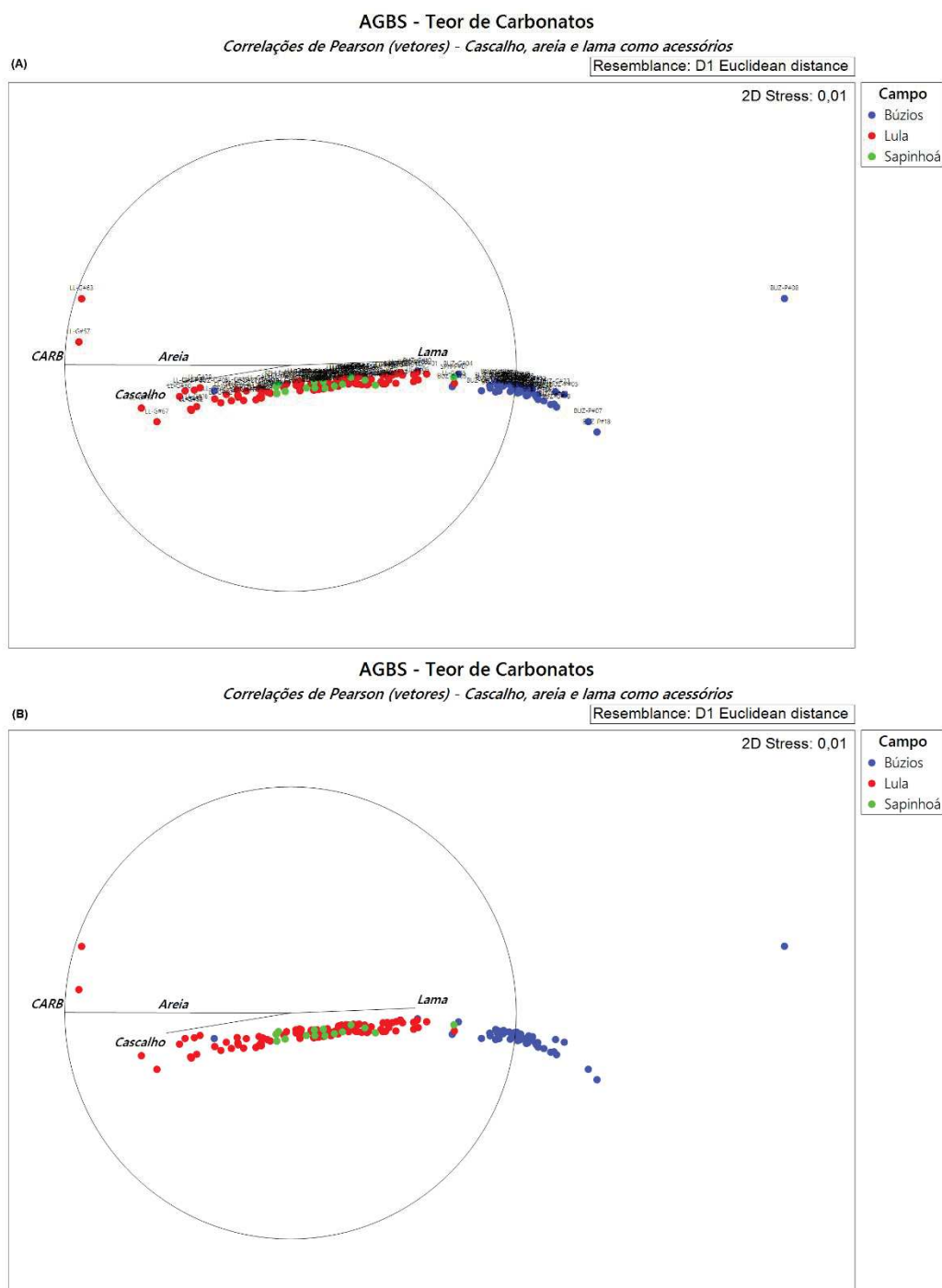


Figura IV.1.3.5.1-1: Diagrama NMDS com base na matriz de distância (Euclidiana) entre as estações dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I considerando como variável o teor de carbonatos; com rótulo (A) e sem rótulo (B). Vetores acessórios: somatórios de cascalho, areia e lama.

b) Análises inferenciais multivariadas

O teste de PERMANOVA registrou diferenças significativas entre o campo de BUZ e os demais, corroborando o resultado do NMDS onde verificamos que o campo de BUZ apresenta os menores teores de carbonato, e uma nuvem de pontos quase que completamente destacada das dos demais. A PERMDISP foi significativa somente entre BUZ e LL, mostrando que a diferença entre esses campos também se deve a maior dispersão dos dados de LL, corroborando novamente com o NMDS, onde percebe-se a diferença na variabilidade dos dados em BUZ e LL (Tabela IV.1.3.5.1-1).

Tabela IV.1.3.5.1-1: Resultados de PERMANOVA (main e pairwise test) para os dados de teor de carbonatos nos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

Grupos	PERMANOVA	PERMDISP
	P	P
<i>Principal (main)</i>		
Campos⁽¹⁾	0,001	0,001
<i>Pareados (pairwise)</i>		
BUZ, LL	0,001	0,014
BUZ, SPH	0,001	0,997
LL, SPH	0,355	0,082

Nota: ⁽¹⁾ Teste de diferença entre campos, independente da categoria (P e G). P-PERMANOVA=P(MC) e P-PERMDISP = P(PERM).

IV.1.3.5.2 – Comparações entre Estações de Poço e de Grade

a) Análise exploratória univariada

O diagrama NMDS considerando as estações de Poço e Grade, independente do campo, evidenciou uma alta sobreposição entre estações sem uma separação clara entre as estações (Figura IV.1.3.5.2-1A). Uma estação de Poço (BUZ-P#08) foi um *outlier* com a menor contribuição de carbonatos (40,28%) e esteve associada à concentração mais elevada de lama. Por outro lado, algumas estações de Grade apresentaram as maiores contribuições de carbonatos.

Ao considerar os diferentes campos (Figura IV.1.3.5.2-1B), observou-se alta sobreposição entre as estações de Poço e Grade, dentro dos três campos. No entanto, cabe ressaltar que no campo de BUZ, as estações que se destacaram das demais com os valores máximo (75,89%) e mínimo (40,29%) de carbonatos registrados no campo, pertencem à estação de Grade (BUZ-G#05), e Poço (BUZ-P#08), respectivamente. Adicionalmente, no campo de LL, o grupo de estações que apresentaram os valores mais altos de teor de carbonatos é exclusivamente composto por estações de Grade (quadrados vermelhos cheios mais à esquerda do plano do NMDS). Os resultados do NMDS em relação aos vetores acessórios das frações granulométricas indicam que estações com maiores contribuições de carbonatos tendem a apresentar granulometria mais grossa, conforme evidenciado pela direção dos vetores de cascalho e areia. Em contrapartida, estações com menores teores de carbonatos possuem sedimentos mais lamosos, refletindo a predominância de frações finas.

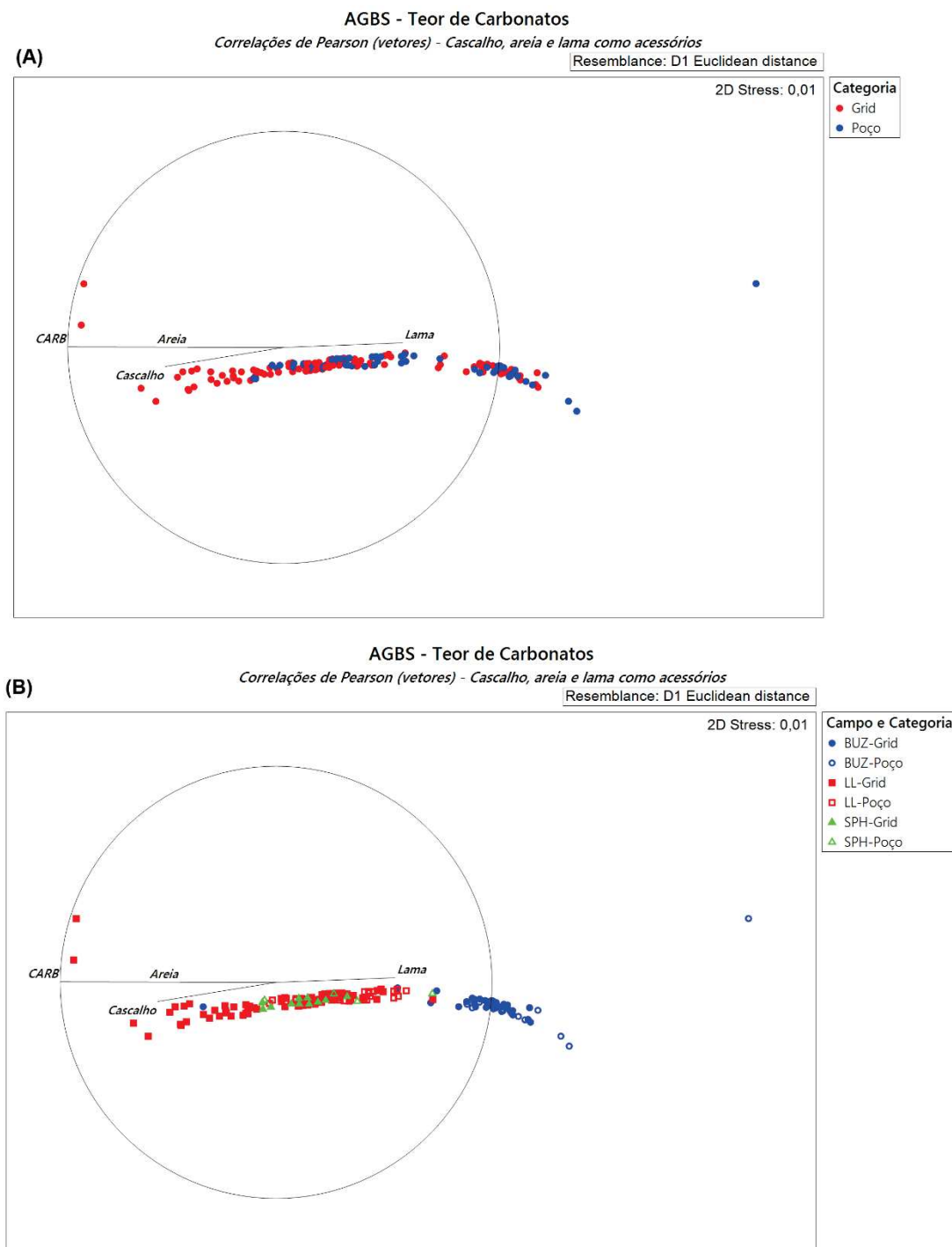


Figura IV.1.3.5.2-1: Diagrama NMDS com base na matriz de distância (Euclidiana) entre as categorias de Poço e de Grade de todos os campos (A) e entre campo x categoria (B) da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I considerando como variável o teor de carbonatos. Vetores acessórios: somatórios de cascalho, areia e lama.

b) Análises inferenciais multivariadas

As comparações do teor de carbonatos entre as estações considerando as categorias (Poço ou Grade) foram significativas (PERMANOVA) tanto ao avaliar todas as estações independentes do campo, quanto dentro de cada um deles. Os resultados da PERMANOVA pareada evidenciaram diferenças entre as estações de Grade e de Poço nos campos de BUZ e LL, o que corrobora com os apontamentos do NMDS. De fato, BUZ apresentou maiores valores de carbonatos nas estações de Grade, e a diferença observada em LL possivelmente está relacionada aos dois *outliers* registrados nas estações de Poço (valor extremo mínimo) e Grade (valor extremo máximo). Quanto à dispersão, a PERMDISP somente foi significativa em LL, evidenciando a maior variabilidade dos valores registrados nas estações de Grade, possivelmente pela distribuição espacial das estações neste campo, que abrangem uma maior área (Tabela IV.1.3.5.2-1).

Tabela IV.1.3.5.2-1: Resultados da PERMANOVA main test para os dados de teor de carbonatos entre as estações de Poço (P) e Grade (G) nos três campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

Grupos	PERMANOVA	PERMDISP
	P	P
<i>Principal (main)</i>		
P e G ⁽¹⁾	0,001	0,001
P e G x Campos ⁽²⁾	0,001	0,001
<i>Pareados (pairwise)</i>		
BUZ (P e G)	0,033	0,781
LL (P e G)	0,001	0,006
SPH (P e G)	0,075	0,066

Nota: ⁽¹⁾ Teste da diferença entre categorias Poço (P) e Grade (G), independente do campo. ⁽²⁾ Teste da interação dos fatores (diferença entre categorias P e G, dentro de cada campo ou diferença entre os campos dentro de P ou de G). P-PERMANOVA=P(MC) e P-PERMDISP = P(PERM).

IV.1.3.6 – Faciologia

Cerca de 73% das estações da AGBS foram classificadas como biolitoclásticas (caracterizadas por um conteúdo de carbonatos entre 50% e 70%) e 26% foram classificadas como bioclásticas (teores de carbonato maiores que 70%). Apenas uma estação foi classificada como litobioclástica (teores de carbonato entre 30% e 50%) que foi registrada no campo de BUZ (BUZ-P#08). Nenhuma estação foi classificada como litoclástica, com teores inferiores a 30%.

Em BUZ, 96% das estações foram classificadas como biolitoclásticas. Dentre as estações de Poço, 19 estações foram classificadas como biolitoclásticas e apenas uma foi classificada como litobioclástica (BUZ-P#08), que registrou 40% de carbonato. Dentre as estações de grade, 28 foram classificadas como biolitoclásticas e apenas uma estação apresentou sedimento classificado como bioclástico (BUZ-G#05), que registrou concentração de 75%. Em LL os sedimentos foram classificados como biolitoclásticos em 64% das estações e como bioclásticos em 36 % das estações, com Poço e Grade registrando, respectivamente: 26 estações biolitoclásticas e 6 estações bioclásticas; e 38 estações biolitoclásticas e 31 estações bioclásticas. O campo de SPH apresentou classificação similar a LL, com 66% das estações registrando sedimentos classificados como biolitoclásticos (03 estações em SPH-P e 07 em SPH-G) e 34 % como bioclásticos (01 estação em SPH-P e 04 em SPH-G (Figura IV.1.3.6-1 e Figura IV.1.3.6-2).

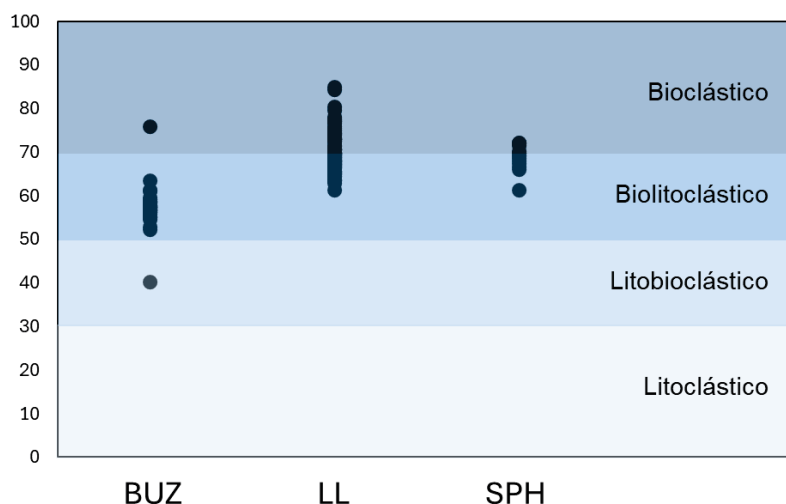


Figura IV.1.3.6-1: Classificação do sedimento em relação ao percentual de carbonatos (Dias, 1996) da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

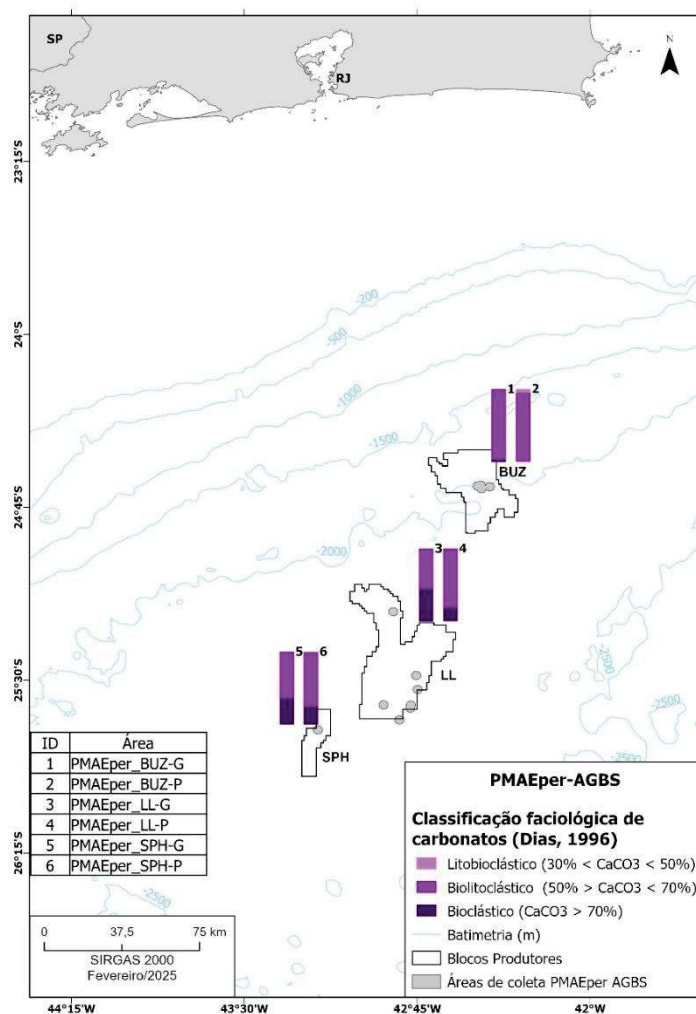


Figura IV.1.3.6-2: Distribuição espacial da classificação média de carbonatos (Dias, 1996) nos campos de BUZ, LL e SPH da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

Para a classificação de Shepard (1954), as amostras de BUZ foram classificadas predominantemente como Lama, com 100% das amostras em BUZ-P e 86% em BUZ-G, que também teve amostras classificadas como Lama Arenosa (10%) e Areia Lamosa (3%). Em LL, a maioria das amostras foram classificadas como Lama Arenosa (84% em LL-P e 78% em LL-G), além de amostras classificadas como Lama (13% em LL-P e LL-G) e Areia Lamosa (3% em LL-P e 9% em LL-G). Para SPH, ambas as estações de Grade e Poço registraram somente amostras classificadas como Areia Lamosa (Figura IV.1.3.6-3).

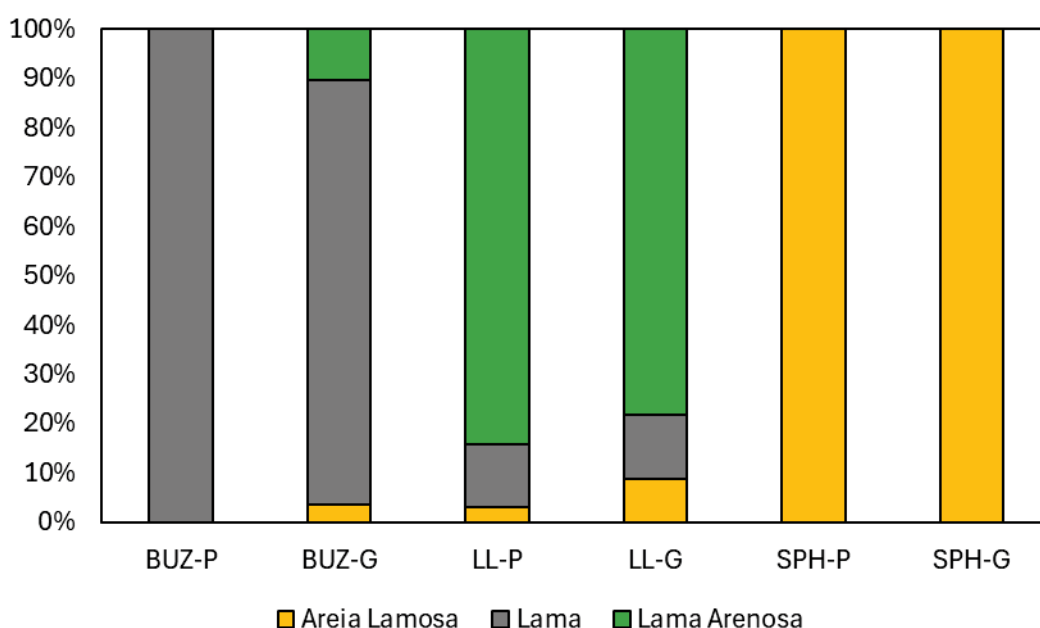


Figura IV.1.3.6-3: Percentual de amostras de acordo com a classificação de Shepard (1954) nas estações de Poço (P) e de Grade (G) dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

Considerando a classificação de Larssonneur (Dias, 1996), 90% das estações de BUZ foram classificadas como marga calcárea, sendo 95% em BUZ-P, onde também foi observada a classificação de marga em uma única estação (LL-P#08). Em BUZ-G, 86% das estações foram classificadas como marga calcárea, seguido de marga calcárea arenosa (três estações) e vaza calcárea arenosa (uma estação). No campo de LL, 54% das estações indicaram o predomínio de amostras classificadas como marga calcárea arenosa (68% em LL-P e 47% em LL-G), seguido de vaza calcárea arenosa em 34% das estações (40% em LL-G e 8% em LL-P). Marga calcárea foi observada em cerca de 10% e amostras de vaza calcárea só foram observadas em três estações de LL-G. Em SPH, a maioria das amostras foram classificadas como marga calcárea arenosa, representando 75% em SPH-P e 64% em SPH-G, seguido de vaza calcárea arenosa, que tiveram 25% e 36% das amostras nas respectivas estações de Grade ou Poço (Figura IV.1.3.6-4 e Figura IV.1.3.6-4).).

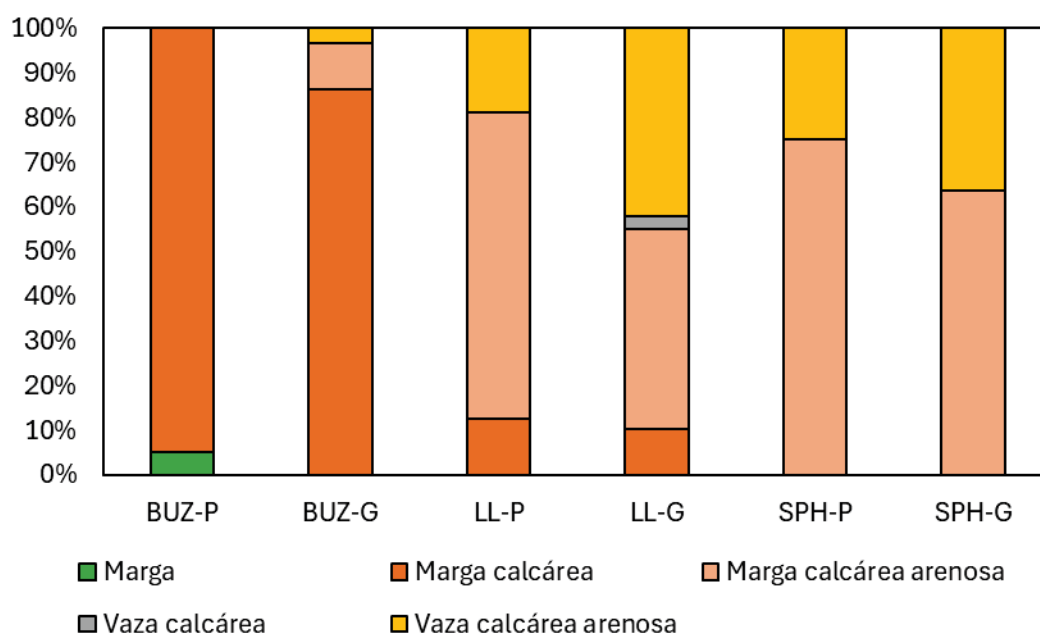


Figura IV.1.3.6-3: Percentual de amostras de acordo com a classificação de Larssonneur (Dias, 1996) nas estações de Poço (P) e de Grade (G) dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

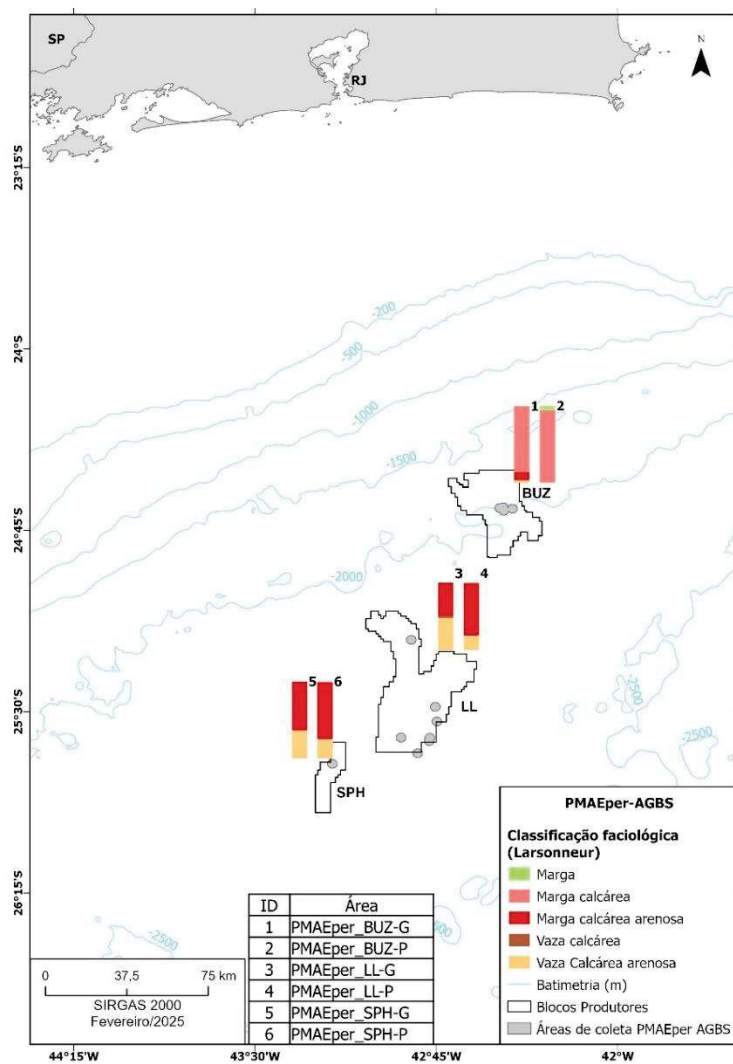


Figura IV.1.3.6-5: Mapa média da classificação de Larssonner para carbonatos (Dias, 1996) nos campos (BUZ, LL e SPH) da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

IV.1.3.6.1 – Resultados das camadas de vazas coletadas em campo

Dentre as 165 estações do PMAEPII-AGBS, em 146 estações (88%) foram visualizadas presença de camada de vazas carbonáticas na superfície do amostrador nos sedimentos, sendo, 37 estações no campo de BUZ, 96 no campo de LL e 13 no campo de SPH. Nos casos em que havia a presença de camada de vaza superior a 1,5 cm a partir da superfície do amostrador, foi realizada a coleta da amostra em duas frações: 0 a 2 cm referente à camada de vaza e 2 a 4 cm referente à camada do sedimento imediatamente abaixo dela, como apresentado no item IV.1.2.1 – Metodologia de Campo. Dessa forma, foram coletadas amostras de vazas na camada superior do sedimento em 07 estações (cerca de 4%) do PMAEPII-AGBS: seis estações no campo de LL e uma estação no campo de SPH, todas de Grade.

No campo de LL, as estações de coletas se concentraram ao redor de três poços (de um total de nove), não muito distantes entre si, onde em quatro estações (LL-G#39, LL-G#59, LL-G#56 e LL-G#57) foram coletadas vazas associada a um único poço. As outras duas estações (LL-G#38 e LL-G#62) estiveram cada uma, associada a poços diferentes. Em SPH, apenas em uma estação (SPH-G#02) foi coletada a camada de vaza, a partir do critério definido de camada superior 1,5 cm. A espessura das vazas carbonáticas em LL variou entre aproximadamente 1,7 cm e 3 cm, e em SPH a camada apresentou espessura aproximada de 1,5 cm (Figura IV.1.2.1-1). Em 19 estações (12%) não foram visualizadas as presenças de vazas na superfície do sedimento: 12 em BUZ, 05 em LL e 02 em SPH (Figura IV.1.2.1-2).

A Tabela IV.1.3.6.1-1 compara a contribuição das frações granulométricas (cascalho, areia e lama) e de carbonatos nas amostras das estações que foram coletadas a camada superior de vaza carbonática (0-2 cm) e do sedimento subsequente (2-4 cm). No geral, as contribuições de cascalho foram maiores nas amostras de vaza, variando entre 4,00% e 31,96%, enquanto nas amostras de sedimento variaram entre 1,89% e 18,95%. Na estação SPH-G#02, onde foi registrado o maior valor de cascalho entre as amostras de vaza (31,96%), na amostra de sedimento teve apenas 2,09%. O mesmo padrão foi observado para os teores de carbonatos, que alcançou 92,13% na amostra de vaza de SPH-G#02, enquanto no sedimento teve uma diminuição de aproximadamente 20%. Para as concentrações de areia observou-se altas variações entre amostras de vaza (19,99% a 58,33%) e de sedimento (25,38% a 67,43%), sem um padrão de contribuição entre os estratos da mesma estação. Também observou-se alta variação na contribuição da fração lamosa, onde nas amostras de vaza a concentração de lama variou de 18,86% a 76,00% e nas amostras de sedimento entre 30,48% e 72,53%.

No geral observou-se que as maiores contribuições de carbonatos no estrato superior das amostras refletiu no incremento das frações granulométricas mais grosseiras. Considerando as estações onde não foram registradas vazas carbonáticas, a concentração média de carbonatos foi de 65,4% ($\pm 7,0$), enquanto nas estações com presença de vaza, a média foi um pouco maior com 70,1% ($\pm 4,8$). Quanto à granulometria, as estações de vazas apresentaram as maiores médias de cascalho ($3,81\% \pm 3,45$) e de areias ($32,09\% \pm 11,56$) quando comparada às estações sem vazas, com respectivamente, $2,45\% (\pm 3,40)$ e $29,67\% (\pm 14,10)$. Já as frações lamosas foram um pouco maiores nas estações sem vazas, que registraram média de $67,87\% (\pm 14,87)$, enquanto nas estações com vazas, a lama apresentou média de $64,09\% (\pm 12,19)$.

Tabela IV.1.3.6.1-1: Resultados comparativos de Cascalho, Areia, Lama e Carbonatos das sete amostras de vaza carbonática (0-2 cm) e do sedimento subsequente (2-4 cm) no PMAEper Fase II Etapa I da AGBS.

Estação	Vaza (0-2 cm)	Sedimento (2-4 cm)	Vaza (0-2 cm)	Sedimento (2-4 cm)	Sedimento (2-4 cm)	Sedimento (2-4 cm)	Vaza (0-2 cm)	Sedimento (2-4 cm)
	Cascalho (%)	Cascalho (%)	Areia (%)	Areia (%)	Lama (%)	Lama (%)	Carbonatos (%)	Carbonatos (%)
LL-G#38	9,18	2,10	26,64	25,38	64,17	72,53	79,25	67,43
LL-G#39	9,60	2,31	22,97	29,13	67,44	68,55	67,80	76,75
LL-G#50	10,92	1,89	36,83	25,88	52,25	72,23	68,65	80,42
LL-G#56	4,00	18,95	19,99	35,83	76,00	45,22	77,20	67,39
LL-G#57	14,34	5,13	50,51	28,06	35,15	66,82	68,58	84,52
LL-G#62	19,82	4,44	58,33	30,81	21,85	64,75	68,34	75,55
SPH-G#02	31,96	2,09	49,19	67,43	18,86	30,48	92,13	72,11

IV.1.4 – DISCUSSÃO

A compreensão da composição granulométrica das bacias sedimentares brasileiras é ferramenta importante para a avaliação contínua das atividades de Exploração e Produção (E&P) na indústria do petróleo (Fagundes, 2018). No âmbito do PMAEper Fase II-AGBS, cujo objetivo é avaliar as áreas do entorno de poços perfurados utilizando indicadores químicos de cascalhos e fluidos de perfuração depositados nos sedimentos, a caracterização sedimentológica também desempenha um papel relevante. Essa análise permite identificar possíveis alterações na distribuição granulométrica decorrentes do descarte de materiais durante as perfurações, além de fornecer subsídios para a interpretação dos parâmetros químicos avaliados (Schaffel, 2002; Frascar *et al.*, 2000).

Dos três campos avaliados da AGBS (BUZ, LL e SPH), observou-se que BUZ apresenta uma caracterização sedimentológica diferente dos outros campos. Houve o predomínio de frações lamosas nos campos BUZ e LL, que representaram, em média, 80% e 67% dos grãos, respectivamente. Em contrapartida, no campo SPH predominou a fração arenosa, com uma média de 65%. A maior heterogeneidade granulométrica observada nas estações do campo de LL, evidenciada pela maior variabilidade das frações de lama (variando entre 34% e 81%) e areia (entre 15% e 61%) é consequente da maior distribuição espacial de suas estações amostrais de Grade e Poço, o que explica as diferentes classificações sedimentológicas e faciológicas associadas. Além disso, as amostras do campo de LL também apresentaram maior variabilidade nos parâmetros estatísticos relacionados à distribuição granulométrica, como selecionamento, assimetria e curtose. De qualquer forma, observa-se que para os três campos houve predomínio de sedimentos pobremente selecionados com assimetria para grãos mais grosseiros (assimetria negativa em escala phi). Especificamente nas estações de LL, a maior variação entre as estações foi no parâmetro curtose, que indica o grau de agudez dos picos de frequência granulométrica (Suguio, 1973), onde observou-se estações com distribuição

leptocúrtica, indicando uma maior agudez da curva, a muito platicúrtica que representa um maior achatamento da curva de distribuição dos grãos.

Foram observadas variações nas classificações sedimentares entre os campos BUZ, LL e SPH, com implicações para a dinâmica deposicional da bacia. Em BUZ, predominaram sedimentos classificados como marga calcárea, com um maior percentual em relação aos outros campos, enquanto em LL e SPH observou-se uma frequência mais expressiva de marga calcárea arenosa e vaza calcárea arenosa, presente de forma macroscópica a partir de depósitos observados em campo na superfície do sedimento. As amostras de SPH, em particular, foram dominadas por marga calcárea arenosa, sugerindo características deposicionais distintas. A classificação de Shepard, por sua vez, indicou a predominância de lama em BUZ, enquanto em LL a lama arenosa foi a mais comum, e em SPH todas as amostras foram classificadas como areia lamosa.

Este padrão se alinha com a observação do estudo da Petrobras (2022 A), que indica um predominante depósito hemipelágico e pelágico em áreas mais profundas, como na província do Platô de São Paulo, com processos de sedimentação arenosa ocorrendo principalmente no talude superior, sugerindo que a contribuição de sedimentos arenosos siliciclásticos e carbonáticos é mais intensa em áreas mais rasas e no talude superior, com fluxos de turbidez transportando esses materiais para as regiões mais baixas do talude. No caso de BUZ, as estações apesar de estarem no platô de São Paulo, estão localizadas mais próximas ao sopé do talude, o que potencialmente aumenta a influência de sedimentos mais grosseiros advindos de zonas mais rasas. As áreas avaliadas também foram influenciadas pelos processos de halocinese que também desempenha um papel importante na sedimentologia da bacia pela formação de minibacias salíferas e grabens crestais, que influenciam a deposição e a redistribuição de sedimentos, ou seja, gera uma heterogeneidade no Platô de São Paulo. De acordo com Hercos *et al.* (2023) processos gravitacionais, como deslizamentos submarinos e correntes de turbidez foram responsáveis pelo transporte de sedimentos de áreas mais rasas para o platô de São Paulo.

Diferentemente dos campos de LL e SPH que estão inteiramente localizados no Platô de São Paulo e apresentam menores tamanho médio de grão, o campo

de BUZ abrange tanto a província do platô, quanto ao talude continental, porém todas as estações de coletas de BUZ deste estudo estão localizadas somente na região do talude, mais precisamente no talude inferior. Tal fato corrobora os resultados observados em BUZ, onde os sedimentos apresentaram um baixo selecionamento granulométrico, com maior participação das frações mais finas. Os dados encontrados em BUZ já eram esperados por se tratar de uma região de baixa declividade do talude, onde ocorre maior acúmulo de sedimentos lamosos trazidos da plataforma e do talude superior (Petrobras, 2016).

Os resultados das análises exploratórias (NMDS) também evidenciaram a maior heterogeneidade em LL, onde observou-se o maior espalhamento da nuvem de pontos em relação aos vetores de areia e lama. Por outro lado, as estações de BUZ e SPH, com menor espalhamento dos pontos, apresentaram uma maior homogeneidade na composição granulométrica, com suas nuvens de pontos associadas à uma classe granulométrica, onde fica evidente as maiores associações das estações de BUZ com os vetores que representam as partículas mais finas do sedimento, enquanto em SPH as estações estiveram no outro extremo do gradiente, associados às partículas mais grosseiras (areias). A PERMANOVA indicou diferenças na composição granulométrica nas comparações entre os três campos. A diferença entre LL e BUZ está relacionada a menor variabilidade granulométrica em LL e às maiores concentrações de siltes em BUZ. A diferença entre LL e SPH é explicada pelas concentrações de areia que são maiores em SPH, e na comparação entre BUZ e SPH observou-se o predomínio de sedimentos lamosos em BUZ e de sedimentos arenosos em SPH. de LL e os demais campos. Na PERMDISP, foram encontradas diferenças significativas na comparação do campo de LL com os demais, sendo que este campo apresentou a maior variabilidade na composição granulométrica.

As comparações feitas entre as estações de Poço e de Grade em cada um dos três campos revelaram que não há diferenças importantes entre as os tipos de estações, sugerindo que não houve influência das atividades de perfuração na distribuição granulométrica, em especial ao redor dos poços (entre 100 m e 200 m), que estariam sujeitos a uma maior influência das atividades de perfuração. Como é conhecido, sedimentos oceânicos próximos aos poços de perfuração estão

expostos a deposição dos cascalhos oriundos da perfuração, que são constituídos por fragmentos de rochas trituradas que possuem granulometria fina, predominante lamosa (Schaffel, 2002; IOGP 2009, 2016). Essas alterações podem promover a redistribuição de subclasses granulométricas, pelo acúmulo de sedimentos depositados no assoalho marinho (Schaffel, 2002; Veiga, 1998).

Na análise da granulometria de três amostras de cascalho de perfuração do poço 7-MRL-239H-RJS em Marlim-Leste a fim de compará-las com a da área de descarte, verificou-se que o material descartado, constituído de aproximadamente 64% de silte, 22% de argila e 14% de areia, tinha similaridade com o sedimento da área, e não ser evidenciada alterações sedimentológicas na área de descarte em Marlim-Leste do Projeto de Monitoramento Ambiental em Áreas de Descarte de Cascalho de Perfuração na Bacia de Campos (PMADC-BC), mesmo após sucessivos descartes (Petrobras, 2022 B). Assim, com a semelhança granulométrica tanto para sedimentos de áreas submetidas ao descarte de cascalho de perfuração quanto para áreas que não foram submetidas, ponderações mais contundentes à respeito da atividade de perfuração devem ser realizadas com cautela e balizadas por outros parâmetros ambientais.

Nos campos da AGBS, os teores de carbonatos variaram entre 40% e 85%, com as maiores concentrações no campo de LL (com maior variação) e SPH (com a menor variação) que apresentaram valores bem similares entre si. A PERMANOVA entre os campos indicou semelhança no teor de carbonatos apenas entre os campos de LL e SPH, e a PERMDIPS foi significativa apenas entre BUZ e LL, indicando que diferença também pode estar relacionada a maior dispersão dos em LL. Na comparação entre Poço e Grade dentro de cada campo, a PERMANOVA pareada evidenciou diferenças entre as estações de Grade e de Poço nos campos de BUZ e LL. BUZ apresentou maiores valores de carbonatos nas estações de Grade, com destaque para a estação BUZ-G#05, que registrou o teor máximo. A diferença observada em LL possivelmente está relacionada aos dois *outliers* registrados nas estações de Poço (mínimo) e Grade (máximo).

Camadas de vazas carbonáticas foram visualizadas em 88% das estações do PMAEperII-AGBS. Dessa forma, nas estações em que estas camadas apresentaram espessuras superiores a 1,5 cm na superfície do sedimento, foram

coletadas amostras dessas camadas, além da camada de sedimento subsequente. As amostras de vazas foram coletadas em sete estações (06 em LL-G e 01 em SPH-G), onde a espessura dessas camadas em LL variou entre 1,7 cm e 3 cm, e em SPH a camada apresentou espessura aproximada de 1,5 cm. Os resultados mostram que a camada superior de vaza carbonática apresenta maior contribuição de frações granulométricas grossas causado pelo incremento da contribuição carbonática, em comparação com o sedimento subsuperficial, assim como era de se esperar devido a presença de fragmentos maiores. As maiores diferenças foram observadas na estação SPH-G#02, onde a vaza apresentou 31,96% de cascalho e 92,13% de carbonatos, enquanto na camada subsequente de sedimento os valores foram menores. As frações de areia e lama mostraram as variações mais amplas entre os estratos, sem um padrão consistente. De modo geral, a maior concentração de carbonatos na camada superficial está associada ao aumento das frações mais grosseiras, refletindo variações nos processos deposicionais e na composição do material sedimentar dos fragmentos calcáreos. Estes resultados uma vez mais indicam a alta influência de carbonatos de origem pelágica, produzida por foraminíferos e pterópodes, que são depositados nestas áreas profundas da Bacia de Santos formando extensas vazas carbonáticas, conforme foi registrado também por Figueiredo *et al.* (2023) no estudo regional da Bacia de Santos.

Os resultados das amostras dos três campos produtores avaliados no PMAEper Fase II-AGBS revelaram diferença na composição granulométrica entre os campos, porém alta similaridade na granulometria dentro de cada campo, observando as estações de Poço e Grade. No campo LL, por exemplo, a maior variabilidade registrada entre as estações encontra-se dentro do esperado para essa área profunda da Bacia de Santos, sem evidências de que seja resultado das atividades de perfuração. Essa variabilidade na distribuição dos grãos nos assoalhos marinhos é comum e está associada a processos naturais, como sedimentação, circulação oceânica, atividades biológicas adjacentes e flutuações do nível do mar (Harris & Coleman, 1998; Campos & Dominguez, 2010).

Com base nos parâmetros granulométricos avaliados, não foi possível identificar influências significativas das perfurações nos sedimentos das estações próximas aos poços, uma vez que não foram detectadas diferenças relevantes

entre aos tipos de estações de Grade e Poço analisadas nos três campos. Para a complementação dos resultados encontrados na PMAEper-AGBS foram selecionadas sete estações do Projeto de Caracterização Regional da Bacia de Santos (PCR-BS). No PCR-BS foram avaliados diversos parâmetros físico-químicos no sedimento, assim como, a composição granulométrica e o teor de carbonatos em sedimentos superficiais (0 a 2 cm). O projeto abrangeu profundidades de 25 m a 2400 m ao longo da bacia, além de uma malha específica no Platô de São Paulo com 12 estações amostrais, cujas isóbatas variam de 2200 m a 2400 m, aproximadamente. O Anexo IV.1.4-1 apresenta a síntese dos dados granulométricos (somatórios de cascalho, areia e lama) e de carbonatos dos sedimentos das estações do PMAEper-AGBS e do PCR-BS. As estações do PCR-BS selecionadas para comparação foram escolhidas pela similaridade entre as isóbatas e proximidade geográfica com os campos do presente estudo. O mapa de distribuição das estações do PCR-BS selecionadas está apresentado no capítulo III, item III.3.3 - Outros recursos de dados.

As comparações realizadas entre as estações do PMAEper-AGBS com as estações do PCR-BS indicaram que, no geral, há similaridade na composição granulométrica e no teor de carbonatos entre as estações avaliadas. Por exemplo, na comparação do campo de BUZ, que apresentou as maiores contribuições de lama na AGBS (média de 79,76%), com as estações G10 e P10, verificou-se médias com respectivamente, 71,67% e 71,37%. A média de areia em BUZ (29,54%) foi muito semelhante às estações do PCR-BS: 27,78% (G10) e 28,18% (P10). Ambas as estações também registraram baixíssimas concentrações de cascalho, que variaram de 0,00 a 1,67% em G10 e de 0,00 a 2,46% em P10, com variação de 0,00 a 3,18% em BUZ. Quanto ao teor de carbonatos, a média em BUZ (57,39%) também é bem similar a média de G10 (57,25%) e de P10 (54,08%).

O campo de LL, apresentou a maior variabilidade na composição granulométrica nas estações no PMAEper-AGBS com sedimentos variando de 15,37% a 60,96% no somatório de areias e de 34,48% a 80,75% no somatório de lamas. A alta variabilidade das frações granulométricas também foram observadas nas estações P07, P08, P11 e P12 do PCR-BS, verificando-se que os valores registrados em LL estão dentro da faixa de variação conhecida. O valor médio de

cascalho em LL foi de 3,94% (variando entre 0% e 18,95%), enquanto nas estações próximas do PCR-BS os valores médios variaram entre 0,04% (P11) e 4,81% (P12),

Já em SPH, observou-se diferença na composição granulométrica com as estações P06 e P08 do PCR-BS. SPH apresentou a maior média para o somatório de areias (64,63%), diferentemente de P06 e P08 que são estações com maiores contribuição de lama, que registraram, respectivamente, 67,98% e 57,41%. Neste caso, a geomorfologia parece ser o fator responsável pelas diferenças encontradas entre as estações, que são pertencentes à mesma isóbata. A Bacia de Santos é marcada pela presença de diferentes feições geológicas e irregularidades no assoalho marinho (Hudec; Jackson, 2007; Palomino *et al.*, 2016), o que implica em diferentes processos de transporte de sedimento, assim como, ocorre a influência de fatores oceanográficos (Viana *et al.*, 1998) e de processos erosivos (Kowsmann *et al.*, 2002). Quanto ao teor de carbonatos, a média em SPH (68,97%) bem similar a média de P06 (65,05%) e P08 (64,91%), o que corrobora com outros estudos na Bacia de Santos, já que uma característica marcante da zona profunda da BS é a maior concentração de sedimentos carbonáticos, particularmente na região do Platô de São Paulo, caracterizado por porcentagens de carbonato de até 80%. Nesta zona, os carbonatos são originados da deposição de detritos biogênicos, principalmente conchas de foraminíferos pelágicos e pterópodes (Kowsmann *et al.*, 2015; Moura *et al.*, 2023).

O PCR-BS caracteriza em seu estudo, um aumento da contribuição de carbonatos em sedimentos nas regiões mais profundas da bacia, principalmente no platô de São Paulo, onde observou-se a predominância de amostras biolitoclásticas e bioclásticas (Figueiredo *et al.*, 2023; Petrobras, 2022), com a influência das vazas carbonáticas de água profunda no aumento do tamanho médio do grão, registrando-se diversas estações de áreas profundas com predominância de sedimento grosseiros (como observado na camada de vaza da estação SPH-G#02 que teve um incremento de cascalho de 32%). Neste sentido, os maiores tamanhos de grão registrados nas estações de SPH e LL podem ter influência das vazas carbonáticas, uma vez que as análises granulométricas foram realizadas sem a descarbonatação das amostras. Foram registradas maiores contribuições de frações mais grosseiras, por exemplo de cascalho entre 0,4% e 4,3% em SPH e

entre 0% e 19% em LL, e de AMG entre 17,0% e 23,4% em SPH e entre 0% e 20,9% em LL, corroborando o possível efeitos dos carbonatos na granulometria desta área.

Considerando estações coletadas em isóbatas profundas na adjacente Bacia de Campos (Rezende *et al.*, 2017), também foi observado um aumento na contribuição de carbonatos. Na isóbata de 1900 m, os valores variaram entre 39,5% e 56,1%, aumentando para um intervalo de 56,3% a 78,2% a 2300 m e de 21,1% a 83,8% a 3000 m. Comparações com os resultados de áreas na Bacia de Campos em batimetria similares, como no campo Roncador (1800 m) no PMAEper-AGBC (Petrobras, 2024) e no campo Marlim-Leste no PMADC-BC (Petrobras, 2022 B; Petrobras, 2023), revelaram diferenças em relação à contribuição de cascalho, que esteve ausente nestes campos da Bacia de Campos. No entanto, assim como em BUZ e LL, a predominância nessas áreas da Bacia de Campos também foi de sedimentos finos, principalmente siltes (Roncador entre 64,3% e 73,9%; Marlim-Leste entre 55,9% e 74%), indicando um padrão granulométrico semelhante.

IV.1.5 – CONCLUSÕES

Em síntese, os resultados obtidos no PMAEper Fase II-AGBS revelam diferenças na composição granulométrica entre os campos de Búzios (BUZ), Lula (LL) e Sapinhoá (SPH), com predominância de frações lamosas em BUZ e LL e de frações arenosas em SPH. A maior variabilidade granulométrica foi observada no campo de LL, enquanto BUZ e SPH apresentaram maior homogeneidade entre as estações. As análises indicaram que a camada superior de vaza carbonática é marcada por maior contribuição de frações granulométricas grossas, como cascalho e subclasse mais grosseiras de areia, refletindo processos deposicionais naturais e a influência de vazas carbonáticas de origem pelágica. Esses resultados estão em conformidade com estudos regionais na Bacia de Santos (Petrobras, 2022; Figueiredo *et al.*, 2023), que apontam a predominância de depósitos hemipelágicos e pelágicos em áreas profundas e a presença de sedimentos arenosos no talude superior, transportados por processos gravitacionais e correntes de turbidez. Não foram identificadas evidências de alterações na distribuição granulométrica associadas às atividades de perfuração, reforçando a predominância de processos sedimentares naturais na configuração atual dos sedimentos da AGBS. Esses dados fornecem uma base importante para o monitoramento contínuo da qualidade sedimentar e a avaliação de possíveis impactos das atividades de exploração e produção na região, sendo que podemos destacar alguns pontos principais:

- A granulometria das estações de BUZ e LL foi composta predominantemente por frações lamosas, especialmente pelas subclasses SF e SMF. Em contraste, as estações de SPH apresentaram prevalência de frações arenosas, com destaque para as subclasses AMG, AM e AG. As análises estatísticas indicaram diferenças significativas entre os campos. Observou-se maior heterogeneidade na composição granulométrica de LL em comparação aos demais campos. Essas diferenças em LL podem estar associadas à maior cobertura espacial das estações e também a maior contribuição de areias e cascalho que em

BUZ. A maior variabilidade em LL sugere condições deposicionais mais heterogêneas, enquanto a menor variabilidade em SPH indica maior estabilidade sedimentar. Em BUZ, a predominância de sedimentos mais finos e mal selecionados, sugere um ambiente com aporte variável de partículas. A relação entre curtose e granulometria reforça a predominância de condições deposicionais relativamente mais estáveis no platô de São Paulo, com a maioria das amostras classificadas como mesocúrticas e platicúrticas.

- Na comparação granulométrica entre campos observou-se diferença significativa entre LL e os demais. A comparação entre BUZ e LL esteve relacionada a menor variabilidade granulométrica e às maiores concentrações de silte em BUZ. A diferença entre LL e SPH está relacionada às maiores concentrações de areias em SPH, e, a comparação entre BUZ e SPH foi influenciada pelo predomínio de sedimentos lamosos em BUZ, e sedimentos arenosos em SPH. Na PERMDISP, foram encontradas diferenças significativas na comparação do campo de LL com os demais, que apresentou a maior variabilidade na composição granulométrica. As análises SIMPER indicaram a maior contribuição da subclasse de areia muito grossa em todas as comparações, com maiores valores em SPH, seguido por LL e BUZ.
- A comparação da granulometria entre as estações de Poço (P) e Grade (G) dentro de cada campo não revelou diferenças significativas, apresentando baixa variação entre as estações mais próximas aos poços de perfuração (estações de P) e aquelas mais distantes (estações de G), sugerindo ausência de influência direta da atividade de E&P.
- Os sedimentos dos três campos apresentaram alta influência de carbonatos de origem pelágica (vaza), provavelmente derivados de foraminíferos e pterópodes, predominando sedimentos biolitolásticos e

bioclásticos. Apenas uma estação (BUZ-P#08) apresentou baixo teor de carbonatos (40%), sendo classificada como litobioclástica.

- Na classificação faciológica de Shepard, os sedimentos em BUZ, LL e SPH apresentaram, respectivamente, o predomínio de Lama, Lama arenosa e Areia Lamosa; já na classificação Larssonneur, predominaram as classificações de Marga calcárea em BUZ e Marga calcárea arenosa em LL e SPH, com a contribuição de vaza calcárea arenosa superior a 25% em LL e SPH.
- Na comparação entre campos, o teste de PERMANOVA indicou semelhança no teor de carbonatos entre LL e SPH e a PERMDISP indicou diferença na dispersão dos dados entre BUZ e LL, mostrando que a diferença entre esses campos se deve a maior dispersão dos dados de LL. Entre Poço e Grade, os resultados da PERMANOVA evidenciaram diferenças entre os tipos de estações nos campos de BUZ e LL, com a PERMDISP significativa somente em LL, evidenciando o possível efeito da alta distribuição espacial neste campo, principalmente na de Grade.
- Embora tenham sido observadas diferenças nos teores de carbonatos entre as estações P e G nos campos de BUZ e LL, essas variações foram muito pequenas e são consistentes com a variabilidade natural do ambiente profundo da Bacia de Santos, sob influência da produção pelágica (vazas). Não há evidências de que sejam decorrentes da redistribuição de sedimentos causada pela deposição de cascalhos de perfuração.
- Em sete estações da AGBS foram coletadas camadas de vazas carbonáticas na superfície do sedimento, sendo seis estações no campo de LL e 01 estação em SPH, todas localizadas na Grade. A espessura dessas camadas em LL variou entre 1,7 cm e 3 cm, e em SPH a camada apresentou espessura aproximada de 1,5 cm. Os resultados indicam que a camada superior de vaza carbonática apresenta maior concentração de

frações granulométricas grossas, associada ao elevado teor de carbonatos de origem pelágica. Essa característica reflete variações nos processos deposicionais e a influência das vazas carbonáticas na granulometria das áreas profundas da Bacia de Santos.

- A composição granulométrica e os teores de carbonatos no sedimento dos três campos/áreas avaliados da AGBS (BUZ, LL e SPH) apresentaram valores similares às estações do platô de São Paulo avaliadas no PCR-BS.
- Não foram identificadas alterações granulométricas atribuíveis à presença de cascalhos de perfuração na composição granulométrica e no teor de carbonatos nos sedimentos dos três campos/áreas avaliados da AGBS (BUZ, LL e SPH).

IV.1.6 – REFERÊNCIAS

Astakhov, A., Bosin, A., Kolesnik, A., Obrezkova, M. 2015. Sediment Geochemistry and Diatom Distribution in the Chukchi Sea: Application for Bioproductivity and Paleoceanography. *Oceanography* 28 (3): 190-201.

Bard, E. 2001. Paleoceanographic implications of the difference in deep-sea sediment mixing between large and fine particles. *Paleoceanography* 16 (3): 235-239.

Blott, S. J. 2010. Gradistat Version 8.0. A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments by Sierving on Laser Granulometer. Kenneth Pye Associates Ltd. United Kingdom.

Blott, S. J., Pye, K. 2001. Gradistat: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms* 26: 1237-1248.

Breitzke, M. 2006. Physical Properties of Marine Sediments. In: Schulz H.D., Zabel M. (eds) *Marine Geochemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg. 27-71.

Campos, R. H. S., Dominguez, J. M. L. 2010. Mobility of sediments due to wave action on the continental shelf of the northern coast of the state of Bahia. *Brazilian Journal of Oceanography*, 58 (2): 57-63.

Chang, H. K.; Assine, M. L.; Corrêa, F. S.; Tinen, J. S.; Vidal, A. C.; Koike, L. 2008. Sistemas petrolíferos e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos. *Revista Brasileira de Geociências*, 38 (2): 29-46.

Corrêa, I. C. S., Toldo Jr., E. E., Toledo, F. A. L. 2009. Seafloor geological impacts associated with drilling disturbance. *Deep-Sea Research II* 56: 4-11.

Dias, G. T. M. 1996. Classificação de sedimentos marinhos proposta de representação em cartas sedimentológicas. *Anais do 39º Congresso Brasileiro de Geologia*, Salvador, Brasil. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia 3: 423-426.

Dias, G. T. M.; Ferraz, C. B. 2004. Sistema de Análise Granulométrica (SAG). Manual do Usuário. Publicação interna Dept. Geologia-Lagemar/UFF. Disponível em: <http://www.igeo.uff.br>

Evain, M., Afilhado, A., Rigoti, C., Loureiro, A., Alves, D., Klingelhofer, F., Schnurle, P., Feld, A., Fuck, R., Soares, J. 2015. Deep structure of the Santos Basin-São Paulo Plateau System, SE Brazil, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 120 (8): 5401–5431.

Evain, M., Galdino, G., Klingelhöfer, F., Aslanian, D., Poletto, F. Perovano, M., Contrucci, I. 2015. Deep structure of the Santos Basin-São Paulo Plateau System, SW Atlantic margin: Results from a wide-angle refraction-reflection survey. *Tectonophysics* 667: 87-101.

Fagundes, T. B. 2018. Caracterização de cascalhos de perfuração de poços de petróleo por técnicas analíticas instrumentais. Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências. São Paulo, 221p.

Figueiredo Jr., A. G. Carneiro, J. C., Santos-Filho, J. R. S., 2023. Santos Basin continental shelf morphology, sedimentology, and slope sediment distribution. *Ocean and Coastal Research*, 71 (suppl 3) 2023.

Folk, R. L., Ward, W. C., 1957. Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology* 27: 3-26.

Frascar, F., Marcaccio, M., Spagnolf, F., Modica, A. 2000. Effects of Offshore Drilling Activities on the Geochemical and Sedimentological Processes. *Period. biol.*, 102, 1.

Harris, P. T., Coleman, R. 1998. Estimating global shelf sediment mobility due to swell waves. *Mar. Geol.* 150: 171–177.

Hercos, C. M., Schreiner S., Ferreira, E. T. I., 2023. Deep-water seafloor geomorphic features of the Santos Basin, Southeastern Brazilian Margin, shown by analyses and integration of an extensive 3-D seismic data set. *Ocean and Coastal Research*, 71 (suppl 3) 2023. doi.org/10.1590/2675-2824071.22067cmh.

Holme, N. A., McIntyre, A. D. 1984. *Methods for the study of Marine Benthos*. Oxford-London-Boston: Blackwell Scientific Publications.

Hudec, Michael R; Jackson, Martin P.A. *Terra infirma: Understanding salt tectonics*. Bureau of Economic Geology, Jackson School of Geosciences, The University of Texas at Austin, University Station, Box X, Austin. January, 2007

IOGP 2009. Drilling fluids and health risk management: A guide for drilling personnel, managers and health professionals in the oil and gas industry. IOPG Report Number 396, 1-60.

IOGP 2016. Drilling waste management technology review. Working Paper 557, 50-+. London: ST-Drilling Waste Management.

Jackson, C. A. L., Jackson, M. P. A., Hudec, M. R., Rodriguez, C. R. 2015. Enigmatic structures within salt walls of the Santos Basin – part 1: Geometry and

kinematics from 3D seismic reflection and well data. *Journal of Structural Geology* 75: 135-162.

Kowsmann, R. O., Costa, M. P. A., 1979. Sedimentação quaternária da margem continental brasileira e das águas oceânicas adjacentes. In: Projeto REMAC — Reconhecimento Global da Margem Continental Brasileira. Rio de Janeiro, PETROBRAS, CENPES, DINTEP, 8, 1–55.

Kowsmann, R.O; Machado, L.C.R; Viana, A.R. Almeida Jr , W., Vicalvi M.A. Controls on mass-wasting in deep water of the Campos Basin. 34th Offshore Technology Conference; Houston, Texas, Society of Petroleum Engineers, Richardson (2002), pp. 1-11.

Kowsmann, R.O e Almeida, A.R. Geomorfologia do talude continental e do platô de São Paulo. *Caracterização Ambiental Regional Da Bacia de Campos, Atlântico Sudoeste*. 2015, Pages 33-66.

Larsonneur, C., 1977. La Cartographie des Depots Meubles sur le Plateau Continental Français: Méthode Mise au Point et Utilisée en Manche. *Journal de Recherché Océanographique*, 2: 33-39.

Mahiques, M. M., Lobo, F. J., Schattner, U., Lopez-Quir, A., Rocha, C. B., Dias, R. J. S., Montoya-Montes, I., Vieira, A. C. B. 2022. Geomorphological imprint of opposing ocean bottom currents, a case study from the southeastern Brazilian Atlantic margin. *Marine Geology*, 444:106715

Maly, M., Schattner, U., Lobo, F., Ramos, R. B., Dias, R. J., Couto, D. M., Sumida, P. Y., Mahiques, M. M. 2019. The Alpha Crucis Carbonate Ridge (ACCR): Discovery of a giant ring-shaped carbonate complex on the SW Atlantic margin. *Scientific Reports*, 9: 18697.

Mio, E., Chang, H. K., Corrêa, F. S. 2005. Integração de métodos geofísicos na modelagem crustal da Bacia de Santos. *Revista Brasileira de Geofísica*, 23(3), 275-287.

Moura, R. B., Dalto, A. G., Sallorenzo, I. A., Moreira, D. L., Lavrado, H. P. 2023. Community structure of the benthic macrofauna along the continental slope of Santos Basin and São Paulo Plateau, SW Atlantic. *Ocean and Coastal Research*, 71, suppl. 3, p. e23032. doi.org/10.1590/2675-2824071.22091rbdm

Oliveira, P. R. A. 2009. Caracterização morfológica e sedimentológica da plataforma continental brasileira adjacente aos municípios de Fortim, Aracati e Icapuí-CE. Dissertação de Mestrado. Departamento Geofísica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Palomino, N. López-González, J.-T. Vázquez, L.-M. Fernández-Salas, J.-L. Rueda, R. Sánchez-Leal, V. Díaz-del-Río. Multidisciplinary study of mud volcanoes and

diapirs and their relationship to seepages and bottom currents in the Gulf of Cádiz continental slope (northeastern sector) Mar. Geol., 378 (2016), pp. 196-212

Petrobras, 2016. RTAA - Relatório Técnico de Avaliação Ambiental 3ª Campanha (Fase de Pós-Perfuração 2). Projeto de Monitoramento Ambiental da Atividade de Perfuração Marítima na Área Denominada Área Geográfica da Bacia de Santos – Poço Franco – SP2. Volume Único; Revisão 01; Junho/2016.

Petrobras, 2021. Relatório do Projeto de Monitoramento Ambiental em Área de Descarte de Cascalho de Perfuração na Bacia de Campos (PMADC-BC) - 1ª campanha. Capítulo de Sedimentologia (Granulometria e Teor de Carbonatos).

Petrobras, 2022 A. Relatório do Projeto de Caracterização Regional da Bacia de Santos - PCR-BS. Geologia e Geomorfologia da Bacia de Santos. Volume 2, 220 pp.

Petrobras, 2022 B. Relatório de Resultados do Projeto de Monitoramento Ambiental em Área de Descarte de Cascalho de Perfuração na Bacia de Campos (PMADC-BC) - 2ª campanha. Capítulo de Sedimentologia (Granulometria e Teor de Carbonatos).

Petrobras, 2023. Relatório de Resultados do Projeto de Monitoramento Ambiental em Áreas de Descarte de Cascalho de Perfuração na Bacia de Campos (PMADC-BC) - 3ª campanha. Capítulo de Sedimentologia (Granulometria e Teor de Carbonatos).

Petrobras, 2024. Relatório de Resultados do Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração Fase II (PMAEper Fase II): Área Geográfica das Bacia de Campos (AGBC)

Rezende, C.E., Almeida, M.G., Araújo, B.F., Gobo, A.A.R., Maciel, C.P., Gobo, R.R., Azevedo, W.C.S., Godoy, J.M., Almeida, A.C. 2017. A composição física e elementar dos sedimentos marinhos entre a região costeira e o oceano profundo na Bacia de Campos. In: Falcão, A.P.C., Wagener, A.L.R., Carreira, R.S. Química ambiental: caracterização ambiental regional da Bacia de Campos, Atlântico Sudoeste. Rio de Janeiro: Elsevier. Habitats 6: 229-276.

Schaffel, S. B. 2002. A questão ambiental na etapa de perfuração de poços marítimos de óleo e gás no Brasil. Tese. Programa de Planejamento Energético-COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Shepard, F. P. 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. Journal of Sedimentology Petrology 24 (3):151- 158.

Suguio, K., 1973. Introdução à sedimentologia. Editora E. Blüncher/EDUSP, São Paulo.

Veiga, L. F. Estudo da toxicidade marinha de fluidos de perfuração de poços de óleo e gás. 1998. Dissertação (Mestrado em Biologia Marinha). Programa de Pós-graduação da Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ.

Viana, A.R.; Faugères, J.C; Kowamann, J.A.M.; Lima, J.A.M.; Caddah, L.F.G. & Rizzo, J.G. 1998. Hydrology, morphology and sedimentology of the Campos continental margin, offshore Brazil. *Sedimentary Geology*, 115:133-157. doi:10.1016/S0037-0738(97)00090-0.

Wentworth, C. K., 1922. A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *The Journal of Geology* 30 (5): 377-392.

IV.1.7 – ANEXOS

ANEXO IV.1.7-1 – Tabelas de Granulometria: frequência dos grãos (%), parâmetros estatísticos (Gradistat, versão 8.0) e classificações (Folk, Larssonneur e Shepard) da Etapa I do Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração – Fase II – Área Geográfica da Bacia de Santos (PMAEperII-AGBS).

ANEXO IV.1.7-2 – Classificação de sedimentos marinhos.

ANEXO IV.1.7-3 – Mapas da Distribuição da Granulometria e Teor de Carbonatos da Etapa I do Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração – Fase II – Área Geográfica da Bacia de Santos (PMAEperII-AGBS).

ANEXO IV.1.7-4 – Tabela comparativa dos somatórios de Cascalho, Areia e Lama e teor de Carbonatos em sedimentos dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I e estações do PCR-BS.

