



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MARINHAS TROPICAIS

RAÍSSA SILVEIRA SOARES

**NOVAS PROPOSIÇÕES METODOLÓGICAS PARA O CALCÍMETRO DE
BERNARD E CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS MARINHOS DO ESPÍRITO
SANTO.**

FORTALEZA

2017

RAÍSSA SILVEIRA SOARES

**NOVAS PROPOSIÇÕES METODOLÓGICAS PARA O CALCÍMETRO DE
BERNARD E CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS MARINHOS DO ESPÍRITO
SANTO.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Marinhas. Área de Concentração: Análise de Impactos Ambientais das Regiões Costeiras e Oceânicas

Orientador: Prof. Dr. Luís Parente Maia

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S656n Soares, Raissa Silveira.
Novas Proposições Metodológicas Para o Calcímetro de Bernard e Caracterização dos Sedimentos Marinhos do Espírito Santo / Raissa Silveira Soares. – 2017.
90 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Luís Parente Maia.
1. sedimentologia. 2. Espírito Santo. 3. carbonato de cálcio. 4. calcímetro de Bernard. I. Título.
CDD 551.46
-

RAÍSSA SILVEIRA SOARES

**NOVAS PROPOSIÇÕES METODOLÓGICAS PARA O CALCÍMETRO DE
BERNARD E CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS MARINHOS DO ESPÍRITO
SANTO.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Marinhas. Área de Concentração: Análise de Impactos Ambientais das Regiões Costeiras e Oceânicas

Aprovada em: 14/07/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luís Parente Maia
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Mônica Pimenta de Novaes Castelo Branco
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Alexandre Medeiros de Carvalho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que há 27 anos vêm me dando suporte, motivação e amor para que eu possa alcançar meus objetivos.

Ao professor Luís Parente, por me acolher como orientanda e confiar na minha capacidade, por me acompanhar desde a graduação e por ter contribuído com meu crescimento pessoal e profissional.

À Mônica, minha amiga e conselheira, por dividir comigo a sua sabedoria em tantas áreas da vida, por todas as conversas e “puxões de orelha” que já tivemos, pela companhia sempre alegre e por tantas outras coisas que nem caberiam nesse papel.

Ao Alexandre, por aceitar participar da banca de defesa e me dar sugestões valiosas para a melhoria deste trabalho.

Ao professor Rivelino, pela grande ajuda com as análises de validação necessárias para o primeiro capítulo.

Ao Bruno, companheiro de trabalho e laboratório, que deu início às investigações sobre o calcímetro de Bernard.

Ao Gleidson e à Cida, por toda a ajuda que me deram, pelas dúvidas sanadas e pela amizade ao longo dessa jornada.

À minha irmã, Binho, Leandro e todos os amigos, dentro e fora do Labomar, que contribuíram de alguma forma para a realização do trabalho.

Ninguém chega a lugar nenhum sozinho, e sou muito grata por ter tido o apoio de todos vocês para chegar até aqui!

RESUMO

A área marinha do Espírito Santo compreende duas bacias sedimentares de grande importância econômica para o país: a bacia de Campos e a bacia do Espírito Santo. Tendo isso em vista, o presente estudo realizou uma análise sedimentológica da região, através de amostras coletadas em plataforma, talude e elevação continentais. Foram feitas análises de granulometria e medições de teor de matéria orgânica e carbonato de cálcio. Em geral, a região estudada apresentou grande concentração de sedimentos carbonáticos, sobretudo em maiores profundidades. A distribuição granulométrica obedeceu a um gradiente de profundidade, sendo a plataforma continental composta quase que inteiramente por areia, enquanto que há predomínio de silte e argila no talude e elevação continental da área estudada. Os maiores teores de matéria orgânica encontraram-se associados a sedimentos lamosos.

Para a análise de teor de carbonato de cálcio foi desenvolvida uma nova proposição metodológica, visando melhorar o desempenho do calcímetro de Bernard modificado, amplamente utilizado em estudos de sedimentos do Ceará. À nova metodologia foram aplicados os seguintes testes de validação, sugeridos pelo INMETRO: linearidade, faixa de trabalho, sensibilidade, seletividade, precisão, recuperação e robustez. Os testes foram realizados através da fortificação de amostras, e os resultados obtidos indicaram que o método retificado apresenta padrões adequados de acordo com as normas do Instituto de Metrologia.

Palavras-chave: sedimentologia, Espírito Santo, carbonato de cálcio, calcímetro de Bernard.

ABSTRACT

The Espírito Santo marine area comprises two sedimentary basins of great economic importance for the country: the Campos basin and the Espírito Santo basin. With this in mind, the present study carried out a sedimentological analysis of the region, through samples that were collected on continental shelf, slope and continental rise. Grain size analysis and measurements of organic matter content and calcium carbonate were made. In general, the studied region presented a great concentration of carbonate sediments, especially in greater depths. The granulometric distribution obeys a depth gradient, and the continental shelf being almost entirely composed of sand, while there is a predominance of silt and clay in the slope and continental rise of the studied area.

The highest levels of organic matter are associated with loamy sediments. For the analysis of calcium carbonate content, a new methodological proposal was developed to improve the performance of the modified Bernard calcimeter, widely used in sediments studies in Ceará. The following validation tests were applied to the new methodology and they were suggested by INMETRO: linearity, working range, sensitivity, specificity, precision, recovery and robustness. The tests were performed through spiked samples, and results indicated that the rectified method presents adequate standards according to the Institute of Metrology norms.