IV.2 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA MATÉRIA ORGÂNICA (COT E NT)

Coordenadores

Vinícius Peruzzi de Oliveira

Biólogo, Doutor em Ecologia, Nº CTF 5188715, Professor do Instituto de Biologia, Departamento de Biologia Marinha da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ. viniciusperuzzi@gmail.com; vinicius@biologia.ufrj.br

Ricardo Cesar Gonçalves Pollery

Biólogo, Doutor em Geoquímica, Nº CTF 183916, Tecnólogo em Biologia da Decania do Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal do Rio de Janeiro. pollery@hotmail.com; ricardo.pollery@ccsdecania.ufrj.br

Equipe UMAA-UFRJ

Eliane Cristina da Silva

Bióloga, Mestre em Ecologia e Recursos Naturais, Nº CTF 3288566, contratada pela Fundação Coordenação de Projetos, Pesquisas e Estudos Tecnológicos – COPPETEC. elianecristinas@yahoo.com.br

Gustavo Mattos Silva de Souza

Biólogo, Doutor em Ecologia, contratado pela Fundação Coordenação de Projetos, Pesquisas e Estudos Tecnológicos – COPPETEC. gustavo.biologia@gmail.com

Rosana Maria Juazeiro Caetano

Bióloga, Mestre em Engenharia Ambiental, CRQ 03418845, Técnica de Laboratório do Instituto de Biologia, Departamento de Biologia Marinha da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ. rosanacaetano.rc@gmail.com

RESUMO

Este capítulo apresenta os resultados da composição elementar da matéria orgânica dos sedimentos obtidos durante o Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração – Fase II – Área Geográfica da Bacia de Santos (PMAEper Fase II AGBS) que abrange as seguintes áreas produtoras: campo de Búzios (BUZ), campo de Lula (LL) e campo de Sapinhoá (SPH). Foram consideradas 165 estações de coleta que variaram entre 1926 m e 2232 m de profundidade, divididas em estações de Grade, dispostas em distâncias variadas de até 2000 m de distância de poços pré-selecionados, e estações de Poço, com distâncias entre 100 m e 200 m dos poços. As amostras de sedimento superficial para as análises de Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT) foram obtidas através de amostrador do tipo *box-corer* (50 x 50 x 50 cm), acondicionadas e congeladas a bordo até serem conduzidas à Unidade Multiusuário de Análises Ambientais da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UMAA/UFRJ). No laboratório as amostras foram analisadas através de combustão em analisador elementar CHN, com limites de quantificação de 0,015% para COT e de 0,021% para NT. Os dados foram avaliados através de estatísticas descritivas, análises de escalonamento exploratória bivariada (NMDS) e inferencial bivariada com o uso de PERMANOVA e PERMDISP a fim de caracterizar e avaliar a qualidade do sedimento entre os campos e entre as estações de Poço e de Grade da AGBS. As concentrações de COT nos sedimentos variaram entre 0,37% e 0,88%, com média geral de 0,61% ($\pm 0,11$). Os valores mais altos e a maior variabilidade foram registrados no campo de BUZ (média de 0,73% $\pm 0,10$; variação entre 0,43% e 0,88%), enquanto os campos de LL e SPH apresentaram médias inferiores, ambas próximas a 0,55%. As concentrações de NT variaram entre 0,06% e 0,13%, com média geral de 0,09% ($\pm 0,01$). O campo de BUZ destacou-se novamente com as maiores médias de NT (0,10% $\pm 0,01$). As análises de NMDS corroboraram estes resultados e revelaram maior similaridade na composição elementar da matéria orgânica entre as estações dos campos LL e SPH, enquanto BUZ apresentou maior dispersão, refletindo sua maior variabilidade. As maiores concentrações de COT e NT (observadas em BUZ) foram associadas aos sedimentos mais finos (lama), conforme indicado pelas correlações de Spearman, que mostraram relações negativas significativas com areia e positivas com lama. Os testes de PERMANOVA nas comparações entre os campos mostraram que apenas LL e SPH não apresentaram diferença significativa, portanto, indicando similaridade entre os campos. Os testes de PERMANOVA não detectaram diferenças significativas na composição elementar considerando todas as estações de Poço e Grade de forma independente dos campos. Entretanto, a interação entre

as estações de Poço e Grade dentro de cada campo indicou diferenças significativas com as comparações pareadas apenas no campo de LL, apontando diferenças entre as estações de Poço e de Grade pela maior contribuição de COT de um *outlier* (estação LL-P#20). A razão C:N variou entre 5,30 e 10,89, com média geral de 8,09 ($\pm 0,90$), indicando origem da matéria orgânica por mistura de fontes marinhas e terrestres nos campos de SPH (80% das estações) e BUZ (55% das estações), enquanto no campo de LL, foi registrada matéria orgânica marinha tipo 2 (de origem fitoplanctônica), sendo observada em 51% das estações. As comparações entre a composição elementar apresentada neste relatório e estações do PCR-BS próximas aos campos da AGBS em termos geográficos e batimétricos, mostraram que as concentrações de COT, NT e da Razão C:N da AGBS estão dentro dos intervalos conhecidos para a região. A comparação com outros estudos e valores de referência mostram que não há indícios de alteração da qualidade da composição da matéria orgânica devido as atividades de perfuração nas áreas avaliadas.

IV.2.1 – INTRODUÇÃO

A Bacia de Santos, que possui uma área aproximada de 350 mil km², situa-se entre os paralelos 23° e 28°S e exibe padrões sedimentares distintos entre suas porções norte e sul. Na porção sul, limitada pelo Alto de Florianópolis, as descargas continentais do Rio da Prata e da Lagoa dos Patos, combinadas com processos costeiros e de mesoescala, favorecem o acúmulo de sedimentos finos enriquecidos de matéria orgânica na plataforma continental (Piola *et al.*, 2000; Mahiques *et al.*, 2004; Brandini *et al.*, 2018). Em contraste, a porção norte, limitada pelo Alto de Cabo Frio, apresenta condições oligotróficas, modificadas pela ressurgência eventual de Cabo Frio, que intensifica a deposição de matéria orgânica enriquecida em carbono marinho e pela pluma da Baía de Guanabara (Albuquerque *et al.*, 2014; Carreira *et al.*, 2012; Gonzalez-Rodriguez *et al.*, 1992; Castelao & Barth, 2006; Calil *et al.*, 2021, Petrobras, 2022).

A Bacia de Santos apresenta três províncias fisiográficas principais: a plataforma continental, o talude continental e o Platô de São Paulo, que conferem as características das distribuições da matéria orgânica no sedimento. A plataforma continental, com uma área aproximada de 134.000 km², estende-se da linha da costa até a quebra da plataforma e está situada em torno de 200 m de profundidade (Figueiredo *et al.* 2023). Sua largura é variável, sendo mais estreita ao norte, nas proximidades de Cabo Frio (75 km), e progressivamente mais larga em direção ao sul, alcançando cerca de 220 km ao largo da Ilha de São Sebastião e atingindo sua máxima extensão próximo à Ilha de Florianópolis. Essa variação na largura é influenciada, principalmente, pela disponibilidade de aporte sedimentar fluvial: enquanto o setor norte é carente de rios com capacidade de contribuir para o alargamento da plataforma, o setor sul recebe maior aporte de sedimentos provenientes de grandes bacias hidrográficas, como as do Rio Grande do Sul, Uruguai e estuário do Prata (Figueiredo *et al.* 2023).

O talude continental da Bacia de Santos, que marca a transição entre a plataforma e o Platô de São Paulo, possui largura variável (65 km a 126 km) e apresenta declividades que variam de 2° a mais de 8° em suas áreas mais íngremes (Hercos *et al.* 2023). A geomorfologia do talude é complexa e caracterizada por cânions submarinos, vales, *pockmarks*, escarpas e feições

associadas a processos gravitacionais e tectônicos. Cânions como os de Cananéia e São Sebastião desempenham papel importante no transporte de sedimentos da plataforma para as porções mais profundas da bacia (Hercos *et al.* 2023; Petrobras, 2022).

O Platô de São Paulo, situado além do talude inferior, é uma extensa região de baixa declividade e relevo suave, que se estende em direção à elevação continental (Petrobras, 2022). Representando uma das maiores áreas da bacia, ocupa cerca de 76% de sua extensão e é caracterizado pela predominância de sedimentos lamosos e altos teores de carbonatos de origem biogênica, principalmente provenientes de foraminíferos e pterópodes (Figueiredo *et al.*, 2023; Yamashita *et al.*, 2021). A deposição sedimentar no platô é controlada, principalmente, pela dinâmica das correntes de fundo e pelos processos de exsudação de fluidos, além de estar sujeita a processos de transporte de massa, como deslizamentos e fluxos gravitacionais (Hercos *et al.*, 2023).

O transporte de sedimentos na Bacia de Santos ocorre de forma integrada entre a plataforma, o talude e o platô. Durante o período glacial do Neopleistoceno, as correntes de turbidez desempenharam papel fundamental na transferência de sedimentos arenosos da plataforma para o sopé do talude e o Platô de São Paulo, processo que foi consideravelmente reduzido no Holoceno. No entanto, a ação contínua das correntes de fundo ainda promove a mobilização e o transporte de sedimentos finos e arenosos da plataforma externa para o talude superior e, eventualmente, para o platô. Esse transporte é facilitado pelas características geomorfológicas da bacia, como os vales submarinos que cortam o talude e servem como canais de escoamento para os sedimentos em direção às partes mais profundas (Hercos *et al.*, 2023).

Os sedimentos da margem continental sul-sudeste brasileira, incluindo a Bacia de Santos, são influenciados por um complexo sistema hidrodinâmico dominado pela Corrente do Brasil. Essa corrente transporta águas quentes e oligotróficas de norte para sul, limitando a produção primária fitoplanctônica em áreas oceânicas profundas. Contudo, fenômenos como ressurgências costeiras, vórtices e meandros na Corrente do Brasil, além da intrusão da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) na base da zona fótica, fertilizam a coluna d'água e promovem a deposição de matéria orgânica em áreas específicas (Calado *et al.*, 2010; Marone

et al., 2010; Rossi-Wongtschowski, 2006). A matéria orgânica é um componente essencial do ambiente sedimentar marinho, composto por uma diversidade de compostos orgânicos que desempenham papéis cruciais nos processos biogeoquímicos. A análise de parâmetros como o carbono orgânico total (COT) e o nitrogênio total (NT) tem sido amplamente utilizada para investigar a origem, composição e dinâmica da matéria orgânica nos sedimentos. Esses parâmetros fornecem informações valiosas sobre a produtividade biológica, a ciclagem de nutrientes e as atividades microbiológicas, além de indicarem a disponibilidade de recursos alimentares para comunidades bentônicas (Chen, 2004; Yoshinaga, 2006; Lavrado *et al.*, 2017). Dados isotópicos reforçam essas observações, indicando que a matéria orgânica de origem terrestre é predominantemente restrita a áreas rasas, enquanto sedimentos profundos exibem assinaturas típicas de matéria orgânica marinha ou indicativa de mistura entre fontes marinhas e terrestres (Mahiques *et al.*, 2004; Bícego *et al.*, 2021; Petrobras, 2022).

A perfuração de poços de petróleo, atividade essencial para a exploração de hidrocarbonetos, pode impactar significativamente a dinâmica sedimentar até em áreas oceânicas profundas. O descarte de cascalhos e os fluidos de perfuração podem alterar as propriedades químicas e granulométricas dos sedimentos, facilitando o acúmulo de frações finas e compostos orgânicos, como hidrocarbonetos (Schaffel, 2002; Suguio, 2003; IOGP, 2009, 2016). A biodegradação desses compostos ocorre de forma mais eficiente em camadas superficiais aeróbicas, enquanto a degradação anaeróbica em camadas profundas é mais lenta, podendo levar ao acúmulo de matéria orgânica e à contaminação do entorno de poços perfurados (Rye *et al.*, 2008). Dessa forma, realizar a avaliação ambiental dos compostos da matéria orgânica sedimentar ao redor dos poços produtores é essencial para verificar as condições ambientais dessas regiões.

Nesse contexto, o presente capítulo faz uma avaliação dos dados de composição elementar da matéria orgânica (COT e NT) em amostras de sedimento marinho coletadas na Área Geográfica da Bacia de Santos (AGBS). Para isso, foram analisadas 165 estações (109 estações de Grade e 56 estações de Poço) no âmbito do Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração (PMAEper), em três campos de produção: Búzios (BUZ), com 49 estações entre 1926 m e 2065 m de profundidade, Lula (LL) com 101 estações

entre 2116 m e 2232 m e Sapinhoá (SPH) com 15 estações entre 2139 m e 2198 m

IV.2.1.1 – Objetivo Principal

A Etapa I do Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração (PMAEper) Fase II tem como objetivo principal avaliar o compartimento sedimento ao redor de poços já perfurados nas áreas geográficas do Espírito Santo, da Bacia de Campos e da Bacia de Santos.

IV.2.1.1.1 – Objetivos Específicos

O objetivo deste capítulo é apresentar os dados das análises de composição elementar da matéria orgânica (COT e NT) em amostras de sedimento coletadas na Área Geográfica da Bacia de Santos (AGBS) que compõem a Etapa I do PMAEper Fase II, sendo a seguir apresentados:

- Caracterizar as condições ambientais em relação à composição elementar (COT e NT) do sedimento no entorno de poços produtores selecionados na AGBS;
- Comparar a composição elementar (COT e NT) do sedimento entre os campos/áreas amostrados da AGBS;
- Comparar a composição elementar do sedimento entre as estações de Poço e Grade de cada campo/área amostrado na AGBS;
- Avaliar a origem da matéria orgânica através da razão C:N no sedimento dos campos/áreas da AGBS;
- Comparar os dados de composição elementar e razão C:N do sedimento encontrados no presente relatório com estudos pretéritos como PCR-BS.

IV.2.2 – METODOLOGIAS APLICADAS

As informações sobre os métodos aplicados durante a amostragem de sedimento na Área Geográfica da Bacia de Santos (AGBS) que compõem a Etapa I do PMAEPR Fase II, estão descritas no Capítulo III, item III.1 – MÉTODOS DE AMOSTRAGEM. As análises de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT), referentes às amostras de sedimento coletadas na AGBS foram realizadas na Unidade Multiusuário de Análises Ambientais (UMAA) na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), conforme será apresentado nos itens seguintes.

IV.2.2.1 – Metodologia Analítica

A concentração de carbono orgânico total (COT) foi obtida por combustão catalítica com a utilização de um Analisador Elementar de Carbono e Nitrogênio, Flash 2000 HT/Delta Advantage ThermoFischer® (Wendlandt, 1986), Figura IV.2.2.1-1.



Figura IV.2.2.1-1: Analisador Elementar de Carbono e Nitrogênio, Flash 2000 HT/Delta Advantage ThermoFischer® (parte superior Flash 2000, parte inferior Delta Advantage). Equipamento na Unidade Multiusuário de Análises Ambientais (UMAA/UFRJ).

Para essa análise, uma alíquota de 20 gramas de sedimento foi pesada em uma balança analítica com precisão de quatro casas decimais (Bel®, Mark 214A) e, em seguida, submetida à secagem a 60°C (Estufa Deleo® 30 – 300°C) até atingir peso constante. Posteriormente, a alíquota foi macerada em gral com pistilo de porcelana (305 mL Chiarotti®) até se formar um pó fino. A alíquota macerada foi, então, armazenada em frascos de vidro âmbar de 25 mL devidamente identificados. Todo o material utilizado no processo foi descontaminado com ácido clorídrico a 10%.

Uma alíquota de 1 grama dessa amostra pré-tratada (pesada na mesma balança) foi submetida ao processo de decarbonatação com adição de 35 mL de ácido clorídrico (10%) em *erlenmeyers* de 250 mL e mantida em agitação mecânica por aproximadamente 12 horas (Mesa Agitadora, SL 180 DT Solab®, Figura IV. 2.2.1-2). Ao término da etapa de agitação, a amostra foi lavada três vezes com água ultrapura (Milli-Q®), sendo submetida à centrifugação (Centrífuga Quimis®, Q222TM2) à 3000 rpm por 5 minutos (a cada lavagem) e secagem à 60 °C (mesma estufa) até a obtenção de peso constante. Concluída a etapa de secagem, a amostra foi novamente macerada e estocada em frasco (Exetainer®) previamente descontaminado (com ácido clorídrico, 10%) e identificado.



Figura IV.2.2.1-2: Mesa agitadora Solab®. Equipamento na Unidade Multiusuário de Análises Ambientais (UMAA/UFRJ)

Após o processo de descarbonatação do sedimento, iniciou-se a etapa da análise para obtenção das concentrações de COT. Para isso, uma alíquota dessa amostra descarbonatada (variando de 5 a 10 mg) foi inserida em cápsula de estanho e pesada em balança analítica com precisão de seis casas decimais (Sartorius®, ME 36S). A cápsula com o conteúdo foi inserida no amostrador automático do Analisador Elementar de Carbono e Nitrogênio, Flash 2000 HT/Delta Advantage ThermoFischer® para queima catalítica e obtenção da concentração de carbono (Figura IV.2.2.1-3).

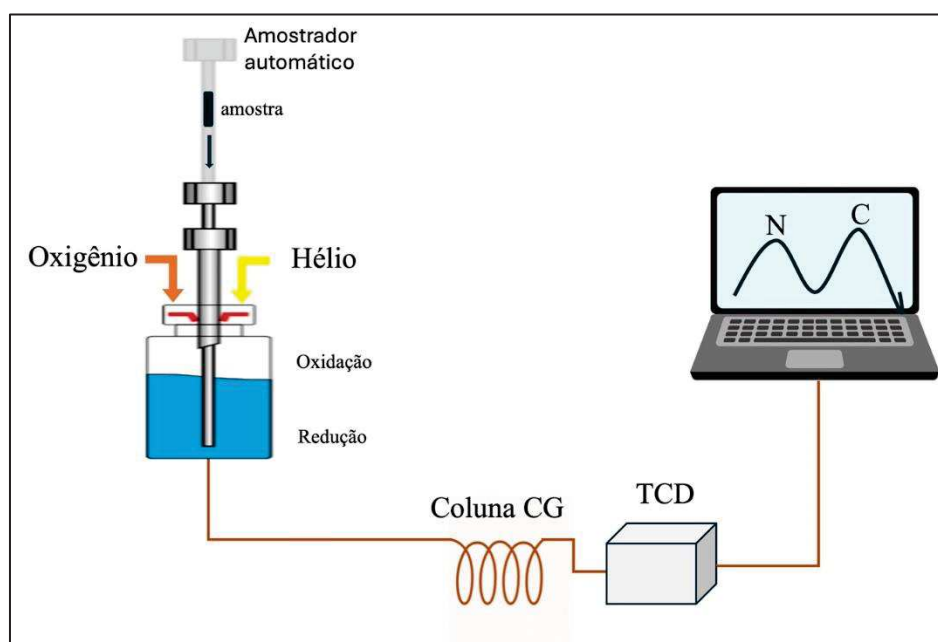


Figura IV.2.2.1-3: Esquema da combustão catalítica em Analisador Elementar de Carbono e Nitrogênio (CHN).

O carbono orgânico total é analisado na fração descarbonatada do sedimento (sedimento líquido), visto que, o CHN analisa o carbono total, ou seja, o carbono orgânico total mais o carbono inorgânico (carbonatos). Desta forma, para se chegar as concentrações apenas do carbono orgânico total do sedimento *in natura* (sedimento bruto) é necessário recalcular as concentrações conforme a fórmula abaixo:

$$\%C(sed.bruto) = \frac{\%C(sed.líquido) \times (100 - \%Carbonatos)}{100}$$

Para o cálculo foi considerado a porcentagem de carbonatos extraídos quimicamente (extração com ácido clorídrico), de modo que:

- $\%C_{(\text{sed.bruto})}$ = Carbono orgânico total no sedimento *in natura*
- $\%C_{(\text{sed.líquido})}$ = Carbono orgânico total no sedimento descarbonatado
- $\%\text{Carbonatos}$ = Carbono inorgânico

A concentração de nitrogênio total (NT) foi obtida por combustão catalítica, utilizando o mesmo Analisador Elementar de Carbono e Nitrogênio, Flash 2000 HT/Delta Advantage ThermoFischer® (Wendlandt, 1986). No entanto, para este parâmetro, as amostras não foram submetidas ao processo de descarbonatação, sendo analisadas diretamente após a maceração.

A Tabela IV.2.2.1-1 mostra um resumo da metodologia utilizada nas análises de COT e NT, assim como a quantidade de massa analisada e seus respectivos limites de detecção e quantificação.

Tabela IV.2.2.1-1: Métodos de análise de Composição Elementar em sedimentos (COT e NT), massa analisada (mg) e limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) considerados na avaliação da distribuição de COT e NT nas amostras de sedimento superficial.

Parâmetros	Referência Metodológica	Massa Analisada (mg)	Valores	
			LD	LQ
Carbono Orgânico Total (COT)	Descarbonatação e Pesagem Quantificação: Combustão em analisador elementar CHN (Verardo <i>et al.</i> , 1990; Wendlandt, 1986)	5 a 10	0,05 mg/g ou 0,005 %	0,15 mg/g ou 0,015 %
Nitrogênio Total (NT)	Amostras não descarbonatadas Quantificação: Combustão em analisador elementar CHN (Verardo <i>et al.</i> , 1990; Wendlandt, 1986)	10 a 20	0,07 mg/g ou 0,007 %	0,21 mg/g ou 0,021 %

IV.2.2.2 – Controles Analíticos

Para fins de controle analítico e de qualidade das análises de composição elementar (COT e NT) das amostras de sedimento, foram realizadas curvas de calibração do equipamento, análises de referências certificadas, análises de brancos de reagente (BrRe), brancos do equipamento (BrEq), análises em duplicata a cada 20 amostras processadas e análises dos brancos obtidos durante a coleta, a saber: brancos de campo (BrC) e brancos de frascaria (BrF), Tabela IV.2.2.2-1. Para os resultados das análises em duplicata ($n = 17$), a média do desvio padrão foi de $\pm 0,002$ para NT e de $\pm 0,04$ para COT, enquanto que a média do coeficiente de variação foi de 1,7% para NT e de 2,5% para COT.

Os resultados obtidos para os brancos de campo ($n = 12$) e brancos de frascaria ($n = 7$), analisados exclusivamente para COT não indicaram interferência de COT nos controles analisados. Todos os demais resultados obtidos nos controles analíticos foram satisfatórios (com desvios inferiores à 10%) e a descrição destes controles constam na mesma Tabela IV.2.2.2-1.

Tabela IV.2.2.2-1: Controles de qualidade analítica adotados durante as análises de composição elementar (carbono orgânico total – COT e nitrogênio total – NT).

Controle	Parâmetros	Descrição / periodicidade	Resultados
Controle da Curva de Calibração (QC)	COT, NT	Análise de padrão acetanilida ¹ para elaboração de curva de calibração do equipamento, antes da realização da análise de um lote de amostras.	Foram realizadas ao total 25 leituras (14 para as análises de carbono e 11 para as análises de nitrogênio) do padrão acetanilida ¹ . Obtendo-se: - carbono 72,45% (média) com desvio de 7,5% (média), correspondente a 92,5% de recuperação (média). - nitrogênio 10,66% (média) com desvio de 4,1% (média) correspondente a 95,9% de recuperação (média).
Amostra Controle do Laboratório (ACL)	COT, NT	Análise de material de referência certificado (LOW OAS B2153 ²) por lote de amostras analisadas, seguindo o procedimento de pesagem e inserção no equipamento idêntico ao adotado para as amostras.	Foram realizadas 25 leituras para a referência LOW OAS B2153 ² (14 para as análises de carbono e 11 para as análises de nitrogênio). Obtendo-se: - carbono 1,96% (média) com desvio de 6,6% (média), correspondente a 93,4% de recuperação (média). - nitrogênio obteve-se 0,12% (média) com desvio de 6,1% (média), correspondente a 93,9% de recuperação (média).
Branco do Equipamento (BrEq)	COT, NT	Acionamento do equipamento para leitura de amostra, idêntico ao adotado para todas as amostras, contudo, sem inserção de qualquer material no amostrador do aparelho.	Todas as 25 leituras de brancos do equipamento realizadas (14 para as análises de carbono e 11 para as análises de nitrogênio) apresentaram resultados menores que os limites de detecção do aparelho.
Branco de Reagentes (BrRe)	COT, NT	Análise de cápsula de estanho vazia, seguindo o procedimento de acionamento do equipamento para leitura de amostra.	Todas as 25 leituras de brancos de reagente realizadas (14 para as análises de carbono e 11 para as análises de nitrogênio) apresentaram resultados menores que os limites de detecção do aparelho.
Branco de Campo (BrC)	COT	Branco de campo ³ utilizado por lote de amostras entregues para cada matriz.	Foram analisadas 12 amostras desse tipo de branco, onde obteve-se 0,01% (média) de carbono e desvio padrão de 0,04% (média).
Branco de Frascaria (BrF)	COT	Branco de frasco de coleta utilizado por lote de amostras entregues para cada matriz. O branco de frascaria seguiu o procedimento do BrC ³ .	Foram analisadas 7 amostras desse tipo de branco, onde obteve-se 0,02% (média) de carbono e desvio padrão de 0,02% (média).

Notas:

1 - Acetanilida: Carbono 71,10% e Nitrogênio 10,34%.

2 – Referência LOW OAS B2153: Carbono 1,65% e Nitrogênio 0,133%

3 - Os frascos de branco de campo e branco de frascaria foram preenchidos com 200 mL de água ultrapura (Milli-Q®) e mantidos em geladeira por uma noite. O carbono orgânico total foi medido através de oxidação catalítica utilizando Analisador Elementar de Carbono (Shimadzu®, TOC-L).

IV.2.2.3 – Metodologia de Tratamento e Análise de Dados

As informações sobre os métodos aplicados para o tratamento de dados (estatística descritiva, correlações, escalonamento não métrico de distâncias (NMDs - Non-Metric Multidimensional Scaling), , análises bivariadas não-paramétricas, entre outras) e os procedimentos nos quais foram realizados os agrupamentos dos dados do compartimento sedimento podem ser encontrados no Capítulo III, item III.3 – MÉTODOS DE TRATAMENTO E ANÁLISE DE DADOS.

A estatística descritiva dos dados de COT e NT foi explorada a partir da obtenção de médias, medianas, desvios padrão, mínimos, máximos e porcentagens. Foram elaboradas tabelas, gráficos de barra e gráficos do tipo *box-plots* para a apresentação dos resultados. Para todos esses procedimentos foram utilizados o programa Excel (Microsoft®).

A fim de avaliar a similaridade entre as estações da AGBS do PMAEper Fase II em relação às concentrações de COT e NT presentes nas amostras de sedimento, tanto entre campos, quanto entre as categorias de estações (Grade e Poço), foram realizadas análises bivariadas exploratórias de escalonamento NMDS (distância Euclidiana) e inferencial, por meio do uso de testes de PERMANOVA e PERMDISP. Os dados de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) do sedimento foram submetidos às análises de correlação utilizando o coeficiente de correlação de Spearman. Além de COT e NT, essas correlações foram realizadas em relação às frações granulométricas (classes), ao teor de carbonatos, bem como as isóbatas referentes a cada campo produtor (BUZ, LL e SPH). Com o intuito de visualizar as distribuições de COT e NT em relação a esses parâmetros, foram elaborados gráficos de dispersão.

Para o cálculo da razão C:N, que é uma razão molar, calculou-se a concentração molar do carbono e do nitrogênio e, posteriormente, a razão entre eles. Neste estudo foi utilizada a classificação da origem da matéria orgânica proposta por Leng et al. (2005), em que razões C:N < 5,0 = produção autóctone exclusivamente bacteriana (marinha tipo 1); entre 5,0 e 8,0 = produção autóctone pelo fitoplâncton (marinha tipo 2); entre 8,0 e 12,0 = mistura de fontes marinhas e terrestres; e > 12,0 = fontes exclusivamente terrestres.

IV.2.3 – RESULTADOS

IV.2.3.1 – Distribuição de COT e NT: Composição Elementar da Matéria Orgânica

A Tabela IV.2.3.1-1 apresenta uma síntese da estatística descritiva aplicada à composição elementar (COT, NT e razão C:N) das amostras do sedimento superficial obtidas durante a campanha da etapa I do PMAEper Fase II, considerando as estações de Poço e de Grade em cada campo da AGBS: Búzios (BUZ), Lula (LL) e Sapinhoá (SPH). Os dados foram descritos conforme os campos e suas respectivas categorias, a saber: BUZ-P (Búzios – estações de Poço), BUZ-G (Búzios – estações de Grade), LL-P (Lula – estações de Poço), LL-G (Lula – estações de Grade, SPH-P (Sapinhoá – estações de Poço) e SPH-G (Sapinhoá – estações de Grade. Para fornecer uma visão geral dos dados, é apresentada uma coluna intitulada 'Geral' contendo o resultado da estatística descritiva do conjunto completo de amostras.

Dentre os campos, BUZ apresentou as maiores médias de COT e NT, enquanto LL e SPH apresentaram médias mais baixas, além de similares entre si, para ambos os parâmetros. SPH registrou a maior média da razão C:N, com a menor amplitude dos valores. Entre as estações de Poço e Grade, todas as médias foram similares dentro de cada campo, com exceção do campo de LL que apresentou a maior média de COT na estação de poço (LL-P).

Os mapas de distribuição espacial dos valores de COT, NT e Razão C:N, nas estações de cada campo estão disponíveis no Anexo IV.2.7-1.

Tabela IV.2.3.1-1: Tabela resumo da estatística descritiva: média, desvio padrão (DP), mediana, mínimo (Mín) e máximo (Máx) das análises de COT, NT e Razão C:N no PMAE per Fase II Etapa I da AGBS. n = número de amostras.

Parâmetro		GERAL	POÇO	GRADE	BÚZIOS			LULA			SAPINHOÁ		
			GERAL	GERAL	GERAL	(BUZ-P)	(BUZ-G)	(LL-P)	(LL-G)		GERAL	(SPH-P)	(SPH-G)
		(n = 165)	(n = 56)	(n = 109)	(n = 49)	POÇO	GRADE	POÇO	GRADE		(n = 15)	POÇO	GRADE
COT (%)	Média	0,61	0,62	0,60	0,73	0,71	0,74	0,56	0,58	0,55	0,54	0,51	0,55
	DP	0,11	0,11	0,10	0,11	0,11	0,10	0,05	0,06	0,04	0,04	0,04	0,03
	Mediana	0,57	0,59	0,57	0,74	0,74	0,77	0,57	0,57	0,57	0,54	0,51	0,55
	Mín.	0,37	0,42	0,37	0,43	0,46	0,43	0,37	0,42	0,37	0,47	0,47	0,48
	Máx.	0,88	0,86	0,88	0,88	0,86	0,88	0,76	0,76	0,61	0,61	0,56	0,61
NT (%)	Média	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,11	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07
	DP	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Mediana	0,09	0,09	0,08	0,11	0,10	0,11	0,08	0,09	0,08	0,07	0,07	0,07
	Mín.	0,06	0,06	0,06	0,07	0,08	0,07	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06
	Máx.	0,13	0,12	0,13	0,13	0,12	0,13	0,10	0,10	0,09	0,08	0,08	0,08
Razão C:N	Média	8,09	8,08	8,10	8,14	8,21	8,09	8,00	7,98	8,02	8,55	8,33	8,63
	DP	0,90	1,01	0,85	0,82	1,03	0,65	0,97	1,03	0,94	0,48	0,69	0,40
	Mediana	8,09	7,87	8,16	8,15	7,97	8,17	7,94	7,68	8,03	8,66	8,23	8,70
	Mín.	5,30	5,53	5,30	6,66	6,75	6,66	5,30	5,53	5,30	7,68	7,68	7,86
	Máx.	10,89	10,82	10,89	10,82	10,82	9,49	10,89	10,50	10,89	9,28	9,19	9,28

As concentrações de COT nos sedimentos variaram entre 0,37% e 0,88% considerando todas as amostras analisadas, com mediana geral de 0,57%. As maiores concentrações e variabilidades foram registradas nas estações do campo de BUZ, com mediana de 0,74% e concentrações que variaram de 0,43% a 0,88%. Em contrapartida, as menores medianas de COT foram observadas nas estações do campo de LL e SPH, que tiveram respectivamente, 0,57% e 0,54%. LL apresentou concentrações variando de 0,37% a 0,76%, enquanto SPH, variou apenas de 0,47% a 0,61% (Figura IV.2.3.1-1A).

Observou-se uma baixa variabilidade entre as estações de Poço e Grade dentro de cada campo da AGBS. O campo de BUZ registrou médias de COT um pouco maiores nas estações de Grade ($0,74\% \pm 0,10$) comparadas às estações de Poço ($0,71\% \pm 0,11$), assim como SPH, que registrou média de 0,55% ($\pm 0,03$) em SPH-G e de 0,51% ($\pm 0,04$) em SPH-P (Figura IV.2.3.1-1B). O campo de LL, no entanto, obteve média um pouco maior nas estações de Poço ($0,58\% \pm 0,06$) comparada às de Grade ($0,55\% \pm 0,04$), com um *outlier* de COT registrado em LL-P (0,76%).

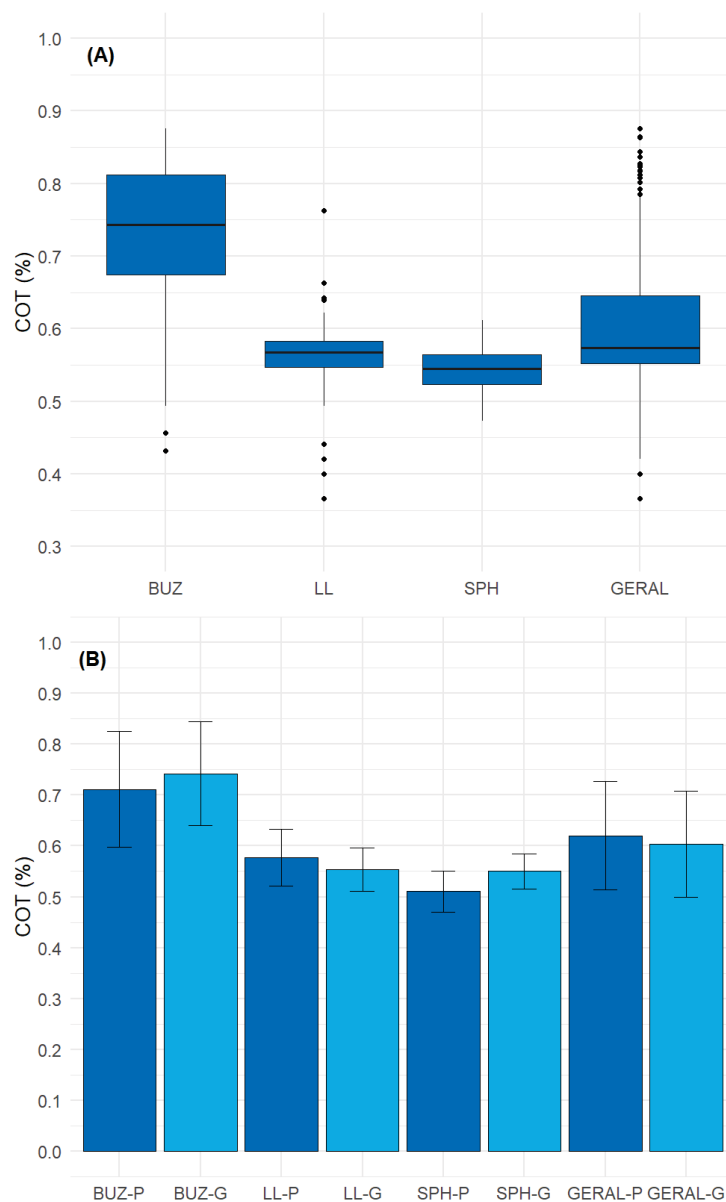


Figura IV.2.3.1-1: (A): Gráfico box-plot de COT (%) nas estações dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I considerando as estações de P e G em conjunto (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers); (B): Gráfico de barras das médias e desvios-padrão de COT (%) nas estações de P e G em cada campo. GERAL representa o conjunto de todos os campos.

Na avaliação de todas as amostras da campanha da AGBS, as concentrações de NT no sedimento variaram entre 0,06% e 0,13%, com mediana geral de 0,09%. Não houve variações expressivas nas medianas de NT entre os campos, tampouco na amplitude dos valores. As maiores medianas foram registradas em BUZ (0,11%), seguido de LL (0,08%) e SPH (0,07%). BUZ foi o campo de maior variação de NT, com amplitude de 0,06, seguido de LL (0,04) e SPH (0,02), Figura IV.2.3.1-2A.

Dentre os tipos de estações, as médias de NT foram superiores no campo de BUZ nas estações de Grade, com 0,11% ($\pm 0,01$), seguido de BUZ-P com 0,10% ($\pm 0,01$). Os campos LL e SPH apresentaram as mesmas médias entre seus respectivos tipos de estações, também semelhantes entre si, com 0,08% ($\pm 0,01$) em LL-P e LL-G e de 0,07% ($\pm 0,01$) em SPH-P e SPH-G (Figura IV.2.3.1-2B).

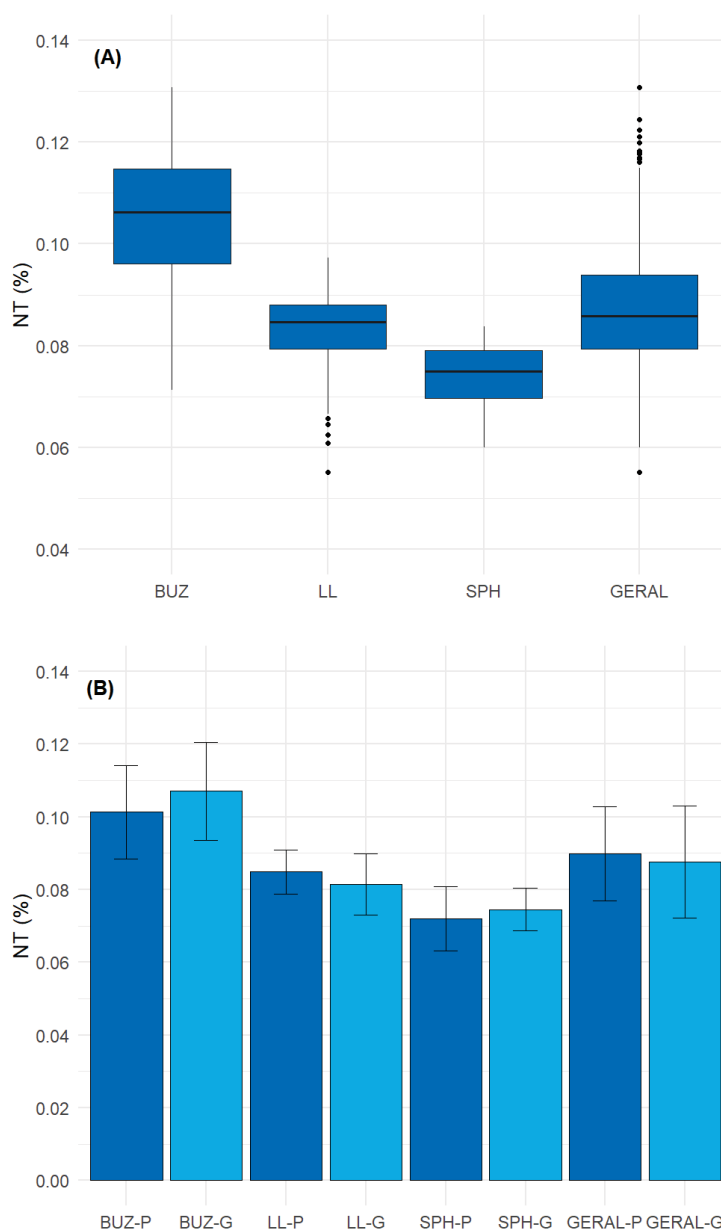


Figura IV.2.3.1-2: (A): Gráfico box-plot de NT (%) nas estações dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I considerando as estações de P e G em conjunto (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers); (B): Gráfico de barras das médias e desvios-padrão de NT (%) nas estações de P e G em cada campo. GERAL representa o conjunto de todos os campos.

A razão C:N no sedimento variou entre 5,3 e 10,89, com mediana geral de 8,09. Houve uma certa variação das medianas entre os três campos da AGBS, com a maior mediana registrada em SPH (8,66), seguido de BUZ (8,15) e LL (7,94), o qual apresentou a maior variabilidade (5,30 a 10,89) dentre os três campos, seguido de BUZ (6,66 a 10,82) e SPH (7,68 a 9,28), Figura IV.2.3.1-3A.

Considerando cada tipo de estação amostral, as maiores médias de C:N foram observadas em SPH-G ($8,63 \pm 0,40$) e SPH-P ($8,33 \pm 0,69$), seguido de BUZ-P ($8,21 \pm 1,03$) e BUZ-G ($8,09 \pm 0,65$), enquanto os menores valores foram registrados em LL-G ($8,02 \pm 0,94$) e LL-P ($7,98 \pm 1,03$), Figura IV.2.3.1-3B.

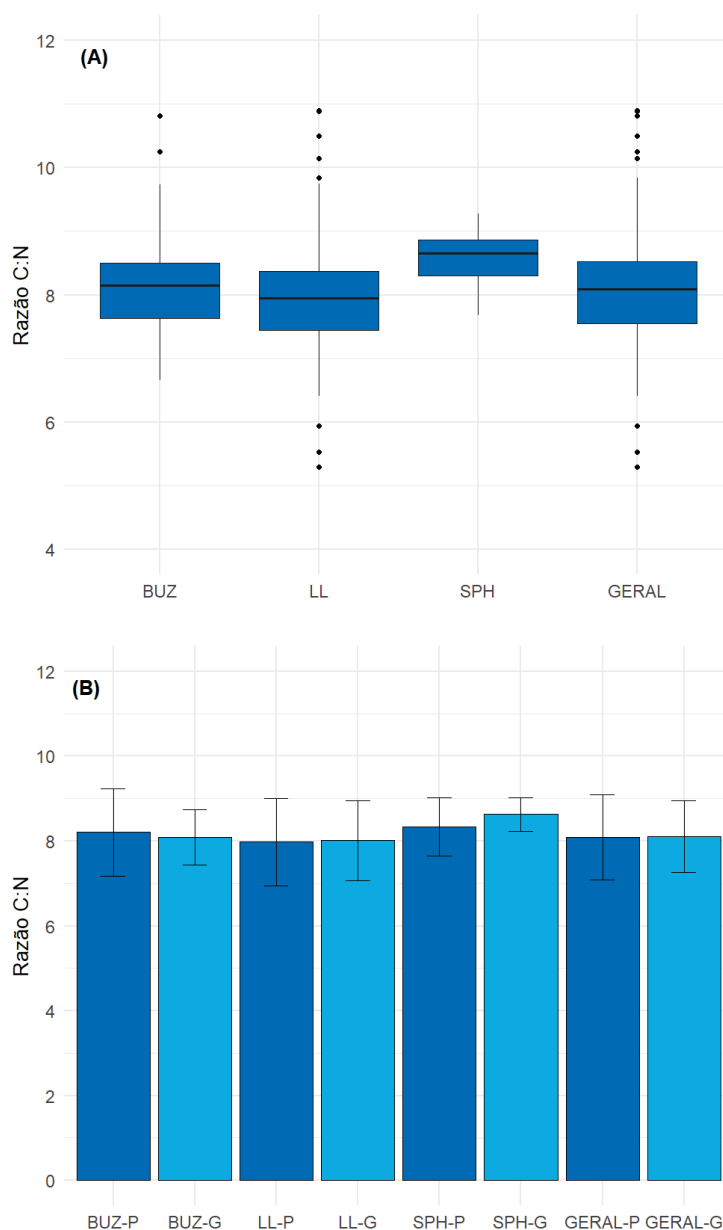


Figura IV.2.3.1-3: (A): Gráfico box-plot da razão C:N nas estações dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I considerando as estações de P e G em conjunto (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers); (B): Gráfico de barras das médias e desvios-padrão da razão C:N nas estações de P e G em cada campo. GERAL representa o conjunto de todos os campos.

IV.2.3.2 – Análises estatísticas

Os resultados das análises estatísticas são apresentados a seguir em dois blocos: comparação entre os campos (Búzios, Lula e Sapinhoá) e entre as estações de Poço e Grade.

IV.2.3.2.1 – Comparação entre Campos/Áreas

a) Análises exploratórias bivariadas

O diagrama NMDS evidencia a maior similaridade na composição elementar da matéria orgânica dos sedimentos entre as estações dos campos Lula e Sapinhoá, refletida pela maior sobreposição das suas nuvens de pontos (Figura IV.2.3.2.1-1). A mesma Figura indica também menor variabilidade das concentrações de COT e NT em SPH, a qual pode estar relacionada ao n amostral mais baixo deste campo. Por outro lado, as estações do campo de Búzios apresentaram consistentemente concentrações mais elevadas de COT e NT em relação aos demais campos, além de maior variabilidade nos valores destes parâmetros, indicado pelo maior espalhamento da nuvem de pontos desse campo. Cabe ressaltar também que as maiores concentrações de COT e NT estão associadas às estações com maior percentual de sedimentos finos, uma vez que o vetor de lama também está direcionado para o lado esquerdo, onde há maior presença de amostras do campo de BUZ. Adicionalmente, observa-se uma associação mais clara das estações de LL e SPH com as maiores frações granulométricas (areia e cascalho) e às maiores concentrações de carbonatos. Nota-se também um *outlier* do grupo de dados de LL (LL-P#20), localizada mais a direita dos demais dados deste campo, que diferentemente das demais estações, está associado aos menores teores de carbonatos, à maiores concentrações de COT e NT, além da alta associação ao vetor de lama, características estas comuns a nuvem de pontos da maioria das amostras de BUZ

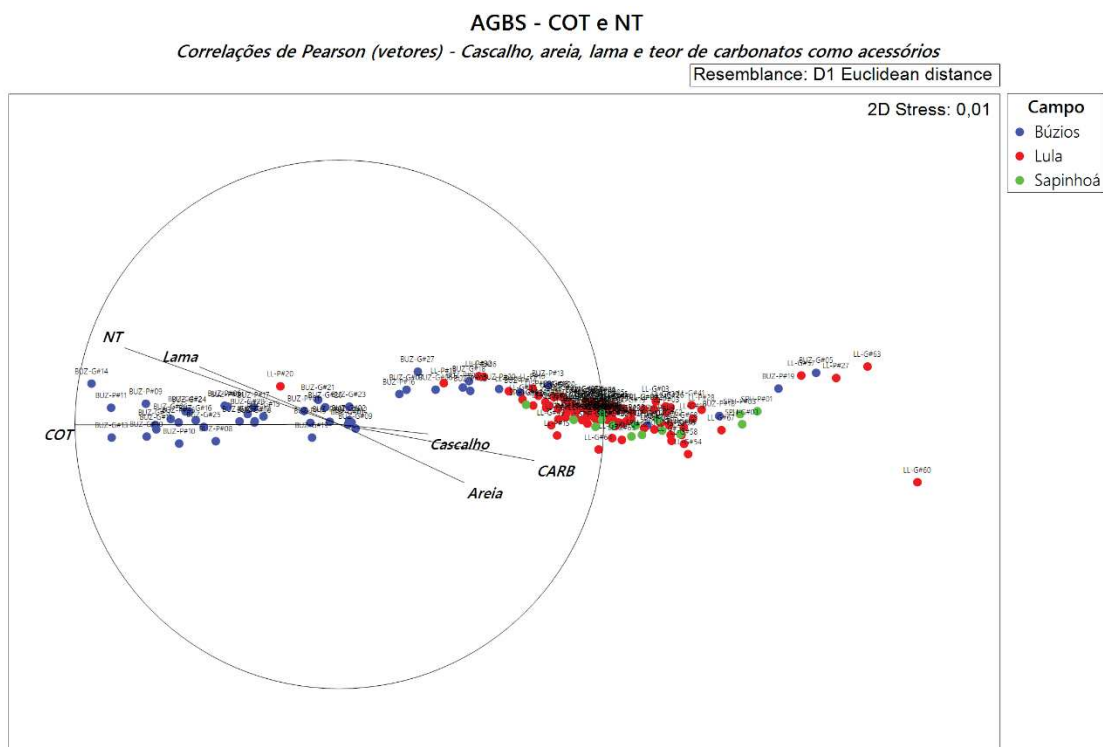


Figura IV.2.3.2.1-1-: Diagrama NMDS com base na matriz de distância (Euclidiana) entre as estações dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I considerando como variáveis as concentrações de COT e NT. Vetores acessórios: lama, areia, cascalho e carbonatos (CARB).

b) Análises inferenciais bivariadas

A PERMANOVA detectou diferença significativa nas concentrações de COT e NT na comparação considerando todos os campos (BUZ, LL e SPH) da AGBS. Nas comparações pareadas entre os campos, apenas LL e SPH não apresentaram diferença significativa, portanto, indicando similaridade da matéria orgânica em ambos os campos e indo de encontro ao observado no NMDS, principalmente pela alta contribuição de COT (cerca de 96%) que teve concentrações um pouco maiores em LL. A PERMDISP também não evidenciou diferença significativa na dispersão dos dados, indicando que a dispersão é semelhante entre LL e SPH (Tabela IV.2.3.2.1-1). Já a comparação entre o campo de BUZ com os demais apresentou diferença significativa tanto na análise PERMANOVA quanto na PERMDISP, confirmando também a maior variabilidade dos resultados registrados neste campo. No entanto, a avaliação das análises inferenciais junto ao nMDS nos permite inferir que apesar desta maior variabilidade, a diferença observada entre os campos de BUZ e LL, e BUZ e SPH está relacionada aos maiores valores de COT e NT registrados no campo de Búzios, uma vez que quase não há sobreposição dos pontos deste campo com os demais.

Tabela IV.2.3.2.1-1: Resultados de PERMANOVA (main e pairwise test) e PERMDISP para os dados de COT e NT nos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

Grupos	PERMANOVA	PERMDISP
	P	P
<i>Principal (main)</i>		
Campos⁽¹⁾	0,001	0,001
<i>Pareados (pairwise)</i>		
BUZ, LL	0,001	0,001
BUZ, SPH	0,001	0,001
LL, SPH	0,081	0,085

Nota: ⁽¹⁾ Teste de diferença entre campos, independente da categoria (P e G). P-PERMANOVA=P(MC) e P-PERMDISP = P(PERM).

IV.2.3.2.2 – Comparação entre Estações de Poço e de Grade

a) Análises exploratórias bivariadas

O diagrama NMDS, ao considerar todas as estações de Poço (pontos azuis) e Grade (pontos vermelhos) nos três campos da AGBS, não evidenciou uma clara distinção de COT e NT em função dos tipos de estações, com uma alta sobreposição das nuvens de pontos de ambos os conjuntos, indicando similaridade na distribuição dos dados, assim como, uma alta dispersão destes tanto nas estações de Grade, quanto nas estações de Poço (Figura IV.2.3.2.2-1A).

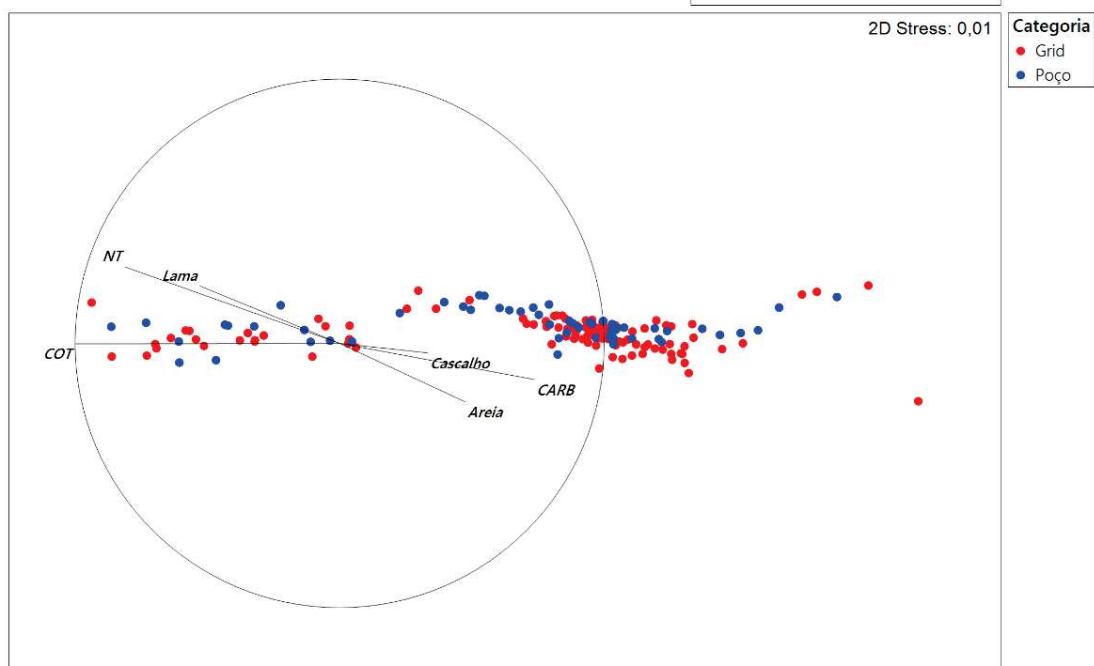
Quando observamos a distribuição das estações de Poço e Grade considerando cada campo individualmente, vimos que no campo de BUZ, ambos os tipos de Poço e Grade, incluíram estações associadas tanto a valores baixos (BUZ-G#05 e BUZ-P#19) quanto altos (BUZ-G#14 e BUZ-P#11) para COT e NT, com alta sobreposição das nuvens de Poço e Grade. Nos campos de LL e SPH, o cenário foi muito similar, com uma alta sobreposição das nuvens de pontos de Poço e Grade (Figura IV.2.3.2.2-1B). No entanto, cabe ressaltar que uma estação de Poço em LL (LL-P#20) se destacou da nuvem de pontos do campo, e registrou seu valor máximo de COT, associado a maiores concentrações de lama. Alguns pontos extremos com as menores concentrações de COT e NT no campo de LL também foram observados Grade (LL-G#60 e LL-G#63).

AGBS - COT e NT

Correlações de Pearson (vetores) - Cascalho, areia, lama e teor de carbonatos como acessórios

Resemblance: D1 Euclidean distance

(A)



AGBS - COT e NT

Correlações de Pearson (vetores) - Cascalho, areia, lama e teor de carbonatos como acessórios

Resemblance: D1 Euclidean distance

(B)

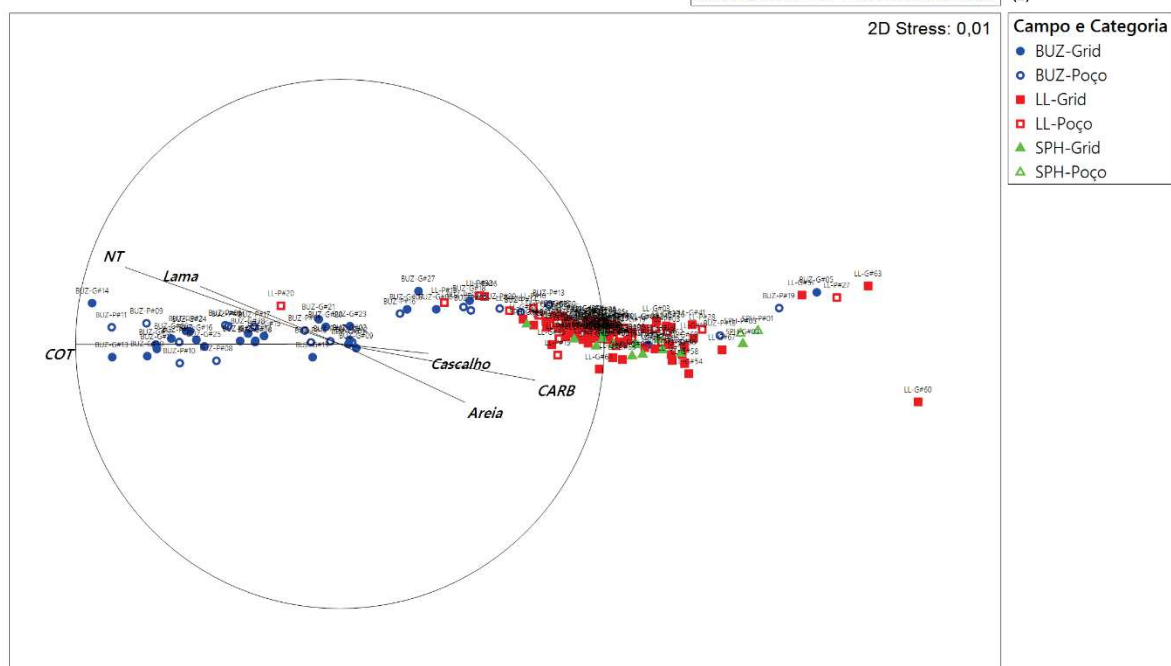


Figura IV.2.3.2.2-1: Diagrama NMDS de COT e NT entre as categorias de Poço e de Grade dos campos (A) e entre campos x categorias (B) da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I. Vetores acessórios: lama, areia, cascalho e carbonatos (CARB).

b) Análises inferenciais bivariadas

Os testes de PERMANOVA, considerando as estações amostrais (Poço e Grade) de forma independente dos campos, não detectaram diferenças significativas, confirmando o observado no NMDS com a sobreposição das nuvens de pontos dos dois conjuntos. Contudo, ao considerar a interação entre tipo de estação (Poço e Grade) e campo, o teste revelou diferenças significativas. As comparações pareadas (PERMANOVA) entre os campos indicaram diferenças significativas na composição elementar apenas no campo de LL, principalmente pela maior contribuição de COT (cerca de 98%) que teve concentrações um pouco maiores nas suas estações de Poço (Tabela IV.2.3.2.2-1). Provavelmente, essa diferença entre as estações de Poço e Grade em LL, é devido à estação LL-P#20 que registrou um *outlier* para COT. Ressalta-se também que a concentração de COT obtida em LL-P#20 ainda é menor do que a máxima neste estudo, que foi registrada no campo de BUZ.

Ainda vale destacar que todas as análises de PERMDISP não foram significativas, indicando que a dispersão dos dados não influenciou a detecção das diferenças entre as estações de Poço e Grade nos três campos avaliados.

Tabela IV.2.3.2.2-1: Resultados de PERMANOVA (main e pairwise test) e PERMDISP para os dados de COT e NT entre as estações de Poço (P) e Grade (G) nos três campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

Grupos	PERMANOVA	PERMDISP
	P	P
<i>Principal (main)</i>		
P e G ⁽¹⁾	0,359	0,34
P e G x Campos ⁽²⁾	0,001	0,001
<i>Pareados (pairwise)</i>		
BUZ (P e G)	0,315	0,503
LL (P e G)	0,021	0,423
SPH (P e G)	0,082	0,56

Nota: ⁽¹⁾ Teste da diferença entre categorias Poço (P) e Grade (G), independente do campo. ⁽²⁾ Teste da interação dos fatores (diferença entre categorias P e G, dentro de cada campo ou diferença entre os campos dentro de P ou de G). P-PERMANOVA=P(MC) e P-PERMDISP = P(PERM).

IV.2.3.2.3 – Relações entre a Composição Elementar e a Sedimentologia

A Figura IV.2.3.2.3-1 ilustra os gráficos de dispersão entre as concentrações de COT e NT nos três campos (BUZ, LL e SPH), os percentuais de areia, lama, e os teores de carbonatos nas suas respectivas isóbatas que evidenciaram relações significativas (correlação de Spearman, Figura IV.2.3.2.3-2) entre a composição elementar da matéria orgânica e as características sedimentológicas na AGBS.

No geral, as concentrações de COT e NT apresentaram correlações significativas e negativas com os conteúdos de areia (COT x Areia: -0,645, $p < 0,001$; NT x Areia: -0,705, $p < 0,001$), e correlações significativas e positivas com os percentuais de lama (COT x Lama: 0,681, $p < 0,001$; NT x Lama: 0,752, $p < 0,001$), comportamento também observado para os campos de BUZ e LL, onde observa-se BUZ com predomínio de sedimentos lamosos relacionados a maior quantidade de matéria orgânica. Apesar de LL também apresentar predomínio de lama, a correlação da granulometria com o teor de matéria orgânica foi maior em BUZ. Por outro lado, como citado no item IV.2.3.2, SPH que teve o predomínio de sedimentos arenosos, está relacionado às menores concentrações da matéria orgânica sedimentar.

Em relação aos teores de carbonatos, observaram-se, no geral, correlações significativas e negativas, com os maiores valores de COT e NT registrados nas estações com baixos percentuais de carbonatos (COT x Carbonatos: -0,695, $p < 0,001$; NT x Carbonatos: -0,699, $p < 0,001$). No campo de BUZ, que se destacou dos demais devido aos menores teores de carbonatos e maiores concentrações de COT e NT, as correlações não foram significativas. Já no campo de LL, observou-se correlações significativas e negativas dos teores de carbonatos com os valores de COT e NT.

Além disso, apesar da correlação geral indicar que as concentrações de COT e NT demonstraram relações negativas com a profundidade (COT x Profundidade: -0,601, $p < 0,001$; NT x Profundidade: -0,576, $p < 0,001$), apenas BUZ indicou correlação significativa e negativa, tanto para COT quanto para NT, portanto, com os maiores valores da matéria orgânica sendo observados nas estações localizadas em menores profundidades (1923 m e 2065 m) comparadas às

estações dos demais campos. Em LL, a correlação foi apenas significativa e negativa para os valores de COT.

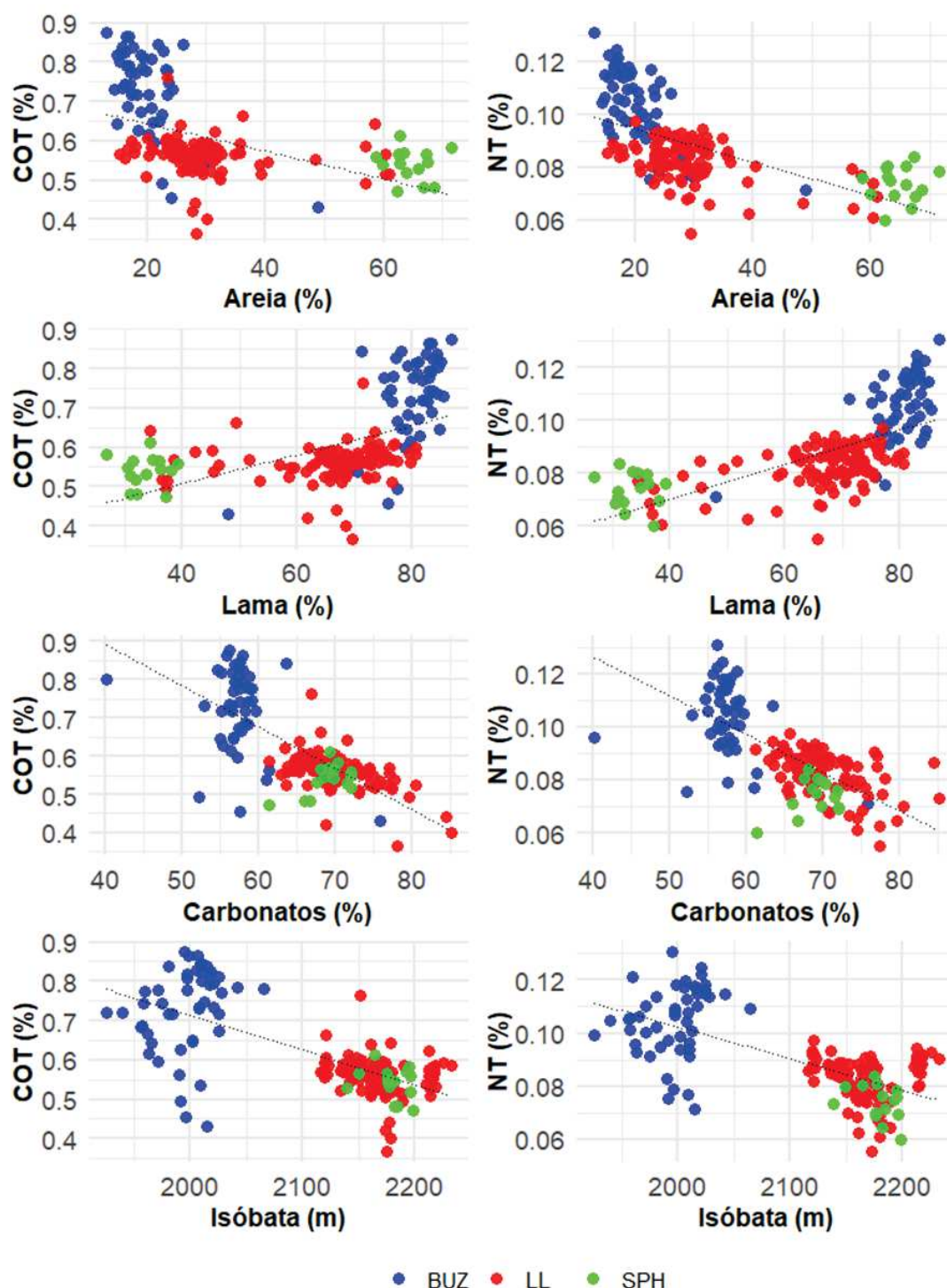


Figura IV.2.3.2.3-1: Dispersão entre a composição elementar da matéria orgânica (COT e NT) e sedimentologia (areia, lama, teor de carbonatos) nas isóbatas dos campos (BUZ, LL e SPH) da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

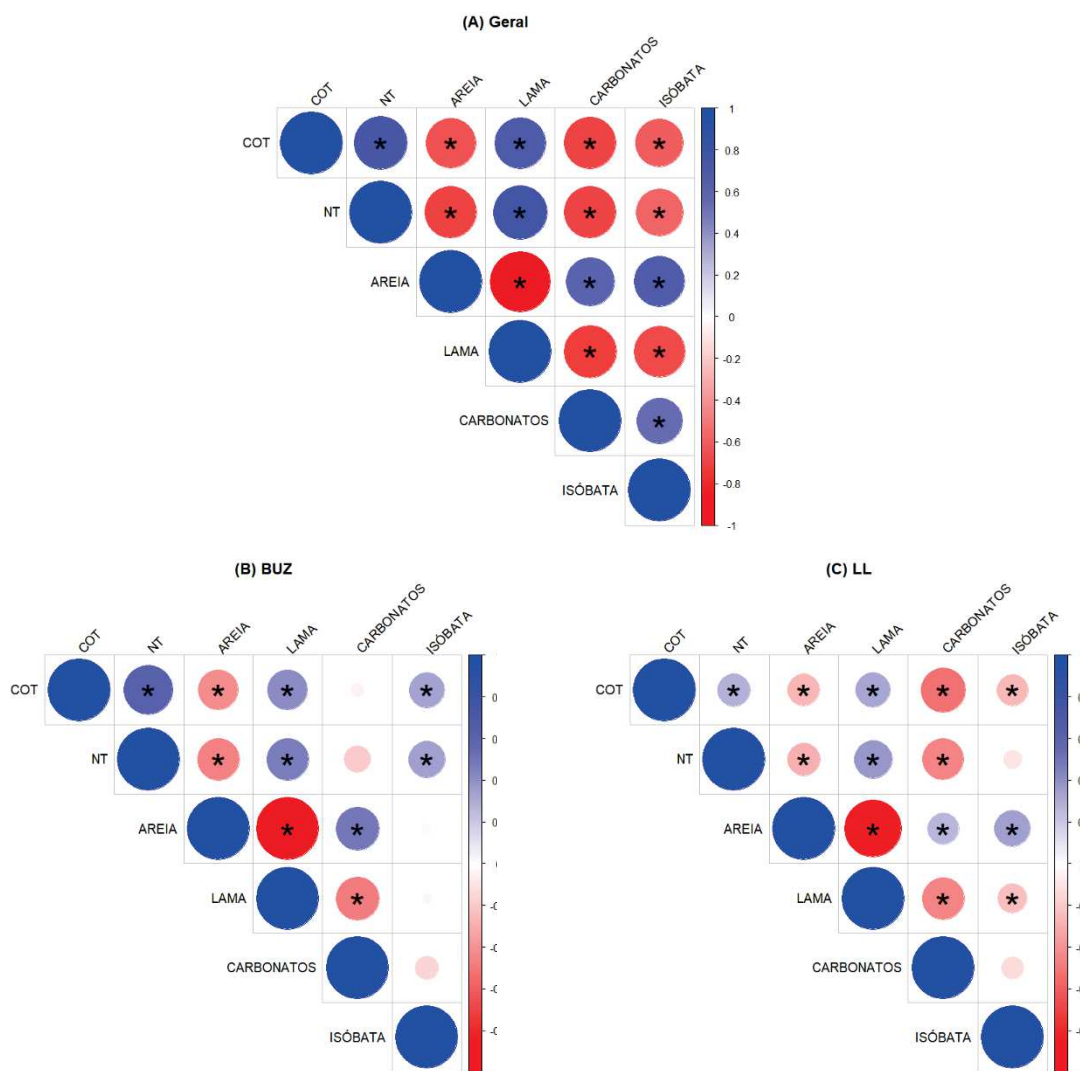


Figura IV.2.3.2.3-2: Correlação de Spearman entre a composição elementar (COT e NT) e as frações granulométricas (Areia e Lama), carbonatos e isóbata: **(A)** todas as amostras, **(B)** amostras do campo BUZ e **(C)** das amostras do campo LL. (Esta análise não foi realizada para o campo SPH devido ao baixo número de amostras). NOTA: Os asteriscos indicam correlações significativas ($p < 0,05$); espaços em brancos: indicam correlações iguais ou próximas a 0,

IV.2.3.2.4 – Resultados das camadas de vazas coletadas em campo

Dentre as 165 estações da AGBS, 146 estações (88%) apresentaram vazas carbonáticas depositadas na superfície dos sedimentos. Nas estações com espessuras de vaza superiores a 1,5 cm, foram coletadas amostras para análise da composição elementar da matéria orgânica (camada de 0-2 cm) e da camada do sedimento subsequente (2-4 cm). Informações mais detalhadas são apresentadas no Capítulo de Sedimentologia, item IV.1.2.1 – Metodologia de Campo.