Keywords: sedimentology, Espírito Santo, calcium carbonate, Bernard Calcimeter.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 – Calcímetros.	18
Figura 02 – Calcímetro de Bernard modificado.	29
Figura 03 – Calcímetro de Bernard (NMP) em detalhes.....	31
Figura 04 – Curva de calibração para quantificação do teor de CaCO_3 pelo CBM.	37
Figura 05 – Curva de calibração para quantificação do teor de CaCO_3 pela NMP.....	39
Figura 06 – Fatores avaliados no teste de robustez.	43
Figura 07 – Detalhes da geomorfologia da plataforma continental do ES.	55
Figura 08 – Cadeia Vitória - Trindade e banco de Abrolhos	56
Figura 09 – Geomorfologia do talude e elevação continental.	57
Figura 10 – Dispersão da pluma do rio Doce após a chegada no oceano.	59
Figura 11 – Pluma de dispersão do rio Doce em janeiro de 2016.	60
Figura 12 – Malha amostral da área de estudo.	63
Figura 13 – Equipamento para peneiramento mecânico.....	65
Figura 14 – Materiais usados na calcinação: mufla e cadinhos.....	66
Figura 15 – Distribuição granulométrica dos sedimentos do litoral do Espírito Santo.	73
Figura 16 – Grau de seleção dos sedimentos no litoral do Espírito Santo.	74
Figura 17 – Distribuição de matéria orgânica nos sedimentos do litoral do Espírito Santo. ...	75
Figura 18 – Distribuição de CaCO_3 nos sedimentos do litoral do Espírito Santo.	76
Figura 19 – Distribuição das fácies sedimentares de acordo com Dias (1996).....	77
Figura 20 – Comparação de teor de CaCO_3 medido por diferentes metodologias (CBM x NMP).	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Relação de publicações e variações do Calcímetro de Bernard.	19
Tabela 02 – Parâmetros de validação conforme o tipo de ensaio.....	20
Tabela 03 – Relação de amostras usadas para teste de seletividade.	34
Tabela 04 – Variáveis usadas nos ensaios de robustez.	35
Tabela 05 – Matriz dos fatores para determinação da robustez do método.	35
Tabela 06 – Valores de CaCO ₃ reais <i>versus</i> obtidos pelo CBM.	36
Tabela 07 – Valores de CaCO ₃ e recuperação para o CBM.....	37
Tabela 08 – Valores de CaCO ₃ reais <i>versus</i> obtidos pela nova metodologia.....	39
Tabela 09 – Valores reais (%) e medidos (%) nos ensaios de precisão e tendência/recuperação.	40
Tabela 10 – Resultados dos ensaios de precisão e tendência/recuperação para a NMP.	41
Tabela 11 – Dados das amostras de sedimento utilizadas e resultados dos testes de seletividade.	42
Tabela 12 – Resultados para teste de Robustez da NMP.	44
Tabela 13 – Classificação dos sedimentos segundo Wentworth (1922).	53
Tabela 14 – Profundidade e tempo de coleta para análise granulométrica de sedimentos finos.	65
Tabela 15 – Composição (%) dos sedimentos da área marinha submersa do ES.	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACAS	Água Central do Atlântico Sul
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APA	Área de Proteção Ambiental
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
CB	Calcímetro de Bernard
CBM	Calcímetro de Bernard Modificado
CPRM	Serviço Geológico do Brasil
DP	Desvio Padrão
DPR	Desvio Padrão Relativo
CV	Coefficiente de Variação
ES	Espírito Santo
IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis
ICMBIO	Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
MO	Matéria Orgânica
MRC	Materiais de Referência Certificados
NMP	Nova metodologia Proposta
PC	Plataforma Continental
r	Coefficiente de Correlação Linear
RD	Rio Doce
ReBio	Reserva Biológica
TC	Talude Continental

LISTA DE EQUAÇÕES

$y = ax + b$	(1).....	21
$\frac{\text{Valor medido}}{\text{Valor esperado}} \times 100$	(2).....	23
$\text{Recuperação (\%)} = \frac{(C_1 - C_2)}{C_3} \times 100$	(3).....	23
$CV = DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100$	(4).....	24
$[CaCO_3] = \frac{100 \times Da}{Dp}$	(5).....	29
$S = \frac{dx}{dc}$	(6).....	32
$\text{Fator } A/a = \frac{s+t+u+v}{4} - \frac{w+x+y+z}{4}$	(7).....	35
$[MO] = \frac{Pf \times 100}{Pi}$	(8).....	66

SUMÁRIO

EXPLANAÇÃO GERAL	14
PARTE I – NOVAS PROPOSIÇÕES METODOLÓGICAS PARA O CALCÍMETRO DE BERNARD MODIFICADO	15
1 INTRODUÇÃO	15
2 FUNDAMETAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1 Estudo da arte: métodos de medição de CaCO ₃	17
2.2 Validação de métodos de medição.....	19
2.2.1 <i>Linearidade / Sensibilidade / Faixa de trabalho</i>	20
2.2.2 <i>Tendência/Recuperação</i>	22
2.2.3 <i>Precisão</i>	23
2.2.4 <i>Seletividade</i>	24
2.2.5 <i>Robustez</i>	25
3 OBJETIVOS	27
3.1 Objetivo Geral	27
3.2 Objetivos Específicos.....	27
4 MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1 Calcímetro de Bernard Modificado	28
4.1.1 <i>Análise do CBM</i>	30
4.2 Nova Metodologia Proposta.....	30
4.2.1 <i>Validação da nova metodologia proposta</i>	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Análise do CBM	36
5.2 Validação da nova metodologia proposta	38
5.2.1 <i>Linearidade/ Sensibilidade/ faixa de trabalho</i>	38
5.2.2 <i>Precisão</i>	40
5.2.3 <i>Tendência / recuperação</i>	41
5.2.4 <i>Seletividade</i>	42
5.2.5 <i>Robustez</i>	43
6 CONCLUSÃO	46
PARTE II – CARACTERIZAÇÃO SEDIMENTOLÓGICA DA ÁREA MARINHA DO ESPÍRITO SANTO.....	47
7 INTRODUÇÃO	47