A Tabela IV.2.3.2.4-1 resume os resultados de COT, NT e da razão C:N nas estações amostradas. No campo de LL, as concentrações de COT e NT foram semelhantes entre as amostras da mesma estação, variando respectivamente: de 0,49% a 0,58% (camadas de vazas) e de 0,44% a 0,57% (camada de sedimento); e de 0,06% a 0,08% (camada de vazas) e de 0,07% a 0,09% (camada de sedimento). Na estação G#02 do campo SPH, as concentrações de NT foram bem semelhantes entre as duas camadas (0,05%: vaza; 0,07%: sedimento), porém a concentração de COT na camada subsuperficial (2-4 cm) foi mais de três vezes superior à observada na vaza carbonática.

Tabela IV.2.3.2.4-1: Resultados comparativos de COT e NT das sete amostras de vaza carbonática (camada 0-2 cm) e do sedimento subsequente (camada 2-4 cm) coletadas no PMAEper Fase II Etapa I da AGBS.

Estação	COT (%)		NT (%)	
	Vaza (0-2 cm)	Sedimento (2-4 cm)	Vaza (0-2 cm)	Sedimento (2-4 cm)
LL-G#38	0,49	0,57	0,07	0,08
LL-G#39	0,58	0,53	0,08	0,09
LL-G#50	0,58	0,52	0,07	0,07
LL-G#56	0,53	0,59	0,07	0,08
LL-G#57	0,54	0,44	0,08	0,09
LL-G#62	0,54	0,52	0,06	0,08
SPH-G#02	0,16	0,55	0,05	0,07

IV.2.4 – DISCUSSÃO

A perfuração de poços de petróleo em ambientes marinhos pode gerar alterações significativas na composição química dos sedimentos, incluindo os níveis de COT e NT. O descarte de cascalhos e fluidos de perfuração, seja de base aquosa ou não aquosa, influencia diretamente os processos de deposição e redistribuição de matéria orgânica no fundo marinho (Frascar *et al.*, 2000; Schaffel, 2002; Wills, 2000). Fluidos de base aquosa tendem a se dispersar na coluna d'água, enquanto os de base não aquosa se assentam rapidamente no fundo, formando depósitos mais localizados (Rye *et al.*, 2008). Essa deposição, principalmente de fluidos não aquosos, pode alterar a composição química dos sedimentos, com potencial enriquecimento de compostos ricos em carbono (IOGP 2009, 2016).

O enriquecimento do sedimento por compostos de carbono (analisado através do COT) está relacionado à presença de matéria orgânica retida nos sedimentos, muitas vezes associada a hidrocarbonetos e outros contaminantes (Rye *et al.*, 2008). O acúmulo desses compostos pode ocorrer de forma mais intensa em áreas onde há maior deposição de frações finas, como silte e argila, que facilitam a retenção de matéria orgânica (Suguio, 2003). Portanto, o monitoramento dos níveis de COT e NT em áreas ao redor de poços de petróleo é essencial para avaliar possíveis impactos ambientais das atividades de perfuração, uma vez que esses parâmetros podem servir como indicadores chave de alterações na qualidade química dos sedimentos e no funcionamento dos ecossistemas bentônicos.

IV.2.4.1 - Variabilidade espacial

A análise da composição elementar da matéria orgânica (COT e NT) nos sedimentos dos três campos da AGBS (Búzios - BUZ, Lula - LL e Sapinhoá - SPH) revelou concentrações de COT variando entre 0,37% e 0,88% (média geral de $0,61\% \pm 0,11$) e de NT entre 0,06% e 0,13% (média geral de $0,09\% \pm 0,01$). As concentrações mais elevadas e a maior variabilidade foram registradas no campo de BUZ (COT: $0,73\% \pm 0,11$; NT: $0,10\% \pm 0,06$) em comparação aos campos de LL (COT: $0,56\% \pm 0,05$; NT: $0,08\% \pm 0,01$) e SPH (COT: $0,54\% \pm 0,04$; NT: $0,07\% \pm 0,01$), Tabela IV.2.3.1-1; Figuras IV.2.3.1-1 e IV.2.3.1-2. Essas diferenças foram corroboradas pelos resultados da PERMANOVA, que indicaram diferenças significativas entre os campos. Adicionalmente, as análises de NMDS destacaram a separação das estações de BUZ das demais, com maior dispersão da nuvem de pontos, refletindo a maior variabilidade e maiores concentrações de COT e NT dos sedimentos nesse campo.

Quando consideradas as estações de Poço e Grade, foram encontradas diferenças significativas (PERMANOVA) na composição elementar da matéria orgânica apenas em LL (Tabela IV.2.3.2.2-2) que registrou uma alta concentração de COT em uma estação de Poço (LL-P#20). Neste campo observou-se valores de COT variando entre 0,42% e 0,76% (média de $0,58\% \pm 0,06$) nas estações de Poço e entre 0,37% e 0,61% (média de $0,55\% \pm 0,04$) nas estações de Grade. Os resultados do NMDS mostraram que os valores mais baixos de COT foram registrados em duas estações de Grade (LL-G#60 = 0,37%; LL-G#63 = 0,40%) e a maior concentração na estação de Poço (LL-P#20 = 0,76%). Cabe ressaltar que quando desconsiderada esta estação (LL-P#20), não é observada diferença significativa entre as estações de Poço e Grade no campo de Lula (PERMANOVA, $p > 0,05$, ANEXO IV.2.7.2), demonstrando que a diferença observada está relacionada a este valor extremo.

As pequenas variações nas concentrações de COT e NT entre os campos e tipos de estações podem ser atribuídas às características sedimentológicas das estações, que também estão relacionadas as diferentes localizações dos campos na Bacia de Santos. As correlações significativas entre as frações granulométricas (areia e lama) e as concentrações de COT e NT indicaram que as estações com

maior proporção de lama são mais enriquecidas em matéria orgânica. Por exemplo, nas estações de BUZ, onde os conteúdos de lama apresentaram média de quase 80% foram registradas as maiores concentrações de COT e NT. Adicionalmente, verificou-se uma relação negativa, porém não significativa entre as concentrações de carbonatos e os teores de COT e NT em BUZ, onde as estações de BUZ apresentando os menores percentuais de carbonatos e, conseqüentemente, os maiores valores de matéria orgânica. Em contrapartida, as menores concentrações de COT e NT observadas nas estações de LL, apresentaram correlações significativas e negativas com os teores de carbonatos, que assim como SPH, estão associadas à predominância de sedimentos arenosos, que representaram cerca de 60% das frações de areia (somatório) em SPH e 30% em LL, além dos maiores teores de carbonatos que podem estar associados às camadas de vazas visualizadas principalmente em LL (ver capítulo IV-1 Sedimentologia).

IV.2.4.2 – Características da matéria orgânica

A variabilidade na qualidade e quantidade de matéria orgânica depositada nos sedimentos marinhos depende da entrada de materiais provenientes das zonas costeiras, da produção primária no sistema, do processo de ciclagem da matéria orgânica na coluna d'água e no sedimento e das características sedimentológicas (Pierre *et al.*, 2022). Há também uma tendência de aumento nas taxas de degradação biológica e oxidativa da matéria orgânica com a profundidade (Garel *et al.*, 2021). Em relação aos sedimentos finos, quanto maiores forem as suas proporções, mais favorável será a incorporação e a preservação desses elementos no sedimento (Suguio, 2003). Os campos de LL e SPH avaliados na Bacia de Santos estão localizados no platô de São Paulo, e são caracterizados em termos geomorfológicos e sedimentológicos por pertencerem à uma região profunda com baixa declividade, composta principalmente por sedimentos lamosos e altas concentrações carbonáticas principalmente de origem pelágica de vazas de foraminíferos e pterópodes (Figueiredo Jr. *et al.*, 2023; Hercos *et al.*, 2023; Petrobras, 2022). Já o campo de BUZ, além de estar englobado na parte norte do platô de São Paulo, parte da sua área se localiza no talude, província que é a principal via de transporte de sedimentos da plataforma para as áreas mais profundas da bacia. Mais especificamente, todas as estações de coleta do campo de BUZ estão localizadas no sopé do talude, enquanto as dos campos SPH e LL, mais próximas geograficamente, situam-se todas no centro do Platô de São Paulo. Essa diferença geomorfológica pode explicar as variações observadas entre os campos: as estações de BUZ estão mais sujeitas à influência de processos de deposição associados a fluxos gravitacionais e correntes de turbidez, que transportam e acumulam material orgânico proveniente de áreas adjacentes. Por outro lado, as estações de SPH e LL, localizadas em uma região de relevo mais plano e com menor declividade, são predominantemente influenciadas pela sedimentação pelágica e pelo transporte lateral de sedimentos finos, o que resulta em padrões de deposição mais uniformes e menor enriquecimento de matéria orgânica. O padrão de sedimentação mais grosseira (areias e cascalhos, ver capítulo IV.1) em LL e SPH, aqui associados aos menores teores de COT, se alinha

com a observação do estudo da Petrobras (2022) que indica um predominante depósito hemipelágico e pelágico nas áreas mais profundas do Platô de São Paulo.

A razão C:N é um parâmetro fundamental para avaliar a origem, a qualidade da matéria orgânica e sua disponibilidade para a decomposição microbiana (Wang *et al.*, 2014). Os cascalhos de perfuração com fluidos aderidos, frequentemente enriquecidos em carbono devido à presença de hidrocarbonetos em sua composição química (Rye *et al.*, 2008; Schaffel, 2002), podem causar variações na razão C:N dos sedimentos das regiões onde ocorrem as atividades de perfuração. Contudo, os resultados deste relatório não indicaram diferenças nas razões C:N na comparação entre os campos da AGBS, tampouco, na comparação entre as estações de Poço e Grade dentro de cada campo (Tabela IV.2.3.1-1).

Conforme a classificação proposta por Leng *et al.* (2005), razões C:N inferiores a 5 indicam produção autóctone exclusivamente bacteriana (marinha tipo 1); valores entre 5,0 e 8,0 refletem produção autóctone pelo fitoplâncton (marinha tipo 2); razões entre 8,0 e 12 apontam uma mistura de fontes marinhas e terrestres; enquanto valores superiores a 12 são característicos de fontes exclusivamente terrestres. Além disso, razões C:N elevadas podem sugerir a presença de matéria orgânica empobrecida em nitrogênio, frequentemente associada a produtos derivados de petróleo (Venturini *et al.*, 2004; Rumolo *et al.*, 2011).

Das 165 estações do PMAEper da AGBS, 54% apresentaram razão C:N variando entre 8,0 e 10,89, portanto, indicando mistura de fontes, e, 46% apresentaram valores entre 5,30 e 8,00, indicando produção autóctone pelo fitoplâncton (marinha tipo 2). Nas amostras avaliadas nos três campos da AGBS não foram identificadas fontes marinha tipo 1 (< 5,0) e nem fontes terrestres (> 12). A razão C:N por mistura de fontes foi observada em 80% das estações em SPH, em 55% das estações de BUZ e em 48% das estações de LL. Em BUZ-G, 17 estações indicaram mistura e 12 fonte marinha tipo 2, enquanto em SPH-G, 10 estações indicaram mistura e apenas 1 fonte marinha tipo 2. Já em LL, diferentemente dos outros campos, 51% das estações apresentaram razão C:N por origem do fitoplâncton (marinha tipo 2) (Figura IV.2.4.2-1).

Entre os tipos de estações (109 estações de Grade e 56 estações de Poço), notou-se que 58% das estações de Grade apresentaram mistura de fontes e 57%

das estações de Poço apresentaram matéria orgânica marinha tipo 2, com 20 estações de Poço indicando fonte marinha tipo 2 e 12 estações indicando mistura. Na Grade, porém, 37 estações indicaram mistura e 32 indicaram fonte marinha tipo 2. Em SPH e LL, metade das estações de Poço apresentaram razão C:N por mistura de fontes e a outra metade, marinha tipo 2.

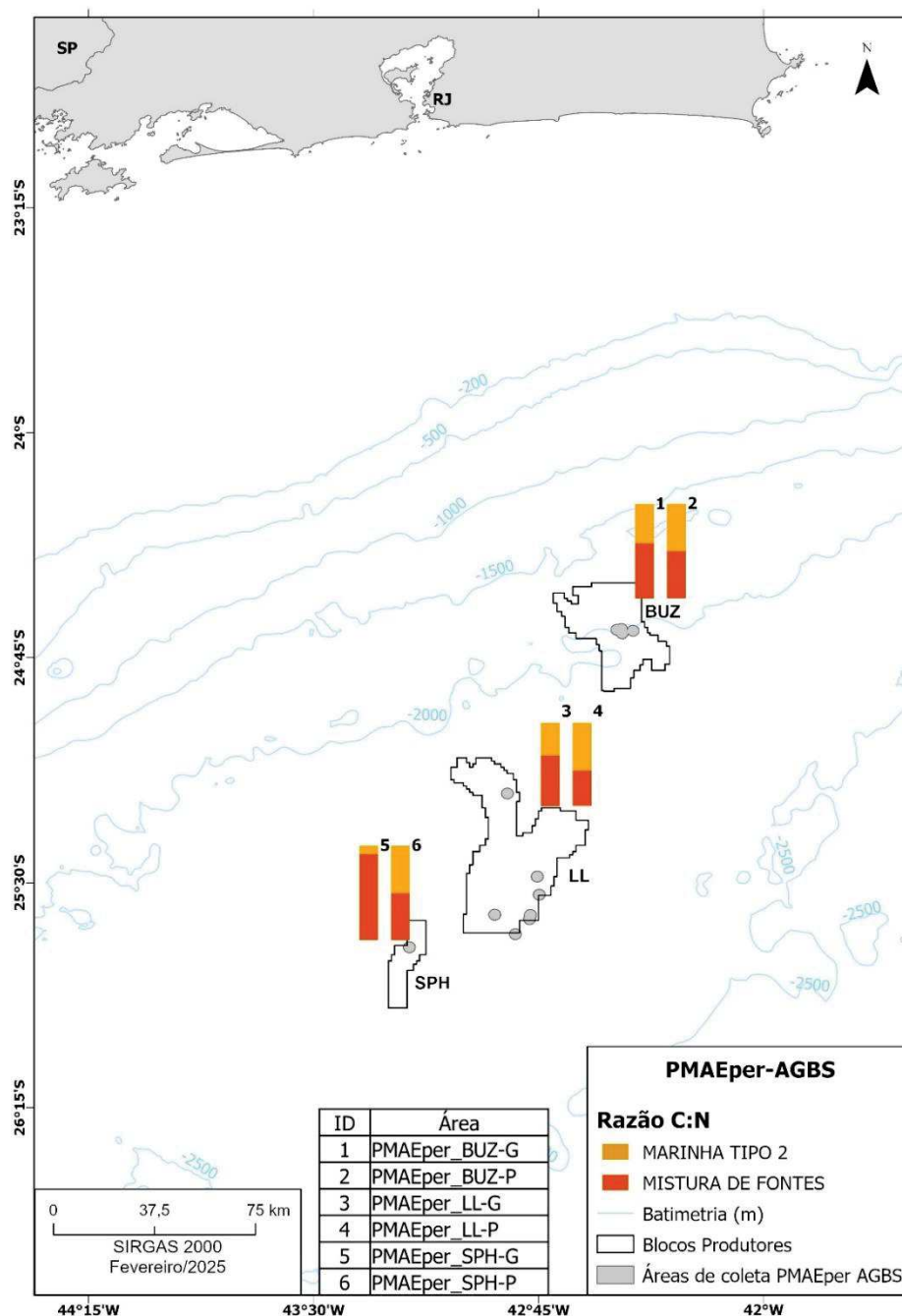


Figura IV.2.4.2-1: Mapa da distribuição da razão C:N nos três campos (Búzios, Lula e Sapinhoá) da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I. Razão C:N: Marinha tipo 2 = >5,0 a 8,0; Mistura de fontes = >8,0 a 12,0 (Leng et al. (2005)).

Em ambientes marinhos profundos, processos biológicos e de diagênese podem promover uma redução (consumo) dos componentes orgânicos nitrogenados do material orgânico particulado, o que ocasiona um incremento na razão C:N da matéria orgânica que alcança o sedimento superficial. A rápida perda de nitrogênio em relação ao carbono é atribuída principalmente à atividade enzimática hidrolítica e ao consumo microbiano, considerando que bactérias consomem primariamente compostos ricos em nitrogênio (Smith *et al.*, 1992).

De forma geral, as análises da composição elementar da matéria orgânica das vazas carbonáticas (0-2 cm) coletadas em sete estações das AGBS evidenciaram valores similares aos registrados no sedimento da camada inferior (2-4 cm). Para as amostras de vaza coletadas no campo de LL, observou-se variações da razão C:N entre 7,99 e 10,55, indicando uma prevalência de mistura de fontes marinhas e terrestres na constituição da matéria orgânica, conforme registrado na maioria das amostras de sedimento da AGBS. As vazas carbonáticas cobrem grande parte dos oceanos profundos e suas principais fontes são algas unicelulares (cocolitoforídeos), foraminíferos e gastrópodes pterópodes (Yamashita *et al.*, 2021), e já haviam sido registradas no Platô de São Paulo da Bacia de Santos em estudos anteriores (Figueiredo *et al.*, 2023; Petrobras, 2022). Assim, a distribuição em larga escala das camadas de vazas observadas nos sedimentos superficiais dos três campos produtores da AGBS (> 88%, conforme apresentado no capítulo IV.1) influenciam a composição da matéria orgânica do sedimento superficial da região.

IV.2.4.3 – Comparações com valores de referência e outros estudos

No Brasil, a Resolução CONAMA n° 454/2012 é a única norma vigente que define critérios para a qualidade de sedimentos. Embora essa regulamentação se aplique ao gerenciamento de materiais dragados em águas sob jurisdição nacional, e não diretamente aos sedimentos analisados neste relatório, esta serve como referência por abordar os níveis dos parâmetros COT e NT em sedimentos marinhos. Nesse contexto, os valores máximos de COT e NT observados neste estudo, de respectivamente, 0,88% e 0,13%, são significativamente inferiores aos limites estabelecidos pela resolução, que são de 10% para COT e de 0,48% para NT.

Os dados do Projeto de Caracterização Regional da Bacia de Santos (PCR-BS) são essenciais para a comparação com os resultados obtidos no PMAEper-AGBS, servindo como referência para o presente estudo, devido à ampla abrangência espacial realizada pelo projeto. Para a comparação, foram selecionadas 07 (sete) estações do PCR-BS. O critério para a seleção das estações baseou-se na similaridade entre as isóbatas e proximidade geográfica com os campos do PMAEper-AGBS. O mapa de distribuição das estações do PCR-BS selecionadas está apresentado no capítulo III, item III.3.3 - Outros recursos de dados. A tabela com a descrição dos resultados de COT, NT e da razão C:N do PMAEper-AGBS e das estações do PCR-BS encontra-se na Tabela IV.2.4.3-1.

Tabela IV.2.4.3-1: COT, NT e Razão C:N em sedimentos dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I e das estações do PCR-BS.

Médias e faixas de concentração mínimas e máximas entre parênteses. n = número de amostras.

Projeto / Localização	N	Latitude da área ⁽¹⁾	Faixa de profundidade executada (m)	COT (%)	NT (%)	Razão C:N (%)	Referência
Bacia de Santos							
PMAEperII-AGBS: BUZ ⁽²⁾	49	-24,66	1926 - 2065	0,73 (0,43-0,88)	0,09 (0,06-0,13)	8,14 (6,66-10,82)	Presente estudo
PMAEperII-AGBS: LL ⁽³⁾	101	-25,43	2116 - 2232	0,57 (0,37-0,76)	0,08 (0,06-0,10)	8,00 (5,30-10,89)	Presente estudo
PMAEperII-AGBS: SPH ⁽⁴⁾	15	-25,71	2139 - 2198	0,53 (0,47-0,61)	0,07 (0,06-0,08)	8,55 (7,68-9,28)	Presente estudo
PCR-BS (G10)	08	-24,56	1900	0,79 (0,60-0,92)	0,08 (0,001-0,14)	7,77 (6,60-9,11)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P06)	08	-25,79	2135	0,63 (0,50-0,85)	0,05 (0,001-0,12)	6,93 (5,89-8,16)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P07)	08	-25,24	2217	0,60 (0,56-0,66)	0,05 (0,001-0,12)	6,72 (5,70-7,80)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P08)	08	-25,55	2140	0,59 (0,49-0,66)	0,07 (0,001-0,13)	7,07 (5,63-8,46)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P10)	08	-24,67	1973	0,74 (0,66-0,84)	0,12 (0,09-0,14)	7,50 (6,03-8,74)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P11)	08	-25,06	2260	0,65 (0,33-1,55)	0,09 (0,06-0,20)	8,46 (5,22-9,99)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P12)	08	-25,39	2198	0,72 (0,49-1,46)	0,11 (0,001-0,19)	6,72 (5,57-8,93)	PETROBRAS, 2022

Nota: (1) Latitude (*Datum* SIRGAS 2000); (2) Comparado às estações G10 e P10; (3) Comparado às estações P07, P08, P11 e P12; (3) Comparado às estações P06 e P08

No PCR-BS, foram avaliados diversos parâmetros químicos do sedimento, assim como a composição elementar da matéria orgânica, também em sedimentos superficiais abrangendo profundidades de 25 m a 2400 m ao longo da bacia, além de uma malha específica no Platô de São Paulo com 12 estações amostrais, cujas isóbatas variam de 2200 m a 2400 m, aproximadamente. Regionalmente, foram identificadas cinco províncias sedimentares de acúmulo de matéria orgânica, sendo três localizadas na plataforma continental, uma incluindo o talude superior e intermediário, e outra província englobando as áreas mais profundas do talude e o Platô de São Paulo (Carreira *et al.*, 2023; Petrobras, 2022).

Neste contexto, verificou-se uma alta similaridade entre os resultados de COT, NT e C:N entre as estações de ambos os projetos. Por exemplo, enquanto no campo de BUZ (PMAEper-AGBS) os valores de COT apresentaram média de 0,73%, nas estações G10 e P10 do PCR-BS as médias foram de, respectivamente, 0,79% e 0,74%. Para NT observou-se média de 0,09% (campo de BUZ), de 0,08% (G10) e de 0,12% (P10). Para C:N a média em BUZ foi um pouco maior (8,14) comparada às estações do PCR-BS (7,77 em G10 e 7,50 em P10). Nas estações do campo de LL, verificou-se média de COT foi de 0,57%, enquanto nos campos próximos do PCR-BS (P07, P08, P11 e P12) as médias ficaram entre 0,59% e 0,72%, mostrando valores um pouco superior em algumas réplicas do PCR-BS. Para NT, observou-se o mesmo padrão, com média de 0,08% no campo de LL e entre 0,05% e 0,11% nas estações do PCR-BS. Para C:N, no campo de LL a média foi de 8,0, enquanto nas estações próximas do PCR-BS entre 6,72 e 8,46. Por último, no campo SPH registrou-se média de COT de 0,53%, e nas estações P06 e P08 do PCR-BS, as médias foram de 0,63% e 0,59%, respectivamente. Para NT observou-se média de 0,07% no presente projeto, de 0,05% em P06 e 0,07 % em P08. Para a razão C:N, a média em SPH de 8,55 foi maior comparada às estações do PCR-BS: 6,93 (P06) e 7,07 (P08).

Comparações com projetos desenvolvidos em águas profundas da adjacente Bacia de Campos também evidenciam a similaridade das faixas de variações registradas nas estações do PMAEper-AGBS, como no PCR-BC foram registradas variações de COT entre 0,49% e 2,08% para a isóbata de 1900 m, e entre 0,31% e 1,62% para a isóbata de 2500 m (Rezende, 2017).

Em síntese, os resultados obtidos no PMAEper-AGBS revelam que as concentrações de COT, NT e a razão C:N nos sedimentos da AGBS estão em conformidade com os padrões de referência de qualidade ambiental e similares aos valores registrados em outros projetos em águas profundas, como no PCR-BS. Essa similaridade sugere que a composição elementar da matéria orgânica nos campos avaliados reflete predominantemente as características sedimentológicas naturais e os processos oceanográficos regionais, sem indício de alterações devido às atividades de perfuração. As variações espaciais observadas, especialmente no campo BUZ, estão associadas às maiores concentrações de sedimentos lamosos, reforçando a importância desses parâmetros na retenção e preservação da matéria orgânica. Embora a razão C:N tenha indicado predominância de mistura de fontes marinhas e terrestres, também há registros de contribuição de material alóctone em várias estações.

IV.2.5 – CONCLUSÕES

- Na comparação entre os campos de Búzios – BUZ, Lula – LL e Sapinhoá – SPH das amostras do PMAEper-AGBS, as diferenças detectadas nas concentrações dos componentes elementares da matéria orgânica entre os campos de BUZ e os demais estiveram associadas às variações nas características sedimentológicas, onde as maiores concentrações de COT e NT observadas em BUZ estiveram diretamente relacionadas ao predomínio de sedimentos finos, e, por outro lado, os campos de LL e SPH com as menores concentrações de COT e NT, relacionados à sedimentos arenosos.
- O teste da PERMANOVA entre os campos apenas não detectou diferença significativa entre LL e SPH indicando similaridade das concentrações de COT e NT destes campos.
- Diferenças significativas entre as estações de Poço e Grade foram detectadas apenas no campo de LL. Nesse campo, a concentração *outlier* de COT registrada na estação de Poço (LL-P#20) foi o fator responsável pela diferença observada, embora os valores de COT permaneçam dentro da faixa esperada para a região.
- As razões C:N registradas nas estações da AGBS indicaram que a matéria orgânica dos sedimentos tem origem predominantemente por mistura de fontes em BUZ e SPH, e principalmente de origem proveniente do fitoplâncton marinho (marinha tipo 2) em LL. Entre os tipos de estações, 58% das estações de Grade apresentaram mistura de fontes e 57% das estações de Poço apresentaram origem marinha tipo 2, o que corrobora que a similaridade entre os tipos de estação. Não foram observadas fontes marinha tipo 1 (< 5,0) e nem fontes terrestres (> 12) em nenhum campo avaliado.

- As concentrações de COT e NT no sedimento dos três campos/áreas avaliados da AGBS (BUZ, LL e SPH) apresentaram valores similares às estações do PCR-BS.
- As concentrações de COT e NT nos sedimentos dos três campos/áreas avaliados da AGBS (BUZ, LL e SPH) não indicaram alterações ambientais que possam ser decorrentes da atividade de perfuração nas áreas amostradas.

IV.2.6 – REFERÊNCIAS

Albuquerque, A. L. S., Belem, A. L., Zuluaga, F. J. B., Cordeiro, L. G. M., Mendoza, U., Knoppers, B. A., Gurgel, M. H. C., Meyers, P. A. & Capilla, R. 2014. Particle fluxes and bulk geochemical characterization of the Cabo Frio upwelling system in southeastern Brazil: sediment trap experiments between spring 2010 and summer 2012. *Anais Da Academia Brasileira de Ciências*, 86(2), 601–620. DOI: <https://doi.org/10.1590/0001-37652014107212>.

Bícego, M.C., Santos, F.R., De Andrade Furlan, P.C., Lourenço, R.A., Taniguchi, S., De Mello e Sousa, S.H., Nagai, R.H., Cavalcante, A.B.L., Figueira, R.C.L., Wainer, I.K.C., De Mahiques, M.M. 2021. Mid to late-Holocene analysis of the influence of the La Plata River plume on the southwestern Atlantic shelf: A paleoenvironmental reconstruction based on lipid biomarkers and benthic foraminifera. *The Holocene*, 32 (11): 1260-1276,

Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA. Resolução 454 de 1º de novembro de 2012. Brasília, DF, 2012.

Brandini, F.P., Tura, P.M., Santos, P.P.G.M. 2018. Ecosystem responses to biogeochemical fronts in the South Brazil Bight. *Progress in Oceanography*, 164:52-62, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2018.04.012>

Calado, L.; Da Silveira, I. C. A.; Gangopadhyay, A.; De Castro, B. M., 2010. Eddy induced upwelling off Cape São Tomé (22°S, Brazil). *Continental Shelf Research*, v. 30, n. 10-11, p. 1181-1188.

Calil, P. H., Suzuki, N., Baschek, B., da Silveira, I. C. 2021. Filaments, fronts and eddies in the cabo frio coastal upwelling system, Brazil. *Fluids*, 6 (2):54.

Carreira, R. da S., Canuel, E. A., Macko, S. A., Lopes, M. B. & Luz, L. N., Letícia G. Jasmim. 2012. On the accumulation of organic matter on the southeastern Brazilian continental shelf: a case study based on a sediment core from the shelf off Rio de Janeiro. *Brazilian Journal of Oceanography*, 60(1), 75–87.

Carreira, R., Lazzari, L., Ceccopieri, M., Rozo, L., Martins, D., Fonseca, G., Vieira, D. & Massone, C. 2023. Sedimentary provinces of organic matter accumulation in the Santos Basin, SW Atlantic: insights from multiple bulk proxies and machine learning analysis.

Castelão, R. M., Barth, J. A. C., 2006. Upwelling conditions around Cabo Frio, Brazil: the importance of wind stress curl. *Geophysical Research Letters* 33. <https://doi.org/10.1029/2005GL025182>.

Chen-Tung, A. C. 2004. Exchanges of carbon in the coastal seas. In: Field C. B., Raupach M. R. (eds) *SCOPE 62: the global carbon cycle: integrating humans, climate, and the natural world*. Island Press. Washington. 341–351.

Corrêa, I. C. S., Toldo Jr., E. E., Toledo, F. A. L. 2009. Seafloor geological impacts associated with drilling disturbance. *Deep-Sea Research II* 56: 4-11.

Figueiredo Jr., A. G. Carneiro, J. C., Santos-Filho, J. R. S., 2023. Santos Basin continental shelf morphology, sedimentology, and slope sediment distribution. *Ocean and Coastal Research*, 71 (suppl 3).

Frascar, F., Marcaccio, M., Spagnolf, F., Modica, A. 2000. Effects of Offshore Drilling Activities on the Geochemical and Sedimentological Processes. *Period biol*, 102, 1.

Garel, M., Panagiotopoulos, C., Boutrif, M., Repeta, D., Sempéré, R., Santinelli, C., Charrière, B., Nerini, D., Poggiale, J., Tamburini, C. 2021. Contrasting degradation rates of natural dissolved organic carbon by deep-sea prokaryotes under stratified water masses and deep-water convection conditions in the NW Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 231. (doi.org/10.1016/j.marchem.2021.103932)

Gonzalez-Rodriguez, E., Valentin, J.L., André, D.L., Jacob, S.A. 1992. Upwelling and downwelling at Cabo Frio (Brazil): comparison of biomass and primary production responses. *Journal of Plankton Research*, 14(2), 289-306.

Hercos, C. M.; Schreiner, S.; Ferreira, E. T. I. 2023. Deep-water seafloor geomorphic features of the Santos Basin, Southeastern Brazilian Margin, shown by analyses and integration of an extensive 3-D seismic data set. *Ocean and Coastal Research*, 71(3): e23059

IOPG 2009. Drilling fluids and health risk management: A guide for drilling personnel, managers and health professionals in the oil and gas industry. OGP Report Number 396, 1-60.

IOPG 2016. Drilling waste management technology review. Working Paper 557, 50-+. London: ST-Drilling Waste Management.

Lavrado, H. P., Omena, E. P., Bernardino, A. F. 2017. Macrofauna bentônica do talude continental e cânions da Bacia de Campo. In: Falcão, A. P. C. & Lavrado, H. P. editoras. *Caracterização Ambiental Regional Da Bacia de Campos, Atlântico Sudoeste. Ambiente Bentônico*. Rio de Janeiro: Elsevier. Habitats 9: 259- 306.

Leng, M. J.; Wilson, G. P.; Lamb, A. J. 2005. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. *Earth-Science Reviews* 75 (2006) 29– 57

Mahiques, M. M., Bícago, M. C., Silveira, I. C. A., S. H. M. Sousa; Lourenço, R. A.; Fukumoto, M. M. 2005. Modern sedimentation in the Cabo Frio upwelling system, Southeastern Brazilian shelf. *Earth Sciences. An. Acad. Bras. Ciênc.* 77 (3).

Marone, E., Knoppers, B. A., Souza, W. F. L., Silveira, I. C. A., Godoi, S. S., 2010. The Brazil Current: physical-biogeochemical domains. In: Liu, K.-K., Atkinson, L., Quiñones, R., Talaue-MacManus, L. (Eds.), Carbon and Nutrient Fluxes in Continental Margins: a Global Synthesis. Springer, Berlin, pp. 153–170.

Petrobras, 2021. Relatório de Resultados da Primeira Campanha do Projeto de Monitoramento Ambiental em Área de Descarte de Cascalho de Perfuração na Bacia de Campos (PMADC-BC) 1ª Campanha.

Petrobras, 2022. Relatório do Projeto de Caracterização Regional da Bacia de Santos - PCR-BS. Geologia e Geomorfologia da Bacia de Santos. Volume 2, 220 pp.

Petrobras, 2022. Relatório do Projeto de Caracterização Regional da Bacia de Santos - PCR-BS. Caracterização Química e Biológica do Sistema Bentônico da Bacia de Santos. Volume 4, 908 pp.

Petrobras, 2022. Relatório de Resultados da Segunda Campanha do Projeto de Monitoramento Ambiental em Área de Descarte de Cascalho de Perfuração na Bacia de Campos (PMADC-BC) 2ª Campanha.

Petrobras, 2023. Relatório de Resultados do Projeto de Monitoramento Ambiental em Áreas de Descarte de Cascalho de Perfuração na Bacia de Campos (PMADC-BC) - 3ª campanha. Capítulo de Sedimentologia (Granulometria e Teor de Carbonatos).

Petrobras, 2024. Relatório de Resultados da Campanha da Área Geográfica da Bacia de Campos do Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade De Perfuração Fase II– PMAEper Fase II.

Pierre, K. A. St., Hunt A., K., Giesbrecht, B. P., Tank, S. E., Lertzman, K. P., Olson, A., Melluz, J. D. B., Hessing-Lewis, M. L., Olson, A., Froese, T. 2022. Seasonally and Spatially Variable Organic Matter Contributions From Watershed, Marine Macrophyte, and Pelagic Sources to the Northeast Pacific Coastal Ocean Margin. *Frontiers in Marine Science*, 9 (doi.org/10.3389/fmars.2022.863209).

Piola A. R., Campos E.J.D, Möller Jr. O. O., Charo M., Martinez C. M. 2000. Subtropical shelf front off eastern South America. *Journal of Geophysical Research*, 105(C3): 6566-6578

Rezende, C.E., Almeida, M.G., Araújo, B.F., Gobo, A.A.R., Maciel, C.P., Gobo, R.R., Azevedo, W.C.S., Godoy, J.M., Almeida, A.C. 2017. A composição física e elementar dos sedimentos marinhos entre a região costeira e o oceano profundo na Bacia de Campos. In: Falcão, A.P.C., Wagener, A.L.R., Carreira, R.S. Química ambiental: caracterização ambiental regional da Bacia de Campos, Atlântico Sudoeste. Rio de Janeiro: Elsevier. *Habitats* 6: 229-276.

Rossi-Wongtschowski, C. L., Madureira, L. A. S. 2006. O ambiente oceanográfico da plataforma continental e do talude da região sudeste-sul do Brasil. São Paulo: EdUSP.

Rye, H., Reed, M., Frost, T. K., Smit, M. G., Durgut, I., Johansen, O., Ditlevsen, M. K. 2008. Development of a numerical model for calculating exposure to toxic and nontoxic stressors in the water column and sediment from drilling discharges. *Integr Environ Assess Manag*, 4: 194-203.

Rumolo, P., Barra, M., Gherardi S., Marsella, E., Sprovieri, M. 2011. Stable isotopes and C/N ratios in marine sediments as a tool for discriminating anthropogenic impact. *Journal of Environmental Monitoring*, 13, 3399

Schaffel, S. B. 2002. A questão ambiental na etapa de perfuração de poços marítimos de óleo e gás no Brasil. Tese de Doutorado. Programa de Planejamento Energético-COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Smith, C. A. S., Smits, C. M. M., Slough, B. G. 1992. Landform Selection and Soil Modifications Associated with Arctic Fox (*Alopex lagopus*) Den Sites in Yukon Territory, Canada. *Arctic and Alpine Research* 24 (4): 324-328

Suguio, K. 2003. *Geologia Sedimentar*. São Paulo. Editora Blucher.

Verardo, D. J., Froelich, P. N., McIntyre, A. 1990. Determination of organic carbon and nitrogen in marine sediments using the Carlo Erba NA-1500 analyzer. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 37 (1): 157-165.

Venturini, N., Tommasi, L. R., Bícago, M. C., Martins, C.C. 2004. Characterization of the benthic environment of a coastal area adjacent to an oil refinery, Todos os Santos Bay (NE-Brazil). *Brazilian Journal of Oceanography*, 52(2), 123-134. <https://doi.org/10.1590/s1679-87592004000200004>

Yamashita, C., Santarosa, A. C., Iwai, F. S., Sousa, S. H. M. 2021. Sedimentos do assoalho oceânico. In: HARARI, Joseph (org.). *Noções de Oceanografia*. São Paulo: Instituto Oceanográfico. E-book. Cap. 4: 87-103.

Yoshinaga, M. Y. 2006. Origem e composição da matéria orgânica e a dinâmica da comunidade microbiana em sedimentos superficiais de ecossistemas marinhos da costa sudeste do Brasil. Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. São Paulo.

Wang, Z., Liu, Z., Xu, K., Mayer, L., Zhang, Z., Kolker, A., Wu, W. 2014. Concentrations and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface coastal sediments of the northern Gulf of Mexico. *Geochemical Transactions*, 15(1). <https://doi.org/10.1186/1467-4866-15-2>

Wendlandt, W. W. 1986 *Thermal Analysis*. New York. Wiley.

Wills, J. M. A. 2000. Muddied Waters, A Survey of Offshore Oilfield Drilling Wastes and Disposal Techniques to Reduce the Ecological Impact of Sea Dumping. In: Ekologicheskaya Vahkta Sakhalina, Shetland Marine Safety 129 Sub-committee for the UK Department of Transport Shetland, Shetland, UK.

IV.2.7 – ANEXOS

ANEXO IV.2.7-1 - Mapas da Distribuição da Composição Elementar (COT e NT) e Razão C:N da Etapa I do Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração – Fase II – Área Geográfica da Bacia de Santos (PMAEperII-AGBS).

ANEXO IV.2.7-2 - Tabela PERMANOVA (main e pairwise test) e PERMDISP para os dados de COT e NT - sem a estação LL-P#20.

IV.3 – METAIS E SEMIMETAIS

Responsáveis pela elaboração do capítulo - SENAI-Firjan

Equipe

Gustavo Eric de Oliveira Carvalho
Coordenador de Serviços Tecnológicos – IST Química e Meio Ambiente.
gocarvalho@firjan.com.br

Genilda Pressato da Rocha
Especialista de Serviços Tecnológicos – IST Química e Meio Ambiente.
grocha@firjan.com.br

Gabriel Assis Padilha dos Santos
Analista de Serviços Tecnológicos II – Laboratório de Microbiologia - IST Química e Meio Ambiente.
gaasantos@firjan.com.br

Rafael Christian Chavez Rocha
Analista de Serviços Tecnológicos II – Laboratório de Análise Elementar – IST Química e Meio Ambiente.
racrocha@firjan.com.br

Vitor Cornaqui Pereira Marrocos
Analista de Serviços Tecnológicos II - Laboratório de Análise Elementar – IST Química e Meio Ambiente.
vcmarrocos@firjan.com.br

Vinicius Tavares Kütter
Doutor em Geociências (Geoquímica). Professor adjunto da Universidade Federal do Pará (UFPA).
kutter@ufpa.br

Responsáveis pelas análises laboratoriais - LABAGUAS / LABSPECTRO / PUC-Rio

Coordenadores

José Marcus Godoy

Químico, Doutor em Química Analítica, Professor do Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento Química – PUC-Rio. jmgodoy@puc-rio.br

CRQ-III nº: 03211017

Tatiana D. Saint Pierre

Química, Doutora em Química Analítica, Professora do Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento Química – PUC-Rio. tatispierre@puc-rio.br

CRQ-III nº: 05200920

Equipe

Rodrigo Araújo Gonçalves

Doutor em Química Analítica, Depto. Química – PUC-Rio. rodrigoag@puc-rio.br

Douglas Felipe Cordeiro de Oliveira

Técnico em Química, Departamento Química – PUC-Rio. douglasfcoliveira@gmail.com

Maurício de Oliveira Dupim

Técnico em Química, Departamento Química – PUC-Rio. icpoes@puc-rio.br

CRQ-III nº: 03416630

Diogo Prado Mendes

Técnico em Química, Departamento Química – PUC-Rio. diogopmendes@gmail.com

Enrique Roy Dionisio Calderón

Técnico em Química, Departamento Química – PUC-Rio. erdckike@gmail.com

RESUMO

Este capítulo apresenta a avaliação dos sedimentos com relação a distribuição de metais e semimetais no escopo do projeto de monitoramento ambiental específico de atividade de perfuração (PMAEper), Fase II, na área geográfica da Bacia de Santos (AGBS). Para isto, amostras de sedimento superficial dos campos de produção de Búzios, Lula e Sapinhoá foram coletadas em 165 estações identificadas como poço ou grade. As amostras foram submetidas a um processo de digestão parcial assistido por micro-ondas empregando uma solução sulfonítrica (0,1% m/m de V2O5 em mistura de HNO3 e H2SO4 1:1) para Hg, ou HNO3 PA subdestilado, para Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn. Os analitos foram quantificados empregando as técnicas de espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS) para o Hg, e de espectrometria de emissão óptica e de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP OES e ICP-MS, respectivamente) para os demais analitos. Análises estatísticas descritivas, exploratórias (NMDS) e inferenciais (PERMANOVA) identificaram diferenças estatisticamente significativas entre os campos analisados. As maiores concentrações médias dos elementos avaliados foram observadas no campo de Búzios, associadas aos maiores teores de sedimentos finos e matéria orgânica, enquanto as menores concentrações, registradas nos campos de LL e SPH, estiveram relacionadas aos maiores teores de areias e carbonatos, destacando a influência das características sedimentológicas na deposição de metais e semimetais. Também foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre as estações de coleta (poço e grade) de BUZ e LL, sendo o bário (Ba) o elemento com a maior contribuição para essa diferenciação, reforçando sua utilidade como indicador da presença de cascalho de perfuração associado ao fluido. Os resultados do cálculo do FE indicam que, de modo geral, as concentrações dos elementos se classificam entre os níveis de depleção e enriquecimento mínimo, com exceção do Ba, que apresenta FE variando de moderada a forte contaminação, especialmente nas amostras das estações de poço de BUZ e LL. Esse resultado sugere um incremento significativo de Ba nesses campos. Contudo, as concentrações da maioria dos metais e do arsênio (As), embora superiores às encontradas no PCR-BS, provavelmente devido as diferentes metodologias analíticas e desenhos amostrais, mostraram-se semelhantes às

reportadas em outros estudos da literatura. De acordo com os valores-guia estabelecidos pelo CONAMA e pela NOAA, a qualidade dos sedimentos foi classificada como boa a ótima, indicando que não há risco significativo à biota.

IV.3.1 – INTRODUÇÃO

Os sedimentos marinhos e costeiros registram informações valiosas sobre sua origem e os processos que moldaram a bacia sedimentar até seu estado atual. Eles atuam como reservatórios de elementos químicos, incluindo metais, acumulando e armazenando esses elementos ao longo do tempo. Assim, influenciam a composição química dos ecossistemas aquáticos e funcionam como indicadores da qualidade ambiental e da água (Förstner & Wittmann, 1983). A introdução de metais como mercúrio, cádmio, chumbo, níquel e zinco nos ambientes aquáticos ocorre por meio de processos naturais, como a erosão e o intemperismo de rochas e solos (Berner & Berner, 2012), atividade hidrotermal em águas profundas (German & Von Damm, 2004) e ciclos biogeoquímicos relacionados à decomposição da matéria orgânica, que influenciam diretamente a disponibilidade desses elementos (Froelich *et al.*, 1979).

Além dos processos naturais, as atividades antropogênicas contribuem significativamente, correspondendo a cerca de 70 % do aporte anual de metais nos oceanos (Förstner & Wittmann, 1983; De Rezende *et al.*, 2017), com importante destaque para atividades industriais (Förstner & Wittmann, 1983), agrícolas, onde o uso de fertilizantes pode lixiviar os metais presentes no solo para corpos d'água próximos (Carpenter *et al.*, 1998) e outras atividades, como descargas fluviais de origem continental (Lacerda *et al.*, 1993; Perin *et al.*, 1997).

A atividade de E&P de petróleo também pode contribuir para a liberação de metais no oceano, principalmente em casos de acidentes operacionais. No entanto, essa atividade tem sido conduzida com segurança em águas jurisdicionais brasileiras e desempenha um papel fundamental como fonte de energia para diversas aplicações. Além disso, representa uma importante fonte de receita, gerando empregos e impulsionando o desenvolvimento econômico (Cozzi & Gould, 2020).

No contexto das atividades relacionadas à perfuração de poços, o bário é comumente encontrado em regiões de atividade de E&P, sendo um

dos componentes do fluido de perfuração convencional à base de água, na forma de sulfato de bário (BaSO_4) (Ibrahim *et al.*, 2017). Consequentemente, a concentração de bário nos sedimentos em áreas de descarte de cascalho próximas a poços de exploração indica a presença de efluentes derivados deste tipo de atividade (Aagaard-Sørensen *et al.*, 2018).

Além do bário, outros elementos associados à E&P podem ser incorporados na matriz sedimentar, como Al, Cu, Mn e Ni, que suas respectivas concentrações aumentadas após o início de perfuração. (Pozebon *et al.*, 2005; Rezende *et al.*, 2002). Outra importante fonte de liberação de metais e semimetais está associada à corrosão de tubulações submersas e ao uso de tintas antincrustantes e revestimentos protetores. Esses aportes podem modificar a biogeoquímica dos sedimentos marinhos, gerando poluição crônica que afeta os organismos bentônicos e compromete a qualidade do habitat (Kingston, 2002; Neff *et al.*, 2011; Rezende *et al.*, 2002).

Dentre as bacias sedimentares na margem continental brasileira, a Bacia de Santos apresenta elevada complexidade, principalmente devido à sua ampla extensão e à variedade de processos oceanográficos que ocorrem ao longo de sua área. Exemplos disso incluem a ressurgência próxima a Cabo Frio, na área Norte da Bacia, e a entrada de águas menos salinas provenientes da pluma do rio La Plata ao Sul (Petrobras, 2022). A região denominada de Área Geográfica da Bacia de Santos (AGBS) se estende pelos litorais dos estados do Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Santa Catarina, ocupando uma área de cerca de 350.000 km², com profundidades que atingem até 3.000 metros. Ao Norte, é delimitada pela Bacia de Campos, na região do Alto de Cabo Frio, e ao Sul, pela Bacia de Pelotas, na área da Plataforma de Florianópolis (Lourenço *et al.*, 2007).

Segundo sumário geológico e oferta de setores para E&P de petróleo elaborado pela ANP (2017), os principais reservatórios de petróleo da Bacia de Santos são Piçarras-Itapema/Barra Velha, Piçarras-Guarujá e Itajaí-Açu-Ilha Bela, em que a Formação Itapema e Barra Velha desempenham um papel importante na exploração do pré-sal, ocorrida a partir de 2006. Desde

então, estudos ambientais sobre a região de Santos foram publicados na literatura (Cesar *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2017; Kim *et al.*, 2018; Torres *et al.*, 2009), onde a atividade do Porto de Santos foi identificada como uma importante fonte antropogênica de aporte de metais e semimetais no sedimento marinho da região.

Neste contexto, a análise biogeoquímica dos sedimentos fornece informações cruciais para detectar alterações no ecossistema, identificar fontes de poluição e subsidiar ações corretivas que promovam a preservação ambiental e o desenvolvimento sustentável (Johnston *et al.*, 2016). Dados obtidos no monitoramento ambiental marinho embasam a formulação de políticas públicas e regulamentações ambientais (MacDonald *et al.*, 2000), contexto onde se insere o Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração da área geográfica da Bacia de Santos (PMAEper-AGBS) Fase II. Neste capítulo foi avaliada a qualidade ambiental com base nas concentrações de metais e semimetais em amostras de sedimento coletadas no âmbito do Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração (PMAEper) na Área Geográfica da Bacia de Santos (AGBS). No total, foram avaliadas 165 estações, sendo 109 estações de grade e 56 estações de poço, localizadas no entorno de poços pré-selecionados em três campos produtores: Búzios (BUZ), com 49 estações; Lula (LL), com 101 estações; e Sapinhoá (SPH), com 15 estações.

IV.3.1.1 – Objetivo Principal

A Etapa I do Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração (PMAEper) Fase II tem como objetivo principal avaliar o compartimento sedimento ao redor de poços já perfurados nas áreas geográficas do Espírito Santo, da Bacia de Campos e da Bacia de Santos. Para esta etapa foi proposta a utilização de indicadores químicos da deposição dos cascalhos e fluidos da atividade de perfuração visando o mapeamento de áreas com alterações na qualidade do sedimento.

IV.3.1.1.1 – Objetivos Específicos

O objetivo deste capítulo é apresentar os dados das análises de metais e semimetais (Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, V e Zn) em amostras de sedimento adquiridas durante a campanha de coleta na Área Geográfica da Bacia de Santos (AGBS) que compõem a Etapa I do PMAEper Fase II, com enfoque em:

- Caracterizar as condições ambientais em relação à presença de metais e semimetais no entorno de poços produtores selecionados em três campos da AGBS: Búzios (BUZ), Lula (LL) e Sapinhoá (SPH);
- Comparar os resultados entre campos e entre as estações de grade e de poço em cada campo amostrado na AGBS;
- Identificar as zonas de deposição do descarte de cascalho através das análises de metais e semimetais; e
- Avaliar o impacto das atividades de perfuração nas concentrações de metais e semimetais na área de influência dos campos selecionados, por meio do cálculo do fator de enriquecimento e da comparação com os valores de referência de qualidade de sedimento nacionais e internacionais.

IV.3.2 – METODOLOGIAS APLICADAS

IV.3.2.1 – Metodologia Analítica

A determinação das concentrações de elementos nos sedimentos marinhos coletados no PMAEper-AGBS (detalhes sobre os métodos de campo estão apresentados no Capítulo III, item III.1 – MÉTODOS DE AMOSTRAGEM) foi feita após digestão ácida das amostras secas e moídas e quantificação pelas técnicas espectrométricas multielementares com plasma, ICP-OES (espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado) e ICP-MS (espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado). Ambas as técnicas multielementares proporcionam alta velocidade analítica, e são complementares em relação à sensibilidade, sendo ICP-OES mais adequada aos elementos que apresentam maiores concentrações (Al, Ba, Cr, Fe, Mn e V) e ICP-MS aos minoritários (As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn).

No caso do mercúrio, que é um elemento volátil, a extração é feita diretamente nas amostras úmidas de sedimentos e a quantificação é realizada por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio de mercúrio (CV AAS). As metodologias de preparo e análise das amostras são descritas a seguir, seguindo a divisão por grupos de elementos e respectivas técnicas analíticas empregadas.

IV.3.2.1.1 – Pré-tratamento das amostras – Metais e Semimetais, exceto Hg

Secagem

As amostras de sedimento congeladas (-20 °C) foram recebidas no Laboratório de Caracterização de Águas (LABÁGUAS) da PUC-Rio em tubos Falcon de 50 mL (métodos aplicados durante a amostragem estão descritas no Capítulo III – METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM, ANALÍTICA E DE TRATAMENTO DE DADOS). Todo o conteúdo do frasco de cada amostra de sedimento foi transferido para placa de Petri de policarbonato identificadas com os códigos das amostras. As placas de Petri com as amostras foram pesadas

em balança semianalítica (BG 4400, Gehaka, Brasil) e colocadas em estufa com circulação e renovação de ar (modelo SL-102, Solab, Brasil) para secagem a 60 °C por 24 h. Após esse tempo, as amostras foram esfriadas em dessecador, pesadas e colocadas na estufa a 60 °C por mais 1 h ou até peso constante. Após secagem, as placas de Petri resfriadas à temperatura ambiente em dessecador foram novamente pesadas e armazenadas de volta no dessecador até a maceração.

Maceração

Todo o conteúdo da placa de Petri contendo a amostra de sedimento seca foi transferido para o recipiente do macerador de ágata (RM 200, Retsch, USA) para maceração e homogeneização, durante nove minutos. Depois da maceração, as amostras moídas foram transferidas de volta para as placas de Petri identificadas, e guardadas em dessecador até a digestão. Após maceração de cada amostra, o recipiente do moinho foi lavado com água da torneira, enxaguado com água ultrapura e seco com papel toalha, antes de receber nova amostra.

Extração

Cada amostra de sedimento foi submetida à digestão no forno de micro-ondas (modelo MDS-15 da Sineo Microwave Chemistry Technology, China), em triplicata, seguindo o método U.S.EPA 3051A. Cada réplica foi pesada diretamente no frasco de Teflon do forno de micro-ondas, em balança analítica (AY220, Shimadzu, Brasil). Alíquotas de aproximadamente 0,5 g foram pesadas com precisão de 0,1 mg e adicionados 10,0 mL de ácido nítrico PA concentrado bidestilado, lentamente para evitar respingos ou reações violentas. Os frascos foram fechados e submetidos ao programa de temperatura do forno. Após a digestão, os frascos foram mantidos na capela à temperatura ambiente por 1 h para resfriamento. Em seguida o conteúdo foi transferido para tubos Falcon de 15 mL, pesados e centrifugados a 4000 rpm por 5 min. O sobrenadante foi transferido para outro tubo Falcon de 15 mL. Os tubos ficaram armazenados em geladeira até a diluição e análise. Cada ciclo de digestão foi aplicado ao carrossel com capacidade para 15 frascos, sendo 4

amostras, em triplicata, 1 branco do método (BrM) e 2 amostras certificadas (PACS-3, *Marine Sediment Reference Material for Trace Metals and Other Constituents*, NRCC, Canadá).

Diluição

As soluções das amostras armazenadas em geladeira foram deixadas na bancada do laboratório por, pelo menos, 1 h, para atingirem a temperatura ambiente, e depois foram diluídas. As diluições foram feitas em triplicata, transferindo-se 0,50 mL da solução de cada replicata de cada amostra para tubos Falcon de 15 mL e adicionando-se 9,50 mL de água ultrapura. Como padrão interno, foi adicionado, a cada tubo, solução (10 mg L^{-1}) de escândio (Sc) para concentração final de 1 mg L^{-1} . As massas correspondentes de solução da amostra e da solução final foram pesadas em balança analítica e anotadas, para fins de cálculo das concentrações.

IV.3.2.1.2 – Pré-tratamento das amostras de Hg

Extração

Foram pesados, em triplicata, com precisão de 0,1 mg, cerca de 1,0 g dos sedimentos úmidos, em tubos tipo Falcon de 50 mL e adicionados 10 mL de solução sulfonítrica ($0,1\% \text{ m/m}$ de pentóxido de vanádio (V_2O_5) em mistura de HNO_3 e H_2SO_4 1:1) para dissolução parcial do material (Gonçalves, 2018). Posteriormente, as amostras foram aquecidas a 90°C , em bloco digestor, por 1 h. Após resfriamento à temperatura ambiente, as amostras foram centrifugadas por 3 min a 3000 rpm, e o sobrenadante separado para um segundo tubo tipo Falcon de 50 mL (tubo A). Ao resíduo, foram acrescentados 10 mL de água ultrapura, homogeneizado e levado novamente à centrifugação, nas mesmas condições. Ao término desta etapa, o sobrenadante foi adicionado ao extrato previamente separado no tubo tipo Falcon de 50 mL (tubo A), e à solução resultante foi adicionado excesso de solução de permanganato de potássio (KMnO_4) $5\% \text{ m/v}$ até a manutenção da sua forma oxidada indicada pela coloração violeta na solução.

IV.3.2.1.3 – Determinação elementar em amostras de sedimentos

Determinação por ICP OES: Al, Ba, Cr, Fe, Mn e V

As análises foram feitas no espectrômetro Optima 7300 DV (PerkinElmer, USA), empregando nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica (ambos Glass Expansion, USA) e injetor de alumina de 2,0 mm de diâmetro interno (PerkinElmer) (Gonçalves *et al.*, 2020). As condições operacionais foram: 1400 W de potência da radiofrequência, 15 L min⁻¹ de vazão de argônio do plasma, 0,6 L min⁻¹ de vazão de argônio auxiliar, 0,55 L min⁻¹ de vazão de argônio nebulizador e 1,5 mL min⁻¹ de vazão de amostra. Todos os elementos foram determinados no modo de vista axial do equipamento.

Os comprimentos de onda (λ) utilizados na determinação dos elementos estudados estão apresentadas na Tabela IV.3.2.1.3-1.

Tabela IV.3.2.1.3-1: Comprimentos de onda (λ) empregados na determinação elementar por ICP OES.

Elemento	λ (nm)
Al	306,153
Ba	455,403
Cr	267,716
Fe	259,939
Mn	257,610
V	311,071

As soluções analíticas foram preparadas em tubos Falcon de 15 mL, a partir da solução-padrão multielementar Merck IV, soluções monoelementares de Al e de Fe (Titrisol, Merck) e solução multielementar G9V-ICP (Qhemis High Purity), por diluição, em massa, com solução aquosa de ácido nítrico 10 %. Foram preparadas 4 ou 5 soluções analíticas, a depender do elemento. O branco da curva analítica (BrA) foi uma solução de ácido nítrico 10 %. Os dados das concentrações, sensibilidade (*slope*), desvio-padrão de 10 medidas do branco (SD), limites de detecção instrumental (LOD_{inst}) e limites de detecção do método (LOD_{met}) das curvas analíticas estão apresentados na Tabela

IV.3.2.1.3-2. Exceto as concentrações dos analitos nas curvas analíticas, que foram pré-estabelecidas e utilizadas sempre as mesmas em todas as análises, os outros parâmetros apresentados na tabela foram medidos e determinados a cada dia de análise e, para fins de exemplo, os valores apresentados são aqueles obtidos nas últimas análises. Os limites de detecção instrumentais foram calculados como 3 vezes o SD de 10 medidas do branco dividido pela sensibilidade da curva. Os limites de detecção do método (LOD_{met}) foram calculados como os limites de detecção instrumental (LOD_{inst}) multiplicados pelo fator de diluição da amostra (27x).

Tabela IV.3.2.1.3-2: Dados da curva analítica de calibração, desvio padrão (SD) dos brancos e limites de detecção instrumental e do método, para a determinação de Al, Ba, Cr, Fe, Mn e V por ICP OES.

Elemento	Concentrações (mg kg ⁻¹)	Slope (Intensidade/(mg kg ⁻¹))	SD (Intensidade)	LOD_{inst} (mg kg ⁻¹)	LOD_{met} (mg kg ⁻¹)
Al	10 - 20 - 50 - 80	79620	57,3	0,00216	0,05829
Ba	0,1 - 0,2 - 0,5 - 1	168300	15,28	0,00027	0,00735
Cr	0,1 - 0,2 - 0,5 - 1	94460	26,3	0,00084	0,02255
Fe	10 - 20 - 50 - 100	101900	27,22	0,00080	0,02164
Mn	0,1 - 0,2 - 0,5 - 1	662900	35,13	0,00016	0,00429
V	0,1 - 0,2 - 0,5 - 1	176900	24,46	0,00041	0,01120

Determinação por ICP-MS: As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn

As quantificações foram realizadas para Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, e separadamente para As. As análises foram feitas no espectrômetro Nexlon 300X (PerkinElmer, USA), empregando nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica (ambos Glass Expansion, USA) e injetor de quartzo de 2,0 mm de diâmetro interno (PerkinElmer). As condições operacionais foram: 1000 W de potência da radiofrequência, 17 L min⁻¹ de vazão de argônio do plasma, 1,0 L min⁻¹ de vazão de argônio auxiliar, e 0,94 mL min⁻¹ de vazão de argônio de nebulização.

As soluções analíticas para a construção da curva de calibração foram preparadas em tubos Falcon de 15 mL, a partir da solução-padrão monoelementar de cada um dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn (CertiPUR®, Merck)

por diluição, em massa, com solução aquosa de ácido nítrico 10 %. Para o As, as soluções foram preparadas a partir de solução-padrão monoelementar contendo As rastreado ao SRM do NIST H_3AsO_4 em HNO_3 2-3% 1000 mg L^{-1} As Certipur®. Para cada elemento, foram preparadas sete soluções analíticas, com concentrações aproximadas em ordem crescente de concentração (Tabela IV.3.2.1.3). O branco da curva foi lido como uma solução 10 % de ácido nítrico. Como padrão interno, foi utilizada uma solução de ródio (Rh) 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ introduzida em linha, junto com todas as soluções (brancos, soluções analíticas e amostras), através de uma conexão em Y.

Os dados de isótopo monitorado, sensibilidade (*slope*), desvio-padrão de dez medidas do branco (SD), limites de detecção instrumental (LOD_{inst}) e limites de detecção do método (LOD_{met}) da curva analítica estão apresentados na Tabela IV.3.2.1.3.3 abaixo. Os limites de detecção instrumentais foram calculados como sendo três vezes o SD do branco dividido pela sensibilidade (*slope*) da curva. Os limites de detecção do método foram calculados como os LOD_{inst} multiplicados pelo fator de diluição da amostra (27x).

Tabela IV.3.2.1.3-3: Dados da curva analítica de calibração, desvio padrão dos brancos e limites de detecção instrumental e do método, para a determinação de As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn por ICP-MS.

Elemento	Concentrações (mg kg^{-1})	Slope (CPS ratio/(mg kg^{-1}))	SD (CPS ratio)	LOD_{inst} (mg kg^{-1})	LOD_{met} (mg kg^{-1})
As	2 – 4 – 10 – 20 – 40 – 100 – 200	2054,8	8,527	0,00001	0,00034
Cd	0,02 – 0,04 – 0,10 – 0,20 – 0,40 – 1,0 – 2,0	0,03091	0,00033	0,00003	0,00087
Cu	1 – 2 – 5 – 10 – 20 – 50 – 100	0,06154	0,00066	0,00003	0,00087
Ni*	1 – 2 – 5 – 10 – 20 – 50 – 100	0,02926	0,00033	0,00003	0,00092
Pb	1 – 2 – 5 – 10 – 20 – 50 – 100	0,09965	0,00002	0,00001	0,00006
Zn	2 – 4 – 10 – 20 – 40 – 100 – 200	0,02005	0,00276	0,00041	0,01113

*De forma complementar, para confirmar as concentrações de Ni do campo de Sapinhoá, foram feitas reanálises deste elemento no laboratório do SENAI, seguindo a mesma metodologia e extração e quantificação. A saber: (1) curva de calibração com concentrações variando de 0,001 mg kg^{-1} a 0,08 mg kg^{-1} ; (2) coeficiente angular de 1992003 CPS ratio/ mg L^{-1} ; e (3) $\text{LOD}_{\text{inst}} = 0,002 \text{ mg L}^{-1}$.

Determinação por CV AAS: Hg

O procedimento para a determinação da concentração de mercúrio (Hg) nas soluções consiste em adicionar, no momento da análise, volume suficiente de uma solução de cloridrato de hidroxilamina ($[\text{NH}_3\text{O}]\text{Cl}$) 10 % m/v apenas para a redução do excesso de KMnO_4 , indicado pelo descoramento da solução violeta. Depois disso, as soluções são avolumadas a 50 mL, homogeneizadas, e retiradas três alíquotas de 10 mL para os frascos de geração de vapor frio de Hg.

As determinações foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica modelo RA-915 equipado com gerador de vapor frio modelo RP-91 (LUMEX, Rússia).

A redução do íon mercurioso (Hg_2^{2+}) a mercúrio elementar (Hg^0) foi realizada com a adição de 1,0 mL de solução de cloreto estânico (SnCl_2) 20 % m/v ao frasco reacional do equipamento. Utilizou-se ar comprimido, com vazão de $2,0 \text{ L min}^{-1}$, para promover uma vigorosa agitação da solução e, conseqüentemente, a liberação do vapor de Hg, que é então conduzido para a célula de absorção com o auxílio do ar comprimido, permitindo a sua quantificação nas soluções das amostras.

A partir dos dados de preparo das amostras e curvas de calibração, calculou-se a concentração de mercúrio, em mg kg^{-1} . O cálculo do limite de detecção foi realizado a partir da razão entre três desvios padrão das leituras do branco instrumental ($n=10$) e o coeficiente angular da curva de calibração. Os valores obtidos para o limite de detecção instrumental (LOD_{inst}) foram menores ou iguais a $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$, assim como os valores de limite de detecção do método (LOD_{met}) estiveram abaixo de $0,001 \text{ mg kg}^{-1}$.

IV.3.2.1.4 – Controles Analíticos

Todo o processo de análise das amostras foi registrado visando o controle de qualidade das diferentes etapas realizadas até o fornecimento dos resultados. As análises das amostras ocorreram em triplicata. Também foram preparadas curvas de calibração (a partir de soluções padrão), mantendo os desvios padrão em até 10%. Além das amostras de sedimento coletadas, também foram analisadas amostras denominadas controles (“brancos”) de diferentes tipos: 1) brancos de frascaria (BrF) e 2) brancos de campo (BrC), para verificar possível interferência das condições de amostragem durante a coleta; 3) branco de método (BrM), para verificar possível interferência durante o processamento em laboratório (cada batelada de preparo das amostras foi acompanhada, em paralelo, por dois brancos do método contendo todos os reagentes utilizados); e 4) branco da curva analítica (BrA), para verificar possível interferência durante o preparo das soluções analíticas.

Também foi realizado o controle da estabilidade das curvas de calibração (QC), e a análise de amostras controle do laboratório (ACL), que foram materiais de referência certificados. Os controles de qualidade analítica adotados no presente estudo estão apresentados na Tabela IV.3.2.1.4-1.

Tabela IV.3.2.1.4-1: Controles de qualidade analítica adotados no presente estudo e respectiva descrição/frequência.

Controle	Parâmetros	Descrição / periodicidade
Branco de Campo (BC)	<i>Ausência dos elementos-alvo ou em concentrações baixas (próximas ao Limite de Quantificação (LOQ¹)). Os resultados destes brancos devem ser avaliados pela PETROBRAS para tomada de decisões.</i>	Branco de campo utilizado por lote de amostras entregues para cada matriz. Frasco permaneceu aberto durante a amostragem ² .
Branco de Frascaria (BF)	<i>Ausência dos elementos-alvo. Se forem detectados elementos-alvo em concentrações significativas sugere-se descontaminar a frascaria com reagentes de maior pureza</i>	Branco de frasco de coleta utilizado por lote de amostras entregues para cada matriz. O branco de frascaria seguiu o procedimento do BrC ² .
Branco do Método (BM)	<i>Ausência dos elementos-alvo ou em concentrações baixas (próximas ao LOQ). Se forem detectados elementos em concentrações significativas sugere-se verificar as condições metodológicas e, após identificado e corrigido o problema, se for o caso, refazer as amostras do lote não-conforme.</i>	Todas as bateladas de preparo das amostras no forno de micro-ondas foram acompanhadas, em paralelo, por dois BrM contendo somente ácido nítrico concentrado e, após aplicação do programa do forno, o conteúdo transferido para tubos Falcon com água ultrapura (Milli-Q®).
Branco do Equipamento (BrA)	<i>Ausência dos elementos-alvo ou em concentrações baixas (próximas ao Limite de Quantificação (LOQ¹)). Os resultados destes brancos devem ser avaliados pela PETROBRAS para tomada de decisões.</i>	A cada preparo da curva analítica era preparado um branco com ácido nítrico e água ultrapura nas mesmas proporções das soluções analíticas, Checagem diária de contaminação dos equipamentos com leitura do BrA
Controle da Curva de Calibração (QC)	<i>Quando a diferença entre a intensidade do padrão intermediário e da curva analítica foi > 20%, foi realizada a introdução do branco da curva por aproxim. 5 min, e nova verificação do padrão. Se ainda diferença > 20% do sinal original, o equipamento era desligado para proceder limpeza manual do sistema de introdução. Nesse caso, todas as amostras já mensuradas foram reanalisadas.</i>	A cada 15 soluções analisadas, era feita a leitura de um padrão de concentração intermediária da curva analítica para verificar possíveis variações na resposta do equipamento.
Amostra Controle do Laboratório (ACL)	<i>Aceitar se as recuperações em relação às concentrações forem acima dos valores recomendados na norma USEPA 3051A, visto que o procedimento é uma extração.</i>	Para cada batelada de preparo das amostras no forno de micro-ondas, foi preparada uma replicata do material certificado (PACS-3 ³ ou IAES-433 ⁴) submetidas a todas as etapas de preparo das amostras.

Notas:

* Foi considerado que o BM e o BReag são correspondentes já que a preparação e as etapas analíticas de ambos são idênticas.

1 – LOQ = Limite de Quantificação = 3,3 LOD_{met}

2 - Os frascos de branco de campo e branco de frascaria foram preenchidos com água ultrapura, seguindo o procedimento de análise das amostras.

3 - PACS-3 (Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals and Other Constituents, NRCC, Canadá).

4 - IAES-433 (Marine Sediment, Reference Products for Environment and Trade) - fornecido por IAEA International Atomic Energy Agency, Áustria, para Hg.

Controle dos brancos

Os intervalos de concentração medidos para os diferentes brancos para controle de possíveis contaminações nas várias etapas do processo de amostragem e análises por ICP OES (Al, Ba, Cr, Fe, Mn e V), por ICP-MS (As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) e por CV AAS (Hg) estão apresentados na Tabela IV.3.2.1.4-2. Os valores dos brancos de frascos e de campo são iguais ou menores do que o branco do método, evidenciando a ausência de contaminação durante o processo de amostragem.

Tabela IV.3.2.1.4-2: Intervalos (mínimo - máximo) das concentrações medidas de Al, Ba, Cr, Fe, Mn e V por ICP OES, As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn por ICP-MS, e de Hg por CV AAS nos brancos de frascaria (BrF), brancos de campo (BrC), brancos do método (BrM) e brancos da curva analítica (BrA) (n = número de amostras).

Elemento	Concentrações (mg/kg)			
	BrF (n = 3)	BrC (n = 6)	BrM (n = 80 ¹ ; 19 ²)	BrA (n = 12 ¹ ; 12 ²)
Al	< LOD	< LOD	< LOD – 0,127	< LOD – 0,020
As	< LOD	< LOD	< LOD	0,00006 – 0,00012
Ba	< LOD	< LOD	< LOD – 0,013	< LOD
Cd	< LOD	< LOD	< LOD – 0,003	< LOD
Cr	< LOD	< LOD	< LOD – 0,005	< LOD – 0,00219
Cu	< LOD	< LOD	< LOD – 0,0093	< LOD
Fe	< LOD	< LOD	< LOD – 1,106	< LOD – 0,0029
Mn	< LOD	< LOD	< LOD – 0,007	< LOD – 0,00007
Hg*	< LOD	< LOD	0,026 – 0,041	0,026 – 0,039
Ni	< LOD	< LOD	< LOD – 0,0127	< LOD
Pb	< LOD	< LOD	< LOD – 0,006	< LOD
V	< LOD	< LOD	< LOD – 0,008	< LOD – 0,00142
Zn	< LOD	< LOD	< LOD – 0,055	< LOD

Notas: LOD: Limite de detecção. *Os valores de Hg estão em µg L⁻¹.

¹n amostras para todos os elementos exceto Hg.

²n amostral para Hg

Amostra Controle

Para garantir a exatidão dos resultados obtidos, cada batelada de preparo das amostras no forno de micro-ondas, era acompanhada de uma replicata do material certificado PACS-3 (*Marine Sediment Reference Material for Trace Metals*

and Other Constituents, NRCC, Canadá), submetido ao mesmo programa de temperatura do forno e a todas as etapas de preparo das amostras. Para Hg, o material de referência certificado utilizado foi o IAEA-433 (*Marine Sediment, Reference Products for Environment and Trade*) - fornecido por IAEA International Atomic Energy Agency, Áustria. As concentrações certificadas e medidas para os materiais certificados, para controle da exatidão dos métodos de análise por ICP OES, ICP-MS e CV AAS estão apresentados na Tabela IV.3.2.1.4-3.

Tabela IV.3.2.1.4-3: Valores certificados e medidos (média $\pm$ desvio padrão) das concentrações de metais e semimetais no material de referência certificado (CRM) PACS-3 ($n=40$), determinados por ICP OES (Al, Ba, Cr, Fe, Mn e V) e por ICP-MS (As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn), e IAEA-433 ($n=10$), determinado por CV AAS (Hg) (n = número de amostras).

Elemento	Valor Certificado (mg kg ⁻¹)	Valor Medido (mg kg ⁻¹)
Al	66200	19752 $\pm$ 1353
As	26,20	25,40 $\pm$ 2,50
Cd	2,11	2,44 $\pm$ 0,18
Pb	183	194,78 $\pm$ 27,31
Cu	310	273,10 $\pm$ 27,94
Cr	90,7	50,93 $\pm$ 2,23
Fe	40900	31431 $\pm$ 1928
Hg	0,168	0,159 $\pm$ 0,002
Mn	440	245,07 $\pm$ 9,83
Ni	39,5	30,95 $\pm$ 3,07
V	133	83,21 $\pm$ 2,95
Zn	364	384,75 $\pm$ 37,62

O Ba não possui certificação para o PACS, por isso a ausência de valores na coluna referente à concentração esperada no SRM. Observa-se que elementos, como Al, Fe e Mn, presentes na forma de óxidos refratários, e Cr, tiveram recuperações medidas menores do que 80 % do valor certificado. Esse resultado é considerado aceitável, uma vez que o procedimento de preparo da amostra envolve

uma extração pseudo-total, e não uma decomposição total. Essa observação está em conformidade com o descrito no método U.S. EPA 3051A (2007).

IV.3.2.2 – Metodologia de Tratamento e Análise de Dados

Os resultados obtidos para cada elemento foram explorados através da estatística descritiva básica (média, desvio-padrão, mediana, mínimo e máximo), para todas as amostras (geral) e para as diferentes estações, poço e grade, de cada campo estudado.

Para a realização das análises multivariadas, devido à diferença na ordem de grandeza das concentrações dos diferentes elementos analisados, os resultados foram normalizados para base logarítmica. A avaliação das análises exploratórias multivariadas dos resultados de metais e semimetais em sedimentos foi realizada a partir da interpretação das Análises de ordenação NMDS (similaridade – distância Euclidiana). Comparações das concentrações dos elementos estudados entre os campos, sem diferenciar poço e grade e entre poço e grade para cada campo foram realizadas a partir da interpretação de análises PERMANOVA e de ordenação através dos gráficos NMDS. Para ajudar na interpretação dos resultados do NMDS, foram adicionados posteriormente os vetores das variáveis, construídos a partir das correlações de Pearson. Adicionalmente, análises de PERMDISP, baseadas nas matrizes usadas nas análises PERMANOVA, foram utilizadas para verificação da homogeneidade na dispersão dos dados em casos de desbalanceamento amostral, como complementação dos resultados observados nas análises PERMANOVA.

Os resultados completos das análises inferenciais (PERMANOVA e PERMDISP) são apresentadas no ANEXO IV.3.7-1. A análise multivariada SIMPER (similaridade de porcentagens) que tem como objetivo identificar os elementos que apresentam a maior contribuição na diferenciação entre grupos de amostras também se encontra no ANEXO IV.3.7-2. Mais detalhes sobre a abordagem estatística adotada podem ser encontrados no Capítulo III, item III.3 – METODOLOGIA DE TRATAMENTO E ANÁLISE DE DADOS. IV.3.3 – RESULTADOS.

Também foram avaliadas as correlações de Spearman entre as concentrações de metais e semimetais e concentrações totais de carbono orgânico e, carbonatos e as frações granulométricas, para todas as estações e separadamente para as estações de poço e para as estações de grade.

O cálculo do fator de enriquecimento (FE) foi realizado a fim de avaliar um possível incremento de metais e semimetais nos sedimentos, diferenciando entre concentrações naturais e aquelas resultantes de atividades antropogênicas. Para este estudo, o FE foi calculado conforme a fórmula $FE = (C_i/C_n)_{amostra} / (C_i/C_n)_{valor\ de\ referência}$. Onde, C_i refere-se à concentração do elemento de interesse e C_n refere-se à concentração de Al (Förstner, 1989, Szefer & Skwarzec, 1988). A normalização das concentrações dos elementos de interesse foram realizados em função da concentração de Al, devido suas características conservativas, pouco influenciadas por fatores diagenéticos, biogênicos ou químicos (Delgado *et al.*, 2010; Förstner & Wittmann, 1983; Loring & Rantala, 1992).

Para a determinação dos valores de referência *Baseline Geoquímico* foi utilizada o teste *Median $\pm$ 2*Median Absolute Deviation* (MAD), baseado na transformação dos dados em logaritmos e, em seguida, a mediana e o desvio absoluto da mediana são calculados a partir desse conjunto. Com base nesses valores, os limites inferiores (obtidos com o uso de um operador negativo) e superiores (obtidos com o uso de um operador positivo) são determinados em uma escala logarítmica e as técnicas utilizando percentis P75°, P90°, P95° e P98°.

Esses testes foram utilizados em diversos estudos de background geoquímico (Reimann *et al.*, 2005; Reimann & De Caritat, 2017; Rente, 2023; Sahoo *et al.*, 2020; Salomão *et al.*, 2020) e vem sendo amplamente empregados pelo Serviço Geológico do Brasil no mapeamento de bacias hidrográficas e na prospecção geoquímica (Ferreira *et al.*, 2024). Vale ressaltar que os valores calculados neste estudo foram baseados nos resultados da campanha do Projeto de Caracterização da Bacia de Santos, com isso foi gerado o baseline referente ao período de coleta das amostras, ocorrido entre o inverno de 2019 e verão de 2021 (ANEXO IV.3.7-5). Esta metodologia permite definir um baseline geoquímico conforme descrito por Darnley *et al.* (1995) onde, “baseline geoquímico é a variação predominante na concentração de um elemento no ambiente superficial e, além

disso, indica o conteúdo real de um elemento em um determinado ponto no tempo; inclui as concentrações naturais geogênicas (background geoquímico) e a contribuição antropogênica difusa”.

O método mMAD é considerado o método mais robusto, em estudos que exigem uma análise rigorosa de dados geoquímicos e ambientais (Reimann *et al.*, 2005). Mas, para seu uso é necessário que os dados possuam uma distribuição normal, o que praticamente não ocorre quando se trata de dados geoquímicos. Por este motivo, antes da aplicação, é necessário realizar a transformação com logaritmo na base 10.

Para calcular mMAD é utilizada a fórmula: $MAD = K * Mediana (|X_i - Mediana(X)|)$, onde:

K = uma constante para o ajuste a uma distribuição normal ($K = 1,4826$);

X_i = Concentração da mediana.

Os limites superior e inferior do mMAD são obtidos, respectivamente, como $Lim_{sup} = Mediana(x) + 2 * MAD$ e $Lim_{inf} = Mediana(x) - 2 * MAD$.

A principal vantagem do seu emprego é que este método permite processar amostras, onde os outliers são superiores a 15 %. Outliers geoquímicos são valores que se originam de distribuições diferentes, frequentemente sobrepostas, associadas a processos que são raros no ambiente. A análise estatística considerando os outliers é importante para indicar processos geoquímicos raros (Ex: indicação de mineralização, reconhecimento de áreas contaminadas, áreas de depleção de elementos). A análise do FE permite estabelecer interpretação dos resultados, e diferenciar possíveis fontes naturais de fontes antropogênicas.

Adicionalmente, os dados foram avaliados a partir da normalização por alumínio principalmente para analisar as comparações entre as estações de grade e poço. A razão metal/Al também pode indicar eventuais aumentos ou diminuições nas concentrações associadas a processos autóctones, uma vez que o Al é considerado um elemento conservativo, pouco sujeito a alterações durante o transporte e deposição. Essa normalização é importante para reduzir ou eliminar

os efeitos da granulometria (Delgado *et al.*, 2010; Förstner & Wittmann, 1983; Loring & Rantala, 1992).

Além disso, as concentrações obtidas para os elementos avaliados foram comparados com aqueles preconizados pelos guias de qualidades estabelecidos pelos órgãos internacionais (NOAA/NRCC) e nacionais (CONAMA) baseado em valores de baixa probabilidade de risco à biota (TEL ou nível 1) e de risco provável à biota (PEL ou nível 2). Os critérios empregados para qualidade do sedimento foram estabelecidos pela CETESB, de acordo com os valores de referência citados, como apresentado na Tabela IV.3.2.2-1 a seguir.

Tabela IV.3.2.2-1: Critérios de qualidade de sedimento (CQS) estabelecidos pela CETESB para concentração dos elementos (em mg kg^{-1}) com valores de referência estabelecidos pela NOAA (2008).

CQS CETESB	Ótima	Boa	Regular	Ruim	Péssima
NOAA SQuiRT	<TEL	TEL	TEL+0,5 (PEL-TEL)	PEL	1,5 PEL
As	< 7,24	7,24 - 24,42	24,42 - 41,6	41,6 - 62,4	> 52,4
Cd	< 0,68	0,68 - 2,44	2,44 - 4,21	4,21 - 6,31	> 6,31
Pb	< 30,24	30,24 - 71,12	71,12 - 112	112 - 168	> 168
Cu	< 18,7	18,7 - 63,35	63,35 - 108	108 - 162	> 162
Cr	< 52,3	52,3 - 106,15	106,16 - 160	160 - 240	> 240
Hg	< 0,13	0,13 - 0,41	0,41 - 0,7	0,7 - 1,05	> 1,05
Ni	< 15,9	15,9 - 29,35	29,35 - 42,8	42,8 - 64,2	> 64,2
Zn	< 124	124 - 197,5	197,5 - 271	271 - 406,5	> 406,5

IV.3.3 – RESULTADOS

IV.3.3.1 – Distribuição de Metais e Semimetais

A estatística descritiva (média, desvio-padrão, coeficiente de variação (CV), mediana, mínimo e máximo) das concentrações dos 13 elementos estudados (Al, As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Ni, V e Zn) em cada campo da AGBS: Búzios (BUZ), Lula (LL) e Sapinhoá (SPH) estão apresentadas no ANEXO IV.3.7-3. Esses elementos foram quantificados em amostras de estações coletadas próximas aos poços (Poço) e no seu entorno (Grade). Mapas de distribuição espacial dos elementos estão apresentados no ANEXO IV.3.7-4.

As concentrações de cada elemento avaliado foram apresentadas separadamente para cada campo, diferenciando entre amostras coletadas próximas ao poço (P) e amostras coletadas nas regiões definidas pelas grades (G). Os resultados foram ilustrados por meio de gráficos de barra, com auxílio do gráfico de caixas (*boxplot*), para facilitar a visualização das concentrações destes elementos entre os campos BUZ, LL e SPH.

IV.3.3.1.1 – Alumínio, Ferro, Cromo e Vanádio

A distribuição de Al, Fe, Cr e V nos campos BUZ, LL e SPH seguiu um padrão semelhante, com medianas de concentração mais elevadas observadas em BUZ, campo localizado mais ao norte da AGBS (Al = 24781 mg kg⁻¹; Fe = 20768 mg kg⁻¹; Cr = 31,4 mg kg⁻¹ e V = 47,7 mg kg⁻¹) (Figura IV.3.3.1.1-1 (A)). Nos campos de LL e SPH, as concentrações de Al, Fe, Cr e V foram relativamente semelhantes, com pequenas variações.

A distribuição destes metais entre as estações de poço e grade segue um padrão onde, de modo geral, as concentrações médias foram mais elevadas nas estações de poço. A diferença entre as estações de poço e grade foi mais acentuada em BUZ para Al, Fe e Cr, enquanto para V, a maior discrepância ocorreu em SPH.

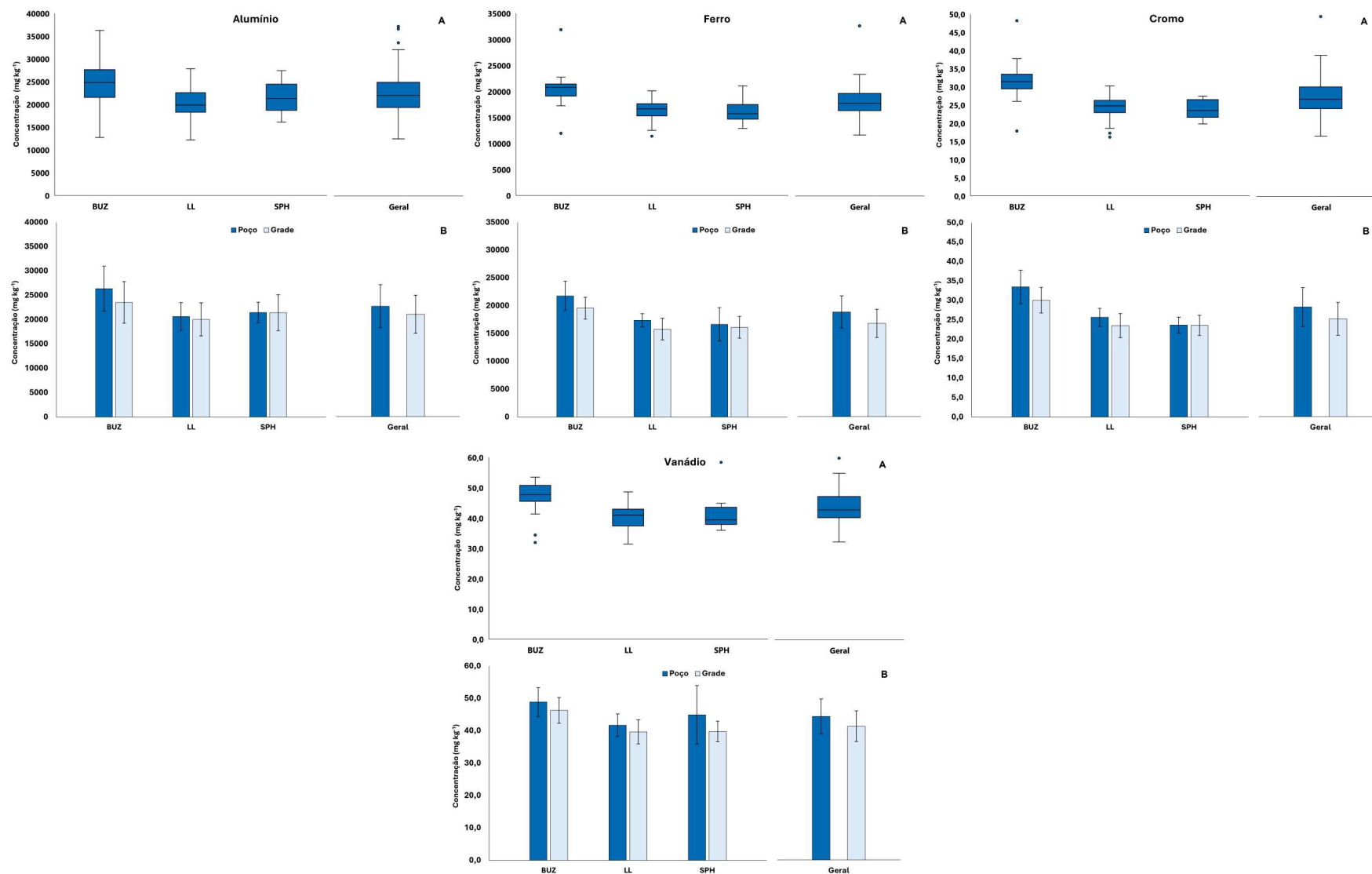


Figura IV.3.3.1.1-1: Concentrações de Al, Fe, Cr e V (mg kg⁻¹). **A:** Gráfico boxplot considerando as estações poço e grade em conjunto (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers). Geral representa o conjunto de dados dos campos; **B:** Gráfico de barras dos valores médios e desvios-padrão das estações poço e grade

IV.3.3.1.2 – Cobre, Zinco e Mercúrio

As concentrações de cobre (Cu) e zinco (Zn) apresentaram padrões de distribuição semelhantes, conforme mostrado na Figura IV.3.3.1.2-1. As medianas de concentração de Cu foram similares entre os três campos, com um valor geral de 18,3 mg kg⁻¹. No entanto, a maior variação foi observada em SPH, onde as concentrações oscilaram entre 12,4 e 27,8 mg kg⁻¹.

Para Zn, essa ampla variação também ocorreu em SPH e BUZ, com concentrações entre 38,3 e 159 mg kg⁻¹ em SPH, e entre 38,1 e 130 mg kg⁻¹ em BUZ. Já no campo de LL, a variação foi menor, oscilando entre 24,7 e 55,3 mg kg⁻¹. Algumas amostras, como BUZ-P#16, BUZ-G#05 e BUZ-G#16, além de SPH-P#01, apresentaram concentrações acima do limite superior das distribuições dos respectivos campos, caracterizando-se como *outliers*.

Já o mercúrio (Hg) apresentou valores variando de 0,006 a 0,023 mg kg⁻¹, com medianas similares entre os campos (Figura IV.3.3.1.2-1). No entanto, a amplitude foi ligeiramente maior em LL (0,006 a 0,023 mg kg⁻¹) em comparação com BUZ (0,006 a 0,014 mg kg⁻¹) e SPH (0,008 a 0,021 mg kg⁻¹). Além disso, as amostras BUZ-P#08, LL-P#18, LL-G#26, LL-G#21 e SPH-P#01 excederam o limite superior da distribuição geral (0,013 mg kg⁻¹), bem como os limites superiores das distribuições de seus respectivos campos.

Em relação à comparação entre as estações de poço e grade (Figura IV.3.3.1.2-1 (B)), observa-se que Cu, Zn e Hg apresentam concentrações médias mais elevadas nas estações de poço. No campo de BUZ, as concentrações médias de Cu, Zn e Hg entre as estações de poço e grade são praticamente similares. No campo de LL, as estações de poço apresentaram valores ligeiramente superiores aqueles das estações de grade. Já em SPH, a diferença entre poço e grade foi mais pronunciada, com concentrações médias de 25,1 ± 1,85 mg kg⁻¹ para Cu, 75,5 ± 55,8 mg kg⁻¹ para Zn e 0,013 ± 0,006 mg kg⁻¹ nas estações de poço, enquanto nas estações de grade os valores foram menores, com médias de 16,7 ± 4,66 mg kg⁻¹ para Cu, 45,2 ± 5,08 mg kg⁻¹ para Zn e 0,009 ± 0,001 mg kg⁻¹ para o Hg.

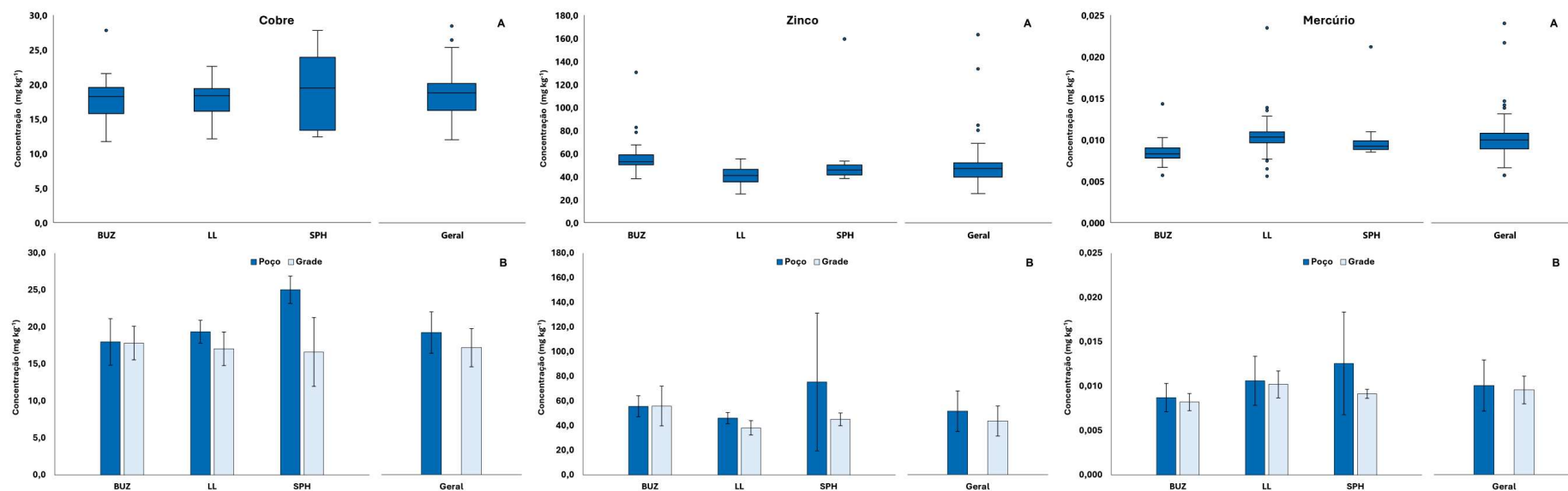


Figura IV.3.3.1.2-1: Concentrações de Cu, Zn e Hg (mg kg^{-1}) nos três campos do PMAEper AGBS. **A:** Gráfico boxplot considerando as estações poço e grade em conjunto (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers). Geral representa o conjunto de todos os campos; **B:** Gráfico de barras dos valores médios e desvios-padrão das estações poço e grade.

IV.3.3.1.3 – Cádmio, Chumbo e Arsênio

A distribuição de Cd, Pb e As apresentou um padrão bem claro de maiores concentrações no campo de BUZ e menores concentrações no campo de SPH. Para o cádmio (Cd), observou-se um gradiente de concentração (Figura IV.3.3.1.3-1 (A)), com a maior mediana em BUZ ($0,21 \text{ mg kg}^{-1}$) e a menor em SPH ($0,15 \text{ mg kg}^{-1}$). Além disso, as amostras BUZ-G#22, 27, 28 e 29 excederam o limite superior da distribuição geral ($0,24 \text{ mg kg}^{-1}$) e dos dados de BUZ ($0,27 \text{ mg kg}^{-1}$), caracterizando-se como *outliers*. As concentrações de Pb em BUZ variaram de 11,0 a 20,7 mg kg^{-1} , já em LL, o Pb variou entre 8,72 e 17,0 mg kg^{-1} e em SPH, as concentrações de Pb foram menores, variando de 6,53 a 16,6 mg kg^{-1} . Já o As apresenta um padrão mais bem definido com a maior mediana de concentração em BUZ, seguido de LL e, por fim, SPH.

Em relação às concentrações médias de Cd nas estações de poço e grade (Figura IV.3.3.1.3-1 (B)), observa-se que os valores médios gerais foram similares entre as estações de grade ($0,18 \pm 0,04 \text{ mg kg}^{-1}$) e de poço ($0,18 \pm 0,03 \text{ mg kg}^{-1}$). No entanto, identificam-se dois padrões distintos: enquanto as maiores concentrações médias de Cd foram registradas nas estações de grade em BUZ e LL, no campo de SPH as concentrações mais elevadas ocorreram nas estações de poço.

As concentrações de Pb obtidas nas estações de poço e grade, em geral apresentou concentrações mais elevadas nas estações de poço. Essa diferença foi menor nas estações de grade do campo de BUZ, enquanto no campo de SPH foi observada uma maior diferença entre as estações. Por fim, o As apresentou uma maior diferença entre as estações de poço e grade no campo de LL.

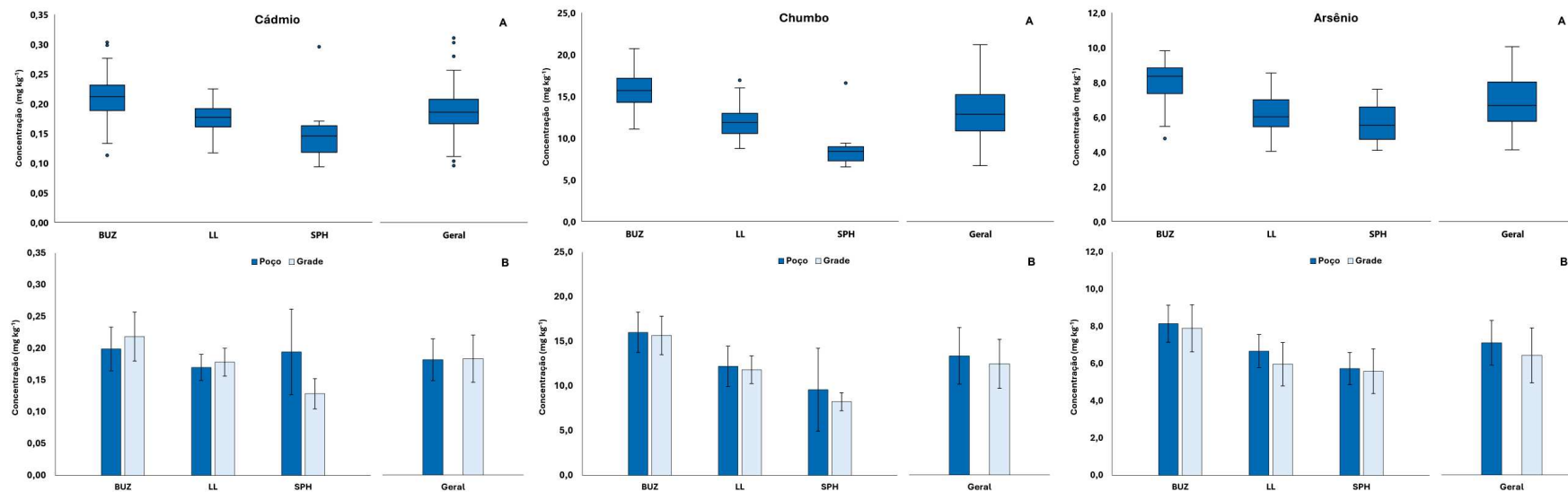


Figura IV.3.3.1.3-1: Concentrações de Cd, Pb e As (mg kg⁻¹) da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I, **A:** Gráfico boxplot considerando as estações poço e grade em conjunto (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers). Geral representa o conjunto de todos os campos; **B:** Gráfico de barras dos valores médios e desvios-padrão das estações poço e grade.

IV.3.3.1.4 – Manganês e Níquel

As medianas de manganês (Mn) e níquel (Ni) apresentaram comportamento semelhante, com concentrações medianas mais elevadas no campo LL, seguido por BUZ e SPH, como ilustrado pela Figura IV.3.3.1.1-4 (A). Para o Mn, notou-se uma maior variação dos dados no campo SPH, com concentrações variando de 430 mg kg⁻¹ a 831,8 mg kg⁻¹. Valores considerados *outliers* foram encontrados nas amostras BUZ-P#05 e SPH-P#01. Por sua vez, a maior discrepância entre concentrações mínimas e máxima de Ni foi encontrada em LL, com concentrações variando entre 23,9 mg kg⁻¹ e 58,2 mg kg⁻¹. As amostras LL-G#61 a 69 apresentaram valores *outliers*.

Quanto às concentrações de ambos os elementos obtidas nas estações de grade e poço, pode-se observar que as concentrações médias de Mn e Ni foram similares entre as respectivas estações de coleta, com concentrações médias para AGBS de 545 ± 60,2 mg kg⁻¹ e 30,6 ± 7,11 mg kg⁻¹, respectivamente, como apresentado na Figura IV.3.3.1.4-1 (B).

Entretanto, pode-se observar comportamentos distintos entre as concentrações destes elementos nas estações de grade e poço nos campos BUZ, LL e SPH. Para BUZ, concentrações médias mais elevadas de Mn foram encontradas nas estações de grade em relação às estações de poço, ao passo que em SPH, as maiores concentrações médias foram obtidas nas estações de poço. Em LL, as concentrações médias de Mn foram similares entre as estações. Para Ni, por outro lado, as concentrações médias entre as estações de poço e grade foram similares em todos os campos da AGBS.

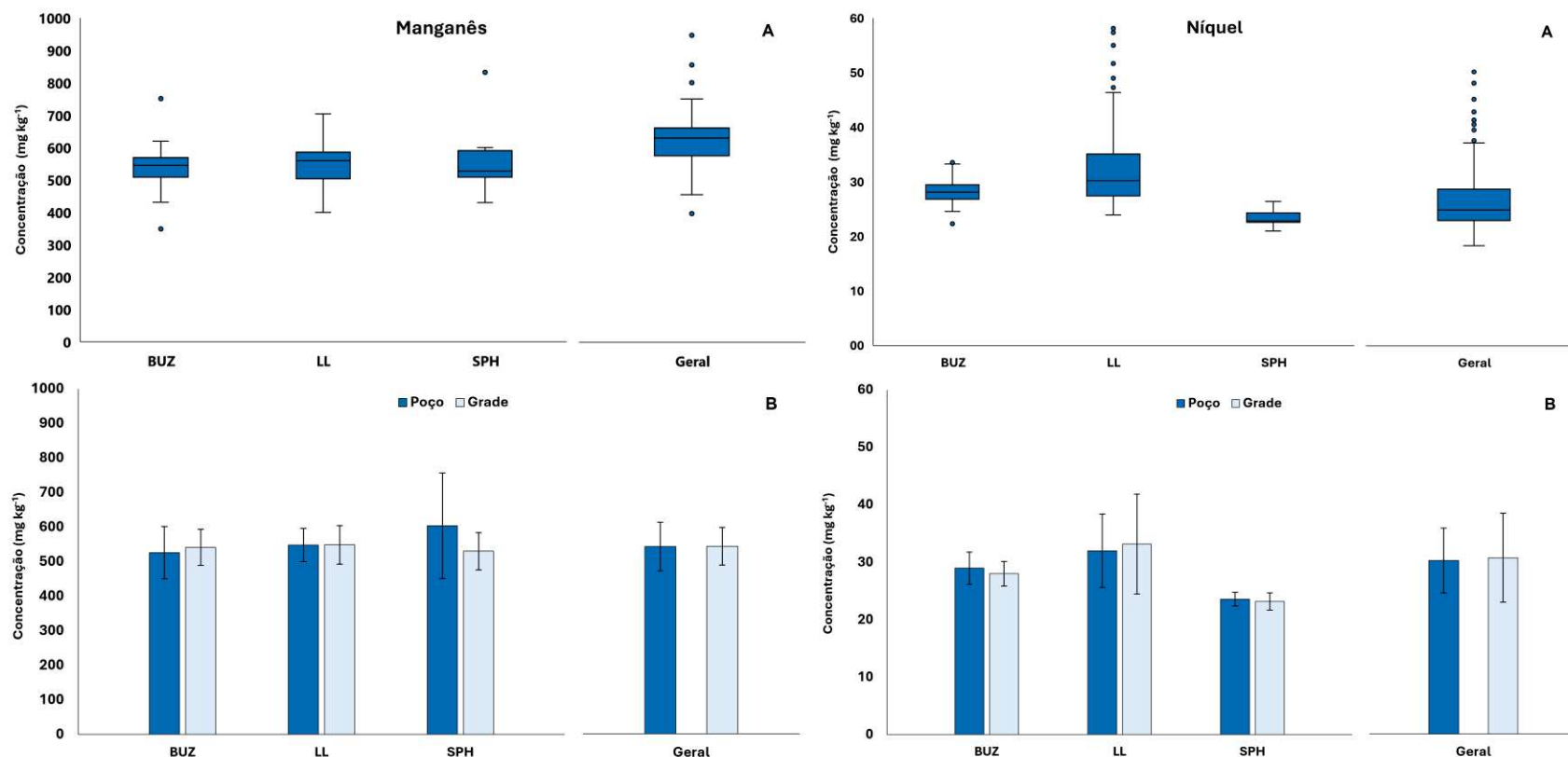


Figura IV.3.3.1.4-1: Concentrações de Mn e Ni (mg kg^{-1}) da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I, **A:** Gráfico boxplot considerando as estações poço e grade em conjunto (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers). Geral representa o conjunto de todos os campos; **B:** Gráfico de barras dos valores médios e desvios-padrão das estações poço e grade.

IV.3.3.1.5 – Bário

O bário (Ba) apresentou uma ampla faixa de concentração no conjunto de dados analisados, variando de 129,7 a 5162 mg kg⁻¹. Conforme ilustrado na Figura IV.3.3.1.5-1 (A), a mediana mais elevada foi registrada em BUZ (1341 mg kg⁻¹), enquanto a menor mediana ocorreu em LL (372 mg kg⁻¹). Algumas amostras desse campo (LL-G#41 e 11; LL-P#02, 06, 07, 08, 12, 14, 18, 19, 22, 25, 26 e 27) apresentaram concentrações de Ba outliers (valor do quartil 75% = 1887 mg kg⁻¹). Adicionalmente, as amostras BUZ-P#04, 05 e 07 foram identificadas como outliers na distribuição dos dados de BUZ. Para melhor visualização, a Figura IV.3.3.1.5-1 (B) exibe a distribuição das concentrações de Ba desconsiderando os valores extremos.

A concentração média de Ba foi maior nas estações de poço (2059 ± 1593 mg kg⁻¹) em comparação com as estações de grade (789 ± 778 mg kg⁻¹) (Figura IV.3.3.1.5-1 (C)). Além disso, o coeficiente de variação (CV) foi mais elevado nas estações de poço (99%) do que nas estações de grade (77%), indicando uma maior dispersão dos valores nesse tipo de estação. Observa-se que, em relação às estações de grade, as concentrações de Ba nas amostras de poço foram até 80% superiores, evidenciando a maior presença desse elemento nas proximidades dos poços de perfuração.

A Figura IV.3.3.1.5-1 (C) evidencia que as concentrações médias de Ba foram claramente maiores nas estações de poço em comparação às estações de grade. No campo de BUZ, as médias foram de 2164 ± 1251 mg kg⁻¹ nas estações de poço e 1403 ± 722 mg kg⁻¹ nas de grade. Em LL, a diferença foi ainda mais acentuada, com médias de 2056 ± 1831 mg kg⁻¹ nas estações de poço e 469 ± 486 mg kg⁻¹ nas de grade. Já em SPH, as concentrações médias foram de 1557 ± 1251 mg kg⁻¹ nas estações de poço e 1172 ± 1226 mg kg⁻¹ nas estações de grade.

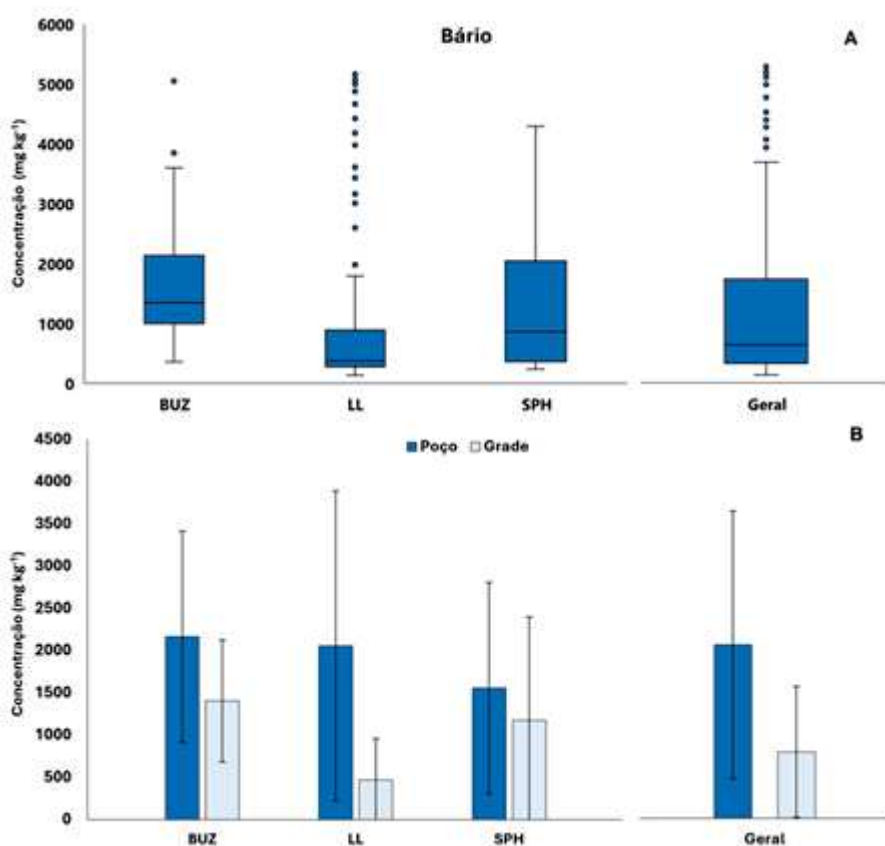


Figura IV.3.3.1.5-1: Concentrações de Ba (mg kg^{-1}) da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I, **A:** Gráfico boxplot considerando as estações poço e grade em conjunto (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers). Geral representa o conjunto de dados dos campos; **B:** Gráfico de barras dos valores médios e desvios-padrão das estações poço e grade.

IV.3.3.2 – Análises estatísticas multivariadas

IV.3.3.2.1 – Comparação entre os Campos

a) Análises exploratórias multivariadas (Análises de escalonamento multidimensional não métrico - NMDS)

A análise exploratória multivariada é ilustrada pelo diagrama NMDS, construído com base na matriz de distância Euclidiana das concentrações dos 13 elementos analisados nos campos da AGBS do PMAEper, conforme mostrado na Figura IV.3.3.2.1.-1. Os vetores das variáveis Areias, Lama, COT e Carbonatos foram incluídos para auxiliar na interpretação do gráfico, destacando as relações entre as variáveis.

De acordo com a Figura (Figura IV.3.3.2.1.-1), foi possível identificar uma separação da nuvem de pontos proveniente do campo de BUZ em relação aos campos de LL e SPH. A sobreposição dos vetores indica que esse distanciamento está associado às características granulométricas dos campos, com um maior teor de lama em BUZ. Esse parâmetro influencia diretamente as concentrações da maioria dos metais e semimetais, como Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb e V, que foram mais elevadas nesse campo em comparação com LL e SPH. Entre os campos de LL e SPH foi possível observar uma alta sobreposição das nuvens de pontos, especialmente considerando a alta dispersão observada para ambas. No entanto, as estações do campo de LL se concentraram mais à direita, enquanto as amostras de SPH tenderam a se concentrar mais à esquerda. A análise dos vetores sobrepostos indica que o campo de LL apresentou a maioria das suas estações com concentrações mais baixas de Ba e mais altas de Ni que os demais campos, enquanto SPH apresentou padrão de teores mais altos de areias.

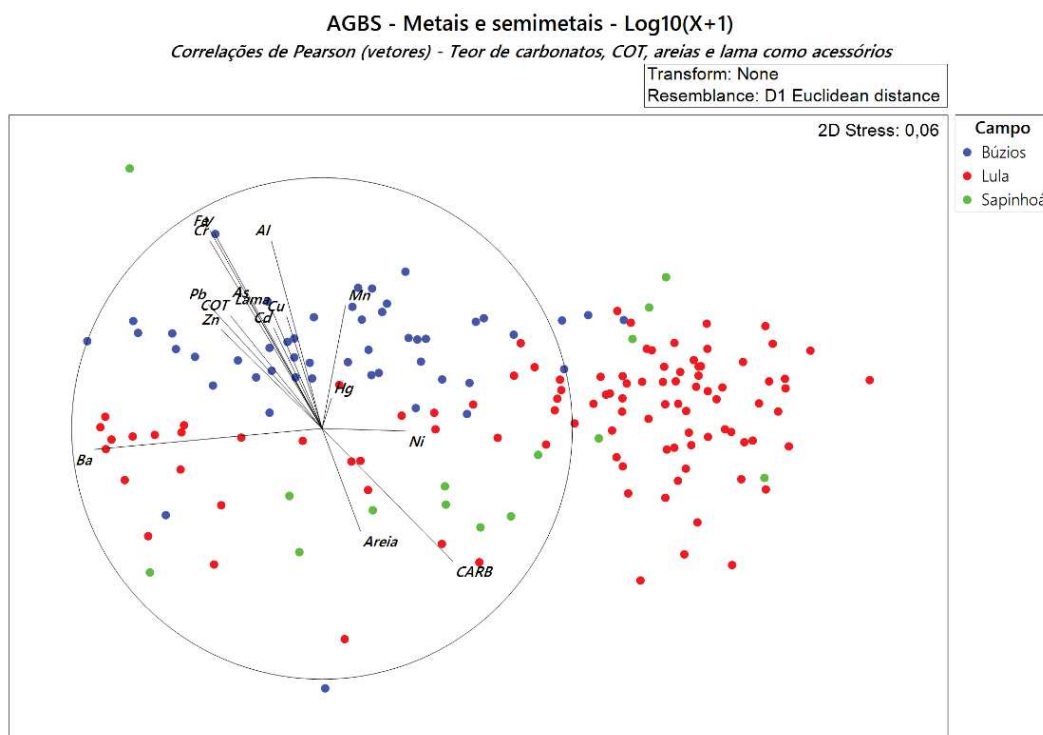


Figura IV.3.3.2.1-1: Diagrama NMDS de metais e semimetais entre os campos selecionados na campanha de AGBS do PMAEper Fase II Etapa I. Vetores acessórios: areia, lama, COT e carbonatos.

b) Análises inferenciais multivariadas

Os resultados de PERMANOVA e PERMDISP (Tabela IV.3.3.2.1-1), aplicados às concentrações dos elementos analisados entre os campos da AGBS do PMAEper Fase II, indicam a existência de diferenças estatisticamente significativas ($p \leq 0,05$) entre os campos de amostragem.

Na comparação pareada, a PERMANOVA revelou diferenças estatisticamente significativas entre todos os campos ($p \leq 0,05$). Já a PERMDISP indicou que a variabilidade dos dados em BUZ, em comparação com os demais campos, também apresentou diferenças significativas. Por outro lado, a PERMDISP não detectou diferenças significativas entre LL e SPH.

A análise conjunta da PERMANOVA e PERMDISP, com suporte dos diagramas NMDS, sugere que, no campo de BUZ, as diferenças observadas resultam tanto das concentrações registradas quanto da dispersão das amostras (PERMDISP < 0,05). Estes resultados vão de encontro ao observado na Figura IV.3.3.2.1-1, que demonstra uma baixa sobreposição das nuvens de pontos do

campo de BUZ com os demais campos, e uma menor variabilidade na concentração dos elementos. Assim, podemos inferir que as diferenças observadas são tanto em relação à localização (distinção dos valores registrados) quanto da dispersão (distinção na variabilidade dos resultados) das nuvens de pontos.

Já os campos de LL e SPH, apesar de apresentarem maior sobreposição das amostras no NMDS, provavelmente se distinguiram devido a concentração das amostras de LL no lado direito, e a de SPH no lado esquerdo. Ou seja, LL registrou concentrações menores de Ba, e maiores de Ni (diferenciação no eixo horizontal) em relação a SPH. Adicionalmente, ambos os campos apresentaram alta dispersão das nuvens de pontos, e o resultado de PERMDISP não foi significativo, tornando possível inferir que a distinção observada entre LL e SPH decorre exclusivamente das diferenças nas médias e não na variabilidade dos valores registrados.

Tabela IV.3.3.2.1-1: Resultados de PERMANOVA e PERMDISP (principal – main e pareados - pairwise) para os dados do grupo de variáveis metais e semimetais entre os campos da Campanha de AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

Grupos	PERMANOVA	PERMDISP
	P	P
<i>Principal (main)</i>		
Campos ⁽¹⁾	0,001	0,001
<i>Pareados (pairwise)</i>		
BUZ, LL	0,001	0,005
BUZ, SPH	0,001	0,025
LL, SPH	0,016	0,857

Nota: ⁽¹⁾ Teste de diferença entre campos, independente da categoria (P e G). P-PERMANOVA=P(MC) e P-PERMDISP = P(PERM).

c) Análise de similaridade de porcentagens - SIMPER

Os resultados da análise de SIMPER, disposta na Figura IV.3.3.2.1-3, indicam que entre todos os campos avaliados, as dissimilaridades médias mais altas foram encontradas nas comparações com o campo de LL (LL x BUZ = 0,58; LL x SPH = 0,51; BUZ x SPH = 0,47). Conforme apontado, Ba foi a variável que mais contribuiu para a dissimilaridade entre os campos, sendo que os valores mais baixos registrados em LL foram responsáveis por 74% da dissimilaridade entre LL e BUZ, e 71,1% da dissimilaridade registrada entre LL e SPH. Na comparação entre

os campos de BUZ e SPH, ainda que Ba também tenha apresentado a maior contribuição para a dissimilaridade média (53,8%), para estes campos, a concentração de Zn e especialmente Pb, mais altas em BUZ, também foram relevantes para a distinção observada, ajudando a explicar 75 % da dissimilaridade média. De fato, Zn e Pb foram os elementos que, junto a Ba, estiveram consistentemente entre os três parâmetros de maior contribuição para a dissimilaridade entre os campos, em todas as comparações.

SIMPER - Contribuição (%)			
Campos	BUZ x LL	BUZ x SPH	LL x SPH
Ba	74,0	53,8	71,1
Zn	4,9	5,9	6,3
Pb	3,4	15,4	5,7
Al	3,3	3,1	1,9
Cr	3,1	4,0	0,9
As	3,1	5,6	2,1
Fe	2,6	3,4	1,1
Ni	2,1	1,8	5,3
V	1,4	1,7	0,8
Cu	1,1	3,8	3,4
Mn	0,8	1,4	1,1
Cd	0,1	0,2	0,1
Hg	0,0	0,0	0,0

Figura IV.3.3.2.1-2: Contribuição (%) da análise SIMPER para os parâmetros de metais e semimetais entre campos do PMAEper-AGBS.

IV.3.3.2.2 – Comparação entre as estações de poço e grade

Análises exploratórias multivariadas (Análises de escalonamento multidimensional não métrico)

De acordo com a Figura IV.3.3.2.2-1, observa-se, de modo geral, uma sobreposição das nuvens de pontos das estações de poço e de grade. No entanto, apesar dessa sobreposição, nota-se uma tendência de separação das amostras no sentido horizontal, com uma concentração das estações de poço à esquerda do diagrama NMDS, e das de grade à direita. A avaliação dos vetores sobrepostos indica que esse distanciamento está associado às maiores concentrações de Ba nas estações de poço, que apresentaram também concentrações mais baixas de

Ni. De fato, essas estações apresentaram concentrações de Ba consideravelmente superiores em comparação com as estações de grade.

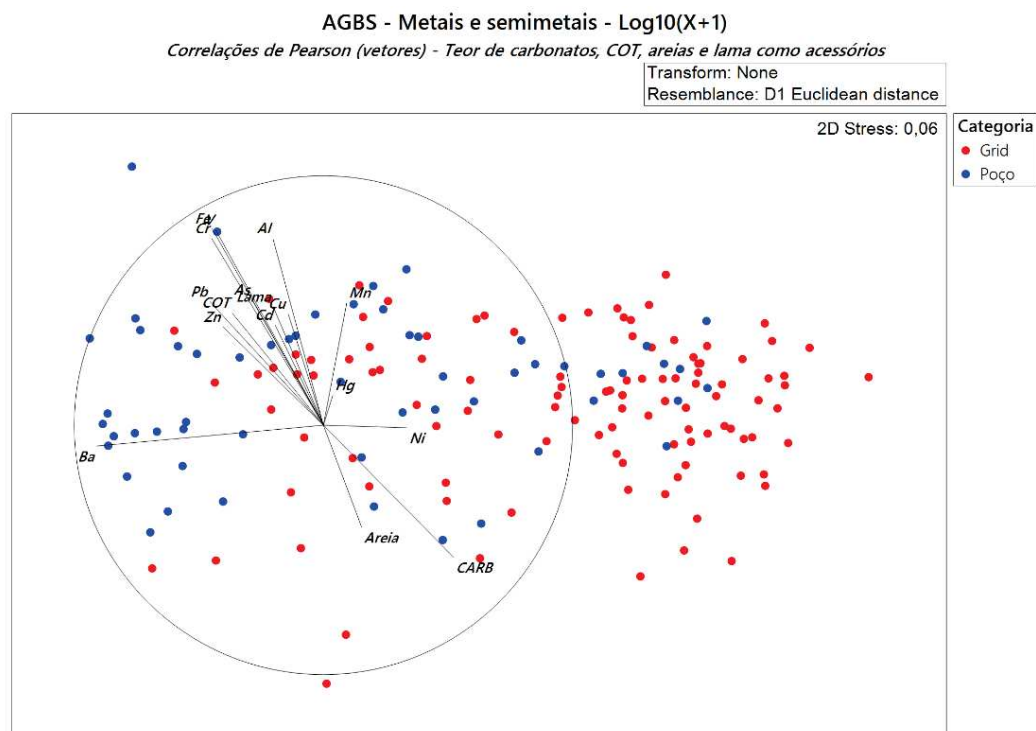


Figura IV.3.3.2.2-1: Diagrama NMDS de metais e semimetais entre as estações de poço e de grade na campanha de AGBS do PMAEper Fase II Etapa I, considerando todos os campos. Vetores acessórios: areia, lama, COT e carbonatos.

Considerando a comparação entre as estações de poço e grade dentro de cada campo, pode-se observar que no campo de LL, a distinção das nuvens de pontos dos dois tipos de estação é facilmente observada, o que não se aplica para os demais campos (Figura IV.3.3.2.2-2). De fato, em LL, as estações localizadas mais à esquerda, no sentido do vetor de Ba, são quase que totalmente estações de poço, evidenciando o predomínio de concentrações mais altas desse metal. Já para o campo de BUZ, ainda que sejam observadas mais estações de poço no sentido do vetor de Ba do que estações de grade, essa distinção é menos pronunciada que no campo de LL. Em SPH, por sua vez, as estações de grade e poço se apresentam bastante sobrepostas, sendo que não é possível distinguir um padrão de

grade se deve às diferenças nas concentrações observadas e não à dispersão dos dados, como evidenciado pelo resultado não significativo. Já no campo de LL, a PERMDISP sugere que a distinção observada decorre também da maior dispersão dos dados das estações de poço ($p \leq 0,05$). No entanto, a avaliação conjunta das análises inferenciais com o NMDS (Figura IV.3.3.2.2-1) evidencia a baixa sobreposição das nuvens de pontos das estações de poço e grade. Assim, pode-se inferir que as diferenças observadas resultam tanto da localização (valores registrados) quanto da dispersão (variabilidade dos resultados) das amostras. Por fim, no campo de SPH, a PERMANOVA não indicou diferenças significativas entre as estações de poço e grade.

Tabela IV.3.3.2.2-1: Resultados de PERMANOVA e PERMDISP (principal – main e pareados – pairwise) para os dados do grupo de variáveis metais e semimetais entre as estações de poço (P) e grade (G) da Campanha de AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

Grupos	PERMANOVA	PERMDISP
	P	P
<i>Principal (main)</i>		
P x G ⁽¹⁾	0,001	0,198
<i>Pareados (pairwise)</i>		
BUZ (P x G)	0,017	0,713
LL (P x G)	0,001	0,001
SPH (P x G)	0,239	0,908

Nota: ⁽¹⁾ Teste de diferença entre categoria poço e grade, independente do campo. P-PERMANOVA=P(MC) e P-PERMDISP = P(PERM).

Análise de similaridade de porcentagens - SIMPER

Ao analisar a contribuição dos metais e semimetais na comparação entre as estações de poço e de grade, observa-se que o Ba se manteve como principal responsável pelas dissimilaridades, assim como observado nas comparações entre campos (Figura IV.3.3.2.2-3). Adicionalmente, observamos que a dissimilaridade média registrada entre as estações de poço e grade dentro do campo de LL (0,65) foi quase o triplo da registrada dentro do campo de BUZ (0,23). Esses resultados corroboram as tendências observadas no diagrama NMDS entre estações de poço e grade (Figura IV.3.3.2.2-1), na qual a dispersão das amostras de poço ocorre

predominantemente na direção do vetor de Ba, e a distinção entre os tipos de estações dentro do campo de LL está muito mais evidente. De fato, em LL, o Ba contribuiu com 87,5% da dissimilaridade registrada entre as estações de poço e grade, enquanto esse valor cai para 67,6% no campo de BUZ.

No campo de BUZ, outros elementos, como Al e Zn, também foram relevantes para a dissimilaridade observada entre as estações de poço e de grade, ainda que de forma menos acentuada em relação ao Ba, sendo que os três elementos acumularam 79,4 % de contribuição para a dissimilaridade. De modo geral, esses elementos são os principais responsáveis pelas diferenças observadas entre os tipos de estação em BUZ, com variações específicas na magnitude de suas contribuições.

SIMPER - Contribuição (%)		
Poço x Grade	BUZ	LL
Ba	67,6	87,5
Zn	5,1	2,0
Pb	2,8	1,2
Al	6,6	1,5
Cr	3,1	1,0
As	3,0	1,5
Fe	2,9	0,9
Ni	1,2	2,3
V	1,7	0,5
Cu	3,2	1,1
Mn	2,7	0,6
Cd	0,2	0,0
Hg	0,0	0,0

Figura IV.3.3.2.2-3: Contribuição (%) da análise SIMPER para os parâmetros de metais e semimetais entre estações de poço e grade dos campos do PMAEper-AGBS. das comparações com diferença significativa (PERMANOVA).

IV.3.3.3 – Relações entre os parâmetros: Correlação de Spearman entre os parâmetros analisados

A Figura IV.3.3.3-1 apresenta os coeficientes de correlação de Spearman entre os semimetais, metais, teor de carbono orgânico total (COT), teor de carbonato (CARB), o teor de lama (LAMA) e teor de areia (AREIA), em todas as estações (a), estações de grade (b) e estações de poço (c). Os círculos indicam a intensidade da correlação e os quadrados destacados indicam que as correlações que apresentaram significância estatística para o modelo.

Os resultados apresentados, considerando todas as amostras (Figura IV.3.3.3-1), indicam uma forte correlação positiva estatisticamente significativa entre Al com Cr, Fe e V, assim como entre teor de COT e teor de lama com a maioria dos elementos avaliados. Em contrapartida os metais tendem a se correlacionar negativamente com os teores de areia e carbonatos. Estes por sua vez, se correlacionam positivamente entre si, sugerindo a presença de carbonatos na fração mais grossa do sedimento.

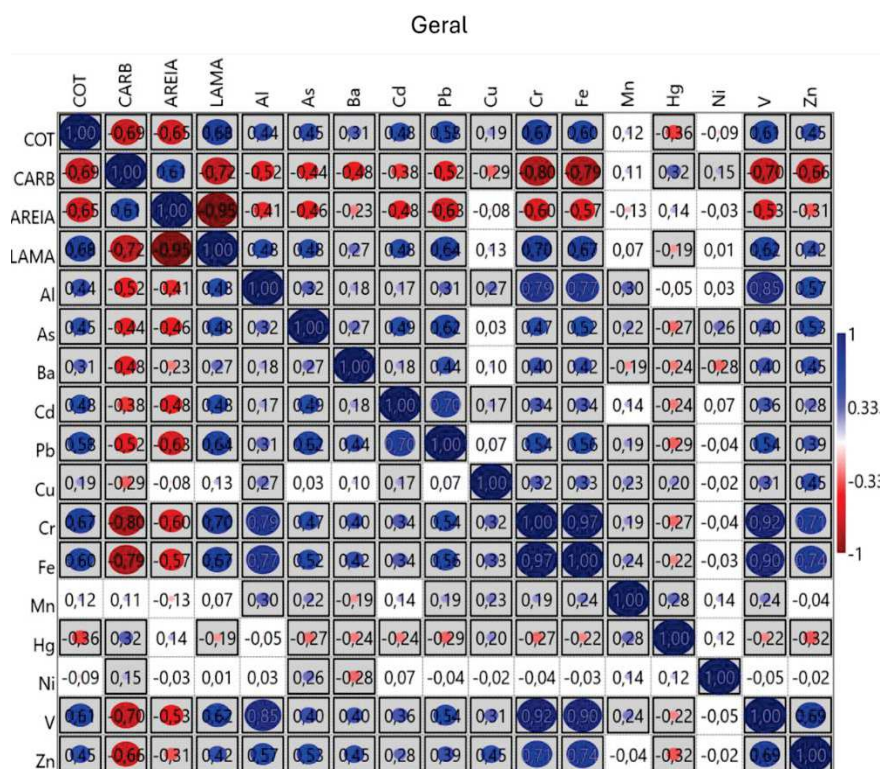


Figura IV.3.3.3-1: Coeficientes de correlação de Spearman entre os metais, semimetais, teor de carbono orgânico total (COT), teor de carbonatos, areia e de lama considerando todo o conjunto de amostras ($n = 165$) do PMAEper-AGBS. Células hachuradas em cinza = $p < 0,05$.