8	REFERENCIAL TEÓRICO.....	49
8.1	O assoalho oceânico: geomorfologia e sedimentologia.....	49
8.1.1	<i>Ambientes marinhos</i>	49
8.1.2	<i>Sedimentos marinhos: origem e deposição</i>	51
8.2	Área Marinha do Espírito Santo.....	54
8.2.1	<i>Geomorfologia</i>	54
8.2.2	<i>Sedimentologia</i>	56
8.2.3	<i>Rompimento da barragem de Mariana e alterações sedimentológicas</i>	58
9	OBJETIVOS.....	62
9.1	Objetivo geral.....	62
9.2	Objetivos específicos.....	62
10	MATERIAL E MÉTODOS.....	63
10.1	Área de estudo e amostragem.....	63
10.2	Granulometria.....	64
10.3	Teor de matéria orgânica.....	66
10.4	Teor de carbonato de cálcio.....	66
11	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
11.1	Granulometria.....	67
11.2	Matéria orgânica.....	68
11.3	Carbonato de cálcio.....	70
12	CONCLUSÕES.....	79
	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	80
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

EXPLANAÇÃO GERAL

Este estudo foi desenvolvido visando à caracterização sedimentológica da área marinha submersa do Espírito Santo. No entanto, durante o período de análises das amostras de sedimentos do substrato marinho detectou-se que a metodologia habitualmente aplicada para a medição do teor de carbonato de cálcio apresentava resultados que desviavam significativamente dos valores relatados em trabalhos anteriores.

Esse fato levou a uma investigação detalhada sobre a metodologia empregada e, conseqüentemente, a uma sugestão de aperfeiçoamento do método utilizado.

Tendo isso em mente, para a melhor exposição dos dados, o presente trabalho foi subdividido em duas partes principais.

A primeira, intitulada “Novas Proposições Metodológicas Para o Calcímetro de Bernard Modificado” aborda a análise do método existente, as alterações realizadas e os testes laboratoriais empregados para a validação da nova metodologia proposta.

A segunda parte, “Caracterização sedimentológica da área marinha do Espírito Santo”, trata da descrição dos sedimentos marinhos dessa região. Nela são retratados a granulometria e os teores de material orgânico de carbonato de cálcio, sendo esse último investigado de acordo com a nova metodologia desenvolvida na primeira seção.

Com isso, espera-se não somente acrescentar conhecimentos sobre a sedimentologia da área estudada, mas também deixar uma contribuição para as futuras pesquisas realizadas sobre o carbonato de cálcio nos sedimentos.

PARTE I – NOVAS PROPOSIÇÕES METODOLÓGICAS PARA O CALCÍMETRO DE BERNARD MODIFICADO

1 INTRODUÇÃO

O carbonato é um sal inorgânico formado pelo ânion CO_3^{2-} .

Nos oceanos o carbonato de cálcio (CaCO_3) é o principal sal de carbonato encontrado, representando mais de 95% do teor de carbonato total encontrado nos sedimentos.

Ele se encontra nos sedimentos principalmente na forma de conchas de foraminíferos, pterópodos, cocólitos e corais, podendo estar presente em forma de calcita ou aragonita.

Além desse sal, encontra-se também o carbonato de magnésio (MgCO_3) e traços de carbonato ferroso (FeCO_3), sendo esses últimos constituintes de menos de 3% do teor total de CO_3^{2-} nos sedimentos do assoalho oceânico (CHANEY; SLONIM; SLONIM, 1982).

Tendo o CaCO_3 uma representatividade tão expressiva, é comum que esse sal seja o foco das pesquisas científicas e dos métodos de análises quando se trata do teor de carbonato dos sedimentos marinhos. De fato, a maioria dos métodos de medição do carbonato nos sedimentos utiliza-se do teor de CaCO_3 como o seu equivalente (GOH; MERMUT, 2006).

O teor de CaCO_3 está entre as propriedades mais estudadas dos sedimentos, devido ao fato de esse composto ser responsável por designar várias características dos solos, influenciando nas propriedades índices (EL AMRANI *et al.*, 1998), no grau de compressibilidade (DEMARS, 1982), na expansividade da argila (KONRAD, 1993), entre outros, sendo de importância fundamental para a classificação dos sedimentos e dos solos.

A concentração de carbonato nos sedimentos marinhos também é importante no auxílio de estudos ecológicos da região, pois fornece referências do desenvolvimento de populações de organismos bentônicos que incorporam carbonato em suas estruturas, como por exemplo moluscos, corais, foraminíferos, briozoários, equinodermos, algas calcárias, entre outros (MILLIMAN, 1974).

Além do interesse ecológico, a medição do teor de carbonato dos sedimentos é importante também para diversos setores industriais que utilizam CaCO_3 , como a engenharia civil, a fabricação de vidro e papel e a indústria farmacêutica e siderúrgica (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008), o que faz do CaCO_3 um importante recurso mineral marinho.

Tendo isso em vista, é essencial que se dedique atenção aos métodos de medição de CaCO_3 dos sedimentos, buscando alternativas viáveis, que sejam capazes de medir as

concentrações desse composto, com agilidade no processo de medição e uma boa relação de custo-benefício.

Desta forma, essa seção dedica-se a testar e aprimorar um método de medição de carbonato já bastante utilizado, a fim de atender a essas expectativas.

2 FUNDAMETAÇÃO TEÓRICA

2.1 Estudo da arte: métodos de medição de CaCO_3

Existem tantos métodos utilizados para a medição de CaCO_3 nos sedimentos descritos na literatura que seria quase impossível listar todos. Somado a isso, modificações nas metodologias são publicadas periodicamente.

No entanto, alguns autores (CHANEY; SLONIM; SLONIM, 1982; MIÑONES, 1978; LAMAS *et al.*, 2005) consideram que a maioria dos métodos de medição de carbonato de cálcio nos sedimentos pode ser dividida em dois grupos: os que medem o íon carbonato (CO_3^{2-}), e os que medem o íon Ca^{2+} .

Ambos os grupos partem do pressuposto de que todos os íons de carbonato e de cálcio encontrados nos sedimentos estão necessariamente ligados, formando o sal CaCO_3 , principal constituinte do carbonato dos sedimentos.

Dentre os métodos de medição que quantificam o Ca^{2+} , pode-se citar a espectrometria de absorção atômica, titulação com EDTA, métodos potenciométricos que usam eletrodos seletivos do íon Ca^{2+} e fotometria de chama.

As análises que quantificam o íon CO_3^{2-} podem ser de basicamente dois tipos, ambos baseados no dióxido de carbono (CO_2) que é liberado pela reação do CaCO_3 com ácido (H^+).

O primeiro tipo de análises determina a quantidade de carbonato pela diferença de peso (métodos gravimétricos), e dentre as metodologias utilizadas pode-se citar a de Loring e Rantala (1992).

O segundo tipo de metodologia busca captar e mensurar o gás CO_2 liberado, por isso são chamados de métodos volumétricos e de pressão.

Um aparelho bastante utilizado para as análises que mensuram o gás liberado é o calcímetro, que apresenta muitas variações na literatura (FIGURA 01).

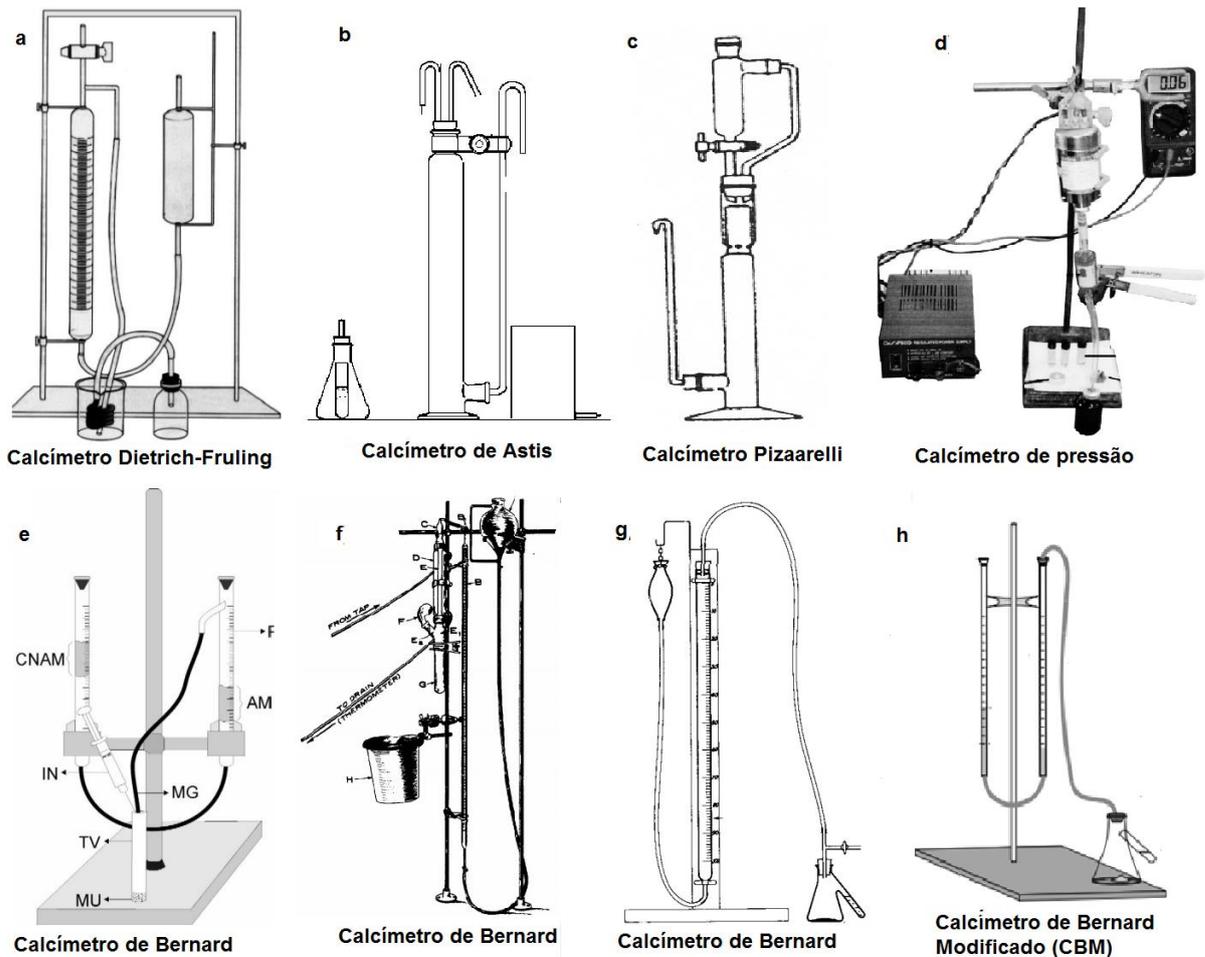
Dentre as variações desse aparelho, como o calcímetro digital e o calcímetro de pressão, uma se destaca por ser amplamente empregada: o calcímetro de Bernard (CB).

O CB foi criado por Adrien Bernard, um químico e agrônomo francês, em 1894 (BOULAINÉ, 1989) e, com o passar dos anos, foram desenvolvidas várias versões alternativas à metodologia original.