Em relação aos campos, de modo geral, observa-se que o campo de LL apresentou o maior número de correlações significativas entre metais e as variáveis acessórias, seguido por BUZ e, por último, SPH (Figura IV.3.3.3-2). A discrepância pode estar relacionada ao tamanho da malha amostral, uma vez que LL possui 101 amostras, enquanto BUZ e SPH apresentam 49 e 15, respectivamente, o que pode ter reduzido a capacidade de detectar correlações significativas em SPH.

No campo de BUZ, destacam-se as correlações positivas significativas ($p \leq 0,05$) entre Al e Fe com os metais Pb, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, V e Zn, sugerindo a associação desses metais a argilominerais, além de óxidos e hidróxidos de Fe. A importância da complexação de metais com a matéria orgânica é evidenciada pelas correlações positivas significativas entre COT e elementos como Cd, Pb, Mn e As. Já o Ba apresentou correlação positiva significativa com Pb e Fe, indicando uma possível interação com esses elementos no sedimento.

No campo de LL, destacam-se as correlações positivas significativas ($p \leq 0,05$) entre Al e Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, V e Zn, bem como entre Fe e teores de COT de lama, além de Al, Cu, Cr, Mn, Hg, V e Zn, ressaltando novamente o papel dos argilominerais e dos óxidos e hidróxidos de Fe na adsorção de metais. Além disso, o teor de COT apresentou correlações positivas com teor de lama, Al, Cu, Cr, Fe e V, enquanto o teor de lama se correlacionou positivamente com Al, Cu, Cr, Fe, Hg e V. Esses resultados reforçam a importância de considerar variáveis acessórias na interpretação da distribuição de metais no sedimento. Em contraste, os metais tendem a apresentar correlações negativas com os teores de areia e carbonatos neste campo. O Ba, por sua vez, exibiu correlação positiva com Fe, Pb e V, sugerindo um comportamento semelhante ao observado no campo de BUZ.

No campo de SPH, observou-se o menor número de correlações significativas, o que pode estar relacionado ao reduzido número de amostras neste campo. No entanto, mesmo com essa limitação, destacam-se as fortes correlações positivas entre Al, Cr, Fe e V, sugerindo uma possível origem comum para esses elementos. Essa associação positiva entre esses metais também foi identificada nos três campos da AGBS. O Mn, por sua vez, apresenta um comportamento distinto: enquanto em BUZ ele parece estar mais associado à matéria orgânica, em LL e SPH sua relação é mais forte com os óxidos de Fe. Por fim, As e Zn também exibem correlações positivas com Cr e Fe em SPH, indicando que esses elementos podem compartilhar uma mesma fonte nesse campo.

A análise da matriz de correlação de Spearman das estações de poço e de grade, considerando as amostras de todos os campos, revela, em geral, associações similares entre os metais e as variáveis acessórias (Figura IV.3.3.3-3). Tanto nas estações de poço quanto nas de grade, observa-se uma correlação

positiva estatisticamente significativa entre a maioria dos metais e os teores de lama e de COT, enquanto a correlação com os teores de areia e carbonatos é predominantemente negativa.

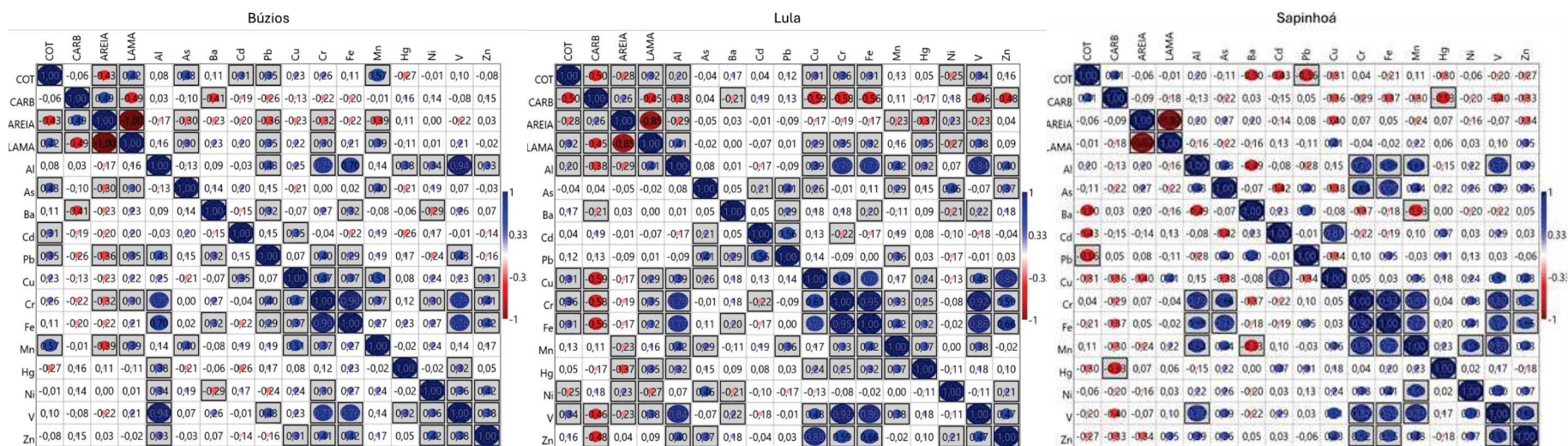


Figura IV.3.3.3-2: Coeficientes de correlação de Spearman entre os metais, semimetais, teor de carbono orgânico total (COT), teor de carbonatos, areia e de lama em todas as estações dos campos de Búzios, Lula e Sapinhoá. Células hachuradas em cinza = $p < 0,05$.

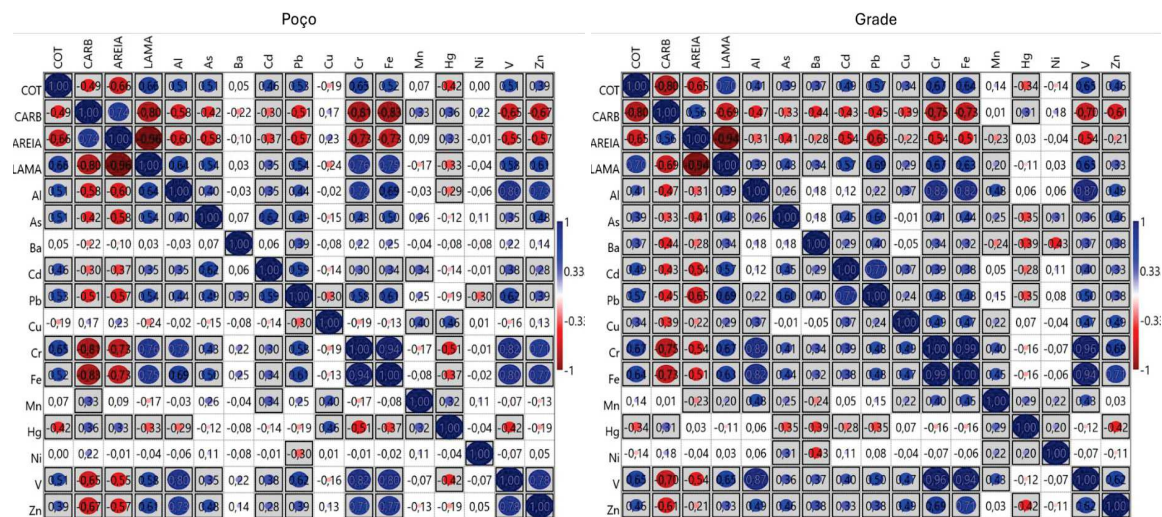


Figura IV.3.3.3-3: Coeficientes de correlação de Spearman entre os metais, semimetais, teor de carbono orgânico total (COT), teor de carbonatos, areia e de lama para as estações de poço e de grade, considerando todos os dados. Células hachuradas em cinza = $p < 0,05$.

Entre os comportamentos distintos observados em relação ao tipo de estação, destaca-se o Ba. Nas estações de poço, o Ba apresentou correlação positiva significativa apenas com Pb, enquanto nas estações de grade, além de Pb, também se correlacionou positivamente com teor de COT, Cr, Fe V e Zn. Esse padrão sugere que, nestas estações, as concentrações de Ba são influenciadas tanto pela matéria orgânica quanto pela presença de óxidos de Fe. Por outro lado, a ausência de correlação significativa nas amostras de poço indica que a origem do Ba nesse tipo de estação pode ser distinta, possivelmente associada a uma fonte antropogênica, como as atividades de perfuração.

IV.3.4 – DISCUSSÃO

O PMAEper Fase II Etapa I tem como um dos objetivos caracterizar as condições ambientais dos sedimentos em relação às concentrações de metais e semimetais no entorno de poços produtores selecionados da AGBS, sendo os resultados apresentados e discutidos neste item. Em seguida, os resultados obtidos no presente estudo foram comparados com as concentrações obtidas no Projeto de Caracterização da Bacia de Santos (PCR-BS) em regiões análogas e adjacentes, considerando a batimetria das amostras. Além disso, os resultados foram avaliados através do cálculo do fator de enriquecimento e do uso de Guias de Qualidade de Sedimento.

IV.3.4.1 – Caracterização dos campos estudados

O estudo de metais e semimetais em sedimentos geralmente se baseia em suas relações com variáveis sedimentológicas, devido à sua associação conhecida em sedimentos costeiros e oceânicos (Ivanić *et al.*, 2023; Loring & Rantala, 1992). Os fatores que explicam essa afinidade incluem a maior disponibilidade de sítios de adsorção em sedimentos de granulometria fina em comparação com sedimentos mais grossos, a ligação e fixação na matéria orgânica, a incorporação em materiais em suspensão e os efeitos de diluição causados pela presença de carbonatos, entre outros (Harmesa *et al.*, 2024).

As áreas avaliadas na Bacia de Santos estão localizadas no platô de São Paulo, caracterizado, em termos geomorfológicos e sedimentológicos, como uma região profunda de baixa declividade, composta predominantemente por sedimentos lamosos. O ambiente apresenta altas concentrações carbonáticas, principalmente de origem pelágica, associadas a vazas de foraminíferos e pterópodes (Figueiredo Jr. *et al.*, 2023; Hercos *et al.*, 2023; Petrobras, 2022). O campo de BUZ, mais especificamente, abrange tanto a província do platô, quanto ao talude continental, porém todas as estações de coletas de BUZ deste estudo estão localizadas somente na região do talude, mais precisamente no talude inferior.

Nos três campos avaliados da AGBS (BUZ, LL e SPH), sedimentos lamosos predominaram em BUZ (80 %) e LL (67 %), enquanto SPH apresentou maior proporção de areia (65 %). O campo LL exibiu a maior heterogeneidade granulométrica, com variações significativas nas frações de lama (34%–81%) e areia (15 % – 61 %). A maioria das amostras foi classificada como biolitolástica, com teores de carbonatos entre 50 % e 70 %, sendo mais elevados em LL e SPH e menores em BUZ. Além disso, cerca de 90 % das estações nos três campos apresentaram vazas carbonáticas na camada superficial (ver Capítulo IV.1 – SEDIMENTOLOGIA (GRANULOMETRIA E CARBONATOS)). Essas vazas são predominantemente formadas pela deposição pelágica de foraminíferos e pterópodos (Figueiredo Jr. *et al.*, 2023). Sant'Anna *et al.* (2003), aponta que os “mudstone” e “claystone” presentes nesta região possuem composição mineralógica formada essencialmente por esmectita e camadas de illita-esmectita intercaladas, além da presença de mica e kaolinita em proporções variadas e quartzo e feldspato como os principais minerais presentes nas areias.

A análise da composição elementar da matéria orgânica (COT e NT) nos sedimentos dos três campos da AGBS (BUZ, LL e SPH) revelou as maiores concentrações e a maior variabilidade no campo BUZ (COT: $0,73 \pm 0,10$ %), seguido pelos campos LL ($0,57 \pm 0,05$ %) e SPH ($0,54 \pm 0,04$ %) (ver Capítulo IV.2 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA MATÉRIA ORGÂNICA).

Os resultados deste estudo indicam uma associação positiva entre metais e semimetais e variáveis sedimentológicas, como o teor de lama e de carbono orgânico total, e uma associação negativa com o teor de areia e carbonatos, conforme observado nas matrizes de correlação de Spearman (Figura IV.3.3.4-1 e Figura IV.3.3.4-2). Esses resultados ressaltam o papel dos argilominerais e da matéria orgânica na adsorção de metais, já que partículas finas e compostos orgânicos possuem maior capacidade de complexação e retenção de íons metálicos. Em contrapartida, sedimentos mais arenosos e ricos em carbonatos apresentam menores concentrações de metais e semimetais, devido à menor superfície específica e à reduzida afinidade desses substratos com os metais (Horowitz, 1985; Salomons & Förstner, 1984).

Os resultados das análises de PERMANOVA, detalhados na Tabela IV.3.3.2-1, mostram uma diferença estatisticamente significativa ($p \leq 0,05$) entre as concentrações de metais e semimetais obtidas nos diferentes campos avaliadas neste estudo. O diagrama NMDS, apresentado na Figura IV.3.3.2-1, mostra que os campos de BUZ, LL e SPH apresentaram distinções nas concentrações elementares dos sedimentos, com BUZ se destacando devido ao maior teor de lama, o que influenciou nos maiores teores de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb e V.

Ainda foi possível observar que, enquanto BUZ se diferenciou dos demais, LL e SPH exibiram maior sobreposição de suas distribuições de pontos. Além disso, BUZ foi influenciado por Cr, Fe, Pb e V, enquanto SPH mostrou maior correlação com o teor de areia, especialmente nas amostras de grade.

Com suporte da matriz de correlação de Spearman, apresentada na Figura IV.3.3.4-2, observa-se uma forte associação entre Al e Fe com a maioria dos elementos avaliados nos campos de BUZ e LL. Essa correlação pode refletir um aporte predominantemente terrígeno desses elementos, com o Fe possivelmente ocorrendo na forma de oxi-hidróxidos. Além disso, a presença de Fe nesses compostos pode favorecer a adsorção de outros metais, um processo influenciado por condições redox na interface água-sedimento (Mirlean *et al.*, 2013; Mirlean *et al.*, 2016).

As estações de BUZ, embora situadas no platô de São Paulo, estão localizadas próximas ao sopé do talude, com estações localizadas no talude inferior. Já as estações de LL e SPH encontram-se exclusivamente no platô de São Paulo. De acordo com Figueiredo Jr. *et al.* (2023), a deposição de sedimentos em áreas profundas do platô de São Paulo é predominantemente pelágica e hemipelágica. No talude, por outro lado, há um aporte mais significativo de sedimentos siliciclásticos, especialmente no talude superior, onde fluxos de turbidez redistribuem esses materiais para regiões mais profundas.

Adicionalmente, a ressurgência costeira e a quebra de plataforma da Água Central do Atlântico Sul, especialmente na região de Cabo Frio, podem contribuir para a redistribuição desses elementos no ambiente sedimentar (Petrobras, 2022; Sanders *et al.*, 2014). As concentrações mais elevadas desses elementos em BUZ, aliadas aos maiores teores de COT e lama, indicam a ocorrência de processos

redox na interface água-sedimento. Esse ambiente favorece a preservação da matéria orgânica e a formação de compostos que facilitam a adsorção de outros metais presentes no sedimento (Tribovillard et al., 2006).

A análise conjunta dos dados pela PERMANOVA e SIMPER mostra que a concentração de Ba apresenta maior contribuição para as diferenças encontradas entre os campos. De acordo com o SIMPER, a concentração de Ba contribuiu em 74 % para a diferenciação entre BUZ e LL, 43 % para a diferenciação entre BUZ e SPH, e 62 % para a diferenciação entre LL e SPH. Além disto, outros elementos como Zn, Pb e Ni também contribuíram para as dissimilaridades entre os campos, com contribuição acumulada, junto ao Ba, de até 85 % (para comparação entre LL e SPH - contribuição acumulada de Ba, Ni e Zn).

Ainda que as amostras de LL, à esquerda, estejam deslocadas no sentido do vetor de Ba, nota-se que as concentrações deste metal em BUZ foram até 76% maiores do que em LL. Esse resultado, combinado à associação das amostras com o teor de lama, sugere que, além da maior quantidade de poços produtores perfurados neste campo, a fração fina da granulometria e maior presença de matéria orgânica influenciou nas concentrações de Ba encontradas neste campo (Ibrahim et al., 2017; Neff, 2008; Rezende et al., 2002).

A região do talude e plato de São Paulo da Bacia de Santos apresenta um enriquecimento natural de Ba, associado à presença de pockmarks — depressões profundas nos sedimentos formadas pelo escape de gás do fundo do mar (Dos Santos et al., 2018). Dos Santos et al. (2018) observaram um enriquecimento de metais como Ba, Cu, Ni e Zn dentro desses pockmarks no talude da Bacia de Santos, associando esses incrementos às condições subóxicas presentes nessas feições.

Os aportes fluviais e a ressurgência costeira representam também importantes fontes de Ba para as águas superficiais oceânicas (Hsieh & Henderson, 2017). A atividade fitoplânctônica, por meio da oxidação da matéria orgânica, pode favorecer a formação e precipitação de barita, que posteriormente se deposita e é preservada nos sedimentos (Bishop, 1988; Horner *et al.*, 2015). Kütter *et al.* (2023) identificaram um enriquecimento de Ba no fitoplâncton da Baía de Cabo Frio, sugerindo uma possível resposta biológica ao fenômeno de ressurgência. Além

disso, Pires (2014) analisou a distribuição do bário na margem continental sudeste do Brasil, evidenciando um aumento nas concentrações desse elemento nos sedimentos do talude (até 1300 m de profundidade), seguido por uma redução progressiva a partir de 1900 m.

De modo geral, os resultados evidenciam que a distribuição dos metais e semimetais na Bacia de Santos é fortemente controlada pelas características sedimentológicas e geomorfológicas locais. Enquanto o campo de BUZ apresentou maiores concentrações de elementos associados ao acúmulo de sedimentos finos e matéria orgânica, os campos de LL e SPH, dominados por areias e carbonatos, mostraram menores concentrações devido ao efeito diluidor desses constituintes. Essas diferenças refletem os distintos processos deposicionais atuantes em cada campo, reforçando a importância da granulometria e da composição sedimentar na dinâmica de retenção e dispersão dos elementos metálicos na região.

IV.3.4.2 – Variabilidade entre estações tipo poço e grade

Para as comparações de grade e poço, inicialmente, as concentrações dos metais e semimetais foram normalizados em função das concentrações de Al obtidas em ambas as estações dos campos da AGBS como apresentada na Tabela IV.3.4.2-1. O Al foi utilizado como referência a devido suas características conservativas, pouco influenciadas por fatores diagenéticos, biogênicos ou químicos. Essa normalização é fundamental para reduzir ou eliminar os efeitos da granulometria (Delgado *et al.*, 2010; Förstner & Wittmann, 1983; Loring & Rantala, 1992) pois a distribuição granulométrica em sedimentos marinhos é crucial para interpretar a disponibilidade e mobilidade dos metais, cuja presença está ligada ao tamanho das partículas e ao teor de matéria orgânica (Fernandes *et al.*, 2011).

Entre os elementos destacados anteriormente pelas maiores concentrações médias encontradas nas estações poço dos campos, a normalização dos dados revelou comportamentos distintos entre os campos. No campo BUZ, localizado ao norte da AGBS, elementos como As, Pb, Cr, Mn e V mostram maiores razões nas estações de grade, corroborando as observações realizadas acima acerca da associação da presença destes à deposição de sedimentos finos e de matéria

orgânica não necessariamente ligada à atividade de E&P de petróleo, ainda que seja o campo com mais UEPs.

Por sua vez, em LL e SPH destacam-se as razões de Cu, V e Zn mais elevadas nas estações de poço, no entanto, processos biológicos ao longo do transporte de sedimentos nas regiões marinhas influenciam a concentração de metais associados à atividade biológica, como Cu e V, resultando em aumentos relativos nos sedimentos de águas profundas (Angelidis *et al.*, 2011; Jesus *et al.*, 2010; Sella *et al.*, 2006). A razão C/N, que varia de 4,5 a 9,3, indica uma predominância de matéria orgânica de origem marinha nos sedimentos da AGBS, reforçando o papel da atividade biológica no aumento das concentrações dos elementos mencionados.

Tabela IV.3.4.2-1: Concentração de metais e semimetais normalizados em função das concentrações de Al nas amostras de sedimento marinho do PMAE/PER AGBS. Para todos os elementos, exceto para Fe, os resultados foram multiplicados por 1000. Destaques em azul representam maiores valores.

Razão	Búzios		Lula		Sapinhoá	
	Poço	Grade	Poço	Grade	Poço	Grade
As/Al	0,32	0,35	0,33	0,31	0,27	0,26
Ba/Al	86	62	105	25	76	60
Cd/Al	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Pb/Al	0,62	0,68	0,60	0,61	0,46	0,40
Cr/Al	0,70	0,77	0,95	0,87	1,18	0,79
Cu/Al	1,30	1,30	1,25	1,18	1,11	1,11
Fe/Al	0,85	0,84	0,85	0,80	0,79	0,76
Mn/Al	20,4	23,5	27,0	27,9	28,6	25,0
Ni/Al	1,13	1,23	1,58	1,71	1,11	1,11
V/Al	1,88	2,00	2,04	2,01	2,12	1,89
Zn/Al	2,16	2,54	2,26	1,94	3,65	2,15

Os dados apresentados no item IV.3.3.1.5 mostram que as médias de concentração de Ba encontradas nas estações de poço foram sistematicamente maiores que àquelas obtidas nas estações de grade em todos os campos, com concentrações até quatro vezes mais elevadas, observado entre as estações de poço e grade de LL. Em conjunto com os dados obtidos a partir da análise de

SIMPER, foi possível observar que a concentração de Ba apresentou maior contribuição para estas diferenças entre as estações de grade e poço (77 %). Considerando o observado em LL, a concentração de Ba contribui com 87,5 % para a diferenciação entre as estações.

Combinando esses dados com a distribuição espacial da concentração dos elementos no diagrama NMDS, apresentado na Figura IV.3.3.3-1, nota-se uma tendência de alinhamento das estações poço, especialmente de LL, no sentido dos vetores ligados à concentração de Ba. Além deste, outros elementos como Al, Fe, V e Cr, em BUZ, Ba em LL, e Mn, Zn, Cu e Hg em SPH, também apresentaram esta tendência de concentrações médias mais elevadas nas estações de poço.

O Bário, elemento importante como marcador do descarte de cascalho e principal contribuinte para a diferenciação entre as estações amostradas, apresentou uma razão de Ba/Al com maiores valores sistematicamente nas estações de poço, especialmente no campo LL, como evidenciado na Figura IV.3.4.2-1.

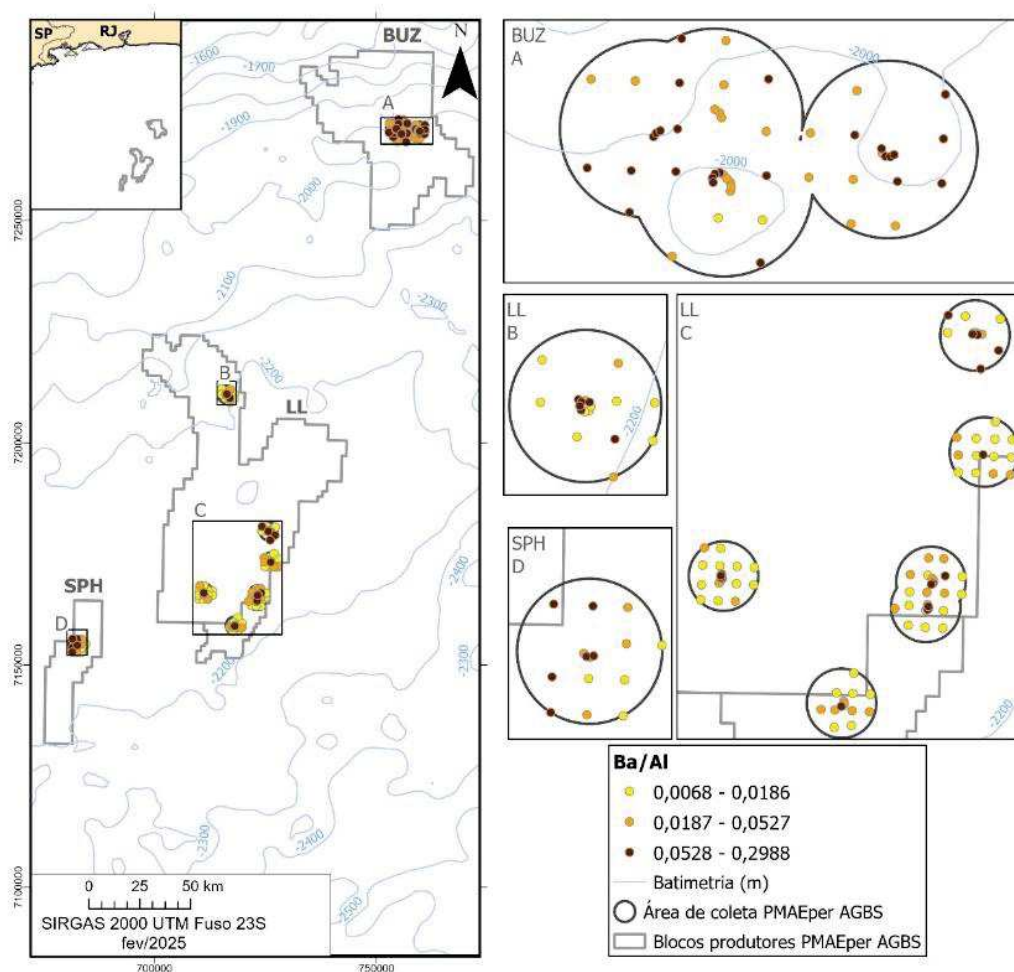


Figura IV.3.4.2-1: Mapa de distribuição espacial da razão Ba/Al nas estações de poço e de grade dos campos de Búzios, Lula e Sapinhoá da AGBS.

Além disso, as altas concentrações de Ba observadas nas estações de grade do campo de BUZ podem estar associadas ao desenho amostral adotado neste estudo. Embora essas estações estejam, em geral, mais afastadas dos poços monitorados, a elevada densidade de poços não monitorados na região fez com que várias amostras de grade se localizassem próximas a essas estruturas, com distâncias variando entre 173 m e 1.400 m dos poços mais próximos, e uma média de 575 m. Assim, apesar de estarem mais distantes dos poços monitorados, essas estações permanecem em áreas de influência de atividades de perfuração não monitoradas, o que pode justificar os teores elevados de Ba registrados. A presença de Ba, frequentemente associada a efluentes de perfuração e à instalação de

estruturas submersas, tende a se acumular nos sedimentos superficiais em um raio de cerca de 1 km ao redor dos poços perfurados (Aagaard-Sørensen et al., 2018).

Como observado durante todo o Projeto de Caracterização da Bacia de Santos (PCR-BS), concentrações de Ba mais elevadas foram obtidas na região do Platô de São Paulo, sendo um indicativo de assinatura da atividade de perfuração realizada na região. Embora não seja tóxico para o ambiente marinho, elevadas concentrações de Ba podem trazer impactos para a saúde dos organismos bentônicos e a qualidade do habitat, contribuindo para a poluição crônica e alterando a biogeoquímica dos sedimentos, o que afeta a fauna marinha e o equilíbrio ecológico (Kingston, 2002; Neff et al., 2011; Rezende et al., 2002).

IV.3.4.3 – Comparação do PMAEper-AGBS com PCR-BS e outros estudos

Para comparação dos resultados obtidos neste projeto, foram realizadas comparações com base nas concentrações dos metais e semimetais obtidas durante a campanha do Projeto de Caracterização da Bacia de Santos (PCR-BS) realizada em inverno de 2019 e verão de 2021 (campanha 1 e 2, respectivamente) em águas profundas que engloba sedimentos do talude continental e platô de São Paulo.

Tabela IV.3.4.3-1: Concentrações de Al, As, Ba, Cd e Pb em sedimentos dos campos da AGBS coletados durante o PMAEper e de outros projetos de regiões análogas (Medianas e faixas de concentração mínimas e máximas entre parênteses, n = número de amostras).

Sedimentos marinhos	n	Latitude do centroide da área ⁽¹⁾ (°)	Profundidade (m)	Al (mg/kg)	As (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Referência
Bacia de Santos									
PMAEperII-AGBS: BUZ ⁽²⁾	49	-24,66	1926 - 2065	24781 (12745 – 36251)	8,34 (4,76 – 9,81)	1341 (352 – 5047)	0,21 (0,11 – 0,30)	15,7 (11,0 – 20,7)	Presente estudo
PMAEperII-AGBS: LL ⁽³⁾	101	-25,43	2116 - 2232	19835 (12210 – 27838)	6,02 (4,02 – 8,53)	372 (130 – 5162)	0,18 (0,12 – 0,22)	11,9 (8,72 – 17,0)	Presente estudo
PMAEperII-AGBS: SPH ⁽⁴⁾	15	-25,71	2139 - 2198	21293 (16104 – 27431)	5,52 (4,08 – 7,60)	858 (235 – 4291)	0,15 (0,09 – 0,30)	8,40 (6,53 – 16,6)	Presente estudo
PCR-BS (G10)	08	-24,56	1900	5177 (4059 – 6518)	2,14 (1,95 – 2,97)	75,14 (59,85 – 128,4)	0,06 (0,05 – 0,07)	3,47 (3,23 – 4,78)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P06)	08	-25,79	2135	2932 (1736 – 4298)	1,85 (1,61 – 2,32)	42,06 (36,95 – 50,79)	0,07 (0,04 – 0,11)	5,84 (4,71 – 7,82)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P07)	08	-25,24	2217	4209 (2534 – 4816)	1,97 (1,31 – 2,20)	49,19 (34,48 – 68,16)	0,04 (0,03 – 0,05)	2,88 (1,93 – 3,20)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P08)	08	-25,55	2140	4113 (2341 – 5240)	2,15 (1,68 – 2,40)	62,82 (53,76 – 72,23)	0,05 (0,05 – 0,07)	3,07 (2,55 – 3,43)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P10)	08	-24,67	1973	4855 (3409 – 5071)	2,16 (1,67 – 2,38)	74,40 (54,72 – 90,15)	0,05 (0,05 – 0,07)	3,49 (2,87 – 3,70)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P11)	08	-25,06	2260	4504 (3282 – 5799)	2,38 (1,91 – 2,97)	44,36 (39,12 – 51,92)	0,05 (0,04 – 0,08)	2,95 (2,59 – 3,57)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P12)	08	-25,39	2198	3930 (3224 – 5842)	2,21 (1,68 – 3,01)	53,00 (37,78 – 60,14)	0,05 (0,02 – 0,05)	2,98 (2,47 – 3,49)	PETROBRAS, 2022

Nota: (1) Latitude (*Datum* SIRGAS 2000); (2) Comparado às estações G10 e P10; (3) Comparado às estações P07, P08, P11 e P12; (3) Comparado às estações P06 e P08.

Tabela IV.3.4.3-2: Concentrações de Cu, Cr, Fe e Mn em sedimentos dos campos da AGBS coletados durante o PMAEper e de outros projetos de regiões análogas (Medianas e faixas de concentração mínimas e máximas entre parênteses, n = número de amostras).

Sedimentos marinhos	n	Latitude do centroide da área ⁽¹⁾ (°)	Profundidade (m)	Cu (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Referência
Bacia de Santos								
PMAEperII-AGBS: BUZ ⁽²⁾	49	-24,66	1926 - 2065	18,2 (11,7 – 27,8)	31,4 (17,8 – 48,2)	20768 (11944 – 31852)	544,7 (348,3 – 751,0)	Presente estudo
PMAEperII-AGBS: LL ⁽³⁾	101	-25,43	2116 - 2232	18,3 (12,1 – 22,6)	24,8 (16,2 – 30,3)	16681 (11396 – 20104)	558,6 (399,6 – 703,3)	Presente estudo
PMAEperII-AGBS: SPH ⁽⁴⁾	15	-25,71	2139 - 2198	19,5 (12,4 – 27,8)	23,5 (19,8 – 27,4)	15712 (12878 – 21052)	527,0 (429,9 – 831,8)	Presente estudo
PCR-BS (G10)	08	-24,56	1900	5,34 (4,68 – 7,26)	8,75 (7,22 – 11,4)	5459 (4753 – 7479)	180,6 (160,6 – 257,5)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P06)	08	-25,79	2135	5,84 (4,71 – 7,82)	5,66 (4,91 – 7,73)	3724 (3106 – 5189)	180,8 (160,9 – 238,4)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P07)	08	-25,24	2217	5,46 (3,50 – 6,42)	6,46 (4,14 – 7,48)	4097 (2534 – 4860)	152,0 (96,99 – 180,9)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P08)	08	-25,55	2140	6,01 (4,47 – 6,78)	6,70 (4,86 – 7,22)	4240 (3200 – 4771)	180,1 (151,0 – 204,5)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P10)	08	-24,67	1973	4,97 (3,74 – 5,38)	6,99 (5,42 – 7,31)	4615 (3388 – 4713)	188,1 (148,0 – 205,6)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P11)	08	-25,06	2260	5,16 (4,29 – 6,52)	6,10 (5,12 – 7,91)	4172 (3253 – 5395)	133,7 (102,5 – 177,8)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P12)	08	-25,39	2198	5,37 (4,43 – 7,07)	5,92 (5,01 – 7,61)	3720 (3079 – 5167)	162,8 (128,7 – 216,5)	PETROBRAS, 2022

Nota: (1) Latitude (*Datum* SIRGAS 2000); (2) Comparado às estações G10 e P10; (3) Comparado às estações P07, P08, P11 e P12; (3) Comparado às estações P06 e P08.

Tabela IV.3.4.3-3: Concentrações de Hg, Ni, V e Zn em sedimentos dos campos da AGBS coletados durante o PMAEper e de outros projetos de regiões análogas (Medianas e faixas de concentração mínimas e máximas entre parênteses, n = número de amostras).

Sedimentos marinhos	n	Latitude do centroide da área ⁽¹⁾ (°)	Profundidade (m)	Hg (mg/kg) ⁽⁵⁾	Ni (mg/kg)	V (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Referência
Bacia de Santos								
PMAEperII-AGBS: BUZ ⁽²⁾	49	-24,66	1926 - 2065	0,008 (0,006 – 0,014)	28,2 (22,3 – 33,6)	47,7 (31,9 – 53,5)	52,7 (38,1 – 103)	Presente estudo
PMAEperII-AGBS: LL ⁽³⁾	101	-25,43	2116 - 2232	0,010 (0,006 – 0,023)	30,2 (23,9 – 58,2)	40,9 (31,4 – 48,6)	40,7 (24,7 – 55,3)	Presente estudo
PMAEperII-AGBS: SPH ⁽⁴⁾	15	-25,71	2139 - 2198	0,009 (0,008 – 0,021)	22,9 (21,0 – 26,4)	39,4 (35,9 – 58,4)	45,7 (38,3 – 159)	Presente estudo
PCR-BS (G10)	08	-24,56	1900	0,015 (0,013 – 0,016)	4,86 (3,34 – 5,35)	10,6 (9,53 – 14,9)	13,1 (10,8 – 16,2)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P06)	08	-25,79	2135	0,015 (0,012 – 0,017)	3,43 (3,11 – 4,65)	8,31 (7,35 – 11,0)	9,21 (7,10 – 12,28)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P07)	08	-25,24	2217	0,015 (0,012 – 0,016)	4,62 (2,15 – 6,18)	9,14 (5,84 – 10,4)	9,76 (5,69 – 13,5)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P08)	08	-25,55	2140	0,014 (0,010 – 0,020)	3,91 (3,30 – 6,10)	9,80 (7,45 – 10,5)	10,0 (9,19 – 13,6)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P10)	08	-24,67	1973	0,015 (0,014 – 0,018)	3,89 (3,31 – 4,64)	10,1 (7,51 – 11,3)	10,7 (7,11 – 12,5)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P11)	08	-25,06	2260	0,012 (0,011 – 0,014)	3,20 (2,76 – 3,97)	10,5 (7,98 – 13,2)	10,3 (6,76 – 14,5)	PETROBRAS, 2022
PCR-BS (P12)	08	-25,39	2198	0,014 (0,010 – 0,015)	3,16 (2,30 – 3,54)	9,29 (7,16 – 13,1)	8,54 (6,59 – 13,0)	PETROBRAS, 2022

Nota: (1) Latitude (*Datum* SIRGAS 2000); (2) Comparado às estações G10 e P10; (3) Comparado às estações P07, P08, P11 e P12; (4) Comparado às estações P06 e P08; (5) Concentração biodisponível (PMAEperII) e total (PCR-BS).

Os dados do PCR-BS apresentados para elementos-traço e As referem-se àqueles obtidos a partir da extração dos elementos de interesse pelo método U.S. EPA 3050 (fração biodisponível). Esse método é similar ao empregado neste estudo, porém, sem o emprego do sistema de micro-ondas. Portanto, embora ambas as metodologias sejam voltadas para a extração de metais biodisponíveis, as diferenças observadas nos valores podem estar relacionadas a essas variações nos procedimentos adotados. Para determinação de Hg, foi empregado analisador DMA-80 (Milestone, Itália) para determinação total, ao passo que, neste estudo (vide metodologia), foi realizada com solução sulfonítrica em bloco digestor (Gonçalves, 2018).

De modo geral, nota-se que as concentrações dos elementos obtidos no âmbito do PMAEper Fase II AGBS foram superiores àquelas encontradas durante o Projeto de Caracterização (PCR-BS). Contudo, além da ressalva com relação a diferença das metodologias, é importante considerar que a diferença da estratégia amostral, associada à heterogeneidade regional devem ser consideradas na comparação entre os dois projetos. É importante salientar que apenas sete amostras do PCR-BS foram utilizadas para comparação com os dados obtidos neste estudo, conforme detalhado no item III.1 – MÉTODOS DE AMOSTRAGEM. Além disso, as estações do PMAEper AGBS foram posicionadas em áreas próximas a poços de perfuração, monitorados ou não, o que pode inferir na influência de outros poços não monitorados em amostras denominadas como grade na seleção desta malha amostral. Ressalta-se que as amostras do PCR-BS, além de contarem com um número amostral reduzido, foram coletadas em áreas mais distantes de poços de perfuração, ao passo que, no presente estudo, a malha amostral foi mais concentrada e incluiu estações localizadas em maior proximidade a esses poços (ver Capítulo II – Seleção de poços).

Além disso, destaca-se que as concentrações observadas neste estudo estão de acordo com aquelas obtidas em outros trabalhos realizados na região Sudeste que empregaram a mesma metodologia analítica à utilizada neste relatório. Resultados comparáveis foram registrados na área do Parque das Baleias (PB), no âmbito do PMAEper Fase II na Área Geográfica do Espírito Santo (AGES), e nas áreas de Marlim Sul (MLS) e Papaterra (PPT), no âmbito do PMAEper na

Área Geográfica da Bacia de Campos (AGBC), em profundidades superiores a 1000 m. Estas elevadas concentrações de Ba estavam associadas a maior quantidade de poços perfurados. Por integrar a composição do cimento sintético utilizado na perfuração de poços, o Ba pode apresentar concentrações elevadas nos sedimentos superficiais, dispersando-se por uma ampla área ao redor do poço perfurado (Aagaard-Sørensen *et al.*, 2018; DeBlois *et al.*, 2014; Ibrahim *et al.*, 2017). Além disso, o Ba também pode estar presente devido a outras fontes naturais, especialmente em regiões com alta matéria orgânica e intensa atividade biológica (Hanor, 2000; Hayes, 2025; Hayes *et al.*, 2021).

Foram observadas ainda concentrações mais elevadas de outros elementos, tal como Al, Cu, Pb, Ni e Zn, cuja mobilização pode estar relacionada tanto a fontes continentais, derivadas de processos naturais ou antropogênicos, quanto à deposição e redistribuição desses elementos nos sedimentos, independentemente das operações de E&P de petróleo (Aguiar *et al.*, 2023; Rezende *et al.*, 2004). Além disso, a corrosão de estruturas metálicas também pode contribuir para a presença desses metais, uma vez que são frequentemente utilizados em tintas anti-incrustantes e revestimentos protetores (Diaz *et al.*, 2013; Iannuzzi *et al.*, 2017; Neff *et al.*, 2011; Rezende *et al.*, 2002; Zarei *et al.*, 2024). Estas concentrações, quando comparadas a outros estudos na região da Bacia de Santos, indicam um aporte significativo de Ba. Além disto, conforme mencionado, atividades antrópicas continentais podem contribuir como fontes adicionais destes elementos para o sedimento da AGBS (Damasceno *et al.*, 2024; Gonçalves, 2018; Soares-Gomes *et al.*, 2016).

IV.3.4.4 – Avaliação da contaminação e qualidade do sedimento

A partir dos resultados encontrados para concentração de cada elemento em amostras de ambas estações, foi possível calcular o fator de enriquecimento (FE) a fim de avaliar a extensão da contaminação e estimar sua possível origem (Förstner, 1989), como apresentado no item IV.3.2.2 – Metodologia de Tratamento de Dados, o cálculo foi realizado com base nas médias dos valores encontrados para cada elemento.

Para isto, a concentração de Al foi empregada como normalizador, devido sua característica litogênica, amplamente empregado na literatura para minimizar os efeitos do tamanho de grão nas análises de sedimentos (Cagnin *et al.*, 2017; Delgado *et al.*, 2010; Haanes *et al.*, 2023), e os valores de referência adotados foram as medianas de concentrações obtidas para cada elemento na fração biodisponível encontrado no PCR-BS, nas estações mais próximas das empregadas neste projeto.

Esses valores de referência não necessariamente são valores pré antropogênicos e, com isso, o emprego das concentrações do PCR-BS tem único objetivo de fornecer um quadro pontual frente ao monitoramento da região em questão e permitem elucidar as condições do sedimento após a mais recente etapa de caracterização da AGBS. Esta limitação se deve ao fato da indisponibilidade de dados gerados no mesmo local e empregando a mesma metodologia analítica de determinação de metais e semimetais em períodos pretéritos. O ANEXO IV.3.7-5 apresenta tabela com os intervalos calculados do mMAD para cada campo avaliado, sendo estes empregados como valores de referência no cálculo do FE..

A Figura IV.3.4.4-1 a seguir apresenta os resultados de FE calculados em função das médias das concentrações obtidas de cada elemento neste trabalho e aquele obtidos através dos intervalos de mMAD. Este estudo se baseou no estudo de Birch (2017) que propôs cinco classes para um estudo comparativo:

- 1) $FE < 1,5$ Depleção, sugestivo de ausência ou poluição mínima.
- 2) $FE \geq 1,5$ Enriquecimento mínimo, sugestivo de poluição mínima.
- 3) $FE \geq 3$ Enriquecimento moderado, sugestivo de poluição moderada.
- 4) $FE \geq 5$ Enriquecimento considerável, indicando poluição significativa.
- 5) $FE > 10$ Muito enriquecido, indicando forte poluição.

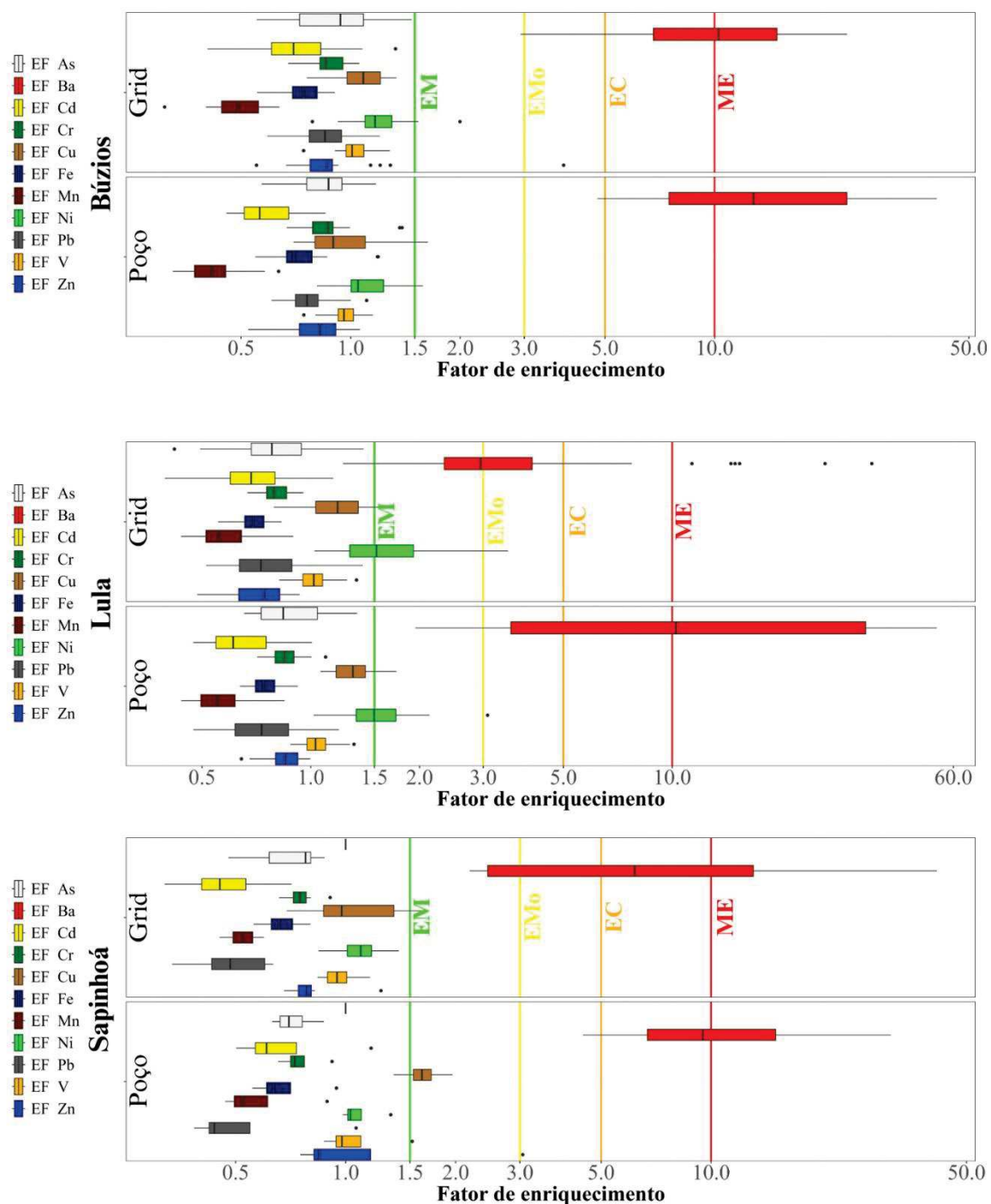


Figura IV.3.4.4-1: Gráfico box-plot (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers) de FE para os metais e semimetais obtidos na campanha do PMAEper AGBS agrupados por campo (Búzios, Lula e Sapinhoá) e por estação, considerando o Al como elemento normalizador e MAD como valor de referência.

Os resultados indicam que as concentrações dos elementos, de modo geral, classificam-se no nível de depleção a enriquecimento mínimo, com exceção do Ba. Os fatores de enriquecimento para o Ba variaram entre moderado a forte poluição, em especial nas amostras da estação de poço para BUZ e LL, e conforme discutido no item IV.4.3.2. Resultados expressivos também foram observados para o Ba nas estações de grade em BUZ e SPH.

A presença de Ba, frequentemente associada a efluentes de perfuração e à instalação de estruturas submersas, pode ser encontrada em sedimentos superficiais em um raio de até 1 km do poço perfurado (Aagard e Sorensen et al. 201). As concentrações de Ba nos fluidos de perfuração variam de 507000 a 538000 mg kg⁻¹ (Neff, 2008), contudo o sulfato de bário apresenta baixa solubilidade em águas salinas. O sulfato de bário associado ao descarte de fluidos de perfuração e águas produzidas é relativamente insolúvel e não representa um risco de toxicidade significativo para peixes (Payne *et al.*, 2011). Entretanto, concentrações superiores a 4800 mg kg⁻¹, podem aumentar a mortalidade de nematodes (Lira *et al.*, 2011).

Para a avaliação da qualidade dos sedimentos, foram empregados os valores-guias de qualidade de sedimento (VGQS). Estes baseiam-se na correlação entre a concentração elementar no sedimento marinho e os efeitos biológicos na comunidade bentônica ou de testes de toxicidade (, Dentre estes, pode-se citar os valores de TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*) (Long & Morgan, 1990), os valores de ERL (*Effect Range-Low*) e ERM (*Effect Range-Median*) (Macdonald *et al.*, 1996), e os valores de TEC (*Threshold Effect Concentration*), MEC (*Medium Effect Concentration*) e EEC (*Extreme Effect Concentration*) (Swartz, 1999).

No Brasil, existe somente a resolução CONAMA n°454/2012 com critérios sobre a qualidade do sedimento e procedimentos para gerenciar o material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Mesmo não sendo essa norma diretamente aplicada ao tipo de sedimento sob investigação no presente relatório (i.e., não são sedimentos previstos para serem dragados), trata-se da única legislação nacional de qualidade de sedimento em relação a metais e semimetais e vale o exercício de comparação. Além disso, a *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) e o *National Research Council of Canada* (NRCC) definem

valores de referência para contaminantes inorgânicos e orgânicos em várias matrizes ambientais. Esses valores, baseados em estudos da literatura, permitem uma avaliação preliminar de contaminantes que possam comprometer a qualidade dos sedimentos, incluindo os limites TEL, PEL, ERL e ERM.

Sendo assim, os resultados obtidos a partir da determinação elementar das amostras de sedimentos da AGBS foram comparados com as concentrações máximas para valores de TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*) (Long & Morgan, 1990) estabelecidos pela NOAA/NRCC (Buchman, 2008; Macdonald *et al.*, 1996). Além disso, foram utilizados os valores de nível (Nvl) 1 e 2 previstos pela CONAMA 454/2012 para amostras de sedimento em águas salinas. O primeiro nível indicando o limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota e o nível 2 como o limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota. Os resultados dessa comparação estão detalhados na Tabela IV.3.4.4-1.

Uma outra classificação, apropriada, é a da CETESB que define o “critério de avaliação da qualidade do sedimento” (CQS), que estabelece uma métrica para dividir o nível de qualidade do sedimento em 5 critérios (ótima, boa, regular, ruim e péssima), tendo como base os valores de TEL e PEL da legislação canadense.

Tabela IV.3.4.4-1: Médias das concentrações encontradas para amostras de poço e grade nos diferentes campos da AGBS e valores de referência para estes parâmetros estabelecidos CONAMA 454/2012 e pela NOAA/NRCC, todos em mg kg^{-1} . Números destacados em **azul** = qualidade ótima; em **verde** = qualidade boa e em **amarelo** = qualidade regular, segundo critério da CETESB.

Parâmetro	Búzios		Lula		Sapinhoá		NOAA/NRCC		CONAMA 454/2012	
	Poço	Grade	Poço	Grade	Poço	Grade	TEL	PEL	Nvl 1	Nvl 2
As	8,15 ± 1,00	7,91 ± 1,26	6,68 ± 0,89	5,98 ± 1,17	5,75 ± 0,86	5,60 ± 1,20	7,2	41,6	19	70
Cd	0,20 ± 0,03	0,22 ± 0,04	0,17 ± 0,02	0,18 ± 0,02	0,19 ± 0,07	0,13 ± 0,02	0,7	4,2	1,2	7,2
Pb	16,0 ± 2,26	15,7 ± 2,16	12,2 ± 2,26	11,8 ± 1,15	9,60 ± 4,64	8,25 ± 1,01	30,2	112	46,7	218
Cu	18,0 ± 3,15	17,9 ± 2,26	19,4 ± 1,54	17,1 ± 2,28	25,1 ± 1,85	16,7 ± 4,66	18,7	108	34	270
Cr	33,5 ± 4,32	30,1 ± 3,28	25,7 ± 2,33	23,5 ± 3,11	23,7 ± 2,05	23,6 ± 2,59	52,3	160	81,0	370
Hg	0,009 ± 0,002	0,008 ± 0,001	0,011 ± 0,003	0,010 ± 0,002	0,013 ± 0,006	0,009 ± 0,001	0,13	0,70	0,30	1,0
Ni	29,0 ± 2,80	28,0 ± 2,16	32,0 ± 6,42	33,2 ± 8,68	23,6 ± 2,32	23,2 ± 1,10	15,9	42,8	20,9	51,6
Zn	55,8 ± 8,50	56,0 ± 16,1	46,2 ± 4,59	38,2 ± 5,78	75,5 ± 55,8	45,2 ± 5,08	124	271	150	410

De modo geral, os resultados indicam que a qualidade do sedimento nas amostras do PMAEper AGBS em todas as áreas de amostragem em vista às concentrações dos metais e semimetais com valores guias de referência apresentam qualidade de boa a ótima (Figura IV.3.4.4-1). Exceções feitas às concentrações de Ni nas estações de Lula, cuja classificação variou de boa à ruim.

Analisando os resultados das amostras individualmente, pode-se observar que as amostras BUZ-G#19, 20 e 27, e P#01 a 07, 15 e 17 também apresentam concentrações de Ni que as classificam como sedimento de qualidade regular. Junto a estas, somam-se as amostras LL-G#21 a 23 e G#41 a 56 (regular), G#56 a 69 (ruim), P#03 a 09 e 20 a 32 (regular). Com isso, foi possível observar um gradiente de concentração de Ni da área norte a sul da AGBS, como também observado no PCR-BS (transecto A) na interface Plataforma-Talude.

Apesar do Ni ser um elemento essencial aos seres vivos atuando como co-fator de enzimas (ex: produção de hidrogenase) em elevadas concentrações este pode ter efeito ecotoxicológico. Para o ambiente marinho são escassos os estudos de ecotoxicologia do Ni, contudo, são apontadas espécies de camarões e misidaceos como sendo as mais sensíveis a exposição aguda, enquanto, anemonas e pepinos-do-mar são espécies mais sensíveis a exposição crônica (Gissi *et al.*, 2016).

Sua alta concentração no petróleo permite identificar derramamentos e analisar a origem paleoambiental do óleo (Galarraga *et al.*, 2008; Reynolds, 2001). O Ni, presente no aço de oleodutos (1 a 3 % m/m), pode ser liberado por corrosão (Diaz *et al.*, 2013; Iannuzzi *et al.*, 2017), além de ser associado à erosão de minerais ferromagnesianos, em níveis compatíveis com as concentrações globais e do sudeste brasileiro (Chaharlang *et al.*, 2016; Karbassi *et al.*, 2005; Rezende *et al.*, 2017). Em condições de sedimento com elevada concentração de matéria orgânica, o Ni apresenta alta retenção e, além disso, junto ao sedimento com elevadas concentração de Mn, a distribuição do Ni também pode estar ligado à dissolução e reprecipitação de óxidos de Mn onde o Ni estará adsorvido e, posteriormente, liberado em condições redox específicas (Bruggmann *et al.*, 2024).

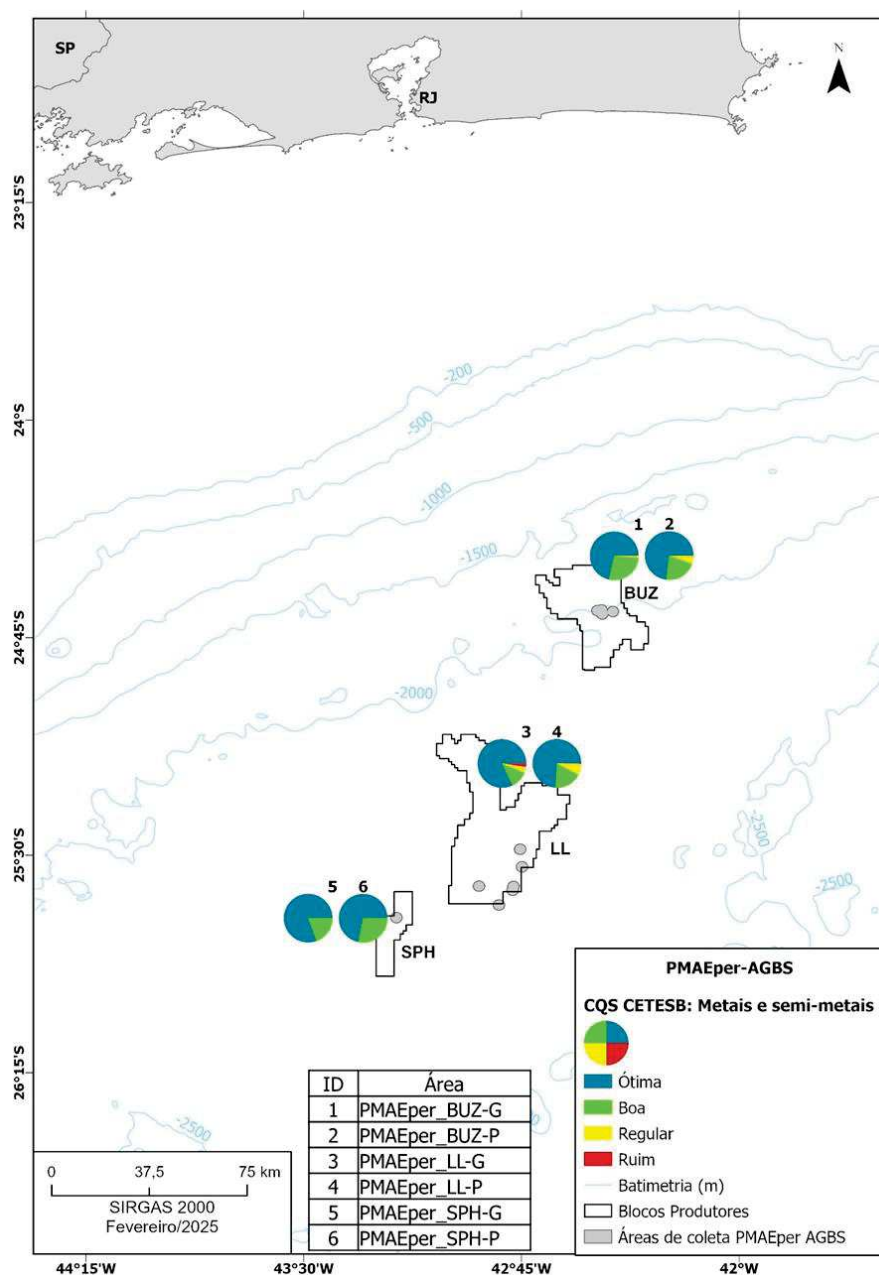


Figura IV.3.4.4-2: Distribuição da qualidade do sedimento (CQS CETESB) com base em limites estabelecidos em legislação nacional e internacional (TEL e PEL).

A análise dos metais e semimetais nos sedimentos da Bacia de Santos indica que, de modo geral, as concentrações encontram-se em níveis de depleção a enriquecimento mínimo, conforme os resultados do Fator de Enriquecimento (FE). A principal exceção é o bário (Ba), que apresenta níveis de enriquecimento moderado a forte, especialmente nas estações próximas a poços de perfuração,

sugerindo um incremento significativo desse elemento na região devido a atividade de perfuração.

Apesar desse aumento localizado, as concentrações médias da maioria dos elementos permaneceram abaixo do nível 1 da Resolução CONAMA 454/2012, com exceção do níquel (Ni), cujos valores situam-se entre os níveis 1 e 2. Esses achados indicam que, embora haja evidências de aportes antropogênicos, os níveis de contaminação na região ainda são relativamente baixos. Portanto, o monitoramento contínuo é essencial para acompanhar possíveis mudanças nas concentrações e avaliar potenciais impactos ambientais ao longo do tempo.

IV.3.5 – CONCLUSÕES

O conjunto de 165 amostras de sedimento coletadas nos campos de produção de Búzios (BUZ), Lula (LL) e Sapinhoá (SPH), durante a Fase II – Etapa I do PMAEper, permitiu uma caracterização detalhada da presença de metais e do semimetal arsênio (As) nos sedimentos, com foco na avaliação da qualidade ambiental na AGBS.

Os resultados apresentados mostram diferenças estatisticamente significativas nas concentrações de metais e semimetais avaliados entre os campos de BUZ, LL e SPH. As variações nas concentrações entre os campos estão associadas às diferenças nas características sedimentológicas. No campo de BUZ, localizado próximo ao sopé do talude, as maiores concentrações de metais foram relacionadas ao predomínio de sedimentos finos e aos maiores teores de carbono orgânico total. Já os campos de LL e SPH, situados no Platô de São Paulo, apresentaram menores concentrações relativas de metais e semimetais, associadas aos maiores teores de areias e carbonatos.

De maneira geral, foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre as estações de poço e de grade nos campos BUZ e LL. A concentração de bário (Ba) apresentou a maior contribuição para a diferenciação entre essas estações, ressaltando sua relevância como um indicador crucial do descarte de cascalho. Essa diferença nas concentrações de Ba reflete não apenas a variabilidade geológica das áreas amostradas, mas também a influência direta da atividade de perfuração, tornando o Ba um elemento-chave para monitorar os impactos ambientais associados à exploração e produção de petróleo.

A comparação com os resultados do PCR-BS indicou concentrações mais elevadas no atual estudo, que podem estar associadas tanto às diferenças nas metodologias analíticas empregadas quanto ao desenho amostral adotado em cada levantamento. Destaca-se que as amostras do PCR-BS, além de contarem com um número amostral reduzido, foram coletadas em áreas mais distantes de poços de perfuração, ao passo que, no presente estudo, a malha amostral foi mais concentrada e incluiu estações localizadas em maior proximidade a esses poços. Adicionalmente, os resultados obtidos neste trabalho estão em concordância com

aqueles reportados em outros estudos realizados na região sudeste brasileira, os quais aplicaram o mesmo método analítico e adotaram desenhos amostrais semelhantes, reforçando a consistência e a robustez dos dados apresentados.

Os resultados do cálculo do FE indicam que, de modo geral, as concentrações dos elementos variam entre os níveis de depleção e enriquecimento mínimo, com exceção do Ba, que apresenta FE entre moderado e forte poluição, especialmente nas amostras das estações de poço de BUZ e LL. Com base nos valores-guia de qualidade de sedimento e nos critérios de classificação adotados, conclui-se que os sedimentos coletados na AGBS apresentam, predominantemente, qualidade de boa a ótima, indicando a ausência de impactos ambientais significativos nas áreas avaliadas. Além disso, os valores observados permanecem dentro dos limites estabelecidos por órgãos reguladores nacionais e internacionais. Com exceção do níquel (Ni), cujos valores situaram-se entre os níveis de TEL e PEL, destaca-se que as concentrações médias dos elementos permaneceram no limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota.

IV.3.6 - REFERÊNCIAS

AAGAARD-SØRENSEN, S.; JUNTILA, J.; DIJKSTRA, N. Identifying past petroleum exploration related drill cutting releases and influences on the marine environment and benthic foraminiferal communities, Goliat Field, SW Barents Sea, Norway. **Marine Pollution Bulletin**, v. 129, n. 2, p. 592–608, 2018. Pergamon.

ABÍLIO, G. S. DA; CUPELO, A. C. G.; REZENDE, C. E. HEAVY METAL DISTRIBUTION IN SEDIMENTS OF AN OFFSHORE EXPLORATION AREA, SANTOS BASIN, BRAZIL. **Geochemica Brasiliensis**, v. 20, n. 1, p. 68–71, 2006.

AGUIAR, V. M. C.; BASTOS, A. C.; DA SILVA QUARESMA, V.; et al. Trace metals distribution along sediment profiles from the Doce River Continental Shelf (DRCS) 3 years after the biggest environmental disaster in Brazil, the collapse of the Fundão Dam. **Regional Studies in Marine Science**, v. 63, p. 103001, 2023. Elsevier.

ANGELIDIS, M. O.; RADA KOVITCH, O.; VERON, A.; et al. Anthropogenic metal contamination and sapropel imprints in deep Mediterranean sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 5, p. 1041–1052, 2011. Pergamon.

BERNER, E. K.; BERNER, R. A. **Global Environment: Water, Air, and Geochemical Cycles**. 2nd ed. Nova Jersey, EUA: Princeton University Press, 2012.

BISHOP, J. K. B. The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter. **Nature**, v. 332, n. 6162, p. 341–343, 1988. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/332341a0>>.

BUCHMAN, M. **Screening Quick Referente Tables (SQiRTs)**. 2008.

BURUAEM, L. M.; DE CASTRO, Í. B.; HORTELLANI, M. A.; et al. Integrated quality assessment of sediments from harbour areas in Santos-São Vicente Estuarine System, Southern Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 130, p. 179–189, 2013. Academic Press.

CAGNIN, R. C.; QUARESMA, V. S.; CHAILLOU, G.; FRANCO, T.; BASTOS, A. C. Arsenic enrichment in sediment on the eastern continental shelf of Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 607–608, p. 304–316, 2017. Elsevier.

CARPENTER, S. R.; CARACO, N. F.; CORRELL, D. L.; et al. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. **Ecological Applications**, v. 8, n. 3, p. 559–568, 1998. Ecological Society of America.

CESAR, A.; LIA, L. R. B.; PEREIRA, C. D. S.; et al. Environmental assessment of dredged sediment in the major Latin American seaport (Santos, São Paulo — Brazil): An integrated approach. **Science of The Total Environment**, v. 497–498, p. 679–687, 2014. Elsevier.

CHAHARLANG, B. H.; BAKHTIARI, A. R.; MOHAMMADI, J.; FARSHCHI, P.

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. Pergamon.

COSTA, A. M.; MIL-HOMENS, M.; LEBREIRO, S. M.; et al. Origin and transport of trace metals deposited in the canyons off Lisboa and adjacent slopes (Portuguese Margin) in the last century. **Marine Geology**, v. 282, n. 3–4, p. 169–177, 2011. Elsevier.

COZZI, L.; GOULD, T. **World Energy Outlook**. 2020.

DAMASCENO, F. L.; ALVES MARTINS, M. V.; SENEZ-MELLO, T. M.; et al. Potential ecological risk by metals in Sepetiba bay (SE Brazil): Exporting metals to the oceanic region. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 141, p. 104934, 2024. Pergamon.

DARNLEY, A. G.; BJÖRKLUND, A.; BØLVIKEN, B.; et al. **A Global geochemical database for environmental and resource management**. Paris, 1995.

DEBLOIS, E. M.; PAINE, M. D.; KILGOUR, B. W.; et al. Alterations in bottom sediment physical and chemical characteristics at the Terra Nova offshore oil development over ten years of drilling on the grand banks of Newfoundland, Canada. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 110, p. 13–25, 2014. Pergamon.