Em linhas gerais, esse aparelho é composto por vidrarias de laboratório interligadas, formando um sistema hermeticamente fechado pelo qual o volume de CO_2 liberado é medido

de acordo com o deslocamento de líquido existente do sistema. Esse método é essencialmente barato e de fácil aplicação, uma vez que não necessita de equipamentos tecnológicos e utiliza reagentes de fácil acesso. Além disso, com ele é possível realizar várias medições em um curto intervalo de tempo.

Figura 01 – Calcímetros.



Fonte: a, b, c – IAMC, 2008; d – SHERROD *et al.*, 2002; e – SIMAC, 2002; f – HUSELMANN, 1966; g – LSV, 2012.

O CB apresenta inúmeras modificações metodológicas, tanto em sua estrutura, quanto nas quantidades de reagentes utilizadas, como pode ser observado na Tabela 01.

Um exemplo bastante empregado, principalmente em estudos da costa cearense, é o Calcímetro de Bernard Modificado (CBM), desenvolvido por FREIRE, G.S.S. O autor desse método se inspirou em um calcímetro utilizado em pesquisas na Université de Nantes, na França, onde fez doutorado. Ao voltar para o Brasil, modificou o sistema de medição de volume

do aparelho, trocando o tradicional balão volumétrico por uma bureta (FIGURA 1 h). Esse calcímetro, apesar de muito usado, não possui estudos de validação metodológica.

Tabela 01 – Relação de publicações e variações do Calcímetro de Bernard.

<i>Publicações</i>	<i>Amostra de sedimento (g)</i>	<i>Quantidade de HCl</i>
NLT 116/59 (CEDEX,1959)	0,35	*HCl 33%
Hulsemann, 1966	0,20 a 1,00	5 ml de HCl 7,30%
Sharmad <i>et al.</i> , 2012	1,00	*HCl 3,65%
Arias <i>et al.</i> , 2013	0,25	4 ml de HCl 10%
CBM ***	0,50	2 ml de HCl 27%
LSV, 2012	0,30 a 5,00**	10 ml HCl 22%
SIMAC, 2002	0,05 a 0,10	2 ml HCl 7,30%

Fonte: a autora. Legenda: * Quantidade de HCl em ml não mencionada. **Quantidade de amostra varia conforme teor de CaCO₃ estimado do solo. ***Metodologia sem publicação de validação.

2.2 Validação de métodos de medição.

A validação é o processo em que se define e aplica uma exigência analítica, visando confirmar que o método sob investigação tem capacidade de desempenho consistente com o que a sua aplicação requer.

Se um método existente for modificado para atender a requisitos específicos, ou um método totalmente novo for desenvolvido, o laboratório deve se assegurar de que as características de desempenho do método atendem aos requisitos para as operações analíticas pretendidas (INMETRO, 2007).

Os parâmetros para validação de métodos têm sido definidos por diferentes grupos de trabalho de organizações nacionais ou internacionais. Devido a isso, os parâmetros de validação recomendados e até mesmo algumas definições podem variar entre as diversas organizações.

Para o presente trabalho, adotou-se como guia para esse processo o manual de “Orientação Sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos”, do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). Por isso, os parâmetros listados a seguir têm como base principalmente as definições e metodologias postuladas por essa instituição.

Como o aparelho a ser validado tem como função mensurar o CaCO_3 presente nas amostras de sedimentos, o tipo de ensaio mais adequado é o de “determinação do componente em maior teor”, que tem seus parâmetros de validação listados na Tabela 02.

Tabela 02 – Parâmetros de validação conforme o tipo de ensaio.

<i>Parâmetros</i>	<i>Tipos de ensaio</i>			
	Qualitativo	Determinação do componente em maior teor*	Análise de elementos de MT e traços**	Propriedades físicas
Linearidade/Sensibilidade/ Faixa de trabalho		X	X	X
Tendência/recuperação		X	X	X
Precisão		X	X	X
Seletividade	X	X	X	X
Robustez	X	X	X	X
Limite de detecção	X		X	
Limite de quantificação			X	

Fonte: modificado de INMETRO, 2010. Legenda: *componentes maiores com concentração entre 1 a 100%; ** Elementos de MT, ou Menor Teor, com concentrações entre 0,01 a 1% e traços, com teor abaixo de 0,01%.

2.2.1 Linearidade / Sensibilidade / Faixa de trabalho

- Linearidade

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância analisada, dentro de uma dada faixa de aplicação. Desta forma, é necessário que se conheça a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito (INMETRO, 2007).

Segundo Ribani *et al.* (2004), essa correlação entre o sinal medido no aparelho e a concentração do analito muito raramente é conhecida *a priori*, devendo ser determinada empiricamente, a partir de sinais medidos para concentrações conhecidas dessa espécie.

Assim, correlaciona-se o valor medido pelo aparelho avaliado com o valor real existente na amostra analisada.

A equação da reta que relaciona as duas variáveis é:

$$y = ax + b \quad (1)$$

Onde:

y = resposta medida pelo aparelho;

x = concentração do analito de interesse;

a = inclinação da curva de calibração (sensibilidade);

b = interseção com o eixo y , quando $x = 0$.

A linearidade de um método pode ser observada pelo gráfico dos resultados dos ensaios em função da concentração do analito ou então calculada a partir da equação da regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados. O coeficiente de correlação linear (r) é usado para indicar a correlação entre o valor observado e o valor real do analito, sendo que quanto mais próximo de 1, mais próximo do ideal (INMETRO, 2007).

O INMETRO (2010), aconselha a medição de, no mínimo, cinco níveis de concentração do analito de interesse para a aplicação desse teste. A ANVISA (BRASIL, 2003) recomenda um coeficiente de correlação (r) igual a 0,99.

- Sensibilidade

Segundo o INMETRO (2007) a sensibilidade é um parâmetro que demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito. Ela pode ser expressa pela inclinação da reta de regressão da calibração, e é determinada simultaneamente com os testes de linearidade.