DELGADO, J.; NIETO, J. M.; BOSKI, T. Analysis of the spatial variation of heavy metals in the Guadiana Estuary sediments (SW Iberian Peninsula) based on GIS-mapping techniques. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 88, n. 1, p. 71–83, 2010. Academic Press.

DIAZ, I.; CANO, H.; DE LA FUENTE, D.; et al. Atmospheric corrosion of Ni-advanced weathering steels in marine atmospheres of moderate salinity. **Corrosion Science**, v. 76, p. 348–360, 2013. Pergamon.

DOS SANTOS, R. F., NAGAOKA, D., RAMOS, R. B., SALAROLI, A. B., TANIGUCHI, S., FIGUEIRA, R. C. L., BÍCEGO, M. C., LOBO, F. J., SCHATTNER, U., & DE MAHIQUES, M. M. (2018). Metal/Ca ratios in pockmarks and adjacent sediments on the SW Atlantic slope: Implications for redox potential and modern seepage. **Journal of Geochemical Exploration**, 192, 163–173. <https://doi.org/10.1016/J.GEXPLO.2018.06.014>

FERNANDES, L.; NAYAK, G. N.; ILANGO VAN, D.; BOROLE, D. V. Accumulation of sediment, organic matter and trace metals with space and time, in a creek along Mumbai coast, India. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 91, n. 3, p. 388–399, 2011. Academic Press.

FERREIRA, D. A. P.; LEITE, M. G. P.; MESSIAS, M. C. T. B.; et al. Spatial distribution and geochemical background of quartzitic and ferruginous rupestrian field soils. **CATENA**, v. 246, p. 108369, 2024. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0341816224005666>>. .

FIGUEIREDO JR., A. G.; CARNEIRO, J. C.; SANTOS FILHO, J. R. DOS. Santos Basin continental shelf morphology, sedimentology, and slope sediment distribution. **Ocean and Coastal Research**, v. 71, n. Suppl 3, 2023.

FÖRSTNER, U. **Contaminated Sediments**. 1st ed. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1989.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1983.

FROELICH, P. N.; KLINKHAMMER, G. P.; BENDER, M. L.; et al. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, n. 7, p. 1075–1090, 1979. Pergamon.

GALARRAGA, F.; REATEGUI, K.; MARTÍNEZ, A.; et al. V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterisation of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 61, n. 1, p. 9–14, 2008. Elsevier.

GERMAN, C. R.; VON DAMM, K. . Hydrothermal processes. **Treatise on geochemistry**. v. 6, p.181–222, 2004. Oxford, UK: Elsevier-Pergamon.

GISSI, F., STAUBER, J. L., BINET, M. T., GOLDING, L. A., ADAMS, M. S., SCHLEKAT, C. E., GARMAN, E. R., & JOLLEY, D. F. (2016). A review of nickel toxicity to marine and estuarine tropical biota with particular reference to the South East Asian and Melanesian region. **Environmental Pollution**, 218, 1308–1323. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2016.08.089>

GONÇALVES, R. A. **Estudo da variação temporal e espacial de metais tóxicos em sedimentos da Baía de Sepetiba, RJ, Brasil**, out. 2018. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

HAANES, H.; JENSEN, H. K. B.; LEPLAND, A.; HELDAL, H. E. Increased barium levels in recent marine sediments from the Norwegian and Barents Seas suggest impact of hydrocarbon drilling and production. **Marine Pollution Bulletin**, v. 186, 2023. Elsevier Ltd.

HANOR, J. S. Barite–Celestine Geochemistry and Environments of Formation. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 40, n. 1, p. 193–275, 2000.

HARMESA, H.; WAHYUDI, A. J.; WONG, K. H.; IKHSANI, I. Y. The behaviour of particulate trace metals in marine systems: A review. **Marine Environmental Research**, 1. nov. 2024. Elsevier Ltd.

HAYES, C. T. Geochemistry of marine sediments. **Treatise on Geochemistry**, p. 513–531, 2025. Elsevier. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323997621000206>>. Acesso em: 26/11/2024.

HAYES, C. T.; COSTA, K. M.; ANDERSON, R. F.; et al. Global Ocean Sediment

Composition and Burial Flux in the Deep Sea. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 35, n. 4, 2021.

HERCOS, C. M.; SCHREINER, S.; FERREIRA, E. T. I. Deep-water seafloor geomorphic features of the Santos Basin, Southeastern Brazilian Margin, shown by analyses and integration of an extensive 3-D seismic data set. **Ocean and Coastal Research**, v. 71, n. suppl 3, 2023.

HORNER, T. J.; KINSLEY, C. W.; NIELSEN, S. G. Barium-isotopic fractionation in seawater mediated by barite cycling and oceanic circulation. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 430, p. 511–522, 2015. Elsevier.

HOROWITZ, A. J. **A Primer on Trace Metal Sediment Chemistry**. Alexandria, 1985.

HSIEH, Y. TE; HENDERSON, G. M. Barium stable isotopes in the global ocean: Tracer of Ba inputs and utilization. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 473, p. 269–278, 2017. Elsevier.

IANNUZZI, M.; BARNOUSH, A.; JOHNSON, R. Materials and corrosion trends in offshore and subsea oil and gas production. **npj Materials Degradation**, 1. dez. 2017. Nature.

IBRAHIM, D. S.; SAMI, N. A.; BALASUBRAMANIAN, N. Effect of barite and gas oil drilling fluid additives on the reservoir rock characteristics. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 7, n. 1, p. 281–292, 2017. Springer Verlag.

IVANIĆ, M.; MIKAC, N.; LUČIĆ, M.; DURN, G.; SONDI, I. Size-dependent distribution of metal(loid)s in recent marine sediments of the Adriatic sea. **Chemosphere**, v. 345, 2023. Elsevier Ltd.

JESUS, C. C.; DE STIGTER, H. C.; RICHTER, T. O.; et al. Trace metal enrichments in Portuguese submarine canyons and open slope: Anthropogenic impact and links to sedimentary dynamics. **Marine Geology**, v. 271, n. 1–2, p. 72–83, 2010.

JOHNSTON, J. E.; WERDER, E.; SEBASTIAN, D. Wastewater disposal wells, fracking, and environmental injustice in Southern Texas. **American Journal of Public Health**, v. 106, n. 3, p. 550–556, 2016. American Public Health Association Inc.

KARBASSI, A. R.; NABI-BIDHENDI, G. R.; BAYATI, I. Environmental geochemistry of heavy metals in a sediment core off Bushehr, Persian Gulf. **Iranian Journal of Environmental Health, Science and Engineering**, v. 2, n. 4, p. 255–260, 2005.

KIM, B. S. M.; ANGELI, J. L. F.; FERREIRA, P. A. DE L.; et al. Use of a chemometric tool to establish the regional background and assess trace metal enrichment at Baixada Santista – southeastern Brazil. **Chemosphere**, v. 166, p. 372–379, 2017. Elsevier Ltd.

KIM, B. S. M.; ANGELI, J. L. F.; FERREIRA, P. A. L.; DE MAHIQUES, M. M.;

FIGUEIRA, R. C. L. Critical evaluation of different methods to calculate the Geoaccumulation Index for environmental studies: A new approach for Baixada Santista – Southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 127, p. 548–552, 2018. Pergamon.

KINGSTON, P. F. Long-term Environmental Impact of Oil Spills. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 7, n. 1–2, p. 53–61, 2002. Pergamon.

KÜTTER, V. T.; ALBUQUERQUE, A. L. S.; MOREIRA, J. C.; et al. Metals in seston from Cabo Frio Bay, a region under the influence of upwelling in SE–Brazil. **BioMetals**, v. 36, n. 1, p. 49–66, 2023. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s10534-022-00457-7>>. .

LACERDA, L. D.; ARAUJO, D. S. D.; MACIEL, N. C. Dry Coastal Ecosystems of the Tropical Brazilian Coast. In: E. van der Maarel (Org.); **Dry coastal ecosystems of the World**. 1st ed, p.477–493, 1993. Amsterdam: Elsevier.

LACERDA, L. D.; GODOY, J. M. O.; GONÇALVES, R. A.; ROCHA, M. F.; DUTRA, B. F. METALS IN SEDIMENTS FROM THE SHELF-SLOPE INTERFACE OFF THE POTIGUAR BASIN OFFSHORE OIL EXPLORATION AREA, NE BRAZIL. **Quimica Nova**, v. 46, n. 6, p. 554–560, 2023. Sociedade Brasileira de Química.

LIRA, V. F., SANTOS, G. A. P., DERYCKE, S., LARRAZABAL, M. E. L., FONSÊCA-GENEVOIS, V. G., & MOEANS, T. (2011). Effects of barium and cadmium on the population development of the marine nematode *Rhabditis* (*Pellioditis*) marina. **Marine Environmental Research**, 72(4), 151–159. <https://doi.org/10.1016/J.MARENRES.2011.07.003>

LONG, E. R.; MORGAN, L. G. **The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the national status and trends program**. Seattle, 1990.

LORING, D. H.; RANTALA, R. T. T. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. **Earth-Science Reviews**, v. 32, n. 4, p. 235–283, 1992. Elsevier.

LOURENÇO, J.; MOREIRA, P.; MADEIRA, C. V.; et al. Bacia de Santos. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 15, n. 2, 2007. Rio de Janeiro.

MACDONALD, D. D.; CARR, R. S.; CALDER, F. D.; LONG, E. R.; INGERSOLL, C. G. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. **Ecotoxicology**, v. 5, p. 253–278, 1996.

MACDONALD, D. D.; INGERSOLL, C. G.; BERGER, T. A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 39, n. 1, p. 20–31, 2000.

MANDAJI, D. **Emissário submarino de Santos: contribuição nos sedimentos de fundo para Al, Mg, K, Ca, Fe, Ti, Na, Si, Ba, Cu, Zn, Cr, Mn, Co, Ni e S**, 2008. Universidade de São Paulo.

MARTINEZ-RUIZ, F.; PAYTAN, A.; GONZALEZ-MUÑOZ, M. T.; et al. Barite formation in the ocean: Origin of amorphous and crystalline precipitates. **Chemical Geology**, v. 511, p. 441–451, 2019. Elsevier.

MIRLEAN, N.; BAISCH, P.; GARCIA, F.; et al. Coralline algae and arsenic fixation in near shore sediments. **Regional Studies in Marine Science**, v. 3, p. 83–88, 2016. Elsevier.

MIRLEAN, N.; GARCIA, F.; BAISCH, P.; QUINTANA, G. C.; AGNES, F. Sandy beaches contamination by arsenic, a result of nearshore sediment diagenesis and transport (Brazilian coastline). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 135, p. 241–247, 2013. Academic Press.

MOZETO, A. A.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. DE F. **Métodos de Coleta, Análises Físico-químicas e Ensaio Biológicos e Ecotoxicológicos de Sedimentos de Água Doce**. São Carlos, 2006.

NEFF, J.; LEE, K.; DEBLOIS, E. M. Produced Water: Overview of Composition, Fates, and Effects. **Produced Water**. p.3–54, 2011. Springer New York.

NEFF, J. M. Barium in the Ocean. **Bioaccumulation in Marine Organisms**. p.79–87, 2002. Oxford: Elsevier.

NEFF, J. M. Estimation of bioavailability of metals from drilling mud barite. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 4, n. 2, p. 184–193, 2008.

PAYNE, J. F., ANDREWS, C., FANCEY, L., FRENCH, B., & LEE, K. (2011). Risks to Fish Associated with Barium in Drilling Fluids and Produced Water: A Chronic Toxicity Study with Cunner (*Tautoglabrus adspersus*). In **Produced Water** (pp. 401–417). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0046-2_21.

PERIN, G.; FABRIS, R.; MANENTE, S.; et al. A five-year study on the heavy-metal pollution of Guanabara Bay sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation. **Water Research**, v. 31, n. 12, p. 3017–3028, 1997. Pergamon.

PETROBRÁS. **Projeto de Caracterização Regional da Bacia de Santos (PCR-BS)**. Rio de Janeiro, 2022.

PIRES, B. T. L. **FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO DO BÁRIO EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA MARGEM CONTINENTAL SUDESTE BRASILEIRA, BACIA DE CAMPOS, RJ**, 2014. UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO. Disponível em: <https://sucupira-legado.capes.gov.br/sucupira/public/consultas/coleta/trabalhoConclusao/viewTrabalhoConclusao.jsf?popup=true&id_trabalho=792122>. .

POZEBON, D.; LIMA, E. C.; MAIA, S. M.; FACHEL, J. M. G. Heavy metals contribution of non-aqueous fluids used in offshore oil drilling. **Fuel**, v. 84, n. 1, p. 53–61, 2005. Elsevier.

RAMIREZ-PEREZ, A.M., de BLAS, E., GARCIA-GIL, S., 2015. Redox processes in pore water of anoxic sediments with shallow gas. **Science of The Total Environment**. 538, 317–326.

REIMANN, C.; DE CARITAT, P. Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. **Science of The Total Environment**, v. 578, p. 633–648, 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004896971632441X>>. .

REIMANN, C.; FILZMOSER, P.; GARRETT, R. G. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. **Science of The Total Environment**, v. 346, n. 1–3, p. 1–16, 2005. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969704007983>>. .

RENTE, A. F. S. **Distribuição, comportamento e definição de valores de background do mercúrio em sedimentos da bacia hidrográfica do rio Tapajós, Pará, Brasil.**, 2023. Universidade Federal do Pará. Disponível em: <<https://repositorio.ufpa.br/jspui/handle/2011/16227>>. .

REYNOLDS, J. G. Nickel in petroleum refining. **Petroleum Science and Technology**, v. 19, n. 7–8, p. 979–1007, 2001.

DE REZENDE, C. E.; DE ALMEIDA, M. G.; ARAÚJO, B. F.; et al. A COMPOSIÇÃO FÍSICA E ELEMENTAR DOS SEDIMENTOS MARINHOS ENTRE A REGIÃO COSTEIRA E O OCEANO PROFUNDO NA BACIA DE CAMPOS. **Química Ambiental**, p. 229–276, 2017. Campus.

REZENDE, C. E.; LACERDA, L. D.; OVALLE, A. R. C.; et al. The effect of an oil drilling operation on the trace metal concentrations in offshore bottom sediments of the Campos Basin oil field, SE Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, n. 7, p. 680–684, 2002. Pergamon.

REZENDE, C. E.; OVALLE, A. R.; CARVALHO, C. E. V; LACERDA, D. Geochemistry and Spatial Distribution of Heavy Metals in Continental Shelf Sediments from two Offshore Oil Fields in South-Eastern Brazil. In: L. D. Lacerda; R. E. Santelli; E. K. Duursma; J. J. Abrão (Orgs.); **Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments**. p.365, 2004. Berlin: Springer Verlag.

RIOS, J. H. L. **Distribuição e fracionamento geoquímico de metais em sedimentos estuarinos dosemiárido brasileiro sob diferentes estações climáticas**, 2018. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/32410/1/2018_dissertação_jhlrios.pdf>. Acesso em: 24/2/2025.

SAHOO, S. K.; JHA, V. N.; PATRA, A. C.; JHA, S. K.; KULKARNI, M. S. Scientific background and methodology adopted on derivation of regulatory limit for uranium in drinking water – A global perspective. **Environmental Advances**, v. 2, p. 100020, 2020. Elsevier.

SALOMÃO, G. N.; DALL’AGNOL, R.; SAHOO, P. K.; et al. Geochemical mapping in stream sediments of the Carajás Mineral Province: Background values for the

Itacaiúnas River watershed, Brazil. **Applied Geochemistry**, v. 118, p. 104608, 2020. Pergamon.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metals in the Hydrocycle**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984.

SANDERS, C. J.; CALDEIRA, P. P.; SMOAK, J. M.; et al. Recent organic carbon accumulation (~100 years) along the Cabo Frio, Brazil upwelling region. **Continental Shelf Research**, v. 75, p. 68–75, 2014. Pergamon.

SELLA, S. M.; NEVES, A. F.; MOREIRA, J. C.; SILVA-FILHO, E. V. Biogenic vanadium in total suspended particulate matter from Cabo Frio upwelling region, Southeast, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 32, p. 6181–6191, 2006. Pergamon.

SEVERINO, M. C. G. **Evolução da sedimentação carbonática/siliciclástica miocênica na porção sul da bacia de Santos, margem sudeste do Brasil.**, 2000. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SILVEIRA, A. E. F.; NASCIMENTO, J. R.; SABADINI-SANTOS, E.; BIDONE, E. D. Screening-level risk assessment applied to dredging of polluted sediments from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 118, n. 1–2, p. 368–375, 2017. Pergamon.

SOARES-GOMES, A.; DA GAMA, B. A. P.; BAPTISTA NETO, J. A.; et al. An environmental overview of Guanabara Bay, Rio de Janeiro. **Regional Studies in Marine Science**, v. 8, p. 319–330, 2016. Elsevier.

SUTHERLAND, R. A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. **Environmental Geology**, v. 39, n. 6, p. 611–627, 2000.

SWARTZ, R. C. CONSENSUS SEDIMENT QUALITY GUIDELINES FOR POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON MIXTURES. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 780–787, 1999.

SZEFER, P.; SKWARZEC, B. Distribution and possible sources of some elements in the sediment cores of the Southern Baltic. **Marine Chemistry**, v. 23, n. 1–2, p. 109–129, 1988. Elsevier.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C. Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability. **Hydrobiologia**, v. 149, p. 43–52, 1987.

TORRES, R. J.; ABESSA, D. M. S.; SANTOS, F. C.; et al. Effects of dredging operations on sediment quality: contaminant mobilization in dredged sediments from the Port of Santos, SP, Brazil. **Journal of Soils and Sediments**, v. 9, n. 5, p. 420–432, 2009.

TRIBOVILLARD, N.; ALGEO, T. J.; LYONS, T.; RIBOULLEAU, A. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. **Chemical Geology**, v. 232, n. 1–2, p. 12–32, 2006. Elsevier.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA Method 3051a: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils.** 2007.

WINTER, W. R.; JAHNERT, R. J.; FRANÇA, A. B. Campos basin. **Boletim de Geociencias da Petrobras**, v. 15, n. 2, p. 511–529, 2007.

ZAREI, M.; ESKANDARZADE, M.; BABAPOOR, A.; SEYFAEE, A. A review of recent advances and applications of inorganic coating for oil and gas pipe systems. **Surface and Coatings Technology**, v. 494, p. 131339, 2024. Elsevier.

IV.3.7 – ANEXOS

ANEXO IV.3.7-1: Análises MULTIVARIADAS PERMANOVA e PERMDISP para metais e semimetais, entre poço e grade (geral e dentro de cada campo) da Etapa I do Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração – Fase II – Área Geográfica da Bacia de Santos (PMAEper II-AGBS).

ANEXO IV.3.7-2: Análises multivariadas SIMPER (similaridade de porcentagens) com comparações de metais e semimetais da AGBS (dentro de cada campo, Poço vs Grade).

ANEXO IV.3.7-3: Estatística descritiva da distribuição de concentração de metais e semimetais em sedimento da Etapa I do Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração – Fase II – Área Geográfica da Bacia de Santos (PMAEperII-AGBS).

ANEXO IV.3.7-4: Mapas de distribuição das concentrações de metais e semimetais da Etapa I do Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração – Fase II – Área Geográfica da Bacia de Santos (PMAEperII-AGBS).

ANEXO IV.3.7-5: Intervalos de referência para teste Median Absolute Deviation (MAD) do Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração – Fase II – Área Geográfica da Bacia de Santos (PMAEperII-AGBS).

IV.4 – HIDROCARBONETOS (HPA, Alifáticos e HTP)

Coordenadores

Renato da Silva Carreira

Oceanógrafo, Doutor em Química Analítica, Professor do Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento Química – PUC-RIO.

carreira@puc-rio.br

Carlos German Massone

Oceanógrafo, Doutor em Química Analítica, Professor do Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento Química – PUC-RIO.

massone@puc-rio.br

Equipe LabMAM / PUC-RIO

Arthur de Lemos Scofield

Químico, Dr. Geoquímica Orgânica, Departamento Química – PUC-RIO

scofield@puc-rio.br

Beatriz Karen dos Ramos Moura

Laboratorista, Departamento Química – PUC-RIO

btrzkaren19@gmail.com

Francine de Almeida Kalas

Oceanógrafa, Departamento Química – PUC-RIO

francine@esp.puc-rio.br

Ivy de Souza Palmeira

Técnica em Química, Departamento Química – PUC-RIO

ivydesouza@yahoo.com.br

Lilian Faria de Almeida

Química, Departamento Química – PUC-RIO

lilianfa@puc-rio.br

Otoniel Sant'Ana

Químico, Dr. em Geoquímica Ambiental, Departamento Química – PUC-RIO

otonielsantana@gmail.com

Pamella Talita da Silva Mello

Engenheira, Departamento Química – PUC-RIO

talita.pamella.ts@gmail.com

Regina Fonseca de Almeida

Química, Departamento Química – PUC-RIO

refonseca25@gmail.com

Renato Maximiliano A. Fortes

Técnico Químico, Departamento Química – PUC-RIO.

rfortes32@gmail.com

Wellington L. S. Guedes

Químico, Espec. Engenharia Ambiental, Departamento Química – PUC-RIO.

wguedes@esp.puc-rio.br

RESUMO

Sedimentos superficiais ($n = 165$) coletados ao redor de poços em três campos de produção (Lula, Búzios e Sapinhoá) da AGBS (Área Geográfica da Bacia de Santos) da Etapa I do Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração Fase II (PMAEperII) em estações de Poço e Grade foram analisados para um conjunto amplo de compostos entre hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs, soma de 37 e 16 compostos), hidrocarbonetos alifáticos (totais, alcanos, resolvidos e mistura complexa não resolvida) e hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP). De forma geral, as concentrações medianas dos $\Sigma 37$ HPAs (4,12 ng/g; faixa 0,80–14,6 ng/g), alifáticos totais (1,77 $\mu\text{g/g}$; faixa 0,66–5,82 $\mu\text{g/g}$) e hidrocarbonetos totais de petróleo (2,32 $\mu\text{g/g}$; faixa 0,91–7,30 $\mu\text{g/g}$) são comparáveis com valores em escala regional da Bacia de Santos (PCR-BS) e para sedimentos da mesma faixa batimétrica oriundos da Bacia de Campos, Bacia do Espírito Santo e de outros setores da margem continental brasileira. Estes valores também são inferiores a limites estabelecidos como de referência para qualidade do sedimento adotados no Brasil e em outros países, sendo todas as amostras classificadas como qualidade ótima. Análises estatísticas inferenciais (PERMANOVA) revelaram diferenças significativas entre os campos de Búzios e Lula, em relação à concentração de hidrocarbonetos, com maiores valores de alifáticos e HTP em Búzios em relação à Lula. Diferenças entre as estações de Poços e Grade foram detectadas apenas no campo de Lula. Índices diagnósticos entre HPAs não foram efetivos em identificar a origem – petrogênica ou pirolítica – dos hidrocarbonetos, apresentando indicações discrepantes decorrentes da sobreposição de aportes e das baixas concentrações. Para os hidrocarbonetos alifáticos, os índices aplicados corroboraram a presença de fluido de perfuração e de contaminação orgânica em faixa de maior peso molecular, provavelmente combustível ou outros compostos petrogênicos. Por fim, uma avaliação regional por análise de agrupamento (distância Euclidiana, método de Ward) entre os campos com os hidrocarbonetos e variáveis acessórias (bário, granulometria, nitrogênio total e carbono orgânico) sugere que os fatores naturais do sedimento governam o acúmulo preferencial de hidrocarbonetos nos campos abordados da AGBS e desta forma, estes parâmetros como matéria orgânica e granulometria se tornam prioritários para o entendimento da distribuição e acumulação de hidrocarbonetos. Assim, os resultados apresentados confirmam que não ocorreu alterações na qualidade do sedimento devido as atividades de perfuração nas regiões monitoradas da Bacia de Santos.

IV.4.1 – INTRODUÇÃO

As atividades de exploração e produção (E&P) de petróleo e gás no oceano se dividem em etapas – pesquisa sísmica, perfuração exploratória, desenvolvimento/produção e descomissionamento – que podem causar alterações nas características naturais dos ecossistemas marinhos. A etapa de perfuração de poços em regiões oceânicas produz cascalho de perfuração impregnado com fluidos específicos, cujos impactos após lançamento no mar dependem de fatores como profundidade da água no local do lançamento, o volume e frequência de material lançado, o tipo e nível de tratamento do resíduo e a composição do fluido utilizado. A utilização de fluidos de perfuração – e a consequente produção e eliminação de cascalho impregnado com fluido – requer a adoção de práticas de manejo para melhor caracterização e acompanhamento de possíveis impactos ambientais à esta atividade.

Existem diversas estratégias de manejo do cascalho (e.g., local de lançamento, tratamento e disposição final) e diversos tipos de fluidos de perfuração, cada um com proporções diversas de hidrocarbonetos e aditivos – lubrificantes, agente branqueadores, viscosificantes, dispersantes, defloculantes, emulsionantes, biocidas, salmouras, inibidores de corrosão, controladores de pH, entre outros. Desta forma, a avaliação do impacto da atividade de perfuração no meio ambiente deve ser feita caso a caso. Normalmente essa prática acarreta impactos de natureza química, biológica e/ou física, como observado em regiões produtoras do Mar do Norte e no Golfo do México (e.g., Davies et al., 1984; Bakke et al., 2013; Henry et al., 2017; Cochrane et al., 2019; Mazlova et al., 2019).

Os fluidos podem acarretar contaminação por substâncias naturais e sintéticas, com destaque para o bário e os hidrocarbonetos. São de particular interesse ambiental os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), devido aos seus efeitos tóxicos e potencial de bioacumulação e de causar efeitos adversos à biota aquática. Já a fração de alifáticos e outras frações mais pesadas não apresentam toxicidade significativa, mas estes resíduos oleosos podem recobrir a fauna, e assim causar danos físicos similares aos causados pelas partículas sólidas do cascalho de perfuração (Patin, 1999). Pela densidade do material descartado e o caráter lipofílico dos hidrocarbonetos, pode haver

acúmulo do cascalho de perfuração no sedimento, representando um registro temporal e espacial dos eventos de perfuração ocorridos na área (Readman et al., 1986; Bouloubassi & Saliot, 1993).

Para identificar o impacto das atividades de perfuração no sedimento, é necessário conhecer o nível de referência (*background*) dos hidrocarbonetos. A concentração de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos é regida pelos aportes naturais (biogênicos) de fontes terrestres, marinhas e eólicas, ou pode já incluir um sinal antrópico – direta ou indiretamente associado a outras etapas de E&P ou devido a outras fontes de escala regional ou global (Schwarzenbach et al., 2006; Heim & Schwarzbauer, 2013). Neste complexo cenário torna-se essencial o uso de metodologias analíticas específicas e com sensibilidade adequada aos sedimentos marinhos. Assim, a cromatografia em fase gasosa e a espectrometria de massas são as técnicas ideais para esse tipo de avaliação, enquanto métodos mais genéricos, como gravimetria e fluorescência UV-Vis, geram resultados insuficientes e que têm limitada aplicação para o problema aqui abordado (e.g., Wang et al., 1999; Danforth et al., 2020).

No Brasil, mais especificamente na Bacia de Campos, o Projeto de Monitoramento Ambiental em Atividades Perfuração Exploratória Marítima (MAPEM) promoveu o estudo dos efeitos dos resíduos de perfuração sobre sedimentos do talude superior (< 200 m de profundidade, Corrêa et al., 2010) ou ao redor de poços a cerca de 1000 m de profundidade, utilizando metais e hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) como indicadores de contaminação (Demore, 2005).

Assim, para a área geográfica da Bacia de Santos (AGBS), com 486 poços perfurados entre 2009 e 2020, foram definidas 165 estações de coleta. Estas estão distribuídas em três campos produtores: Lula (LL), Búzios (BUZ) e Sapinhoá (SPH). Neste contexto, o Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração Fase II (PMAEPer Fase II) da Área Geográfica das Bacia de Santos apresenta o monitoramento de poços profundos, com geração de um maior volume de cascalho quando comparados à AGBC e AGES, com os critérios de seleção de poços detalhado no capítulo II – Seleção de poços. Desta forma no presente capítulo, será avaliada a qualidade ambiental a partir da distribuição das concentrações de hidrocarbonetos (HPAs,

alifáticos e HTP) das amostras de sedimento coletadas do PMAEper da AGBS de modo a proporcionar um panorama da qualidade ambiental diante das atividades de perfuração realizadas nesta área. A avaliação conta com a comparação entre os campos monitorados e entre as estações de Grade (aquelas dispostas em distâncias variadas de até 2000 m de distância de poços pré-selecionados) e de Poço (aquelas cujas distâncias estão entre 100 m e 200 m dos poços).

IV.4.1.1 – Objetivo Principal

A Etapa I do Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração (PMAEper) Fase II tem como objetivo principal avaliar o compartimento sedimento ao redor de poços já perfurados nas áreas geográficas do Espírito Santo, da Bacia de Campos e da Bacia de Santos. Para esta etapa foi proposta a utilização de indicadores químicos da deposição dos cascalhos e fluidos da atividade de perfuração visando o mapeamento de áreas com alterações na qualidade do sedimento.

IV.4.1.1.1 – Objetivos Específicos

O objetivo deste capítulo IV.4 é apresentar os dados das análises de hidrocarbonetos em amostras de sedimento adquiridas durante a campanha na AGBS, sendo a seguir apresentados:

- i. Caracterizar as condições ambientais em relação à presença de hidrocarbonetos no entorno de poços produtores selecionados na AGBS, e avaliar o nível regional de hidrocarbonetos nos sedimentos de três campos na AGBS – Lula (LL), Búzios (BZ) e Sapinhoá (SP);
- ii. Mapear as zonas de deposição do descarte de cascalho através das análises químicas de hidrocarbonetos;
- iii. Utilizar indicadores geoquímicos e diagnósticos calculados utilizando hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, de forma a avaliar as fontes de hidrocarbonetos nos campos avaliados.;
- iv. Avaliar as características dos sedimentos obtidos em dois tipos de estações de coleta (Poço e Grade) na AGBS, através da análise de agrupamento com compostos individuais de hidrocarbonetos (HPAs, alifáticos totais, n-alcanos e HTP) e incluindo outras variáveis como bário, carbono orgânico total e granulometria.

IV.4.2 – METODOLOGIAS APLICADAS

IV.4.2.1 – Metodologia Analítica

A seguir serão descritas em detalhes as análises de hidrocarbonetos (Tabela IV.4.2.1-1) contempladas neste projeto.

Tabela IV.4.2.1-1: Classes de compostos e respectivos parâmetros considerados na avaliação da distribuição de hidrocarbonetos nas amostras de sedimento superficial.

Classe	Parâmetros
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)	Somatório dos 16 HPAs prioritários da EPA (Σ 16 HPAs)
	Somatório dos 37 HPAs, incluindo parentais e alquilados (Σ 37 HPAs)
Hidrocarbonetos Alifáticos (AT)	Somatório dos n-alcanos (C_{10} - C_{40})
	pristano + fitano
	hidrocarbonetos resolvidos (HR)
	mistura complexa não-resolvida (MCNR)
Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP)	alifáticos totais (AT: HR + MCNR)
	hidrocarbonetos totais de petróleo

IV.4.2.1.1 – Pré-Tratamento das Amostras

As amostras coletadas em frascos de alumínio previamente descontaminados foram recebidas no Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais (LabMAM) da PUC-Rio, e mantidas à temperatura de -20°C (ou inferior) até serem processadas.

A extração foi realizada no laboratório, seguindo protocolo EPA3550. Cerca de 10 g de sedimento úmido foram pesados (precisão de $\pm 0,01$ g) e homogeneizadas com sulfato de sódio. Após adição dos padrões sub-rogados - mix: n - $C_{12}d$, n - $C_{16}d$, n - $C_{20}d$ e n - $C_{30}d$; 2,5 μg e p -terfenil- d_{14} , 100 ng, a extração foi realizada em banho ultrassom (Easy Elmasonic, frequência 37 kHz e potência 600 W) durante 15 min com 30 mL de diclorometano. A extração foi repetida mais duas vezes e o extrato orgânico foi recolhido entre as repetições, com um volume final do extrato combinado de 90 mL. Uma outra alíquota do sedimento úmido foi pesada e levada à secar para cálculo do percentual de umidade de cada amostra e conversão para massa de sedimento em base seca.

O extrato bruto foi concentrado e fracionado por cromatografia líquida de adsorção em sílica/alumina – 1 g de alumina (base) e 2 g de sílica (topo), montada em coluna de vidro (20 cm de comprimento × 8 mm de diâmetro interno), preenchida com hexano. Inicialmente, a coluna foi eluída com 6 mL de hexano para a retirada dos hidrocarbonetos saturados (fração de hidrocarbonetos alifáticos). A fração contendo os HPAs foi eluída em seguida, utilizando-se 20 mL de mistura hexano:diclorometano (1:1). Cada fração foi recolhida, concentrada em evaporador rotatório, avolumada a 1 mL e a cada uma foram adicionados os respectivos padrões internos de quantificação, *n*-C₂₄d (2,5 µg mL⁻¹) para alifáticos e uma mistura de naftaleno-d₈, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e perileno-d₁₂ (100 ng mL⁻¹ de cada), para os aromáticos. A fração de HTP foi obtida através da junção de 100 µL de cada extrato de alifáticos (F1) e de HPAs (F2), isoladas na coluna de adsorção, totalizando 200 µL.

IV.4.2.1.2 – Quantificação

A quantificação da fração alifática, assim como a de HTP, foi realizada segundo as condições descritas na Tabela IV.4.2.1.2-1. A quantificação dos hidrocarbonetos presentes foi realizada a partir de curva de calibração contendo diferentes concentrações de padrões de *n*-alcanos (0,05; 0,5; 1; 2; 5; 10; 20 e 50 µg mL⁻¹). Em cada solução da curva havia ainda o padrão interno deuterado (*n*-C₂₄d) em concentração fixa de 2,5 µg mL⁻¹.

Os Alifáticos Totais correspondem à área total do cromatograma, ou seja, a soma das áreas de todos os picos com a área da mistura complexa não resolvida (MCNR), caso esteja presente. O limite de detecção e o limite de quantificação contemplados pelo método, considerando-se a massa média extraída, estão expostos na Tabela IV.4.2.1.2-2.

Os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) correspondem à área total do cromatograma gerado pela soma das frações F1 + F2 do extrato da amostra considerada, ou seja, o somatório da área total de todos os picos resolvidos e da área do cromatograma medida como mistura complexa não resolvida (MCNR), caso esteja presente. O limite de detecção e o limite de quantificação

contemplados pelo método foram 0,007 µg/g e 0,01 µg/g respectivamente, nesse último levando-se em consideração-se a massa média de sedimento extraída.

Tabela IV.4.2.1.2-1: Condições instrumentais para determinação dos hidrocarbonetos alifáticos.

Equipamento	GC – FID
Coluna	J&W DB-5msMSD (30 m, 0,25 mm de DI e 0,25 µm de filme)
Programa de temperatura	45 °C durante 0,5 min 20 °C min ⁻¹ até 80 °C 10 °C min ⁻¹ de 80 °C a 320 °C 320 °C durante 15 min
Gás de arraste	hélio a 1,2 mL min ⁻¹
Volume de Injeção	1µL

Tabela IV.4.2.1.2-2: Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) dos hidrocarbonetos alifáticos. Todos os valores em µg/g.

Composto	LD	LQ
C10	0,00398	0,00795
C11	0,00398	0,00795
C12	0,00398	0,00795
C13	0,00398	0,00795
C14	0,00398	0,00795
C15	0,00398	0,00795
C16	0,00398	0,00795
C17	0,00398	0,00795
Pristano	0,00398	0,00795
C18	0,00398	0,00795
Fitano	0,00398	0,00795
C19	0,00398	0,00795
C20	0,00398	0,00795
C21	0,00398	0,00795
C22	0,00398	0,00795
C23	0,00398	0,00795
C24	0,00398	0,00795
C25	0,00398	0,00795
C26	0,00398	0,00795
C27	0,00398	0,00795
C28	0,00398	0,00795
C29	0,00398	0,00795
C30	0,00398	0,00795

Composto	LD	LQ
C31	0,00398	0,00795
C32	0,00398	0,00795
C33	0,00398	0,00795
C34	0,00398	0,00795
C35	0,00398	0,00795
C36	0,00398	0,00795
C37	0,00398	0,00795
C38	0,00398	0,00795
C39	0,00398	0,00795
C40	0,00398	0,00795
HR	0,00398	0,00795
MCNR	0,00398	0,00795
Alifáticos Totais	0,00398	0,00795

Legenda: HR: hidrocarbonetos resolvidos; MCNR: mistura complexa não resolvida

A quantificação dos HPAs seguiu o protocolo EPA-8270E, que tem como base a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). As condições instrumentais estão listadas na Tabela IV.4.2.1.2-3. A calibração do equipamento foi feita com curva de calibração com 12 concentrações (0,50; 1,0; 2,0; 5,0; 10; 20; 50; 100; 200; 400; 1000 e 2000 ng/mL) de solução contendo os 16 HPAs controlados pelo método — naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno) — além de dibenzotiofeno, perileno e benzo(e)pireno. Em cada solução da curva de calibração há ainda os padrões internos deuterados (naftaleno-d₈, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e perileno-d₁₂), cada um em concentração fixa igual a 100 ng/mL.

O método também inclui os seguintes compostos alquilados: C1 naftalenos (1-metil-naftaleno + 2-metilnaftaleno), C2 naftalenos, C3 naftalenos, C4 naftalenos, C1 fluorenos, C2 fluorenos, C3 fluorenos, C1 dibenzotiofenos, C2 dibenzotiofenos, C3 dibenzotiofenos, C1 (fenantrenos + antracenos): C2 (fenantrenos + antracenos), C3 (fenantrenos + antracenos), C4 (fenantrenos+antracenos), C1 pirenos, C2 pirenos, C1 crisenos e C2 crisenos. Os compostos alquilados foram identificados com base no perfil de compostos em uma amostra de petróleo e quantificados com base na curva do seu

composto parental correspondente. No total, são identificados e quantificados 37 HPAs individuais. Os limites de detecção e quantificação estão na Tabela IV.4.2.1.2-4 e os íons monitorados para quantificação estão listados na Tabela IV.4.2.1.2-5.

Tabela IV.4.2.1.2-3: Condições instrumentais para determinação de HPAs individuais.

Equipamento	EM - Finnigan modelo ISQ GC – Finnigan modelo TraceGC
Coluna	J&W DB-5msMSD (30 m, 0,25 mm de DI e 0,25 µm de filme)
Programa de temperatura	50 °C durante 5 min 50 °C/min até 80 °C 6 °C min ⁻¹ até 280 °C durante 20 min 12 °C min ⁻¹ até 305 °C durante 10 min
Gás de arraste	hélio a 1,2 mL/min
Volume de Injeção	1 µL

Tabela IV.4.2.1.2-4: Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) dos HPAs contemplados pelo método. Todos os valores em ng/g.

Composto	LD	LQ	Composto	LD	LQ
N	0,00530	0,0667	Ft	0,00530	0,0667
C1N	0,00530	0,0667	Pi	0,0106	0,0667
C2N	0,00530	0,0667	C1Pi	0,0106	0,0667
C3N	0,00530	0,0667	C2Pi	0,0106	0,0667
C4N	0,00530	0,0667	BaA	0,0106	0,0667
Aceft	0,00530	0,0667	Cri	0,0106	0,0667
Ace	0,00530	0,0667	C1Cri	0,0106	0,0667
Flu	0,00530	0,0667	C2Cri	0,0106	0,0667
C1Flu	0,00530	0,0667	BbFt	0,0106	0,0667
C2Flu	0,00530	0,0667	BkFt	0,0106	0,0667
C3Flu	0,00530	0,0667	BePi	0,00530	0,0667
DBT	0,0106	0,0667	BaPi	0,0106	0,0667
C1DBT	0,0106	0,0667	Per	0,0106	0,0667
C2DBT	0,0106	0,0667	I-Pi	0,0106	0,0667
C3DBT	0,0106	0,0667	DBahA	0,0106	0,0667
Fen	0,0106	0,0667	BghiPe	0,0106	0,0667
C1Fen	0,0106	0,0667			
C2Fen	0,0106	0,0667			
C3Fen	0,0106	0,0667			
C4Fen	0,0106	0,0667			
Ant	0,00530	0,0667			

Legenda: N: Naftaleno; C1N: C1 naftalenos = 1-metil-naftaleno+2-metilnaftaleno; C2N: C2 naftalenos; C3N: C3 naftalenos; C4N: C4 naftalenos; Ace: Acenafteno; Aceft: Acenaftileno; Flu: Fluoreno; C1Flu: C1 fluorenos; C2Flu: C2 fluorenos; C3Flu: C3 fluorenos; DBT: Dibenzotiofeno; C1DBT: C1 dibenzotiofenos; C2DBT: C2 dibenzotiofenos; C3DBT: C3 dibenzotiofenos; Fen: Fenantreno; C1Fen: C1 fenantrenos+antracenos; C2Fen: C2 fenantrenos+antracenos; C3Fen: C3 fenantrenos+antracenos; C4Fen: C4 fenantrenos+antracenos; Ant: Antraceno; Ft: Fluoranteno; Pi: Pireno; C1Pi: C1 pirenos; C2Pi: C2 pirenos; BaA: Benzo(a)antraceno; Cri: Criseno; C1Cri: C1 crisenos; C2Cri: C2 crisenos; BbFt: Benzo(b)fluoranteno; BkFt: benzo(k)fluoranteno; BePi: Benzo(e)pireno; BaPi: Benzo(a)pireno; Per: Perileno; I-Pi: Indeno(1,2,3-cd)pireno; DbahA: Dibenzo(a,h)antraceno; BghiPe: Benzo(ghi)perileno.

Tabela IV.4.2.1.2-5: Íons de quantificação para HPAs individuais.

Composto	Íons (m/z)	Composto	Íons (m/z)
N	128, 129, 127	Ft	202, 101, 203
C1N	142	Pi	202, 200, 203
C2N	156	C1Pi	216
C3N	170	C2Pi	230
C4N	184	BaA	228, 229, 226
Aceft	152, 151, 153	Cri	228, 226, 229
Ace	154, 153, 152	C1Cri	242
Flu	166, 165, 167	C2Cri	256
C1Flu	180	BbFt	252, 253, 125
C2Flu	194	BkFt	252, 253, 125
C3Flu	208	BePi	252, 253
DBT	184, 185	BaPi	252, 253, 125
C1DBT	198	Per	252, 253
C2DBT	212	I-Pi	276, 138, 277
C3DBT	226	DBahA	278, 139, 279
Fen	178, 179, 176	BghiPe	276, 138, 277
C1Fen	192		
C2Fen	206		
C3Fen	220		
C4Fen	234		
Ant	178, 176, 179		

Legenda: N: Naftaleno; C1N: C1 naftalenos = 1-metil-naftaleno+2-metilnaftaleno; C2N: C2 naftalenos; C3N: C3 naftalenos; C4N: C4 naftalenos; Ace: Acenafteno; Aceft: Acenaftileno; Flu: Fluoreno; C1Flu: C1 fluorenos; C2Flu: C2 fluorenos; C3Flu: C3 fluorenos; DBT: Dibenzotiofeno; C1DBT: C1 dibenzotiofenos; C2DBT: C2 dibenzotiofenos; C3DBT: C3 dibenzotiofenos; Fen: Fenantreno; C1Fen: C1 fenantrenos+antracenos; C2Fen: C2 fenantrenos+antracenos; C3Fen: C3 fenantrenos+antracenos; C4Fen: C4 fenantrenos+antracenos; Ant: Antraceno; Ft: Fluoranteno; Pi: Pireno; C1Pi: C1 pirenos; C2Pi: C2 pirenos; BaA: Benzo(a)antraceno; Cri: Criseno; C1Cri: C1 crisenos; C2Cri: C2 crisenos; BbFt: Benzo(b)fluoranteno; BkFt: benzo(k)fluoranteno; BePi: Benzo(e)pireno; BaPi: Benzo(a)pireno; Per: Perileno; I-Pi: Indeno(1,2,3-cd)pireno; DbahA: Dibenzo(a,h)antraceno; BghiPe: Benzo(ghi)perileno.

IV.4.2.1.3 – Controles Analíticos

Em cada batelada de amostras foi realizado o controle analítico de processo, a fim de assegurar a qualidade dos resultados obtidos. Desta forma, adicionalmente às análises de hidrocarbonetos alifáticos e HPAs, foram analisados os seguintes controles de qualidade: (i) de laboratório - brancos de método, para avaliar possíveis contaminações durante processamento em laboratório; amostras fortificadas, para avaliar a perda de cada composto e

precisão do método; controle de curva de calibração, para verificar e validar a curva; e branco de sistema cromatográfico, para avaliar as condições do equipamento (Tabela IV.4.2.1.3-1); e de (i) de bordo - brancos de frascaria e brancos de campo, para verificar possível interferência da descontaminação da frascaria e das condições de amostragem. Para a análise de hidrocarbonetos totais de petróleo, os controles de qualidade de laboratório foram somente de brancos de método e brancos de sistema cromatográfico.

Tabela IV.4.2.1.3-1: Controles de qualidade analítica adotados no presente estudo e respectiva descrição/frequência.

Controle	Descrição / periodicidade
CQ laboratorial	
Branco do Sistema Cromatográfico (BrSC)	Injeção de n-hexano no início de cada lote e a cada 20 análises a fim de verificar a presença de interferentes no sistema que comprometam a quantificação da amostra.
Controle da Curva de Calibração (QC)	Checagem diária da estabilidade das curvas com a injeção de um ponto de concentração intermediária. O padrão intermediário injetado utilizado foi de outra marca ou lote diferente do utilizado para fazer a curva.
Branco do Método (BrM)	Análise de 2 brancos por lote de amostras entregue, seguindo procedimento analítico idêntico ao adotado para as amostras, sem a amostra propriamente dita, para cada parâmetro (1 no início e 1 no final do processamento do lote).
Amostra Controle do Laboratório (ACL)	Análise de 2 amostras controle (material de referência certificado de matriz similar ao da amostra – MRC e/ou amostra fortificada – AF) por lote de amostras entregues, seguindo procedimento analítico idêntico ao adotado para as amostras, para cada parâmetro (1 no início e 1 no final do processamento do lote) e reinjeção a cada 15 leituras.
CQ de bordo	
Branco de Campo (BrC)	Fornecido um branco de campo por lote de amostras entregues para cada parâmetro e cada matriz. O branco de campo seguiu procedimento do BrM.
Branco de Frascaria (BrF)	Branco de frasco de coleta utilizados por lote de amostras entregues para cada matriz. O branco de frascaria seguiu o procedimento do BrM.

Com relação aos controles de qualidade do laboratório, o branco do sistema cromatográfico não apresentou interferentes em todo o processo analítico.

Os brancos de método (n = 20) e de frascaria (n = 3) estiveram sempre abaixo do LQ para todos os compostos aromáticos, ao passo que o branco de campo (n = 6) variou de <LQ (valor encontrado em quatro análises) a 14,5 ng/g para 37 HPAs, com média = $3,78 \pm 6,19$ ng/g. Os brancos de método (n = 20) estiveram sempre abaixo do LQ para todos os compostos alifáticos e HTP, com exceção de um único valor quantificável.

Os controles da curva de calibração injetados apresentaram recuperações próximos a 100%, com pequeno desvio. A variação encontrada para os vinte controles efetuados durante as análises foi de 60 a 120 % considerando todos os HPAs analisados ($95 \pm 10,2\%$) e de 60 a 120 % para os n-alcanos ($86 \pm 4,65\%$).

O critério adotado para aprovação dos compostos de 2 e 3 anéis (naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno e antraceno) é de 40 a 100% e o critério adotado para compostos de 4 a 6 anéis (fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, perileno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno) é de 60 a 120%. Para os n-alcanos, os critérios adotados são 40 a 100% para n-alcanos mais leves (n-C10 a n-C16) e de 60 a 120% para alcanos mais pesados (n-C17 a n-C40). A variação das amostras fortificadas ($n = 20$) foi de 60,0 a 100% para HPAs de dois e três anéis aromáticos ($80,6 \pm 12,0\%$) e 60,0 a 120% para HPAs de quatro a seis anéis aromáticos ($88,5 \pm 12,6\%$). Para n-alcanos, os resultados dos compostos mais leves variaram de 41 a 64% ($46,6 \pm 6,32\%$) e os mais pesados variaram de 61 a 80% ($70,3 \pm 5,34\%$).

IV.4.2.2 – Metodologia de Tratamento e Análise de Dados

As informações sobre os métodos aplicados para o tratamento de dados (estatística descritiva, correlações, NMDS, análises de permutação não-paramétricas, entre outras) e os procedimentos nos quais foram realizados os agrupamentos dos dados do compartimento sedimento, podem ser encontrados no Capítulo III.

De maneira a otimizar a apresentação de resultados e permitir uma melhor exploração dos dados, as variáveis analisadas foram agrupadas conforme detalhado na Tabela IV.4.2.2-1.

Tabela IV.4.2.2-1: Apresentação das variáveis de hidrocarbonetos analisadas em sedimento.

Variável	Legenda	Tipos de Análise	Descrição
Σ16 HPAs* (ng/g = µg/kg)	16HPAs		Somatório dos compostos considerados prioritários pela EPA*
Σ37 HPAs (ng/g = µg/kg)	37HPAs	Estatística univariada: correlação; e multivariada: 1) Exploratória (nMDS); 2) Inferência (PERMANOVA e PERMADISP); e 3) agrupamento.	Inclui o Σ16HPAs, mais alquilados [C1-C4-naftaleno, C1-C3-fluoreno, C1-C3-dibenzotiofeno, C1-C4-fenantreno, C1-C2-pireno, C1-C2-criseno], além de dibenzotiofeno, perileno e benzo(e)pireno]
Σ n-Alcanos (µg/g = mg/kg)	n-ALC		Somatório de n-alcanos entre dez (n-C10) e quarenta (n-C40) átomos de carbono, além de pristano e fitano
Alifáticos Totais (µg/g = mg/kg)	AT	Estatística univariada: correlação; e multivariada: 1) Exploratória (nMDS); 2) Inferência (PERMANOVA e PERMADISP)	Representa o somatório de compostos resolvidos (HR) e de mistura complexa não-resolvida (MCNR)
Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (µg/g = mg/kg)	HTP		Representa o resultado da análise cromatográfica (GC-FID) após combinar extratos de F1 (alifáticos) e F2 (HPAs)

*naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(ghi)perilneo.

Devido à grande diferença entre os valores (concentrações) das variáveis do grupo Hidrocarbonetos, foi adotada a padronização dos dados pelos valores totais, por variável para a realização das análises multivariadas (PERMANOVA e PERMDISP), como descritas na Tabela IV.4.2.2-8, e cujo detalhamento já foi

descrito no Capítulo III, item III.3.3. Nesse método, os valores de cada variável no conjunto das amostras são somados e todos eles são divididos por esse total, de forma a promover um equilíbrio nas contribuições de variáveis que diferem de forma intrínseca em até 3 ordens de grandeza — *i.e.*, HPAs em ng/g e AT e HTP em µg/g — para o conjunto de amostras analisadas.

Os valores extremos, *outlier* em inglês, foram identificados como: (1) superiores ao valor do terceiro quartil somado a 1,5 vezes o valor do range interquartil ($> 3\text{quartil} + 1,5 \cdot \text{IQR}$), ou (2) menores que o valor do primeiro quartil menos 1,5 vezes o range interquartil ($< 1\text{quartil} - 1,5 \cdot \text{IQR}$). A identificação de valores extremos pelo IQR, desenvolvido por John Tukey (1977), é um método robusto já que são resistentes a valores extremos enquanto métodos que utilizam a média e o desvio padrão podem ser afetados.

As relações descritas neste capítulo, não paramétricas, foram estabelecidas pelo coeficiente de correlação de Spearman. Esta é uma medida que equivale ao coeficiente de correlação de Pearson aplicado a dados ordenados. O coeficiente de correlação de Spearman (r_s) expressa a intensidade e o sentido da relação monótona que existe entre duas variáveis numéricas. Este coeficiente não exige que a relação seja linear, basta que as duas sequências evoluam no mesmo sentido.

Em adição às análises estatísticas multivariadas (PERMANOVA e PERMDISP), no item da Discussão foi incluída uma avaliação complementar pelo método multivariado de análise por agrupamento. As variáveis de entrada para o agrupamento foram a concentração da Σ 16 HPAs, Σ 37 HPAs, Σ *n*-alcanos, HTP, complementadas por bário, percentual de argila, percentual de silte e carbono orgânico total (COT). O intuito foi identificar possíveis correlações entre as variáveis orgânicas e o Ba (por ser um indicador excelente da presença do cascalho impregnado com fluido de perfuração) e fatores naturais (granulometria e carbono orgânico) numa escala regional na bacia. Cada variável foi normalizada antes da análise pela média e desvio-padrão (z-score). Foi definida a distância euclidiana para confecção da matriz de distância e o método de Ward para a análise hierárquica de agrupamento.

IV.4.3 – RESULTADOS

IV.4.3.1 – Distribuição de Hidrocarbonetos

A estatística descritiva dos resultados obtidos para as diversas classes de hidrocarbonetos encontrados nos sedimentos na área dos três campos incluídos no PMAEper- AGBS (BUZ, LL e SPH) está apresentada na Tabela IV.4.3.1-1 e os mapas de distribuição espacial dos hidrocarbonetos estão apresentados no Anexo IV.4.3.1-1. Os valores (média e mediana) de HPAs (16HPAs e 37HPAs) são similares nos três campos, com uma maior variabilidade em BUZ, seguido de LL e SPH. No caso dos alifáticos, são encontradas as maiores concentrações (médias e medianas) de *n*-alcanos, HR e ATs em BUZ, seguido de LL e SPH. De forma geral os resultados dos dados de Poço e Grade também foram similares para todos os parâmetros, com exceção de 37HPAs em LL e de *n*-alcanos, AT e HTP em SPH, que apresentaram as maiores médias nas estações de Poço. Ressalta-se a baixa contribuição da MCNR nas amostras do PMAEper- AGBS, com apenas duas estações com valores detectáveis (BUZ-P#03 e SPH-P#01).

O Anexo IV.4.7-2 contém os histogramas dos HPAs individuais e o Anexo IV.4.7-3 apresenta os cromatogramas da fração de alifáticos (*n*-alcanos, MCNR, HR e totais) e do HTP. No Anexo IV.4.7-4 estão apresentadas todas as amostras que foram identificadas como valor extremo (*outlier*) para cada parâmetro, descritos em maiores detalhes no item IV.4.3.3. No Anexo IV.4.7-5 estão apresentadas as frequências de ocorrências (quantidade de compostos quantificáveis e quantidade de <LQ) dos compostos individuais analisados.

Tabela IV.4.3.1-1: Tabela resumo da estatística descritiva: média, desvio padrão (DP), mediana, mínimo (Mín) e máximo (Máx) das análises de hidrocarbonetos no PMAEper-AGBS. n = número de amostras.

Parâmetro		Geral			Lula (LL)			Búzios (BUZ)			Sapinhoá (SPH)		
		Geral n=165	Poço n=56	Grade n=109	Geral n=101	Poço n=32	Grade n=69	Geral n=49	Poço n=20	Grade n=29	Geral n=15	Poço n=4	Grade n=11
Σ 16 HPAs (ng/g)	Média	3,75	4,07	3,59	3,74	4,17	3,55	3,88	4,03	3,78	3,42	3,5	3,39
	DP	1,53	1,69	1,42	1,38	1,19	1,42	1,99	2,43	1,67	0,28	0,07	0,33
	Mediana	3,54	3,81	3,42	3,60	3,87	3,42	3,56	3,94	3,53	3,47	3,51	3,47
	Mín	0,63	0,81	0,63	0,80	2,81	0,8	0,63	0,81	0,63	2,89	3,41	2,89
	Máx	11,2	11,16	8,64	8,65	8,65	8,64	11,16	11,2	6,9	3,87	3,56	3,87
Σ 37 HPAs (ng/g)	Média	4,41	4,86	4,18	4,52	5,19	4,21	4,30	4,47	4,18	4,02	4,12	3,99
	DP	2,00	2,22	1,84	1,94	1,73	1,96	2,37	2,97	1,89	0,52	0,39	0,57
	Mediana	4,12	4,60	3,89	4,17	5,06	4,11	3,91	4,47	3,83	3,89	4,29	3,84
	Mín	0,80	1,02	0,80	0,80	2,81	0,8	0,91	1,02	0,91	3,20	3,54	3,2
	Máx	14,6	14,64	10,27	10,27	9,81	10,3	14,64	14,6	8,2	5,08	4,36	5,08
n-alcanos (µg/g)	Média	0,81	0,80	0,81	0,79	0,73	0,81	0,87	0,88	0,87	0,74	0,95	0,66
	DP	0,32	0,20	0,36	0,35	0,12	0,42	0,25	0,23	0,27	0,23	0,36	0,09
	Mediana	0,75	0,79	0,73	0,72	0,72	0,72	0,86	0,86	0,86	0,70	0,81	0,65
	Mín	0,43	0,43	0,45	0,43	0,43	0,45	0,50	0,5	0,52	0,49	0,7	0,49
	Máx	3,88	1,55	3,88	3,88	1,03	3,88	1,72	1,55	1,72	1,49	1,49	0,82
AT (µg/g)	Média	1,88	1,87	1,89	1,78	1,74	1,8	2,11	2,01	2,18	1,85	2,29	1,7
	DP	0,59	0,53	0,62	0,56	0,43	0,61	0,56	0,38	0,65	0,70	1,33	0,23
	Mediana	1,77	1,76	1,78	1,67	1,69	1,66	1,95	1,93	2	1,62	1,68	1,62
	Mín	0,66	0,66	0,90	0,66	0,66	0,9	1,45	1,45	1,62	1,45	1,5	1,45
	Máx	5,82	4,27	5,82	5,82	3,68	5,82	4,39	2,93	4,39	4,27	4,27	2,23
HTP (µg/g)	Média	2,53	2,72	2,44	2,26	2,55	2,13	3,11	2,9	3,26	2,48	3,2	2,21
	DP	1,00	0,83	1,07	0,92	0,85	0,93	1,01	0,66	1,17	0,77	1,25	0,27
	Mediana	2,32	2,36	2,30	2,16	2,23	2,08	2,77	2,78	2,77	2,24	2,96	2,24
	Mín	0,91	1,79	0,91	0,91	1,79	0,91	1,94	1,94	2,21	1,85	2,16	1,85
	Máx	7,30	5,79	7,30	7,30	5,79	7,3	6,97	4,39	6,97	4,74	4,74	2,76

Legenda: GERAL = todas as amostras analisadas na Campanha de AGBS do PMAEper Fase II (n = 165); POÇO = amostras coletadas a uma distância de 100 a 200 metros dos poços selecionados; GRADE = amostras coletadas dentro de um círculo com 2000 m de raio a partir dos poços selecionados cujas estações distam pelo menos 1000 m entre elas e mais de 200 m dos poços selecionados; 16 HPA, 37 HPA, n-alcanos, AT e HTP = ver definições na Tabela IV.4.2.2-1. MCNR esteve presente em duas amostras: valores de 0,96 µg/g (BUZ-P#03) e 1,80 µg/g (SPH-P#01).

IV.4.3.1.1 – HPAs

Para o $\Sigma 16$ HPAs, a concentração média ($n = 165$) foi de $3,75 \pm 1,53$ ng/g (faixa 0,63 – 11,2 ng/g), com uma mediana levemente inferior à média (3,54 ng/g). O valor do desvio-padrão em relação a média é alto, apresentando um coeficiente de variação de 41%. Esta variabilidade deve-se principalmente a oscilação de valores nos campos de Lula (LL) e Búzios (BUZ). Nestes campos, o desvio padrão oscilou desde 29% ($4,17 \pm 1,19$ ng/g) para estações tipo P em LL até 60% ($4,03 \pm 2,43$ ng/g) para estações tipo P em BUZ. Para o Campo de Sapinhoá (SPH), a variabilidade de $\Sigma 16$ HPAs foi bem pequena, sendo 2% ($3,50 \pm 0,07$ ng/g) o coeficiente de variação nas estações de Poço e 10 % ($3,39 \pm 0,33$ ng/g) nas estações de Grade.

Foram detectados poucos *outliers* (veja detalhes em item IV.4.3.3) nos campos LL e BUZ, ocorrendo tanto nas estações de Grade quanto nas de Poço. Não foram observados valores extremos para as estações de Poço e Grade no Campo SPH.

Apesar da variação observada dentro de cada campo e entre os tipos de estação, a média de $\Sigma 16$ HPAs foi bastante homogênea, com valores desde 3,39 ng/g nas estações de Grade de SPH até 4,17 ng/g nas de Poço de LL. O valor geral de mediana (3,54 ng/g) e das medianas entre os Campos também foram similares, variando de 3,42 ng/g de Grade do Campo de LL até 3,94 na malha de Poço do Campo de BUZ. Esta similaridade entre os campos e tipos de estações, destacada nos valores de média e mediana (Tabela IV.4.3.1-1), encontra-se ilustrada na Figura IV.4.3.1.1-1 A e B.

O menor valor de concentração é reportado em uma estação de Grade de BUZ (0,63 ng/g; G#11), enquanto a maior concentração para $\Sigma 16$ HPAs foi verificada em uma estação de Poço deste mesmo campo, no valor de 11,2 ng/g (P#10). A exceção desta última área, todos os campos/tipos de estações tiveram valores máximos abaixo de 10 ng/g.

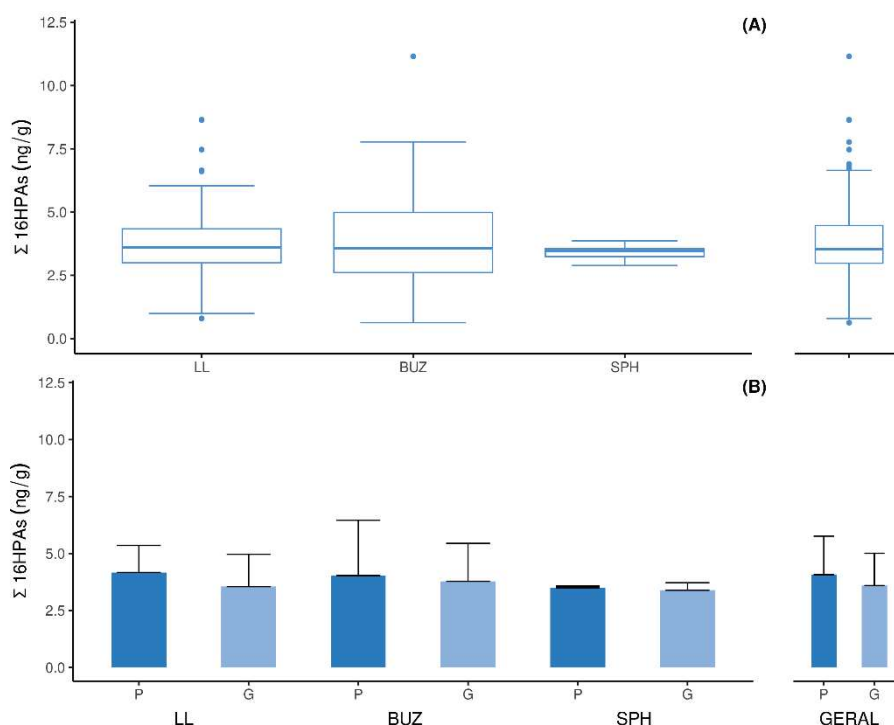


Figura IV.4.3.1.1-1: Representação das concentrações do $\Sigma 16\text{HPAs}$ das estações dos campos da AGBS do PMAEper: (A) gráfico box-plot (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers) (B) gráfico de barras dos valores médios e desvios-padrão (+DP); GERAL representa o conjunto de todos os dados.

Em relação ao $\Sigma 37\text{HPAs}$, a distribuição é semelhante à descrita antes para o $\Sigma 16\text{HPAs}$. A média global é de $4,41 \pm 2,00$ ng/g, com mediana de 4,12 ng/g e variação entre 0,80 e 14,6 ng/g ($n = 165$). O valor do desvio-padrão em relação à média é alto, apresentando um coeficiente de variação de 45%. Para os campos/tipos de estações de LL e BUZ, o desvio padrão oscilou entre 33% ($5,19 \pm 1,73$ ng/g) para as estações tipo P em LL até 66% ($4,47 \pm 2,97$ ng/g) e BUZ (Tabela IV.4.3.1-1).

Para o Campo de Sapinhoá, a variabilidade foi bem pequena, sendo 9% ($4,12 \pm 0,39$ ng/g) o coeficiente de variação nas estações “Poço” e 14 % ($3,99 \pm 0,57$ ng/g) na “Grade”. Foram observados poucos *outliers* (veja detalhes em IV.4.3.3) no campo de LL, tanto nas estações de Grade quanto nas de Poço. Para o Campo de BUZ foi observado apenas um valor extremo na área de Poço e não foram observados valores extremos para as estações Poço e Grade no Campo SPH.

A média do $\Sigma 37$ HPAs foi bastante homogênea, variando de 3,99 ng/g na “Grade” do Campo de SPH a 5,19 ng/g nos pontos “Poço” do Campo de LL. O valor geral de mediana (4,12 ng/g) e das medianas entre os Campos foram bem próximos, variando de 3,83 ng/g nas estações de Grade do Campo de BUZ até 5,06 nas estações de Poço do Campo de LL. Esta similaridade entre os campos e tipos de pontos, destacada nos valores de média e mediana (Tabela IV.4.3.1-1), encontra-se ilustrada na e Figura IV.4.3.1.1-2 A e B.

O menor valor de concentração é reportado na Grade do Campo de LL (0,80 ng/g, G#10) enquanto a maior concentração para $\Sigma 37$ HPAs foi registrada para o Campo de BUZ no tipo de ponto Poço, no valor de 14,6 ng/g (P#10). A exceção desta última área e da Grade do Campo LL com valor máximo de 10,3 ng/g (G#16), todos os campos/tipos de pontos tiveram valores máximos abaixo de 10 ng/g.