Esse parâmetro avalia a capacidade de um método de distinguir pequenas diferenças de concentração de um analito. Sendo a curva de calibração definida por um modelo linear, como nesse caso, a sensibilidade será constante ao longo de toda a faixa de trabalho e igual ao declive dessa reta de calibração (RELACRE, 2000).

Desta forma, quanto maior a inclinação da curva de calibração, maior será a sensibilidade do método, ou seja, maior a sua variação de resposta a pequenas concentrações.

No entanto, nem o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, nem outros órgãos regulatórios como a ANVISA determinam um valor de referência para esse padrão.

- Faixa de trabalho

A faixa de trabalho a gama que abrange as concentrações do analito em que o método pode ser aplicado, devendo cobrir a faixa de aplicação para a qual o ensaio vai ser usado (INMETRO, 2010).

Assim sendo, os valores medidos pelo aparelho em questão têm que estar linearmente correlacionados às concentrações, sendo o limite inferior da faixa igual ou maior do que o limite de detecção do método. Por sua vez, o limite superior da faixa de trabalho não deve ser inferior ao que se espera medir nas amostras para as quais o método será aplicado.

Dentro da faixa de trabalho pode existir uma faixa de resposta linear e, dentro desta, a resposta do sinal terá uma relação linear com valor do analito. A extensão dessa faixa pode ser estabelecida durante a avaliação da faixa de trabalho.

Através dos ensaios de determinação de linearidade e faixa de trabalho também é possível determinar os limites de detecção e de quantificação do método analisado, porém, esses dois parâmetros não serão contemplados no presente estudo devido às próprias recomendações do Instituto de Medição.

2.2.2 *Tendência/Recuperação*

Esse parâmetro de validação é usado para determinar a exatidão do método analítico.

Segundo o INMETRO (2007), a exatidão é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro.

Ela pode ser avaliada através de uso de materiais de referência certificados (MRC), participação em comparações interlaboratoriais ou realização de ensaios de recuperação.

Quando usados MRC, a exatidão pode ser calculada através da tendência, ou recuperação analítica, utilizando a equação:

$$\frac{\text{Valor medido}}{\text{Valor esperado}} \times 100 \quad (2)$$

No entanto, ao ser avaliada através de ensaios de recuperação, (método escolhido para o presente trabalho), a tendência é calculada segundo a taxa de recuperação, através da equação:

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

Onde:

C_1 = concentração do analito na amostra fortificada;

C_2 = concentração do analito na amostra não fortificada;

C_3 = concentração do analito adicionada à amostra fortificada.

Dessa forma, o resultado deve aproximar-se de 100%, para ter a maior exatidão possível.

2.2.3 Precisão

A precisão é usada para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. (INMETRO, 2007).

É importante salientar que a precisão nada mais é do que a concordância entre valores medidos pelo método em questão, ou seja, ela diz respeito à variação dos resultados. Portanto, não é um parâmetro que define a exatidão, ou seja, não define se o resultado obtido está correto, porém contribui para isso (LEITE, 2008).

Segundo o INMETRO (2007), esse parâmetro é normalmente determinado para circunstâncias específicas de medição e as duas formas mais comuns de avaliá-lo são por meio da repetitividade e a reprodutibilidade, sendo usualmente expressas pelo desvio padrão (DP).

No entanto, ambas repetitividade e reprodutibilidade, são geralmente dependentes da concentração do analito e, deste modo, devem ser determinadas para um diferente número de concentrações e, em casos relevantes, a relação entre precisão e a concentração do analito deve ser estabelecida.

O desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação (CV) pode ser mais útil neste caso, pois foi normalizado com base na concentração e deste modo ele é praticamente

constante ao longo da faixa de interesse, sendo mais utilizada a seguinte equação para os cálculos desse parâmetro:

$$CV = DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (4)$$

Sendo:

DP = desvio-padrão;

CMD = concentração média determinada

- Repetitividade

É definida como o grau de concordância entre os resultados obtidos por medições sucessivas de um analito, efetuadas sob as mesmas condições de repetitividade, listadas a seguir:

- Mesmo procedimento de medição;
- Mesmo observador;
- Mesmo instrumento usado sob mesmas condições;
- Mesmo local, e
- Repetições em curto espaço de tempo.

Para a repetitividade, o INMETRO (2007) recomenda sete ou mais repetições para o cálculo da estimativa do desvio padrão, em três concentrações diferentes (alta, média e baixa)

- Reprodutibilidade

Segundo o INMETRO (2007), a reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados obtidos por medições de um analito, efetuadas sob condições variadas de medição.

Esse componente de validação requer análises interlaboratoriais, e a precisão avaliada sob essas condições (onde resultados dos ensaios são obtidos com o mesmo método, variando-se laboratórios, operadores ou equipamentos) é denominada “precisão intermediária”.

2.2.4 Seletividade

Uma amostra é, de modo geral, um conjunto que contém não só a substância de interesse, que é foco da análise, mas também outras partículas ambientais, que podem interagir e interferir na medição do analito em questão.

Por isso, a seletividade visa determinar se o método tem boa aplicabilidade em diferentes tipos de amostras.

Em outras palavras, ela pode ser conceituada como a medida da indiferença do método à presença de espécies que poderiam interferir na determinação do analito na amostra (LEITE, 2008).

Conforme frisa o INMETRO (2010), se a seletividade não for assegurada, demais parâmetros de validação como a linearidade, a exatidão e a precisão estarão seriamente comprometidos.

Dessa forma, em seu manual de validação de métodos analíticos, o INMETRO (2010) preconiza duas maneiras de determinar a seletividade: fazer a análise com a amostra e materiais de referência pelo método em estudo e outros métodos validados, ou analisar amostras contendo vários interferentes suspeitos na presença do analito de interesse.

A segunda opção foi a escolhida para a realização dos testes aplicados no presente trabalho.

2.2.5 Robustez

Uma vez considerados que os demais parâmetros descritos acima estão dentro do esperado para validar uma metodologia analítica, a robustez deve então ser empregada como uma “dica” ou um alerta da susceptibilidade do método a variações ambientais, e não como um parâmetro para rejeição ou aprovação da condição analítica (LEITE, 2008).

A robustez de um método de ensaio mede a sensibilidade que este apresenta face a pequenas variações. Desta forma, um método é considerado robusto se revelar-se praticamente insensível a pequenas variações que possam ocorrer quando esse está sendo executado (INMETRO, 2007).

Convém salientar que quanto maior for a robustez de um método, maior será a confiança desse relacionado à sua precisão.

Segundo o INMETRO (2007), os cálculos desse parâmetro devem ser feitos através do teste de *Youden*, e para a sua aplicação deve-se realizar oito ensaios para determinar os efeitos de sete diferentes variações no procedimento analítico.

As variações metodológicas que apresentarem efeitos relevantes para os resultados da análise devem, a partir de então, ser monitoradas com rigor para garantir a correta aplicação do método analítico.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Analisar a metodologia do Calcímetro de Bernard Modificado, amplamente utilizado no Ceará para a medição de CaCO_3 nos sedimentos, e propor melhorias metodológicas, aprimorando-o e gerando uma forma de medição com bom custo benefício e que apresente resultados confiáveis.

3.2 Objetivos Específicos

Analisar a metodologia do Calcímetro de Bernard Modificado a fim de detectar eventuais erros de medição.

Propor modificações para esse método para aprimorá-lo, tornando os resultados medidos mais precisos e exatos.

Validar a nova metodologia proposta de acordo com testes recomendados pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), abordando os seguintes parâmetros: linearidade, sensibilidade, faixa de trabalho, precisão, recuperação (exatidão), seletividade e robustez.

4 MATERIAL E MÉTODOS

No presente estudo analisou-se a metodologia comumente usada para medir CaCO_3 nos sedimentos da costa do Ceará: o Calcímetro de Bernard Modificado (CBM).

Essa análise surgiu da necessidade de confirmar sua eficiência, uma vez que os valores obtidos durante as medições levantaram questionamentos e inquietações.

Foram feitas, também, sugestões de modificações metodológicas.

Desta forma, essa seção foi dividida em duas etapas. A primeira visou a análise da metodologia CBM habitual através da aplicação de alguns testes laboratoriais sugeridos pelo INMETRO, a fim de observar os desvios de medição entre os valores reais e os valores obtidos pelo método.

A segunda etapa visou o aprimoramento do CBM, aplicando os parâmetros aconselhados pelo INMETRO para a sua validação.

Com o intuito de conseguir definir a variação entre os valores medidos pelo calcímetro e os valores reais, em todos os testes aplicados foram usadas amostras com concentrações de CaCO_3 predefinidas.

Para isso, foram manipuladas em laboratório amostras através de processos de fortificação ou dopagem, onde se utiliza um padrão do analito de interesse adicionado à matriz isenta da substância ou à amostra.

Desta forma, uma porção de areia de duna foi esterilizada com HCl 4N, de modo a perder todo o teor de carbonato. Após a esterilização, os sedimentos foram lavados, secos em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ e homogeneizados por quarteamento.

À essa matriz esterilizada, foram adicionadas quantidades predeterminadas de CaCO_3 com 99,8% de pureza.

4.1 Calcímetro de Bernard Modificado

O CBM consiste em um calcímetro volumétrico, que mede a concentração de CaCO_3 dos sedimentos através da captação e medição de gás carbônico.

Isso acontece quando se mistura HCl com o CaCO_3 existente na amostra de sedimento. Desta forma, o volume de CO_2 liberado será proporcional à concentração de carbonato do sedimento, como é demonstrado a seguir:



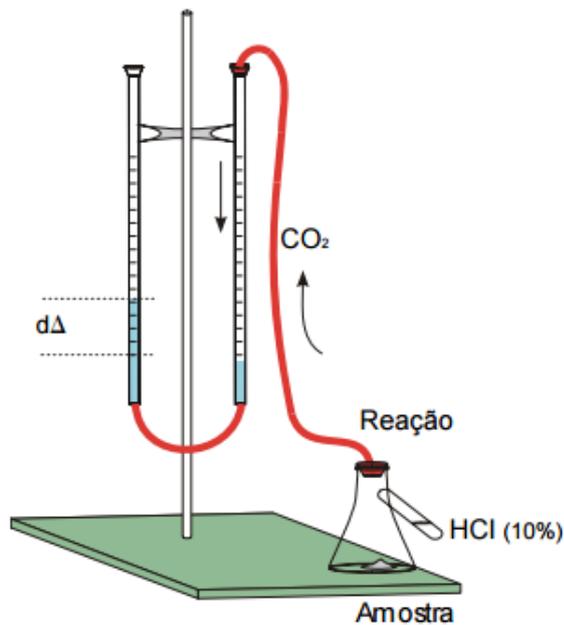
Quando o ácido entra em contato com o carbonato do sedimento, o CO_2 liberado é canalizado para dentro de um sistema hermeticamente fechado, deslocando a coluna d'água contida em uma bureta. O volume deslocado é medido e comparado ao volume deslocado por uma amostra padrão de CaCO_3 puro (FIGURA 02).

A concentração de CaCO_3 dos sedimentos é encontrada através do cálculo:

$$[\text{CaCO}_3] = \frac{100 \times Da}{Dp} \quad (5)$$

Onde Da é o deslocamento da amostra de sedimentos e Dp é o deslocamento da amostra padrão.

Figura 02 – Calcímetro de Bernard modificado.