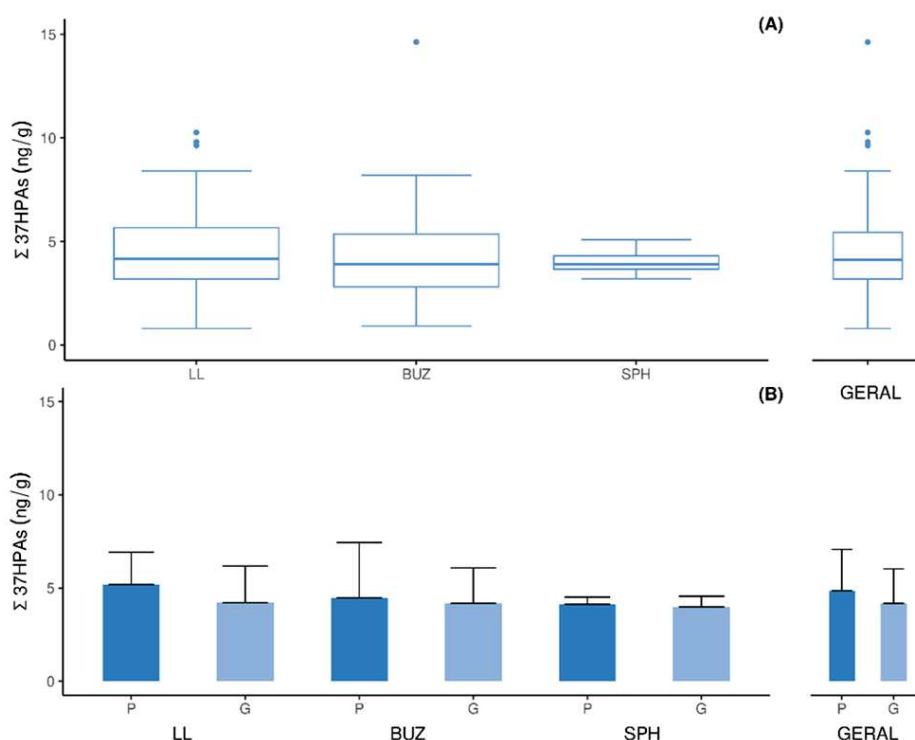


Figura IV.4.3.1.1-2: Representação das concentrações do $\Sigma 37$ HPAs das estações dos campos da AGBS do PMAEper: (A) gráfico box-plot (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers); (B) gráfico de barras dos valores médios e desvios-padrão (+DP) GERAL representa o conjunto de todos os campos.

IV.4.3.1.2 – Hidrocarbonetos Alifáticos

Os ***n*-alcanos** apresentam uma concentração média geral ($n = 165$) de $0,81 \pm 0,32 \mu\text{g/g}$ (CV de 40%) e mediana geral próxima a média, no valor de $0,75 \mu\text{g/g}$ (Tabela IV.4.3.1-1). Os valores de média são similares entre os diferentes campos e estações, variando de $0,66 \pm 0,09 \mu\text{g/g}$ (CV 14%) na Grade de SPH até $0,95 \pm 0,36 \mu\text{g/g}$ (CV de 38%) nas estações de Poço deste mesmo Campo.

Em todos os campos, há valores considerados *outliers* (ver Anexo IV.4.3.3), sendo ausentes apenas Grade do Campo de SPH. Considerando a variabilidade da mediana entre os campos e tipos de estações, esta oscila entre $0,65 \mu\text{g/g}$ na Grade do Campo de SPH até $0,86 \mu\text{g/g}$ nos dois tipos de estações o em BUZ. A homogeneidade entre os campos e tipos de estações destacada nos valores de média e mediana (Tabela IV.4.3.1-1), encontra-se ilustrada na Figura IV.4.3.1.2-1 A e B. O menor valor de concentração é reportado nas estações de Poço de LL ($0,43 \mu\text{g/g}$; P#16) enquanto na Grade deste mesmo campo é encontrada a maior concentração para Σ *n*-alcanos, no valor de $3,88 \mu\text{g/g}$ (estação G#01).

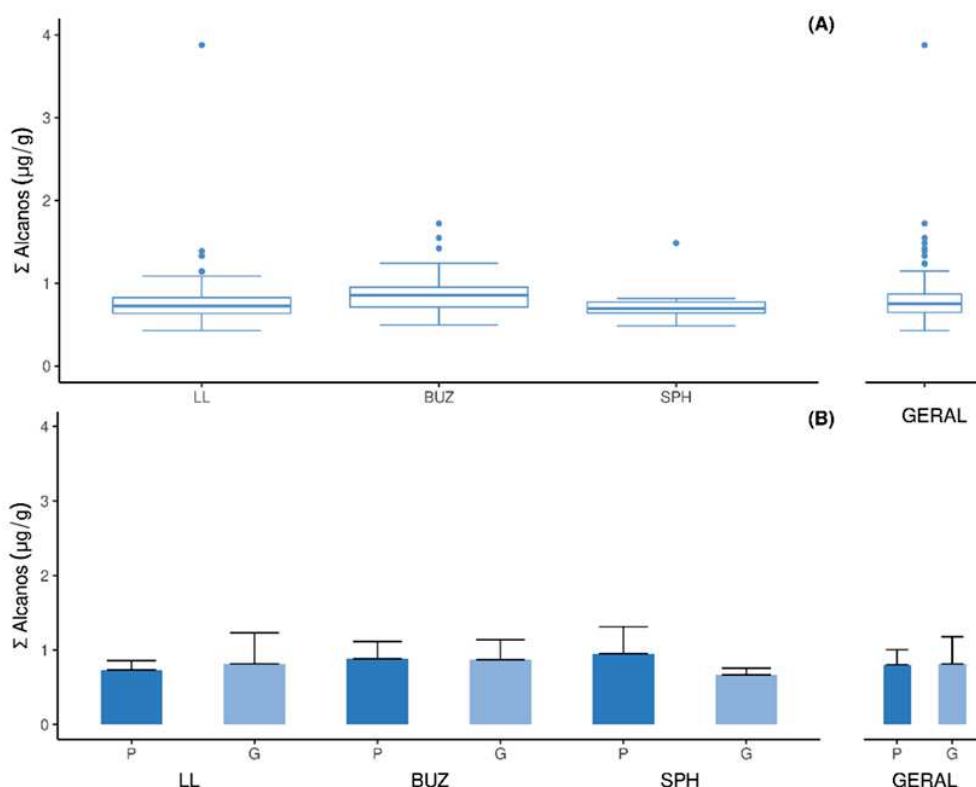


Figura IV.4.3.1.2-1: Representação das concentrações do Σn -alcanos das estações dos campos da AGBS do PMAEper: (A) gráfico box-plot (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers); (B) gráfico de barras dos valores médios e desvios-padrão (+DP); GERAL representa o conjunto de todos os campos.

A MCNR foi detectada em apenas duas amostras em estações de Poço dos Campos de BUZ e SPH, ficando abaixo do LQ nas demais áreas (99%). As duas amostras, consideradas outliers (ver Anexo IV.4.3.3), tiveram valores de 0,96 µg/g (BUZ-P#03) e 1,80 µg/g (SPH-P#01). Os hidrocarbonetos resolvidos (HR) incluem os n -alcanos e outros compostos que aparecem como picos individuais na corrida cromatográfica, mas que não possuem padrão para identificação e que somados a MCNR constituem o parâmetro alifáticos totais (AT). Dada a baixa detecção de MCNR, como supracitado, será apresentado apenas os dados de AT. A concentração de alifáticos totais (AT) possui média global ($n = 165$) de $1,88 \pm 0,59$ µg/g (CV 31%) e mediana de 1,77 µg/g (Tabela IV.4.3.1-1). A menor concentração é reportada para uma estação de Poço (P#17)

de LL, enquanto a maior concentração de AT obtida (5,82 µg/g; G#01) ocorre na Grade deste mesmo Campo.

Os valores de média de AT têm pequena variação entre os campos e tipos de estações, oscilando desde $1,70 \pm 0,23$ µg/g (CV 14%) na Grade em SPH até $2,29 \pm 1,33$ µg/g (CV 58%) nas estações de Poço deste mesmo campo. Em todos os campos, há valores considerados outliers (ver Anexo IV.4.3.3), sendo ausentes apenas na Grade de SPH. Considerando a variabilidade da mediana entre os campos e tipo de estações, esta oscila entre 1,62 µg/g na Grade do Campo de SPH até 2,00 µg/g na Grade do Campo de BUZ. As concentrações de AT reportadas, com seus valores médios, desvios e gráfico box-plot (Tabela IV.4.3.1-1), encontram-se ilustrados na Figura IV.4.3.1.2-2 A e B.

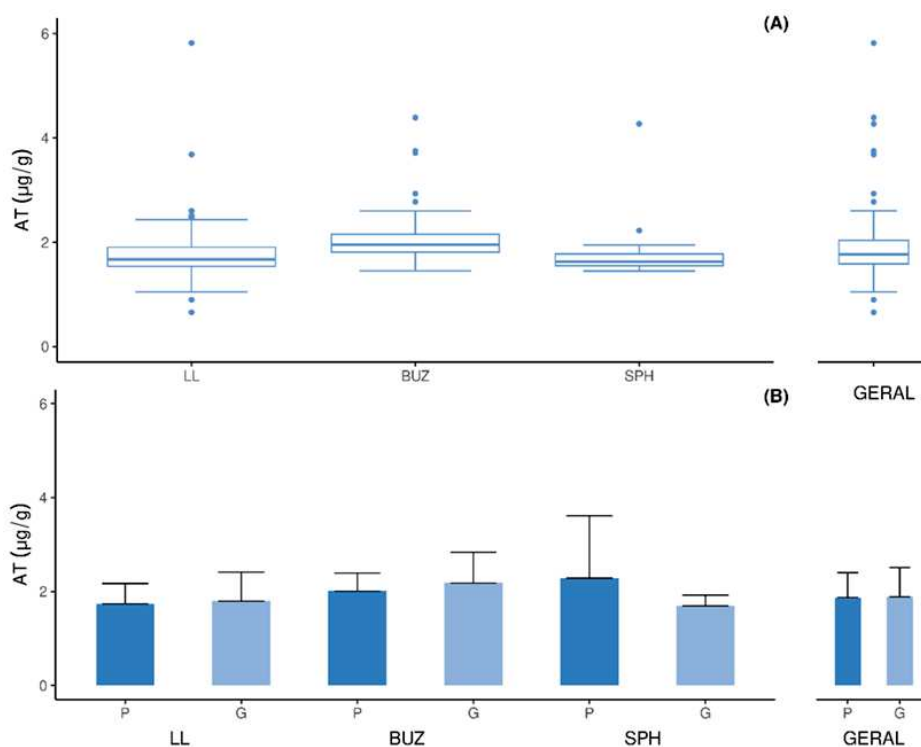


Figura IV.4.3.1.2-2: Representação das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais (AT) das estações dos campos da AGBS do PMAEper: (A) gráfico box-plot (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers); (B) gráfico de barras dos valores médios e desvios-padrão (+DP). GERAL representa o conjunto de todos os campos.

IV.4.3.1.3 – HTP

O HTP apresentou uma concentração média geral ($n = 165$) de $2,53 \pm 1,00 \mu\text{g/g}$ (CV de 40%) e mediana geral próxima a média, no valor de $2,32 \mu\text{g/g}$ (Tabela IV.4.3.1-1). Os valores da média são similares entre os campos e tipos de estações, variando de $2,13 \pm 0,93 \mu\text{g/g}$ (CV 43%) na Grade do Campo de LL até $3,26 \pm 1,17 \mu\text{g/g}$ (CV de 36%) na Grade do Campo de BUZ. Em todos os campos, há valores de HTP considerados *outliers* (ver Anexo IV.4.3.3), sendo ausentes apenas no Campo de SPH. Considerando os diferentes campos e tipos de estação, a mediana oscila entre $2,08 \mu\text{g/g}$ no Campo de LL até $2,96 \mu\text{g/g}$ na área de Poço do Campo de SPH. A homogeneidade entre os campos e tipos de estações, destacada nos valores de média e mediana (Tabela IV.4.3.1-1), encontra-se ilustrada na Figura IV.4.3.1.3-1 A e B. O menor ($0,91 \mu\text{g/g}$; G#40) e maior ($7,30 \mu\text{g/g}$; G#01) valor de concentração foram registrados no Campo de LL.

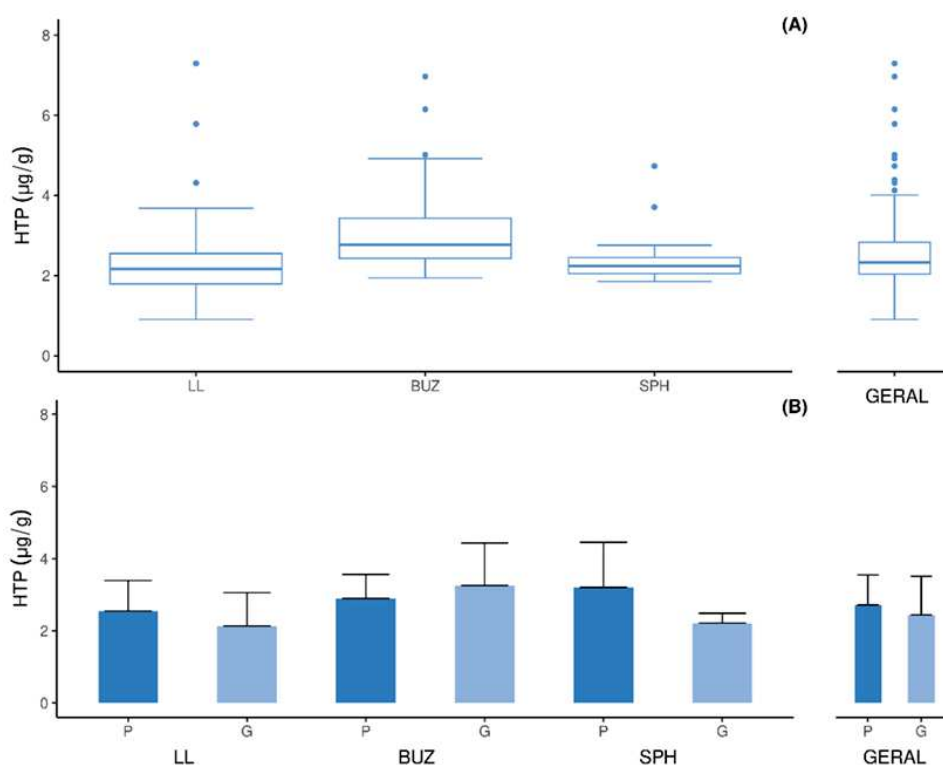


Figura IV.4.3.1.3-1: Representação das concentrações de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) das estações dos campos da AGBS do PMAEper: (A) gráfico box-plot (mediana, mínimo, máximo e quartis 25% e 75%, e outliers); (B) gráfico de barras dos valores médios e desvios-padrão (+DP). GERAL representa o conjunto de todos os campos.

IV.4.3.2 – Análises estatísticas

Neste item são apresentados os resultados das análises estatísticas multivariadas dos dados de hidrocarbonetos HPAs ($\Sigma 37$ HPAs), Alifáticos (n -alcanos e AT) e HTP: análises exploratórias para avaliação das principais tendências observadas nos grupos de dados, e análises inferenciais baseadas na interpretação dos testes PERMANOVA e PERMDISP. Estas duas classes de análise estão descritas no Capítulo III, item III.3.3 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE DADOS.

IV.4.3.2.1 – Comparação entre os Campos

a) Análises exploratórias multivariadas

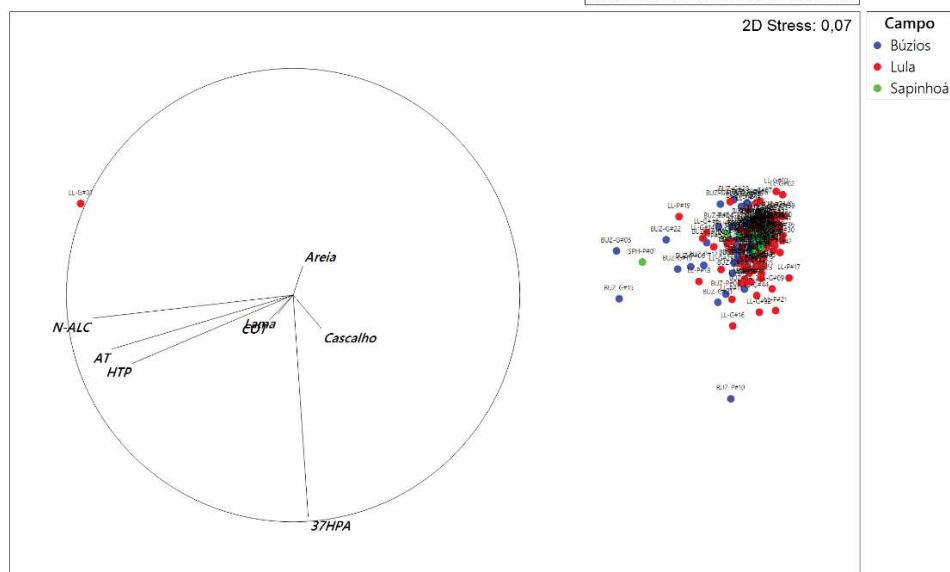
Neste item são apresentados os resultados de análise estatística multivariada aplicada às concentrações dos compostos estudados nos três campos (LL, BUZ e SPH) da Área Geográfica da Bacia de Santos (AGBS) a partir das análises de ordenação NMDS (similaridade – distância Euclidiana). As variáveis COT, Cascalho, Lama e Areia nesta análise aparecem como variáveis acessórias.

Uma amostra (LL-G#01) se destaca das demais no diagrama nMDS devido às concentrações mais elevadas das variáveis n -alcanos, AT e HTP, sendo necessário desconsiderá-la para poder observar melhor a dispersão do conjunto de estações dos campos (Figura IV.4.3.2.1-1). Mesmo com a remoção deste valor extremo, há pouca diferenciação entre as amostras. Entretanto é possível destacar que, apesar da sobreposição das amostras dos diferentes campos, as amostras de BUZ e LL apresentam tendências diferentes. Especialmente considerando o maior número de estações do campo de LL, é possível observar que as amostras deste campo apresentam consistentemente concentrações mais baixas de HTP, AT e n -alcanos em relação ao campo de BUZ. Ainda que a nuvem de pontos de LL apresente alta dispersão, a maior parte das amostras deste campo se encontram ‘atrás’ das amostras de BUZ quando considerando o sentido dos vetores das variáveis HTP, AT e n -alcanos. Adicionalmente, na Figura IV.4.3.2.1-1 também observamos que no campo de BUZ, a estação BUZ-P#10 se destacou das demais devido ao valor mais alto de $\Sigma 37$ HPAs. A nuvem de pontos do campo de SHP, por sua vez, possui baixa

dispersão (possivelmente devido ao menor n amostral deste campo), estando sobreposta ao conjunto das amostras dos demais Campos, indicando alta similaridade dos resultados registrados entre estes.

Hidrocarbonetos (37HPA, HTP, N-ALC e AT) - STD

Correlações de Pearson (vetores) - COT, cascalho, areias e lama como acessórios

Standardise Variables by Total
Resemblance: D1 Euclidean distance

Hidrocarbonetos (37HPA, HTP, N-ALC e AT) - STD - Sem LL-G#01

Correlações de Pearson (vetores) - COT, cascalho, areias e lama como acessórios

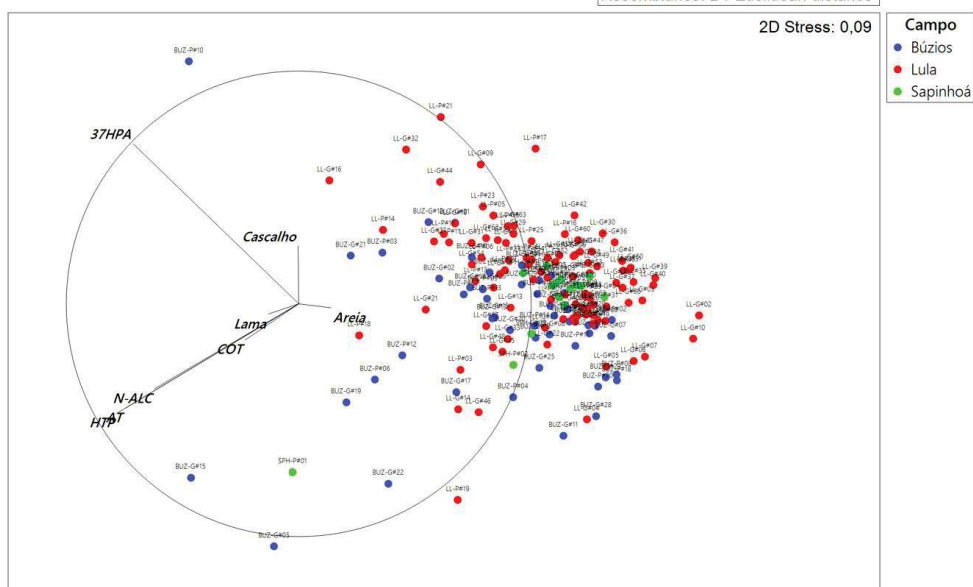
Standardise Variables by Total
Resemblance: D1 Euclidean distance

Figura IV.4.3.2.1-1: NMDS representando a similaridade das estações (distância Euclidiana) em relação às concentrações de $\Sigma 37$ HPAs, n-alcenos, AT e HTP, com destaque para os campos de amostragem do PMAEPer Fase II - AGBS (Búzios, Lula e Sapinhoá). A correlação de Pearson entre as variáveis de hidrocarbonetos, e os parâmetros COT, e somatórios de cascalho, areias e lama estão sobrepostos como vetores escalares. (painel acima) Campos: LL, BUZ e SPH (com todos os dados); e (painel abaixo) excluindo amostra LL-G# do PMAEper-AGBS.

b) Análises inferenciais multivariadas

Os resultados dos testes de inferência PERMANOVA (testes *main effects* e pareados) são apresentados na Tabela IV.4.3.2.1-1, com base no grupo de hidrocarbonetos de sedimentos superficiais, considerando os Campos amostrados no PMAEPer Fase II - AGBS.

Os resultados do teste PERMANOVA apontaram diferenças significativas das médias de concentração de hidrocarbonetos considerando o fator Campo (Tabela IV.4.3.2.1.2-1). Quando observamos os testes de inferência pareados entre estes, podemos ver que esta diferença está associada somente à comparação entre os campos de Búzios e Lula, não sendo registrada diferença significativa para as demais comparações. Adicionalmente, a análise PERMDISP não apontou diferença significativa entre BUZ e LL, o que indica que a diferença observada na PERMANOVA é decorrente somente da diferença entre médias, e não de uma maior variabilidade nos valores registrados em um dos campos. Este resultado corrobora com as observações feitas a partir da análise exploratória (nMDS), na qual foi possível apontar uma distinção das nuvens de pontos de BUZ e LL (Figura IV.4.3.2.1-1).

Tabela IV.4.3.2.1-1: Resultados de PERMANOVA e PERMDISP para os dados de hidrocarbonetos nos campos da AGBS do PMAEPer Fase II Etapa I.

Grupos	PERMANOVA	PERMDISP
	P	P
<i>Principal (main)</i>		
Campos⁽¹⁾	0,002	0,227
<i>Pareados (pairwise)</i>		
BUZ, LL	0,001	0,526
BUZ, SPH	0,094	-
LL, SPH	0,599	-

Nota: ⁽¹⁾ Teste de diferença entre campos, independente da categoria (P e G). P-PERMANOVA=P(MC) e P-PERMDISP = P(PERM).

c) Análise de similaridade de porcentagens – SIMPER

A análise SIMPER na avaliação das dissimilaridades entre os campos BUZ, LL e SPH destaca a maior dissimilaridade média entre os campos de BUZ e LL (0,5), com contribuição especialmente dos hidrocarbonetos aromáticos (34,7%), que apresentaram valor médio mais alto em LL (Figura IV.4.3.2.1-2). Junto de HTP, que apresentou média mais alta em BUZ, estas variáveis contribuíram com 63,5% da dissimilaridade média registrada entre os campos. A comparação entre os demais campos não apresentou diferenças significativas (PERMANOVA).

SIMPER - Contribuição%	
Campos	BUZ x LL
37HPA	34,7
HTP	28,8
N-ALC	21,5
AT	15,0

Figura IV.4.3.2.1-2: Contribuição (%) dos parâmetros de hidrocarbonetos para a dissimilaridade média registrada entre os campos do PMAEper-AGBS, segundo análise de SIMPER para a comparação com diferença significativa na PERMANOVA.

IV.4.3.2.2 – Comparação entre Estações de Poço e de Grade

a) Análises exploratórias multivariadas

Neste item são apresentados os resultados de análise estatística multivariada aplicada às concentrações dos compostos estudados nos diferentes tipos de estações (Poço e Grid), tanto no geral quanto dentro de cada campo da Área Geográfica da Bacia de Santos (AGBS), a partir das análises de ordenação NMDS (similaridade – distância Euclidiana). As variáveis COT, Cascalho, Lama e Areia nesta análise aparecem como variáveis acessórias.

Uma amostra (LL-G#01) se destaca das demais no diagrama nMDS devido às concentrações mais elevadas das variáveis *n*-alcanos, AT e HTP, sendo necessário desconsiderá-la para poder observar melhor a dispersão do conjunto de estações (Figura IV.4.3.2.2-1). Mesmo com a remoção deste valor extremo, não há diferenciação evidente entre as estações de Poço e Grade

considerando as amostras de todos os campos, com sobreposição quase total das nuvens de pontos.

Considerando a comparação entre os tipos de estações dentro de cada campo (Figura IV.4.3.2.1.2- 2) , é possível observar, como já destacado, a alta sobreposição das nuvens de pontos dos conjuntos de dados. Cabe destacar, no entanto, que ambas as estações que se destacaram das demais, no campo de SPH, são de Poço (SPH-P#02 e especialmente SPH-P#01), e registraram valores mais altos de HTP, AT e *n*-alcanos. Ainda assim, no geral, não é possível verificar diferenciação entre as estações de Poço e a de Grade, seja considerando todas as amostras ou as amostras de Poço e Grade em seu respectivo campo.

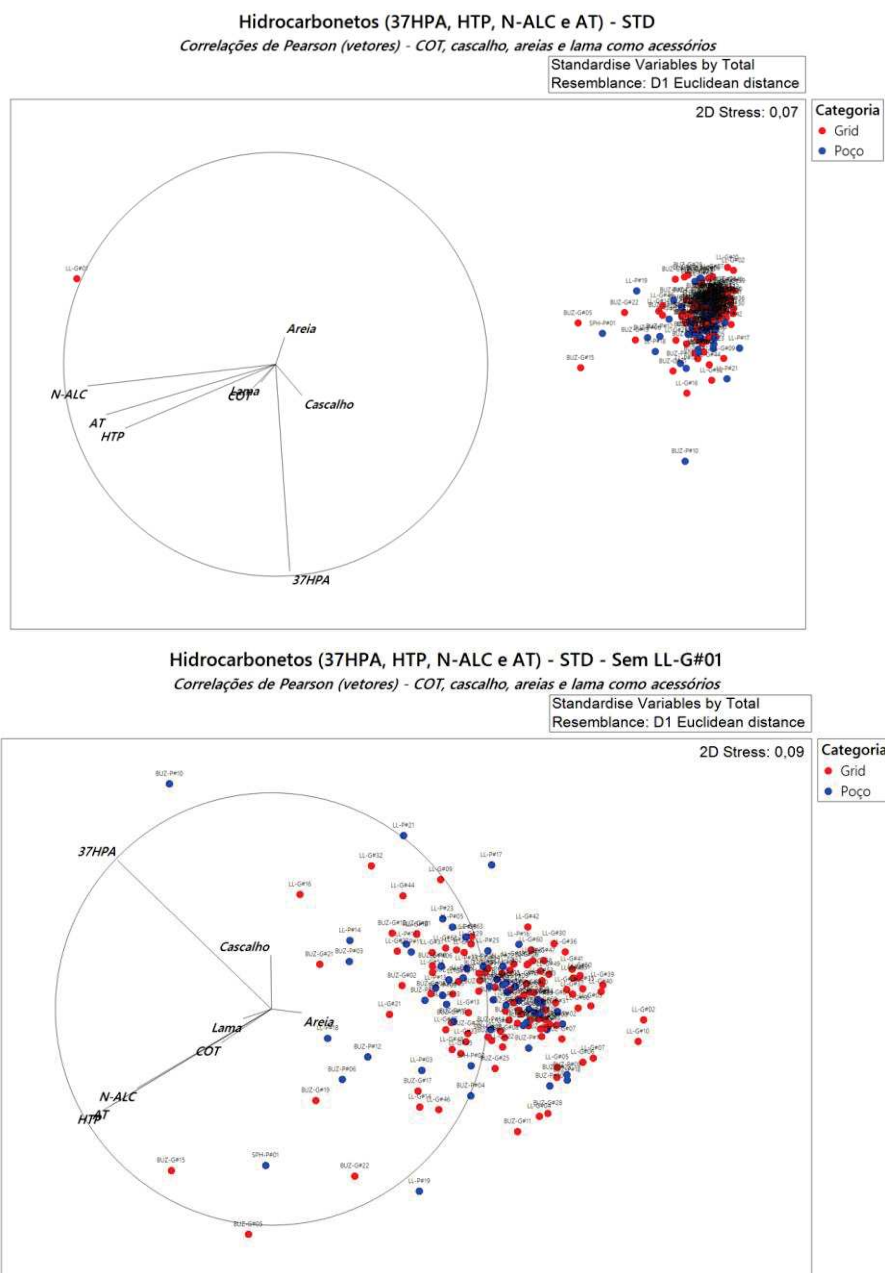
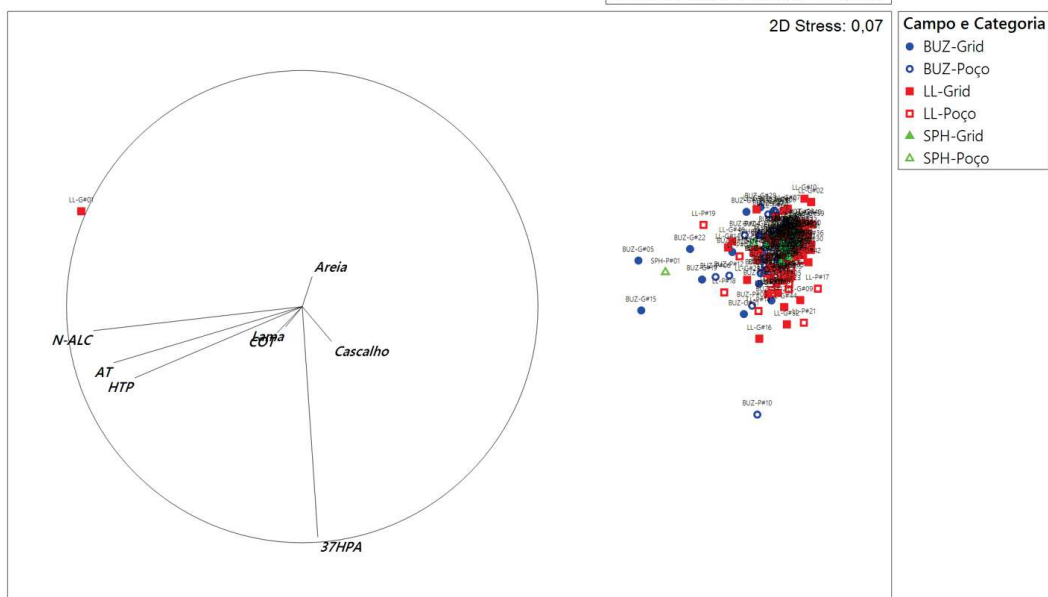


Figura IV.4.3.2.2-1: NMDS representando a similaridade das estações (distância Euclidiana) em relação às concentrações de $\Sigma 37$ HPAs, n-alcenos, AT e HTP, com destaque para as estações de Poço e Grade do PMAEPR Fase II - AGBS (Búzios, Lula e Sapinhoá). A correlação de Pearson entre as variáveis de hidrocarbonetos, e os parâmetros COT, e somatórios de cascalho, areias e lama estão sobrepostos como vetores escalares. (A) Malha de Grade e Poço de todas as amostras; (B) Malha de Grade e Poço de todas as amostras excluindo amostra LL-G#01; BUZ e SPH.

Hidrocarbonetos (37HPA, HTP, N-ALC e AT) - STD

Correlações de Pearson (vetores) - COT, cascalho, areias e lama como acessórios

Standardise Variables by Total
Resemblance: D1 Euclidean distance

Hidrocarbonetos (37HPA, HTP, N-ALC e AT) - STD - Sem LL-G#01

Correlações de Pearson (vetores) - COT, cascalho, areias e lama como acessórios

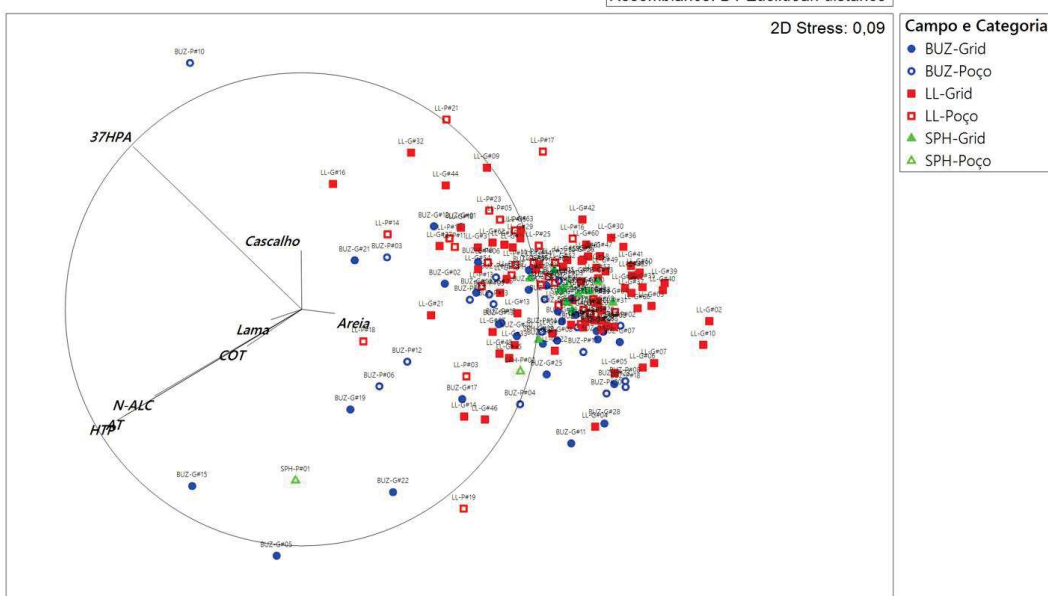
Standardise Variables by Total
Resemblance: D1 Euclidean distance

Figura IV.4.3.2.1.2-2 NMDS representando a similaridade das estações (distância Euclidiana) em relação às concentrações de $\Sigma 37$ HPAs, n-alcenos, AT e HTP, com destaque para as estações de Poço e Grade, dentro de cada campo (BUZ, LL e SPH) do PMAEPR Fase II - AGBS (Búzios, Lula e Sapinhoá). A correlação de Pearson entre as variáveis de hidrocarbonetos, e os parâmetros COT, e somatórios de cascalho, areias e lama estão sobrepostos como vetores escalares. (A) Malha de Grade e Poço de todas as amostras dos campos da AGBS: LL, BUZ e SPH; (B) Malha de Grade e Poço de todas as amostras dos campos da AGBS: LL, BUZ e SPH excluindo amostra LL-G#01.

b) Análises inferenciais multivariadas

Os resultados dos testes de inferência PERMANOVA (testes *main effects* e pareados) são apresentados na Tabela IV.4.3.2.2-1, com base no grupo de hidrocarbonetos de sedimentos superficiais, considerando as estações de Poço e Grade no geral, e dentro de cada campo amostrado no PMAEPer Fase II - AGBS.

Os resultados do teste PERMANOVA apontam que não existe diferença entre as estações de Poço e Grade em relação às concentrações de hidrocarbonetos, quando avaliadas considerando todos os campos em conjunto. Apesar da alta sobreposição das nuvens observada no nMDS, foi constatada diferença entre as médias das concentrações de hidrocarbonetos nas estações de Grade e Poço apenas no Campo de Lula, quando a mesma análise foi realizada em cada campo separadamente. Os demais campos não apresentaram diferença significativa entre as estações de Poço e Grade. Adicionalmente, a ausência de resultado significativo da análise PERMDISP no campo de Lula indica que a diferença registrada foi decorrente somente da diferença entre médias dos parâmetros nas estações de Poço e Grade, e não da dispersão entre os conjuntos.

.

Tabela IV.4.3.2.2-1: Resultados da PERMANOVA e PERMDISP e para os dados de hidrocarbonetos nas estações de Poço (P) e Grade (G) nos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

Grupos	PERMANOVA	PERMDISP
	P	P
<i>Principal (main)</i>		
P e G ⁽¹⁾	0,082	-
P e G x Campos ⁽²⁾	0,001	0,181
<i>Pareados (pairwise)</i>		
BUZ (P e G)	0,554	-
LL (P e G)	0,029	0,448
SPH (P e G)	0,056	-

Nota: ⁽¹⁾ Teste da diferença entre categorias Poço (P) e Grade (G), independente do campo. ⁽²⁾ Teste da interação dos fatores (diferença entre categorias P e G, dentro de cada campo ou diferença entre os campos dentro de P ou de G). P-PERMANOVA=P(MC) e P-PERMDISP = P(PERM).

c) Análise de similaridade de porcentagens – SIMPER

A análise SIMPER exhibe a informação sobre qual variável contribuiu mais na dissimilaridade média registrada entre as estações de Poço e Grade do campo de Lula, complementando os resultados do NMDS e das análises inferenciais. Nela, destaca-se a maior contribuição dos hidrocarbonetos aromáticos na diferenciação dos tipos de estação (35,4%), com valores médios maiores nas estações de Poço. Os *n-alcenos* e HTP apresentaram contribuição muito similar (26,6 e 23,9%, respectivamente), enquanto AT foi o parâmetro que menos contribuiu com a dissimilaridade média de 0,41 registrada entre as estações de Poço e Grade do campo de LL.

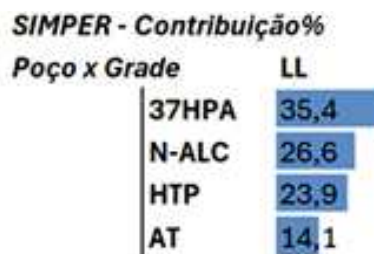


Figura IV.4.3.2.2-2: Contribuição (%) dos parâmetros de hidrocarbonetos para a dissimilaridade média registrada entre as estações de Poço e Grade, dentro do campo de LL do PMAEper-AGBS, segundo análise de SIMPER (comparação com diferença significativa na PERMANOVA).

IV.4.3.2.3 – Correlação de Spearman: Relações entre os parâmetros analisados

A seguir é apresentado na forma gráfica (Figura V.4.3.2.1- 1) a matriz de correlação de Spearman (r_s) entre as variáveis orgânicas (hidrocarbonetos), teor de lama (siltes + argilas), areia e carbono orgânico total (COT), seja considerando todas as 165 amostras analisadas, quanto separadas pelos tipos de estações (Poço e Grade). Destas representações destacam-se alguns pontos importantes: (i) o teor de finos possui correlação relevante com o carbono orgânico (Fig. IV.4.3.2.3-1A), mas que é pequena ($r_s < 0,40$) em relação aos contaminantes; (ii) as concentrações de HPAs não possuem correlação com as variáveis da fração alifática; (iii) os componentes da fração alifática (AT, MCNR, HR e n-alc) possuem correlação significativa e alta entre si e com o HTP; (iv) as tendências observadas para as amostras agrupadas se repetem analisando separadamente as amostras de Poço e da Grade (Fig. IV.4.3.2.3-1B e C).

As Figuras IV.4.3.2.3-2, 3 e 4 trazem a representação gráfica das correlações dos campos de Lula, Búzios e Sapinhoá, respectivamente, assim como exposto para a Figura IV.4.3.2.3-1. A relação significativa entre os parâmetros da fração alifática e aromática se mantém nos campos de LL e BUZ. Nestes dois campos, há correlação significativa entre 37HPAs e ATs (e HTP) tanto para todas as amostras quanto ao avaliar as amostras de Grade. Ressalta-se também a relação significativa e forte ($r \geq 0,70$) entre HTP e ATs em todos os campos (LL, BUZ e SPH), o que corrobora o padrão apresentado acima, ao considerar todos os campos em conjunto.

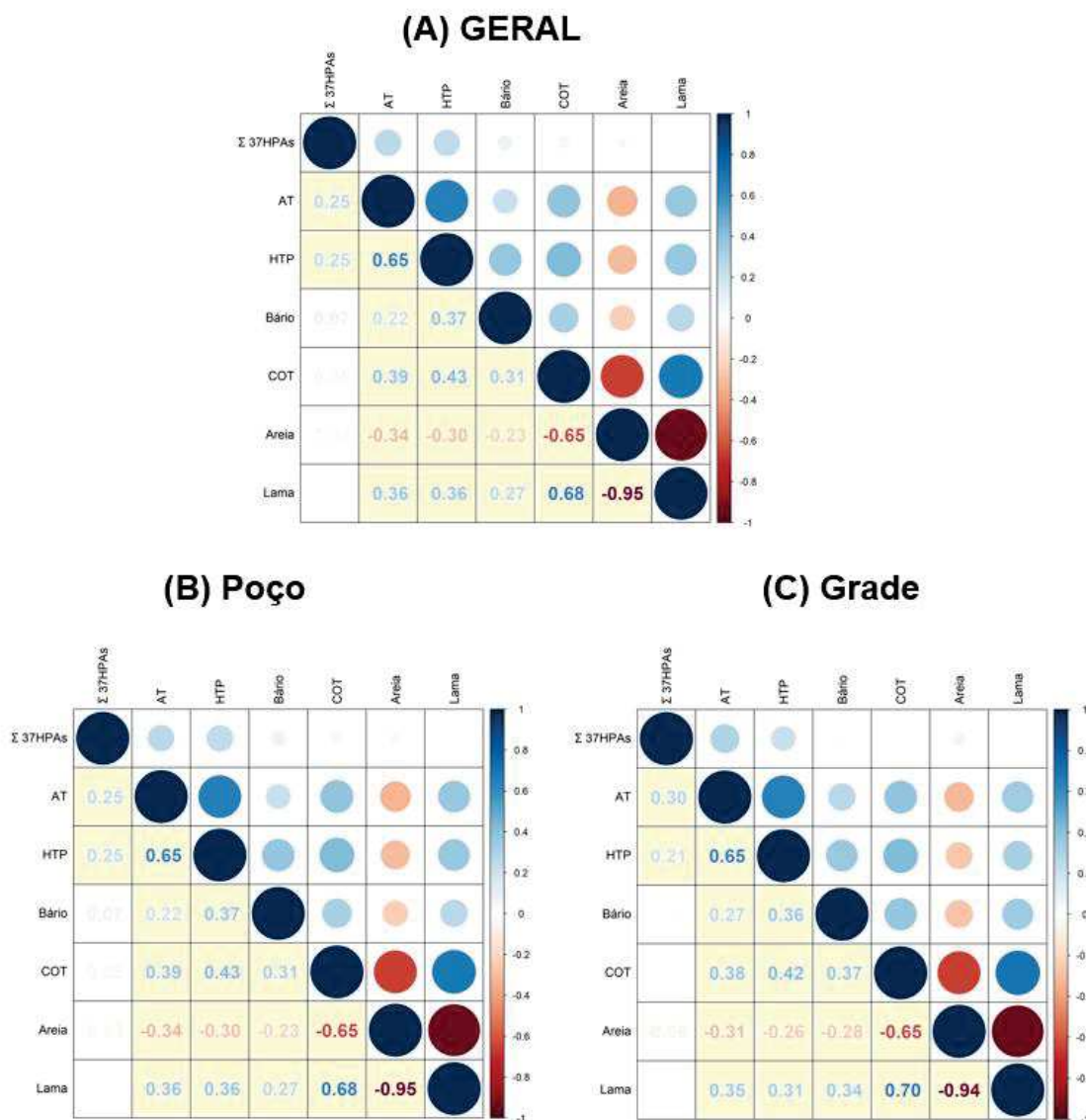


Figura IV.4.3.2.3-1: Representação da correlação de Spearman r_s (p) entre os parâmetros dos sedimentos (A) de todas as amostras, (B) das amostras de Poço, e (C) das amostras de Grade coletadas nos campos da AGBS do PMAEper. Valores significativos ($p < 0,05$) encontram-se hachurados em amarelo.

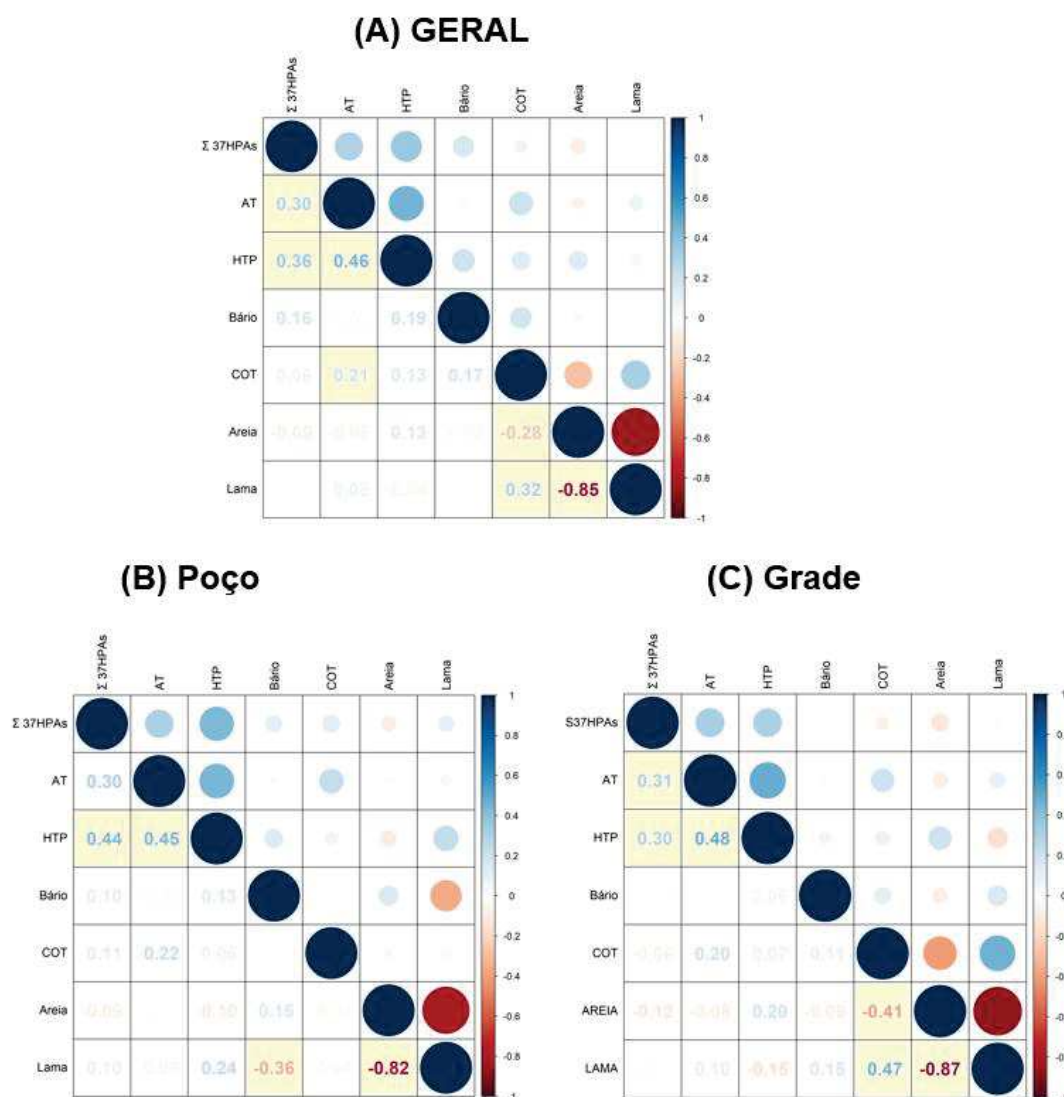


Figura IV.4.3.2.3-2: Representação da correlação de Spearman $r_s(p)$ entre os parâmetros dos sedimentos (A) de todas as amostras, (B) das amostras de Poço, e (C) das amostras de Grade coletadas no campo de LL da AGBS do PMAEper. Valores significativos ($p < 0,05$) encontram-se hachurados em amarelo.

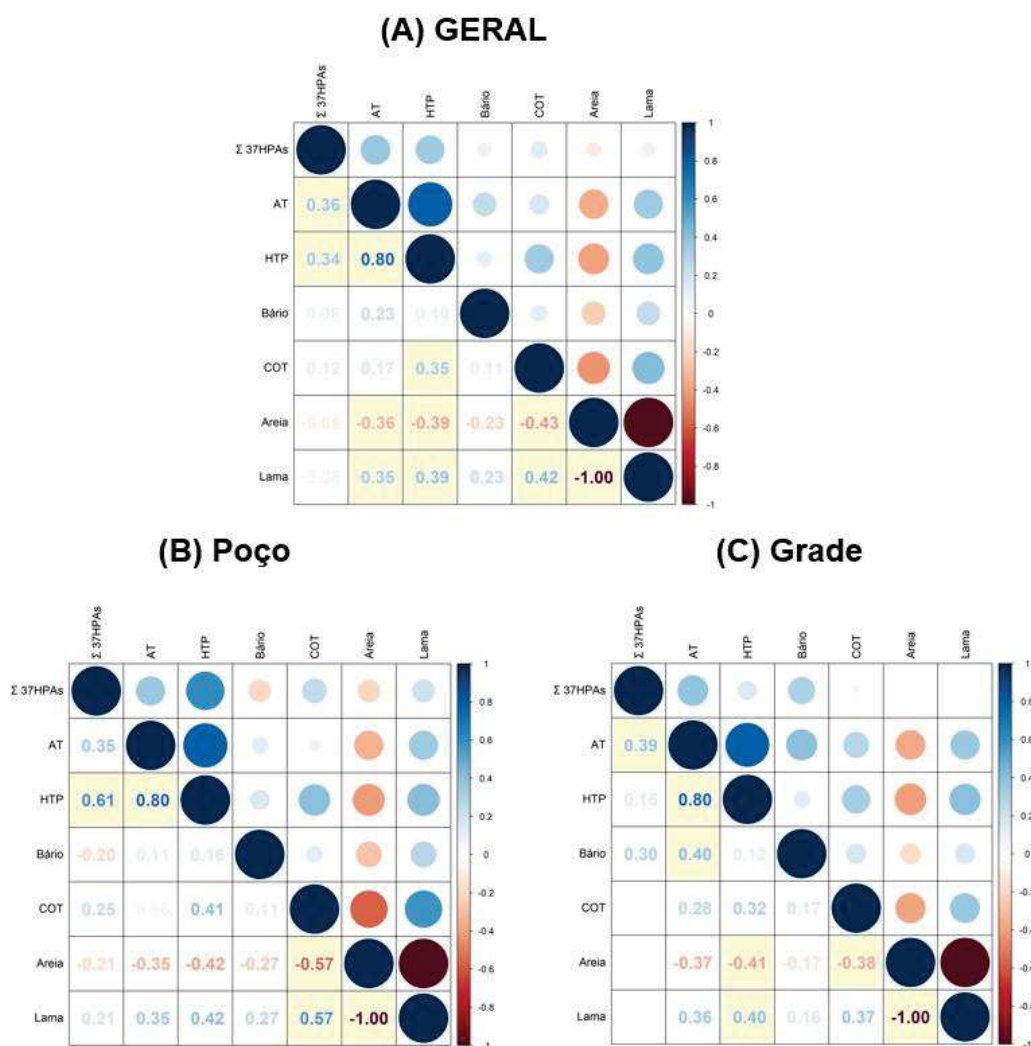


Figura IV.4.3.2.3-3: Representação da correlação de Spearman r_s (p) entre os parâmetros dos sedimentos (A) de todas as amostras, (B) das amostras de Poço, e (C) das amostras de Grade coletadas no campo de BUZ da AGBS do PMAEper. Valores significativos ($p < 0,05$) encontram-se hachurados em amarelo.

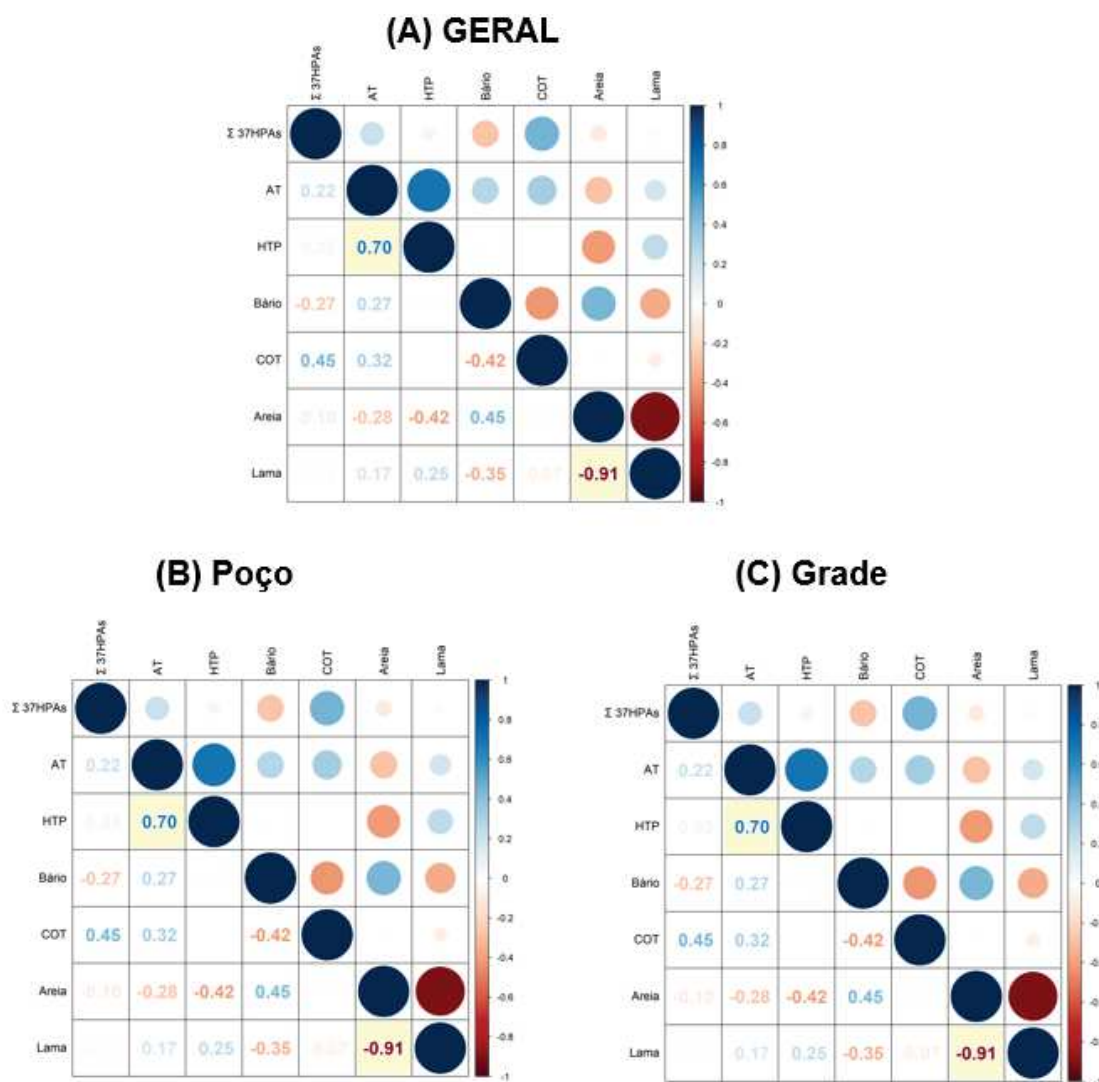


Figura IV.4.3.2.3-4: Representação da correlação de Spearman r_s (p) entre os parâmetros dos sedimentos (A) de todas as amostras, (B) das amostras de Poço, e (C) das amostras de Grade coletadas no campo de SPH da AGBS do PMAEper. Valores significativos ($p < 0,05$) encontram-se hachurados em amarelo.

IV.4.3.3 – Detalhamento dos Valores Extremos (Outliers)

O número de *outliers*, considerados maiores que o valor do terceiro quartil mais 1,5 vezes o range interquartil ($> 3^{\circ} \text{ quartil} + 1,5 \cdot \text{IQR}$), na área dos três campos incluídos no PMAEper-AGBS está apresentada na Tabela IV.4.3.3-1. Não foi considerado como outlier valores menores que o primeiro quartil menos 1,5 vezes o range inter-quartil ($< 1^{\circ} \text{ quartil} - 1,5 \cdot \text{IQR}$). Estes valores desconsiderados ocorrem quando existe um ou poucos valores mais baixos, em geral $< LQ$, em um grupo de amostras. Embora possam ser considerados estatisticamente como valores extremos da distribuição de dados a sua contagem poderia confundir o processo de avaliação ambiental. Isto porque, de maneira geral, o primeiro entendimento de valores extremos em estudos de avaliação ambiental é aplicado a altas concentrações. Desta forma, o correto é separar a contagem de outliers em “superiores” e “inferiores”. Como os outliers “inferiores” não são relevantes no contexto deste relatório, eles não foram considerados.

Foram analisadas 165 amostras de sedimento e a listagem com os resultados considerados extremos (Tabela IV.4.3.3-1) para os campos LL (16 valores), BUZ (27 valores) e SPH (4 valores) revelam um total de 47 ocorrências. Cabe ressaltar que esta contagem é por parâmetro e muitas vezes a mesma amostra possui valores extremos para mais de um parâmetro. Analisando por número de amostras, e considerando o total de amostras por campos\estação (Tabela IV.4.3.3-2), observa-se que o percentual de outliers varia de 0 a 28%. A Grade do Campo BUZ, nesta abordagem, apresenta o maior valor de observações (28%), seguido pelas estações de Poço de SPH (25%). O menor percentual é reportado para as estações de Grade de SPH (0%), sem outliers detectados. Importante ressaltar que o valor limite difere entre os campos e malhas, já que é função da distribuição dos dados, como exposto na Tabela IV.4.3.3-1. Da mesma forma, o número heterogêneo de amostras tem que ser levado em consideração na avaliação do percentual. As estações de Poço do Campo de SPH, por exemplo, possui quatro amostras no total com apenas uma considerada outlier (25%). Também se destaca que, dada as baixas concentrações reportadas para todos os parâmetros, os valores limite para

outliers não é alto (Tabela IV.4.3.3-1). Desta forma uma amostra considerada outlier não representa necessariamente um risco ambiental.

Tabela IV.4.3.3-1: Contagem de valores extremos (outliers) superiores ($> 3\text{quartil} + 1.5 \cdot \text{IQR}$) e valor limite correspondente por Campo e Malha das análises de hidrocarbonetos no PMAEper da AGBS.

Campo/ Malha	Lula (LL)		Búzios (BUZ)		Sapinhoá (SPH)	
	Poço n=32	Grade n=69	Poço n=20	Grade n=29	Poço n=4	Grade n=11
$\Sigma 16$ HPAs (ng/g)	1 (6,57)	4 (5,94)	1 (9,26)	0 (8,41)	0 (3,70)	0 (4,26)
$\Sigma 37$ HPAs (ng/g)	0 (10,1)	2 (8,69)	1 (9,37)	0 (9,03)	0 (4,65)	2 (4,76)
n-alcanos ($\mu\text{g/g}$)	1 (1,02)	3 (1,19)	2 (1,19)	2 (1,35)	1 (1,29)	0 (0,885)
HR ($\mu\text{g/g}$)	2 (2,11)	1 (2,81)	2 (2,53)	3 (2,64)	0 (2,5)	1 (2,1)
MCNR ($\mu\text{g/g}$)	0 (<LQ)	0 (<LQ)	1 (<LQ)	0 (<LQ)	1 (1,12)	0 (<LQ)
AT ($\mu\text{g/g}$)	2 (2,11)	1 (2,81)	2 (2,62)	3 (2,64)	1 (3,63)	1 (2,1)
HTP ($\mu\text{g/g}$)	5 (3,35)	1 (3,99)	0 (4,52)	4 (4,9)	0 (6,63)	1 (2,74)

Tabela IV.4.3.3-2: N de amostras com concentrações de hidrocarbonetos consideradas 'extremas' (outliers) coletadas na campanha de AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

Campo	Malha	n outliers	Parâmetro	n	n Amostras
LL	Poço	6	Σ 16 HPAs	1	4 (13%)
			Σ 37 HPAs	1	
			HR	1	
			AT	1	
			HTP	2	
	Grade	10	Σ 16 HPAs	2	6 (9%)
			Σ 37 HPAs	2	
			Σ Alcanos	3	
			HR	1	
			AT	1	
BUZ	Poço	10	HTP	1	4 (20%)
			Σ 16 HPAs	2	
			Σ 37 HPAs	1	
			Σ Alcanos	2	
			HR	1	
	Grade	17	AT	2	8 (28%)
			HTP	1	
			Σ 16 HPAs	3	
			Σ Alcanos	3	
			HR	3	
SPH	Poço	4	AT	3	1 (25%)
			HTP	5	
			Σ Alcanos	1	
			MCNR	1	
			AT	1	
			HTP	1	
			HTP	1	

IV.4.4 – DISCUSSÃO

IV.4.4.1 – Variação geográfica e batimétrica de hidrocarbonetos em sedimentos da AGBS e comparação regional da Bacia de Santos e com outras regiões na margem continental

O PMAEper Fase II Etapa I tem como um dos objetivos do projeto caracterizar as condições ambientais dos sedimentos em relação à presença de hidrocarbonetos no entorno de poços produtores selecionados na AGBS. De uma forma geral, as concentrações de hidrocarbonetos – sejam HPAs, alifáticos (totais, *n*-alcanos) ou HTP – nos sedimentos coletados na AGBS possuem concentrações cujas medidas de tendência central (mediana, médias) podem ser consideradas como níveis de *background* para sedimentos marinhos em águas profundas – ver Tabela IV.4.4.1-1. Em relação as faixas de concentração (mínimo - máximo) de todas as classes de hidrocarbonetos, estas registraram a ocorrência de valores definidos estatisticamente como “extremos” para o conjunto de dados de cada variável (item IV.4.3.3).

Estes valores extremos foram observados em todos os campos da AGBS, representando entre 0 e 28% (item IV.4.3.3) das amostras considerando todos os campos e tipos de estações. As concentrações e distribuição dos valores, mesmo considerando os outliers, foram muito similares em todos os campos. Isto decorre das baixas concentrações de hidrocarbonetos que foram registradas nos sedimentos. Ainda assim, a ausência de correlação entre estas frações de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, sugere que os diferentes grupos de hidrocarbonetos são influenciados por fatores distintos na AGBS. Entre as diferentes ferramentas existentes para apoiar a discussão sobre origem de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos, nos próximos itens serão apresentadas duas delas: uso de índices diagnósticos e estatística multivariada por agrupamento, que serão discutidos nos itens IV.4.4.3 e IV.4.4.4.

Uma outra abordagem apresentada é a comparação do nível de hidrocarbonetos em sedimentos de áreas sedimentares com características e batimetria semelhantes e utilizando metodologias equivalentes. Neste sentido, os resultados são comparados com os diversos outros setores da margem continental brasileira (Tabela IV.4.4.1-1). Para tal finalidade, foram selecionados dados de amostras coletadas entre as isóbatas de 1800 e 2300 metros dos

projetos PMADC-BC (1ª campanha de Roncador e 1a e 2a campanha de Marlim Leste), dados da Bacia do Espírito Santo (PCR-ES/AMBES) e da Bacia de Campos (PCR-BC/Habitats).

No presente projeto, para o $\Sigma 37$ HPAs são reportadas medianas de concentração entre 3,89 e 4,17 ng/g e entre 3,47 e 3,60 ng/g para o $\Sigma 16$ HPAs. A similaridade e valores baixos reportados para os campos corrobora o caráter não impactado e homogeneidade da área de estudo. Se considerarmos valores máximos da Tabela IV.4.4.1-1, observamos concentrações de $\Sigma 37$ HPAs de 14,6 ng/g e $\Sigma 16$ HPAs de 11,2 ng/g, ambas medidas no campo de Búzios (BUZ). As concentrações de HPAs frequentemente reportadas em sedimentos de diferentes áreas na AGBS são de uma a duas ordens de grandeza inferiores aos valores de referência (background) para sedimentos oceânicos ao redor da Europa, que é de 131 ng/g para $\Sigma 37$ HPAs (adaptado de Pérez-Fernández et al., 2019).

No caso de alifáticos totais (incluindo n-alcanos) e HTP, cujas concentrações naturalmente já são ao menos três ordens de grandeza superiores às dos HPAs, temos um cenário parecido. As medianas e faixas de concentrações são bastante semelhantes entre os diferentes campos da Bacia de Santos e dentro da faixa de projetos realizados (i.e, PMAEperII, PCR-BC, PCR-ES e PCR-BS) em bacias da margem continental brasileira (Tabela IV.4.4.1-1). De uma forma geral, as concentrações medianas de AT e HTP na bacia oscilam entre cerca de 1,62 e 2,77 $\mu\text{g/g}$. Como referência da concentração de hidrocarbonetos em sedimentos podemos citar o caso do Golfo Pérsico, que apresenta áreas de elevada contaminação no pós-guerra do Kuwait (Tolosa et al., 2005). Nesta região o HTP varia entre 0,134 e 48,02 $\mu\text{g/g}$, sendo a faixa entre 10-15 $\mu\text{g/g}$ considerada como concentração de referência. Para esta mesma região os valores de alifáticos totais entre 0,4 e 2,3 $\mu\text{g/g}$ foram considerados representativos de sedimentos sem contaminação por hidrocarbonetos antrópicos.

Com relação ao PCR-BS, os resultados obtidos do PMAEper AGBS para HPAs, ATs e HTPs foram menores do que os observados para os pontos localizados próximos dos campos estudados. De forma geral, os valores no PCR-BS para esses parâmetros estiveram uma ordem de grandeza maiores do que no PMAEper. Já para os n-alcanos, há uma situação inversa: os resultados

do PCR-BS estiveram abaixo dos limites de quantificação ou de detecção, em contraste com os resultados obtidos para o PMAEper que permaneceram na faixa de uma a duas ordens de grandeza maiores do que os resultados do PCR-BS.

Tabela IV.4.4.1-1: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), hidrocarbonetos alifáticos (AT) e HTP em sedimentos dos Campos AGBS do PMAEper, PCR-BS, assim como de outras bacias na margem continental brasileira. Medianas e faixas de concentração mínimas e máximas entre parênteses. *n* = número de amostras.

Sedimentos marinhos	n	Prof. (m)	Lat. (¹)	Long.	Σ16 HPAs (ng/g)	Σ37HPAs (ng/g)	AT (µg/g)	n-alcanos (µg/g)	HTP (µg/g)	Referência
PMAEperII-AGBS: LL (²)	101	2116 - 2232	- 24,66	- 42,82	3,60 (0,80 – 8,65)	4,17 (0,80 – 10,3)	1,67 (0,66 – 5,82)	0,73 (0,43 – 3,88)	2,16 (0,91 – 7,30)	Presente Estudo
PMAEperII-AGBS: BUZ (³)	49	1926 - 2065	- 25,43	- 42,46	3,56 (0,63 – 11,2)	3,91 (0,91 – 14,6)	1,95 (1,45 – 4,39)	0,86 (0,50 – 1,72)	2,77 (1,94 – 6,97)	Presente Estudo
PMAEperII-AGBS: SPH (⁴)	15	2139 - 2198	- 25,71	- 43,17	3,47 (2,89 – 3,87)	3,89 (3,20 – 5,08)	1,62 (1,545 – 4,27)	0,70 (0,49 – 1,49)	2,24 (1,85 – 4,74)	Presente Estudo
PCR-BS (G10) Inverno/Verão	2	1900	- 24,56		21,5 (19,8 – 23,2)	29,7 (28,1 – 31,4)	9,08 (4,96 – 13,2)	0,05 (0,05)	9,08 (4,96 – 13,2)	Petrobras, 2022 B
PCR-BS (P06) Inverno/Verão	2	2135	- 25,79		12,9 (11,9 – 13,9)	19,1 (16,6 – 21,6)	8,95 (6,31 – 11,6)	0,05 (0,05)	8,95 (6,31 – 11,6)	Petrobras, 2022 B
PCR-BS (P07) Inverno/Verão	2	2217	- 25,24		16,6 (13,3 – 19,9)	23,7 (19,3 – 21,1)	10,2 (9,17 – 11,2)	0,05 (0,05)	10,2 (9,17 – 11,2)	Petrobras, 2022 B
PCR-BS (P08) Inverno/Verão	2	2140	- 25,55		14,2 (13,0 – 15,5)	20,2 (19,3 – 21,1)	13,3 (12,6 – 14,0)	0,05 (0,05)	13,3 (12,6 – 14,0)	Petrobras, 2022 B
PCR-BS (P10) Inverno/Verão	2	1973	- 24,67		17,5 (16,8 – 18,2)	30,2 (30,1 – 30,2)	15,5 (14,8 – 16,1)	0,05 (0,05)	15,5 (14,8 – 16,1)	Petrobras, 2022 B
PCR-BS (P11) Inverno/Verão	2	2260	- 25,06		14,2 (11,8 – 16,7)	20,3 (15,9 – 24,8)	10,1 (7,95 – 12,3)	0,08 (0,05 – 0,11)	10,1 (7,95 – 12,3)	
PCR-BS (P12) Inverno/Verão	2	2198	- 25,39		14,5 (13,5 – 15,5)	22,7 (21,2 – 24,1)	11,3 (9,76 – 12,8)	0,14 (0,05 – 0,23)	11,3 (9,76 – 12,8)	Petrobras, 2022 B

Sedimentos marinhos	n	Prof. (m)	Lat. (1)	Long.	Σ16 HPAs (ng/g)	Σ37HPAs (ng/g)	AT (µg/g)	n-alcanos (µg/g)	HTP (µg/g)	Referência
PCR-ES (AMBES) *	48	1800-2300			13,0 (<LQ – 53,8)	-	10,1 (7,06 – 13,3)	0,392 (<LQ – 0,809)	42,7 (10,1 – 88,3)	Petrobras, 2015
Bacia de Campos (RJ): PCR-BC/Habitats *	131	1800-2300			1,56 (<LQ – 62,4)	10,8 (<LQ – 83,3)	2,14 (<LQ - 1007)	0,212 (<LQ – 57,2)	4,38 (<LQ - 170)	Rezende et al., 2017

*todas as campanhas

Nota: (1) Latitude (Datum SIRGAS 2000); (2) Comparado às estações G10 e P10; (3) Comparado às estações P07, P08, P11 e P12; (3) Comparado às estações P06 e P08.

IV.4.4.2 – Avaliação da qualidade do sedimento devido à presença de hidrocarbonetos

No Brasil, existe somente a resolução CONAMA n°454/2012 com critérios sobre a qualidade do sedimento e procedimentos para gerenciar o material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Mesmo não sendo essa norma diretamente aplicada ao tipo de sedimento sob investigação no presente estudo (i.e., não são sedimentos previstos para serem dragados), trata-se da única legislação nacional de qualidade de sedimento em relação a hidrocarbonetos e vale o exercício de comparação. Não há valores de referência de toxicidade para os diversos componentes entre os alifáticos, embora se saiba que a MCNR, por exemplo, apresente toxicidade.

Em relação ao aplicado no exterior, são considerados valores orientadores tais como o TEL (*threshold effect level*) e o PEL (*probable effect level*), isto é, o nível abaixo do qual não ocorre efeitos adversos à comunidade biológica e o nível provável à ocorrência de efeitos adversos a comunidade, respectivamente. Tais valores são métricas adotadas no Canadá¹ específicas para avaliar a qualidade do sedimento marinho para a vida aquática.

Os valores obtidos no presente estudo e os níveis recomendados para a qualidade do sedimento encontram-se sumarizados na Tabela IV.4.4.1-2. Nas amostras de sedimento dos campos da AGBS do PMAEper, considerando os compostos individuais destacados e a soma de todos os HPAs, as concentrações foram de duas a três ordens de grandeza inferiores ao TEL/PEL da agência canadense, e muito menos ainda em relação ao CONAMA 454. Portanto não se pode indicar alteração na qualidade do sedimento, sendo a concentração de todas as amostras permanecendo em ordens de grandeza inferiores ao nível 1 preconizado no CONAMA 454, de 4000 ng/g.

¹CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment. Acesso em 10/maio/2021 em [Canadian Council of Ministers of the Environment | Le Conseil canadien des ministres de l'environnement \(ccme.ca\)](http://www.ccme.ca)

Tabela IV.4.4.2-1: Mediana e faixa de concentração para os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos quantificados em sedimentos dos Campos AGBS do PMAEper Fase II Etapa I e comparação com diretrizes canadenses (TEL e PEL) e brasileira (CONAMA).

Parâmetro	Campo			CONAMA n.454/2012 (ng/g)		TEL Canada* (ng/g)	PEL Canada* (ng/g)
	LL	BUZ	SPH	Nível 1	Nível2		
Benzo(a)Antraceno	<LQ (<LQ-0,53)	0,09 (<LQ-0,52)	<LQ (<LQ-0,13)	280	690	750	693
Benzo(a)Pireno	<LQ (<LQ-0,60)	0,31 (<LQ-2,77)	<LQ (<LQ-0,26)	230	760	89	763
Criseno	<LQ (<LQ-0,63)	0,21 (<LQ-0,84)	<LQ (<LQ-0,16)	300	850	108	846
Dibenzo(a,h)Antraceno	<LQ	<LQ (<LQ-0,49)	<LQ	43	140	6	135
Acenafteno	<LQ	<LQ (<LQ-0,18)	<LQ	16	500	7	89
Acenaftileno	<LQ (<LQ-0,35)	<LQ (<LQ-0,11)	<LQ	44	640	6	128
Antraceno	<LQ (<LQ-2,81)	<LQ (<LQ-0,14)	<LQ	85	1100	47	245
Fenantreno	0,18 (<LQ-1,18)	0,24 (<LQ-0,69)	0,09 (<LQ-0,28)	240	1500	89	544
Fluoranteno	2,00 (0,22-3,03)	0,50 (<LQ-1,35)	1,93 (1,76-2,62)	600	5100	113	1494
Fluoreno	<LQ (<LQ-0,44)	<LQ (<LQ-0,21)	<LQ	19	540	21	144
2-Metilnaftaleno	0,16 (<LQ-1,64)	<LQ (<LQ-0,2845)	0,33 (<LQ-0,62)	70	670	20	201
Naftaleno	0,411 (<LQ-1,94)	0,4391 (<LQ-1,6161)	0,44 (<LQ-0,66)	160	2100	35	391
Pireno	0,74 (<LQ-1,32)	0,54 (<LQ-1,03)	0,72 (0,66-0,93)	665	2600	153	1398
ΣHPAs	4,17 (0,796-10,3)	3,91 (0,91-14,64)	3,89 (3,20-5,08)	4000	-	-	-

Esse para avaliar a qualidade do sedimento, no que diz respeito à manutenção do equilíbrio natural do ecossistema bentônico, pode ser afetada pela presença de contaminantes, como é o caso dos HPAs (compostos mais tóxicos entre os componentes do petróleo). Uma outra classificação, mais apropriada, é a da CETESB que define o “critério de avaliação da qualidade do sedimento” (CQS), que estabelece uma métrica para dividir o nível de qualidade do sedimento em 5 critérios (ótima, boa, regular, ruim e péssima), tendo como base os valores de TEL e PEL da legislação canadense. Assim, a Figura IV.4.4.2-1 informa que todas as amostras do PMAEper AGBS em todas as áreas de amostragem se apresentam com qualidade ambiental ótima.

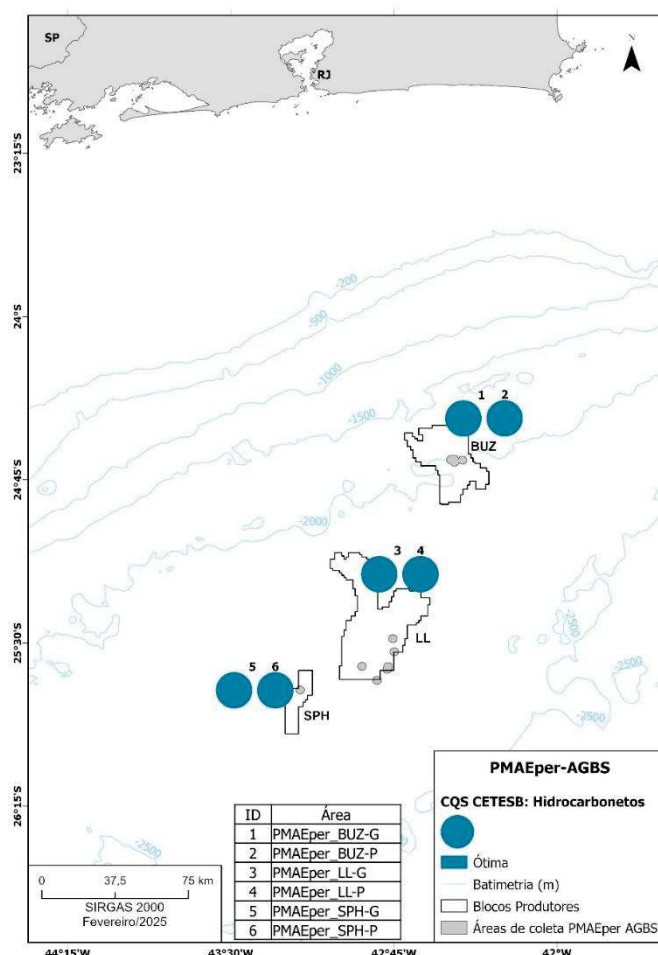


Figura IV.4.4.2-1: Distribuição da qualidade do sedimento (CQS CETESB) (referir ao texto para explicação).

IV.4.4.3 – Origem dos hidrocarbonetos no sedimento

IV.4.4.3.1 – Índices diagnósticos

A identificação dos aportes de hidrocarbonetos petrogênicos, pirolíticos ou biogênicos para sedimentos marinhos é parte fundamental da avaliação de impactos ambientais decorrentes de atividades antrópicas. Trata-se de uma abordagem qualitativa, que pode ser feita através da avaliação de histogramas de composição individual de HPAs e/ou calculando índices diagnósticos entre HPAs – e.g., antraceno/(antraceno+fenantreno), fluoreno/(fluoreno+pireno), benzo(a)antraceno/(benzo(a)antraceno+criseno), indeno-pireno/(indeno-pireno+benzo(ghi)perileno – e, também, entre componentes da fração de alifáticos – e.g., MCNR/Resolvidos, índice preferencial de n-alcanos, entre outros –, cuja aplicação e validação já propostos são amplamente discutidos na literatura.

De maneira geral, HPAs de baixo peso molecular são característicos de petróleo e produtos de petróleo, enquanto o predomínio de HPAs de maior peso molecular é indicativo de combustão. No presente estudo, as concentrações medianas de HPAs individuais variam entre <LD e 2 ng/g. Este perfil abrange toda a faixa de distribuição, desde compostos com baixo peso molecular, como o naftaleno, até os mais pesados, finalizando no benzo(ghi)perileno (Figura IV.4.4.3.1-1). Todos os campos são marcados pela presença dos compostos Fluoranteno e Pireno, tanto para os pontos próximos ao Poço quanto na Grade. Os campos de BUZ e SPH apresentam maior abundância de compostos de alto peso molecular em relação do campo de LL, principalmente no campo de BUZ. A oscilação entre campos da distribuição de compostos de baixo peso molecular, série dos naftalenos (C0-C4 naftaleno), não é relevante a ponto de estabelecer tendências entre os campos.

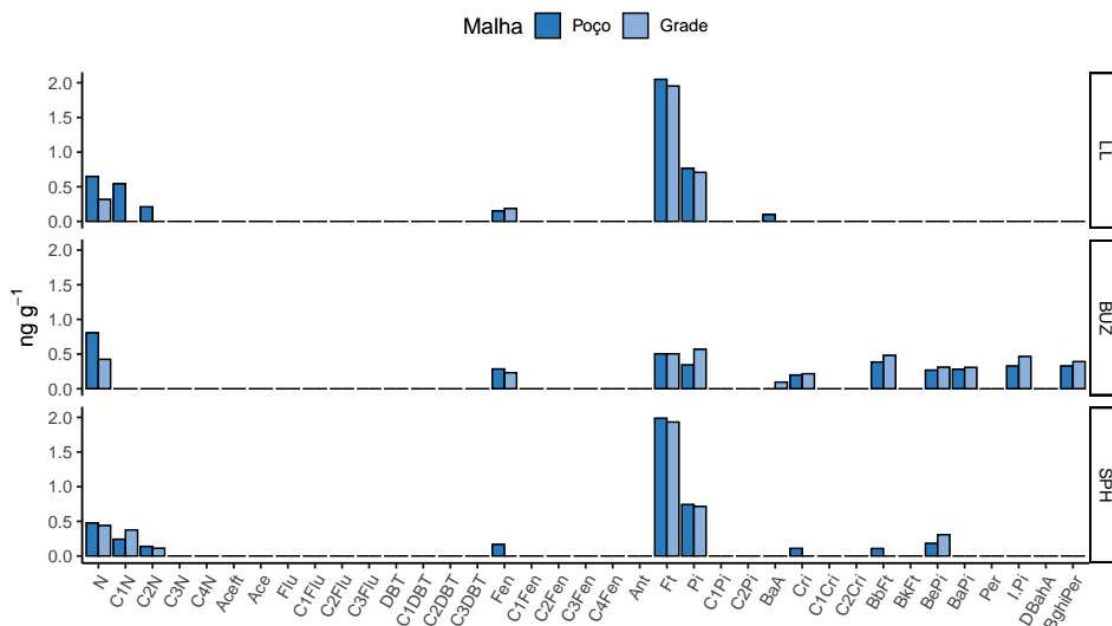


Figura IV.4.4.3.1-1: Distribuição das medianas de concentração de HPAs individuais, incluindo compostos parentais e alquilados na faixa entre 2 e 6 anéis, para todas as estações P e G em cada campo da AGBS do PMAEper.

Além dos histogramas descritos na Figura IV.4.4.3.1-1, foram calculados os índices diagnósticos mais tradicionais entre os HPAs (Yunker et al., 2002), que são $Fl/(Fl+Pi)$, $An/(An+Fe)$, $IPI/(IPI+BghiPer)$ e $BaA/(BaA+Cri)$ – veja legenda na Figura IV.4.4.3.1-2. Apesar de seu amplo uso na literatura, estes índices devem ser avaliados com cautela uma vez que, no máximo, provém informação qualitativa sobre as fontes (Li et al., 2012). Muitas vezes estes índices fornecem informações conflitantes, principalmente por não considerarem o balanço de massa destes compostos na sobreposição de aportes (Wagener et al., 2019). Por isso, a análise de fontes utiliza a ferramenta de razões diagnósticas em conjunto com a interpretação do perfil de distribuição e métodos estatísticos (Wagener et al., 2011).

Na Figura IV.4.4.3.1-2 observa-se que muitas amostras não tiveram o índice calculado no campo de SPH, dado que ao menos um dos compostos utilizados nas razões esteve abaixo do limite de quantificação. Para a razão $Fl/(Fl+Pi)$ os campos de LL e SPH indicam contribuição predominantemente de combustão, ao passo que o campo de BUZ apresenta indicações distribuídas entre petróleo e diferentes tipos de combustão.

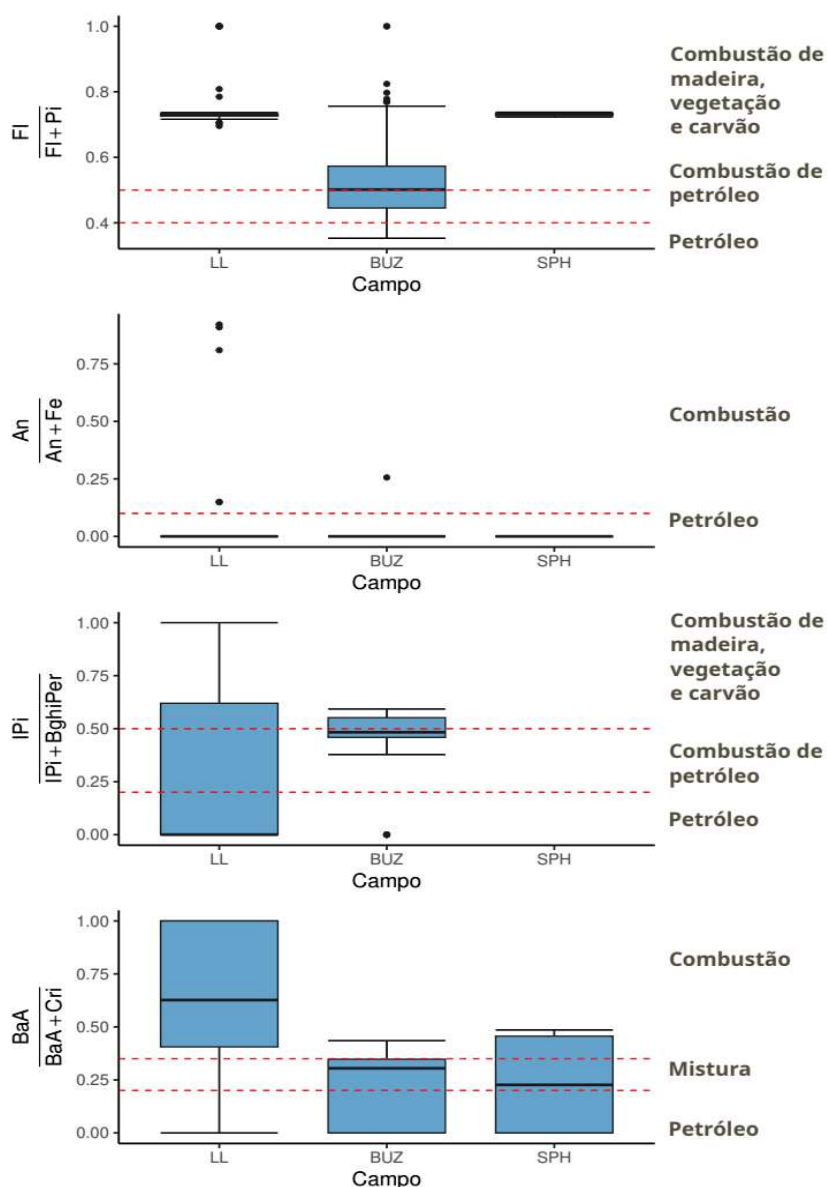


Figura IV.4.4.3.1-2: Valores medianos (faixa variação/ min-max) para índices diagnósticos entre HPAs individuais, considerando todas as amostras. Legenda: $Fl/(Fl+Pi)$ = fluoreno / (fluoreno+pireno), $An/(An+Fe)$ = antraceno / (antraceno+fenantreno); $Ipi/(Ipi+BghiPer)$ = indeno-pireno / (indeno-pireno+benzo(ghi)perileno e $BaA/(BaA+Cri)$ = benzo(a)antraceno / (benzo(a)antraceno+criseno). Valores típicos para cada tipo de fonte estão indicados por linhas pontilhadas, segundo literatura (ver texto para detalhes).

A razão $BaA/(BaA + Cris)$ aponta para fonte predominante de combustão no campo de LL e predomínio de petróleo e mistura de fontes para os campos de SPH e BUZ. As razões $An/(An+Fe)$ e $Ipi/(Ipi+BghiPer)$ foram menos robustas pela alta frequência de não detecção (<LQ) dos compostos Antraceno e Indeno-Pireno. O campo de BUZ foi exceção para a razão $Ipi/(Ipi+BghiPer)$ uma vez que, conforme

já mencionado, apresentou maior distribuição de compostos de alto peso molecular. As amostras no campo de BUZ oscilaram entre fontes diferentes de combustão.

Todos os campos apresentam as concentrações baixas de HPAs, próximas ao limite de quantificação, isto afeta a robustez do indicador (Duodu et al., 2017). Portanto, os indicadores diagnósticos entre os HPAs não permitem inferir categoricamente sobre a presença de HPAs de origem petrogênica (Soares et al., 2023), sugerindo sobreposição com HPAs pirolíticos. A presença de HPAs pirolíticos é usualmente reportado na literatura para sedimentos marinhos, visto que esta classe de compostos tem aporte difuso em função do seu transporte em longas escalas pela via aérea (Wu et al., 2021; Li et al., 2022).

A utilização de *n*-alcanos individuais como índice diagnóstico inicia-se pela análise da distribuição, exposta na Figura IV.4.4.3.1-3. Nesta figura fica evidente que não há preferência de compostos ímpares sobre pares, com distribuição homogênea dos *n*-alcanos desde o C10 ao C34. Esta homogeneidade fica mais evidente quando analisamos o índice de Preferência de Carbono (IPC – Figura IV.4.4.3.1- 4), onde valores próximos a um (1) indicam contribuição petrogênica. Os valores do IPC, considerando todas as amostras onde foi calculado, variou entre 0,64 e 1,30.

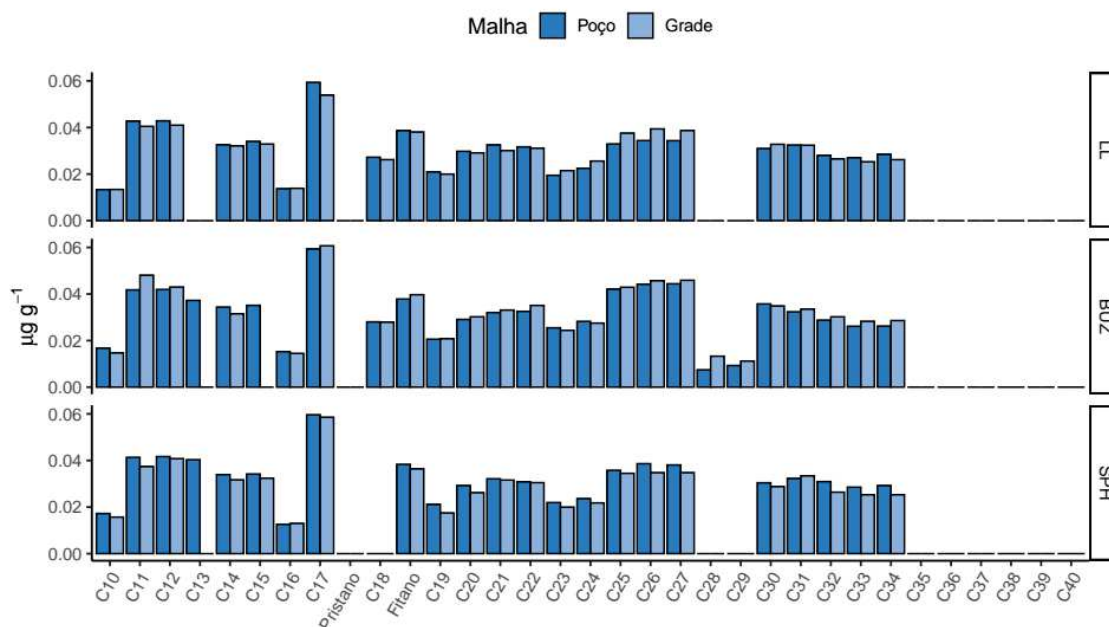


Figura IV.4.4.3.1-3: Mediana da composição de *n*-alcanos, em $\mu\text{g/g}$, na área de Poço e Grade em sedimentos dos Campos AGBS do PMAEperPMAEper Fase II Etapa I.

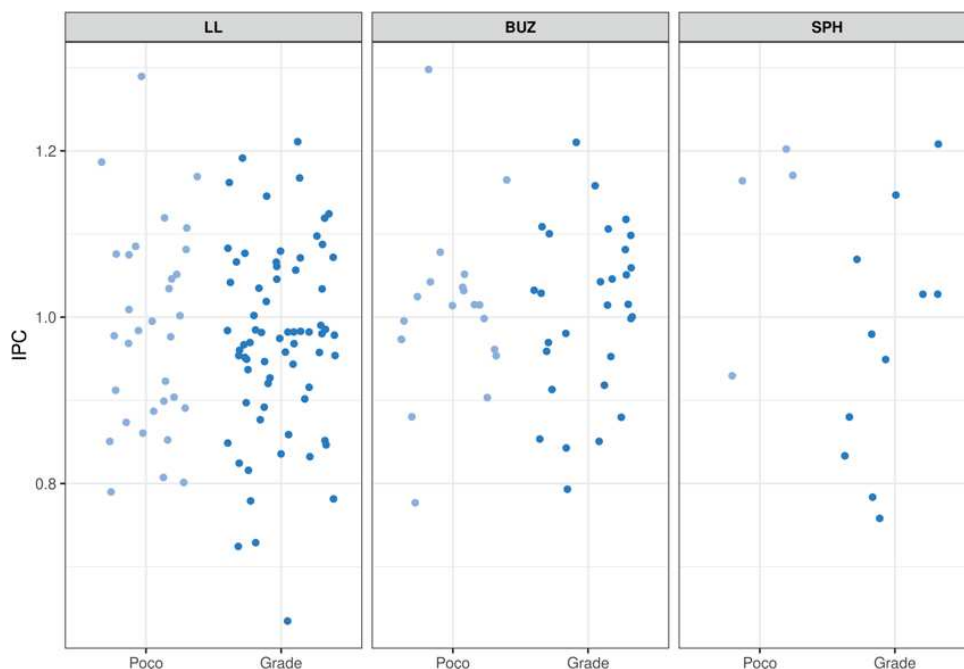


Figura IV.4.4.3.1-4: Distribuição do Índice de Preferência de Carbono (IPC) para todas as estações P e G em cada campo da AGBS do PMAEper.

Para avaliar a presença de fluido de perfuração neste relatório foi proposta a razão/índice $(n\text{-C14}+n\text{-C16}+n\text{-C18})/\Sigma\text{Alcanos}$. A proposta baseia-se no fato que os *n*-alcanos pares de 14 a 18 átomos de carbono são mais abundantes no perfil cromatográfico de fluidos parafínicos. A Figura IV.4.4.3.1- 5 destaca a distribuição deste índice nas amostras onde seu cálculo foi possível. A distribuição dos valores é homogênea entre os campos e estações, oscilando entre 0,02 e 0,32 e com média global de $0,09 \pm 0,04$. Em base a esta baixa contribuição dos compostos *n*-C14, *n*-C16 e *n*-C18 na concentração total de *n*-alcanos não é possível caracterizar como predominante a contaminação do fluido de perfuração. No entanto, em alguns pontos na área de poço é possível verificar valores individuais que se destacam ($> 0,2$ nas estações LL-G#62; BUZ-P#14; SPH-G#05).

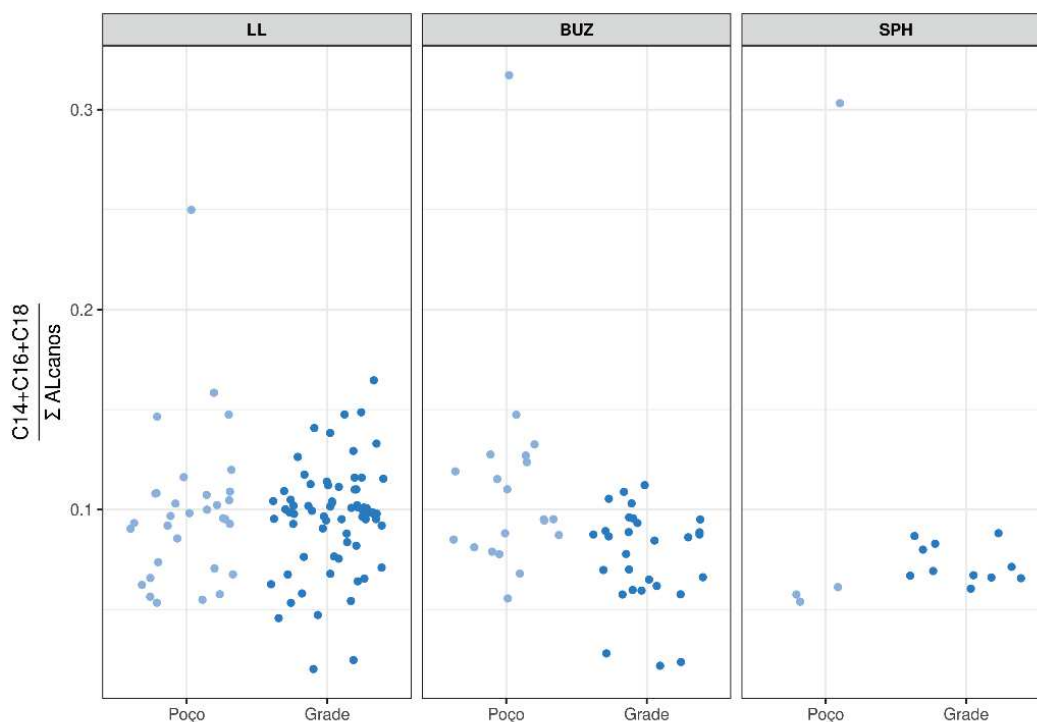


Figura IV.4.4.3.1-5: Distribuição do Índice $(C14+C16+C18)/\Sigma \text{Alcanos}$ para todas as estações P e G em cada campo da AGBS do PMAEper.

Em relação às nuvens de pontos na Figura IV.4.4.3.1- 5, é possível verificar que no campo de BUZ há um indício de diferenciação entre as estações de poço e grade, com os pontos do tipo “Poço” se distribuindo mais acima do limite de 0,1 quando comparados com o limite dos pontos tipo “Grade”. Já para os campos de LL e SPH, a distribuição é aparentemente similar entre os dois tipos de ponto.

A ocorrência de mistura complexa não-resolvida (MCNR) em sedimento é um indicador da presença de resíduos petrogênicos em processo de degradação (Gough & Rowland, 1990; Frysinger et al., 2003) ou produzida pela degradação natural de matéria orgânica (Volkman et al., 1992). De todas as amostras deste projeto (n = 165) a MCNR foi detectada em apenas duas (2).

A maior concentração de MCNR foi reportada para a amostra de Poço do Campo de SPH, com valor de 1,80 µg/g (SPH-P#01). A segunda maior concentração de MCNR (0,96 µg/g) ocorre no Poço do Campo de BUZ (BUZ-P#03).

Os perfis cromatográficos destas amostras estão expostos na Figura IV.4.4.3.1-6. A amostra SPH-P#01 é caracterizada pela distribuição da MCNR na faixa de n -C12 a n -C16, o que aponta para uma possível contribuição da atividade de perfuração (IPIECA/OGP, 2009; IOGP, 2016; Costa et al., 2023; Soares et al., 2023). Para a amostra do campo de BUZ a faixa de distribuição da UCM é na faixa de n -C27 a n -C33, sendo provável indicativo de aporte petrogênico de combustível pesado.

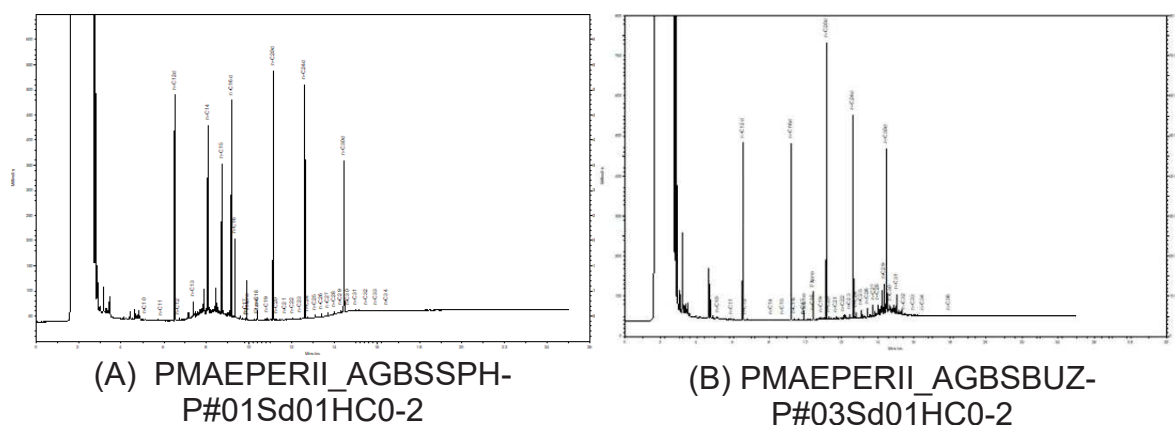


Figura IV.4.4.3.1-6: Cromatogramas das amostras com maior valor de MCNR das malhas de Poço dos Campos de Sapinhoá (esquerda) e Búzios (direita).

Apesar da ausência de MCNR existem muitas amostras com série homóloga de n -alcanos de n -C21 a n -C31, como pode ser observado na Figura IV.4.4.3.1- 7. Este sinal, presente na maioria das amostras (Anexo IV.4.7-2) pode estar associado a combustível, provavelmente diesel, ou outra fonte petrogênica. Desta forma a avaliação da concentração da MCNR deve ser vista com cautela e avaliada em conjunto com os demais parâmetros, como a distribuição dos n -alcanos e o Índice de Preferência de Carbono. Isto porque que nem toda a MCNR detectada tem relação com a atividade de perfuração, e a não detecção de MCNR não exclui contaminação petrogênica. Portanto o uso da MCNR como indicador para detecção da atividade de perfuração é menos robusto.

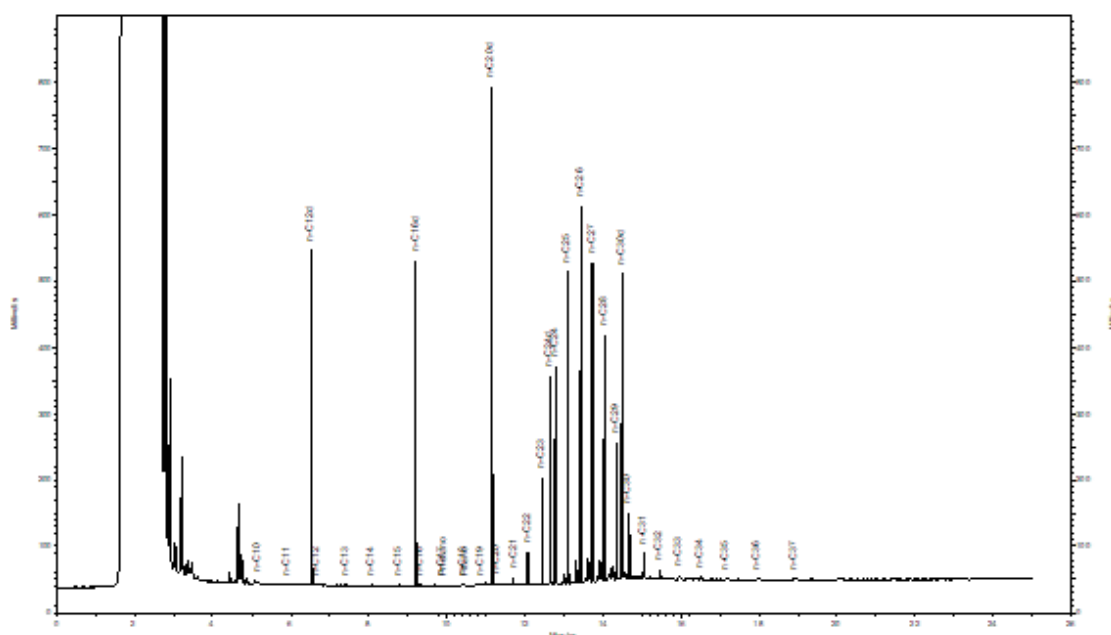


Figura IV.4.4.3.1-7: Cromatograma da amostra PMAEperII_E1C1_AGBSLL-G#01Sd01HC0-2 localizada na malha de Grade do Campo de LL.

IV.4.4.3.2 – Agrupamento (estatística multiparamétrica) das áreas da Bacia de Santos com base em variáveis orgânicas, inorgânicas e granulometria

Para avançar na compreensão da distribuição de hidrocarbonetos no sedimento, foi também considerada a análise estatística multivariada hierárquica de agrupamento, mas neste caso incluindo outras variáveis além dos compostos orgânicos. Foram consideradas todas as 165 amostras analisadas na AGBS do PMAEper.

As variáveis de entrada foram: $\Sigma 16\text{HPAs}$, $\Sigma 37\text{HPAs}$, $\Sigma n\text{-alcanos}$, MCNR, HR, AT, HTP, bário, percentual de areia, percentual de lama (silte+argila) e carbono orgânico total (COT). A inclusão de novas variáveis nesta análise buscou ampliar uma visão mais regional dos ambientes sedimentares nos três campos avaliados no PMAEper (detalhes no item IV.4.2.2). As variáveis foram normalizadas antes da análise pela média e desvio-padrão (z-score), e foi definida a distância euclidiana para confecção da matriz de distância e o método de Ward para agrupamento.

Foram definidos três grupos (Figura IV.4.4.3.2-1), sendo 44 amostras no grupo 1, 97 amostras no grupo 2 e 24 amostras no grupo 3. Nas estações de Poço, 30% das amostras ficaram no grupo 1, 60% no grupo 2, e 10% no grupo 3. Para as amostras de grade esta tendência se manteve similar com 25% das amostras no

grupo 1, 58% no grupo 2 e 17 % no grupo 3. (Tabela IV.4.4.3.2-1). A estatística também agrega os dados por campo, sendo o Grupo 1 composto por 2% das amostras de LL, 84% das amostras de BUZ e apenas 7% das amostras de SPH. O Grupo 2 é composto por 88% das amostras de LL, 16% das amostras de BUZ e 0% de SPH. O Grupo 3 contempla apenas 10% das amostras de LL, 0% de BUZ e 93% de SPH.

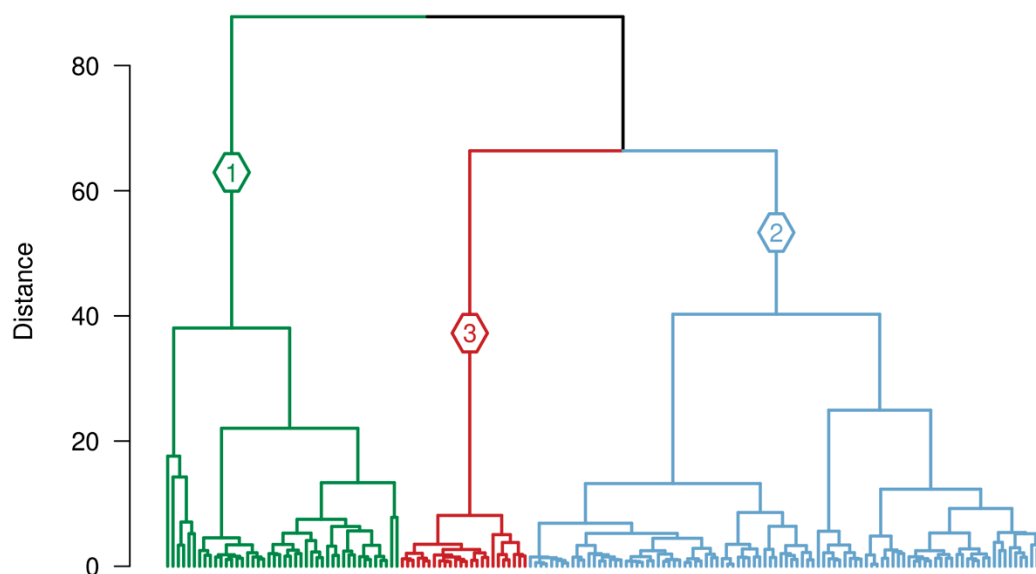


Figura IV.4.4.3.2-1: Análise de agrupamento das amostras de sedimento dos campos da AGBS do PMAEper Fase II Etapa I.

Tabela IV.4.4.3.2-1: Contagem das observações obtidas pela análise de agrupamento apresentada na Figura IV.4.4.3.2-1, com amostras relativas aos sete campos incluídos da AGBS do PMAEper.

Campo/Malha	Número de observações por grupo		
	G1	G2	G3
LL Poço	1	29	2
LL Grade	1	60	8
BUZ Poco	15	5	0
BUZ Grade	26	3	0
SPH Poco	1	0	3
SPH Grade	0	0	11
Total	44	97	24

As faixas de valores/concentração das variáveis utilizadas na análise de agrupamento de acordo com os três grupos definidos estão apresentadas na Figura IV.4.4.3.2-2. Para cada variável, o teste de Kruskal-Wallis comparando os grupos revelou que há diferença significativa entre os grupos para as variáveis Σ Alcanos, HR, AT, HTP, Bário, COT, NT e percentuais de Areia e Lama ($p < 0,05$). Desta forma apenas HPAs, $\Sigma 16$ ou 37, se demonstrou igual entre os grupos.

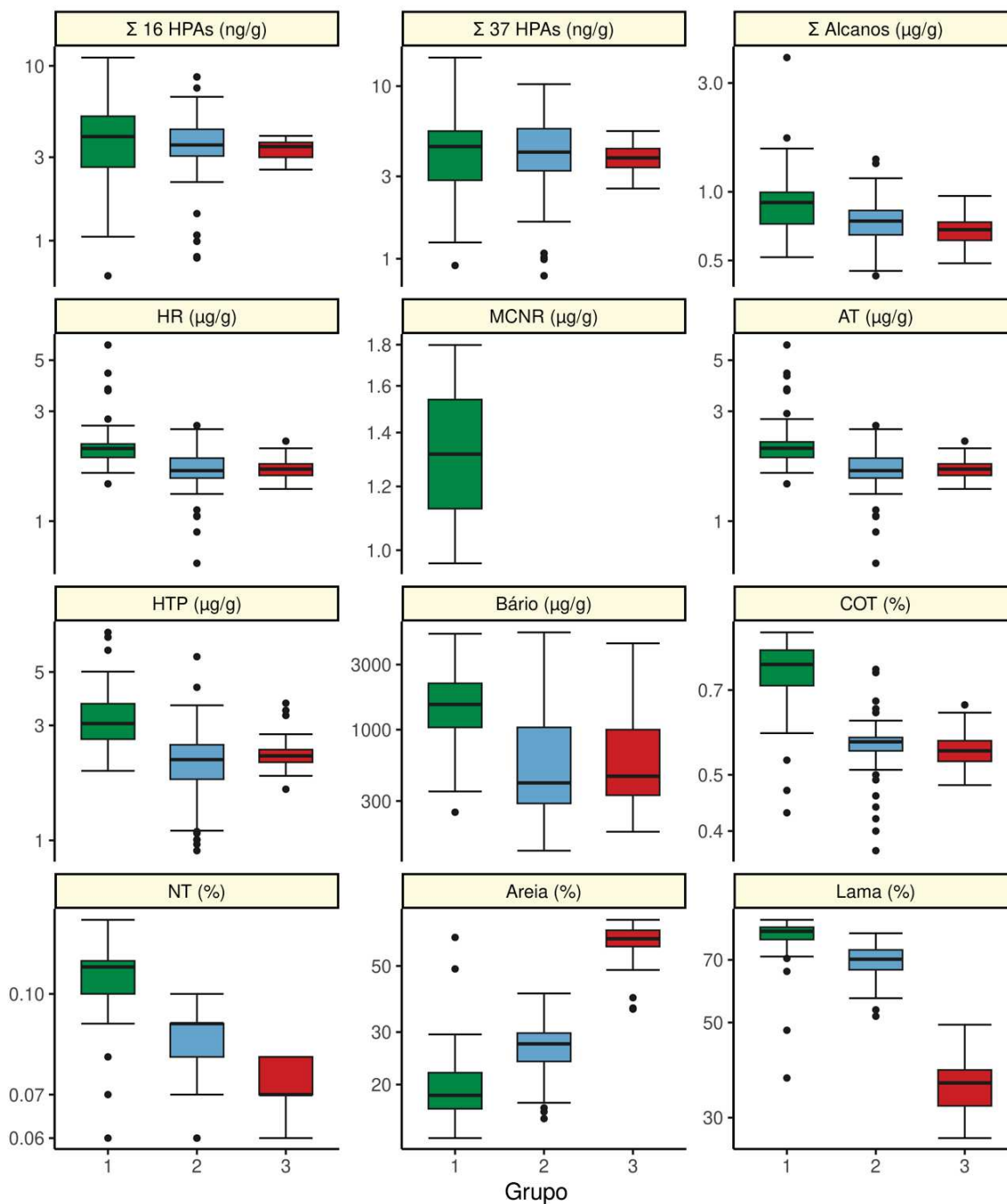


Figura IV.4.4.3.2-2: Diagrama tipo box-plot com as características dos sedimentos de cada grupo selecionado. Escala $\log_{10}$ para melhor visualização das diferenças. Grupo 1 – verde, Grupo 2 – azul, Grupo 3 – vermelho.

Alguns destaques sobre estes valores nos grupos incluem:

- Os grupos 1 e 2 apresentam os maiores teores de Lama, enquanto o grupo 3 é caracterizado pelo predomínio de areias;
- O grupo 1 possui os maiores valores para todas as variáveis, a exceção do percentual de areia, sendo o campo de BUZ o principal grupo representado;
- A principal diferença entre os grupos 2 e 3 se observa, além do percentual de areia, pela menor concentração de NT no grupo 3.

O resultado do agrupamento pode também ser visualizado na forma de mapa (Figura IV.4.4.3.2-3) onde se observa a distribuição espacial dos grupos, sugerindo variações naturais entre os campos. Assim, o Grupo 1 está mais relacionado com o campo de Búzios, o Grupo 2, com o campo de Lula e o Grupo 3, com o campo de Sapinhoá. Em resumo, a análise possibilitou uma setorização dos sedimentos da AGBS em relação as características das amostras analisadas, em que os dados mostraram que aspectos sedimentares regionais, como granulometria e teor de orgânicos, são determinantes na discriminação dos setores da AGBS. Isto decorre da mesma tendência entre os grupos destas variáveis com indicadores antrópicos (concentração de hidrocarbonetos e bário). Cabe ressaltar, entretanto, que a variabilidade dos aspectos sedimentares entre grupos é maior que a das variáveis antrópicas. Isto significa que o registro sedimentar de um possível sinal antrópico ligado direta ou indiretamente com as atividades de E&P é dependente das características granulométricas e de matéria orgânica local.

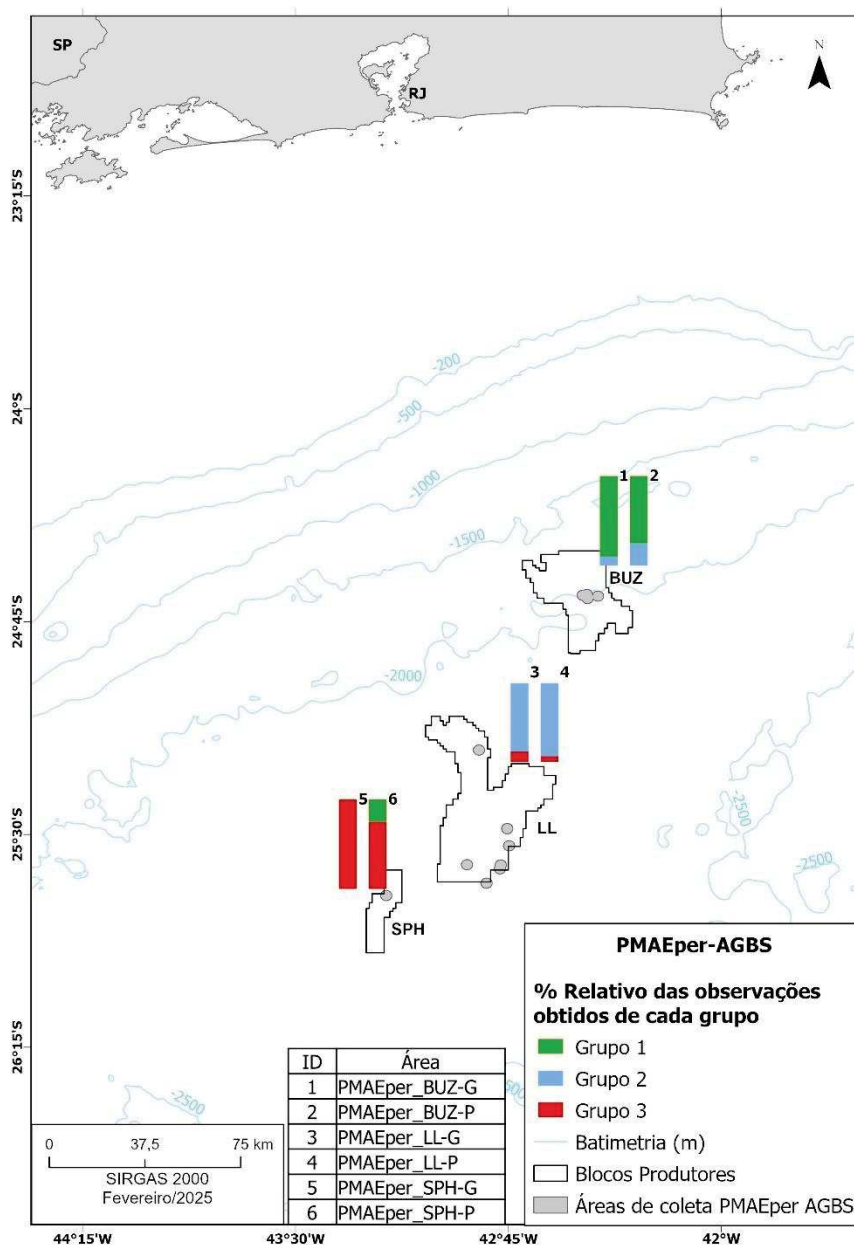


Figura IV.4.4.3.2-3: Mapa da distribuição do % relativo das observações obtidas nos campos do PMAEper da AGBS, separadas de acordo com os grupos indicados na Figura IV.4.4.3.2-2.

IV.4.5 – CONCLUSÕES

O conjunto de amostras de sedimento ($n = 165$) obtidas em três campos de produção Búzios (BUZ), Lula (LL) e Sapinhoá (SPH), selecionados para avaliar a qualidade ambiental na AGBS (PMAEper Fase II Etapa I), permitiram uma caracterização detalhada da presença de diferentes classes de hidrocarbonetos, incluindo os policíclicos aromáticos (HPAs) e alifáticos (totais, *n*-alcanos, MCNR e HR) em sedimentos.

Foram observadas diferenças significativas entre os campos de Búzios e Lula, em relação às maiores concentrações de hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos e AT) e HTP em Búzios. Os resultados mostram valores similares entre as estações de Poços e Grade, apenas com diferença significativa detectada pelo PERMANOVA no campo de Lula.

Os resultados mostraram que os sedimentos têm concentrações dos diversos compostos das diferentes classes de hidrocarbonetos comparáveis com valores em escala regional com o PCR-BS e em outras bacias em mesma profundidade como exemplo na Bacia de Campos, Bacia do Espírito Santo e outros estudos ambientais da margem continental brasileira. Estes valores também ficam abaixo de critérios de referência para qualidade no sedimento adotado no Brasil e em outros países, com todas as amostras consideradas de qualidade ambiental ótima. No caso particular dos HPAs, para os quais há critérios adotados no Brasil e no exterior para definir a qualidade ambiental do sedimento, as concentrações encontradas são de duas a três ordens de grandeza inferiores aos limites estabelecidos para enquadramento.

O uso de índices diagnósticos entre HPAs não foram robustos em identificar a origem – petrogênica ou pirolítica – dos hidrocarbonetos, apresentando indicações discrepantes oriundas provavelmente pela sobreposição de aportes e concentrações próximas ao limite de quantificação. Para os hidrocarbonetos alifáticos os índices aplicados e a distribuição homogênea praticamente ubíqua de *n*-alcanos pares em ampla faixa de peso molecular corroboraram a presença de contribuição petrogênica. Esta contribuição pode estar associada tanto a fluido de perfuração quanto a aporte de combustível ou de outros derivados de petróleo.

Por fim, o agrupamento dos parâmetros químicos relacionados a contribuição antrópica, hidrocarbonetos e bário, a sedimentos mais enriquecidos em lama a carbono orgânico total sugere que fatores naturais governem a distribuição de hidrocarbonetos. Desta forma o acúmulo de fatores antrópicos ligados direta ou indiretamente às atividades de E&P está sujeito as condições naturais do sedimento e não há indícios de alteração da qualidade ambiental dos sedimentos da presença de hidrocarbonetos devido às atividades de perfuração da Bacia de Santos.

IV.4.6 - REFERÊNCIAS

- BAKKE, T., KLUNGSØYR, J., SANNT, S. 2013. Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry. *Marine Environmental Research*, 92, 154-169.
- BOEHM, P.D., PIETARI, J., COOK, L.L., SABA, T. 2018. Improving rigor in polycyclic aromatic hydrocarbon source fingerprinting. *Environmental Forensics*, 19(3), 172-184.
- BOULOUBASSI, I., SALIOT, A. 1993. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta*, 16(2), 145-161.
- BRAY, E.E., EVANS, E.D. 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22, 2-15.
- COCHRANE, S.K.J., EKEHAUG, S., PETTERSEN, R., REFIT, E.C., HANSEN, I.M., AAS, L.M.S. 2019. Detection of deposited drill cuttings on the sea floor - A comparison between underwater hyperspectral imagery and the human eye. *Marine Pollution Bulletin*, 145, 67-80.
- CORRÊA, I.C.S., TOLDO, E.E., TOLEDO, F.A.L. 2010. Impacts on seafloor geology of drilling disturbance in shallow waters. *Environmental Monitoring and Assessment*, 167(1), 7-16.
- COSTA, L.C., CARVALHO, C.F., SOARES, A.S.F., SOUZA, A.C.P., BASTOS, E.F.T., GUIMARÃES, E.C.B.T., SANTOS, J.C., CARVALHO, T., CALDERARI, V.H., MARINHO, L.S., MARQUES, M.R.C. 2023. Physical and chemical characterization of drill cuttings: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 194, 115342.
- DANFORTH, C., CHIU, W.A., RUSYN, I., SCHULTZ, K., BOLDEN, A., KWIATKOWSKI, C., CRAFT, E. 2020. An integrative method for identification and prioritization of constituents of concern in produced water from onshore oil and gas extraction. *Environment International*, 134, 105280.
- DAVIES, J.M., ADDY, J.M., BLACKMAN, R.A., BLANCHARD, J.R., FERBRACHE, J.E., MOORE, D.C., SOMERVILLE, H.J., WHITEHEAD, A., WILKINSON, T. 1984. Environmental effects of the use of oil-based drilling muds in the North Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 15(10), 363-370.
- DEMORE, J.P. 2005. Avaliação das alterações ambientais causadas por perfuração exploratória em talude continental a partir de dados geoquímicos - Bacia de Campos, Brasil. Doutorado, UFRGS.

- DUODU, G.O., OGOGO, K.N., MUMMULLAGE, S., HARDEN, F., GOONETILLEKE, A., AYOKO, G.A. 2017. Source apportionment and risk assessment of PAHs in Brisbane River sediment, Australia. *Ecological Indicators*, 73, 784-799.
- FRYSINGER, G.S., GAINES, R.B., XU, L., REDDY, C.M. 2003. Resolving the unresolved complex mixture in petroleum-contaminated sediments. *Environmental Science & Technology*, 37, 1653-1662.
- GOUGH, M.A., ROWLAND, S.J. 1990. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature*, 344, 648-650.
- HEIM, S., SCHWARZBAUER, J. 2013. Pollution history revealed by sedimentary records: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 11(3), 255-270.
- HENRY, L.-A., HARRIES, D., KINGSTON, P., ROBERTS, J.M. 2017. Historic scale and persistence of drill cuttings impacts on North Sea benthos. *Marine Environmental Research*, 129, 219-228.
- IOGP 2016. Drilling waste management technology review. International Association of Oil & Gas Producers. Report n. 557, England.
- IPIECA/OGP 2009. Drilling fluids and health risk management. OGP Report Number 396.
- KEITH, L.H. 2015. The Source of U.S. EPA's Sixteen PAH Priority Pollutants. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 35(2-4), 147-160.
- LI, B.; FENG, C.; LI, X.; et al. 2012 Spatial distribution and source apportionment of PAHs in surficial sediments of the Yangtze Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, v. 64, n. 3, p. 636–643.
- LI, R., HUA, P., KREBS, P. 2022. Global Trends and Drivers in Consumption- and Income-Based Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 56(1), 131-144.
- LIMA, A.L.C., FARRINGTON, J.W., REDDY, C.M. 2005. Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment—A Review. *Environmental Forensics*, 6(2), 109-131.
- MAZLOVA, E.A., MALINA, N.V., SEMENYCHER, V.G. 2019. Study of Influence of Drilling Wastes on Black Sea Planktonic and Benthic Organisms. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 55(1), 70-84.
- NEFF, J., LEE, K., DEBLOIS, E.M. 2011. Produced Water: Overview of Composition, Fates, and Effects. In: Lee, K. & Neff, J. (eds.) *Produced Water: Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies.* New York, NY: Springer New York, 3-54 pp.

- PATIN, S. 1999. Environmental impact of the offshore oil and gas industry. New York: EcoMonitor Publishing, 425 pp.
- PÉREZ-FERNÁNDEZ, B., VIÑAS, L., BARGIELA, J. 2019. New values to assess polycyclic aromatic hydrocarbons pollution: Proposed background concentrations in marine sediment cores from the Atlantic Spanish Coast. *Ecological Indicators*, 101, 702-709.
- PETROBRAS 2015. Relatório Final do Projeto de Caracterização Ambiental Regional da Bacia do Espírito Santo e Parte Norte da Bacia de Campos (PCR-ES/AMBES).
- PETROBRAS. 2021. Relatório de Resultados da Primeira Campanha do Projeto de Monitoramento Ambiental Regional da Bacia de Campos (PMAR-BC).
- PETROBRAS. 2022 A. Relatório de Resultados da Primeira Campanha do Projeto de Monitoramento Ambiental em Área de Descarte de Cascalho de Perfuração na Bacia de Campos (PMADC-BC).
- PETROBRAS. 2022 B. Relatório do Projeto de Caracterização Regional da Bacia de Santos - PCR-BS. Caracterização Química e Biológica do Sistema Bentônico da Bacia de Santos. Volume 4, 908 pp.
- PETROBRAS. 2023. Relatório de Resultados da Segunda Campanha do Projeto de Monitoramento Ambiental em Área de Descarte de Cascalho de Perfuração na Bacia de Campos (PMADC-BC).
- READMAN, J.W., MANTOURA, R.F.C., LLEWELLYN, C.A., PRESTON, M.R., REEVES, A.D. 1986. The use of pollutant and biogenic markers as source discriminants of organic inputs to estuarine sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 27, 29-54.
- REZENDE, C.E., ALMEIDA, M.G., ARAÚJO, B.F., GOBO, A.A.R., MACIEL, C.P., GOBO, R.R., AZEVEDO, W.C.S., GODOY, J.M., ALMEIDA, A.C. 2017. A composição física e elementar dos sedimentos marinhos entre a região costeira e o oceano profundo na Bacia de Campos. In: Falcão, A.P.C., Wagener, A.L.R., Carreira, R.S. *Química ambiental: caracterização ambiental regional da Bacia de Campos, Atlântico Sudoeste*. Rio de Janeiro: Elsevier. *Habitats* 6: 229-276.
- SCHAFFEL, S.B. 2002. A questão ambiental na etapa de perfuração de poços marítimos de óleo e gás no Brasil. Doutorado, UFRJ.
- SCHWARZENBACH, R.P., ESCHER, B.I., FENNER, K., HOFSTETTER, T.B., JOHNSON, C.A., VON GUNTEN, U., WEHRLI, B. 2006. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, 313(5790), 1072-1077.
- SOARES, A.S.F., DA COSTA MARQUES, M.R., DA CUNHA COSTA, L. 2023. Physical-chemical characterization and leaching studies involving drill cuttings generated in oil and gas pre-salt drilling activities. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(7), 17899-17914.

- SROGI, K. 2007. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 5(4), 169-195.
- SUTTON, P.A., LEWIS, C.A., ROWLAND, S.J. 2005. Isolation of individual hydrocarbons from the unresolved complex hydrocarbon mixture of a biodegraded crude oil using preparative capillary gas chromatography. *Organic Geochemistry*, 36(6), 963.
- TOLOSA, I., DE MORE, S.J., FOLERO, S.W., VILLENEUVE, J.P., BARTOCCI, J., CATTINI, C., 2005. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine biota and coastal sediments from the Gulf and the Gulf of Oman. *Mar. Pollut. Bull.* 50, 1619–1633.
- TOBISZEWSKI, M., NAMIEŚNIK, J. 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 162(0), 110-119.
- UDDIN, S., FOWLER, S.W., SAEED, T., JUPP, B., FAIZUDDIN, M. 2021. Petroleum hydrocarbon pollution in sediments from the Gulf and Omani waters: Status and review. *Marine Pollution Bulletin*, 173, 112913.
- VOLKMAN, J.K., HOLDSWORTH, D.G., NEIL, G.P., BAVOR, J.R. 1992. Identification of natural anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Science of the Total Environment*, 112, 203-219.
- WAGENER, A.D.L.R., CARREIRA, R.S., HAMACHER, C., SCOFIELD, A.D.L., LUZ, L.G., PIRES, L.C.M. 2005. Avaliação das condições físico-químicas do sedimento - Hidrocarbonetos. Relatório Integrador do Projeto de Monitoramento da Bacia do Ceará. Rio de Janeiro: PETROBRAS.
- WAGENER, A.L.R., CARREIRA, R.S., HAMACHER, C., SCOFIELD, A.L., KALAS, F.A., FARIAS, C.O., PIRES, L.C.M., LUZ, L.G., CORDEIRO, L.M.S., COSTA, R.L., POLETO, T.V., LOPES, T.V., LOPES, M.B., BELLIGOTTI, F.M., JASMIM, L.N. 2006. Hidrocarbonetos no sedimento. Em: Relatório Integrado do Programa de Monitoramento Ambiental da Bacia Potiguar. Rio de Janeiro: PUC-Rio e UERJ.
- WAGENER, A. L. R.; CARREIRA, R. S.; HAMACHER, C.; et al. 2011. Hydrocarbon composition and distribution in a coastal region under influence of oil production in northeast Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 62, n. 8, p. 1877–1882, 2011.
- WAGENER, A.L.R., FARIAS, C.O., MOLINA, F.F., SCOFIELD, A.L. 2017. Hidrocarbonetos em sedimentos da Bacia de Campos In: Falcão, A. P. C., Wagener, A. L. R. & Carreira, R. S. (eds.) *Química Ambiental: caracterização ambiental regional da Bacia de Campos, Atlântico Sudoeste*. Rio de Janeiro: Elsevier, 277-312 pp.
- WAGENER, A. DE L. R.; FALCÃO, A. P.; FARIAS, C. O.; et al. 2019. Distribution and source apportionment of hydrocarbons in sediments of oil-producing continental margin: a fuzzy logic approach. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 1–13.

- WAKEHAM, S.G. 1996. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. *Marine Chemistry*, 53, 187-205.
- WANG, Z., FINGAS, M., LANDRIault, M., SIGOUIN, L. 1998. Identification and linkage of Tarballs from the coasts of Vancouver Island and northern California using GC/MS and isotopic techniques. *J. High Resol. Chromatogr.*, 21(7), 383-395.
- WANG, Z., FINGAS, M., PAGE, D.S. 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A*, 843(1-2), 369-411.
- WU, Y., SHI, Y., ZHANG, N., WANG, Y., REN, Y. 2021. Pollution levels, characteristics, and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter across the Hu line in China. A review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 3821-3836.
- YA, M., WU, Y., WANG, X., LI, Y., SU, G. 2022. The importance of compound-specific radiocarbon analysis in source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 52(6), 937-978.
- YUNKER, M.B., MACDONALD, R.W., VINGARZAN, R., MITCHELL, R.H., GOYETTE, D., SYLVESTRE, S. 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33, 489-515.

IV.4.7 – ANEXOS

Anexo IV.4.7-1 – Mapas da Distribuição de Hidrocarbonetos da Etapa I do Projeto de Monitoramento Ambiental Específico da Atividade de Perfuração – Fase II – Área Geográfica da Bacia de Santos (PMAEperII-AGBS).

Anexo IV.4.7-2 – Histogramas de HPAs individuais.

Anexo IV.4.7-3 – Cromatogramas das frações de alifáticos (*n*-alcanos, MCNR, HR e total) e de HTP.

Anexo IV.4.7-4 – Lista de amostras com parâmetros com resultados considerados *outliers*.

Anexo IV.4.7-5 – Quantidade e percentual de compostos e parâmetros determinados em quantidade acima do limite de quantificação para HPAs, alifáticos e HTP nas amostras de sedimentos do PMAEper-AGBS.