Conforme descrito na literatura, para esse método se utilizam 0,5 g de amostra de sedimentos e 2 ml de HCl. A concentração de HCl é relatada como sendo entre 10% e 27%.

As modificações realizadas nessa metodologia diferem da tradicional em quantidade de amostra, volume e concentração de HCl utilizado e na própria aparelhagem do calcímetro.

Logo, o CBM trata-se de um método não normalizado, segundo a definição do INMETRO (2007), uma vez que é “[...] desenvolvido pelo próprio laboratório ou outras partes, ou adaptado a partir de métodos normalizados e validados”.

4.1.1 Análise do CBM

Por se tratar de um método não normalizado que apresentava valores diferentes dos descritos na literatura para a área de estudo, houve a necessidade de aplicar testes para conferir a eficiência do CBM.

Para isso, foi aplicado um teste de linearidade, através do qual foi possível obter também dados de faixa de trabalho, faixa linear e tendência (exatidão) do método.

Utilizaram-se amostras de sedimentos manipuladas em laboratório a fim de terem as concentrações predeterminadas. Foram usadas amostras fortificadas entre 0% e 100% de CaCO_3 , em intervalos de 10%.

Os testes foram feitos em triplicata, totalizando 30 medições.

Com os valores obtidos foi traçado um gráfico de correlação linear, e calculou-se o coeficiente de correlação linear (r) entre os valores obtidos e os valores reais.

Adotou-se o padrão da ANVISA (BRASIL, 2003), que recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99.

4.2 Nova Metodologia Proposta

Com os testes realizados no CBM, verificaram-se limitações no método, o que levou a necessidade de modificações na metodologia.

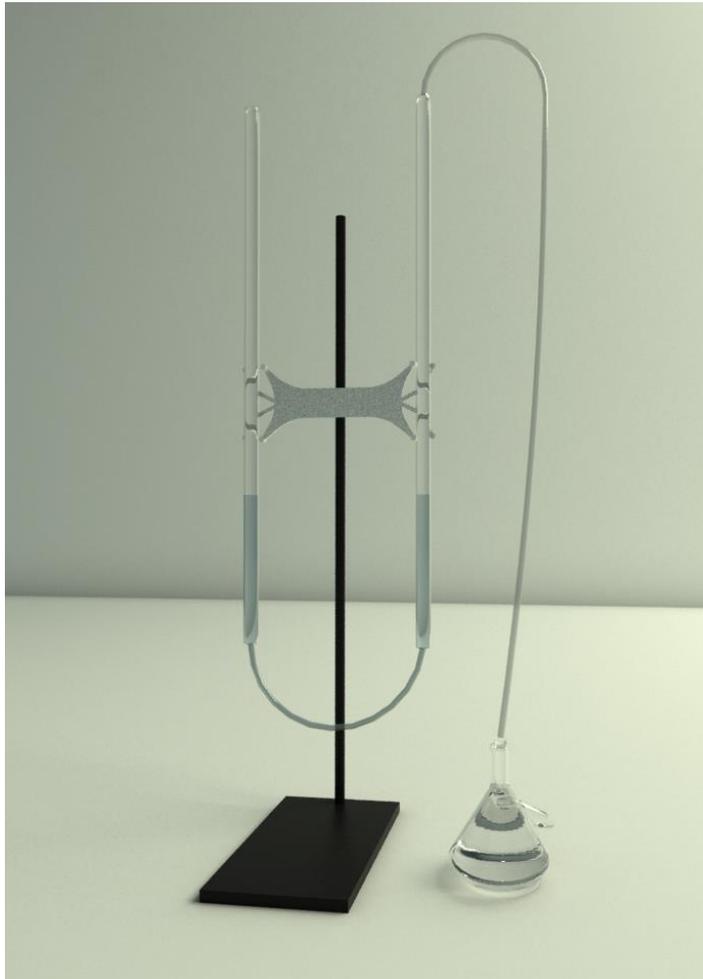
Na nova metodologia proposta, a aparelhagem do calcímetro permaneceu a mesma, mas houve uma alteração na concentração de HCl utilizado e na quantidade de amostra de sedimentos.

Desta forma, o calcímetro da NMP é composto por:

Um conjunto de suporte universal com garra dupla; duas pipetas graduadas de 100 ml; duas mangueiras de borracha; um *erlenmeyer* de 125 ml com tubo de ensaio acoplado; uma rolha de borracha; e 150 ml de água destilada, ajustados conforme o esquema da Figura 3.

Para a nova metodologia foram usados 0,250 g de amostra de sedimentos e 2 ml de HCl 30%. As justificativas para a alteração serão explicadas em detalhes posteriormente, na Seção 5.1 do presente estudo.

Figura 03 – Calcímetro de Bernard (NMP) em detalhes.



Fonte: a autora.

É sabido que uma amostragem mais reduzida diminui a eficiência de caracterização da área de estudo, todavia não foi possível manter os 0,500 g de amostra da metodologia original e aumentar o volume ou a concentração de HCl, uma vez que essa alternativa gerou uma quantidade de CO₂ maior do que a capacidade de medição do calcímetro.

Para contornar essa limitação, sugere-se que amostras muito heterogêneas (com fragmentos grandes de organismos carbonáticos, como conchas e corais, por exemplo) sejam homogeneizadas através de maceração antes da medição.

4.2.1 Validação da nova metodologia proposta

A nova proposição metodológica teve que ser testada e validada para justificar o uso do aparelho no estudo dos sedimentos da costa do Espírito Santo, bem como em futuros estudos.

Desta forma, foram aplicadas as seguintes análises, todas conforme recomendações do INMETRO, e utilizando amostras fortificadas:

- Linearidade/Sensibilidade/Faixa de trabalho

A análise de linearidade foi feita seguindo a mesma metodologia descrita anteriormente, para a análise do CBM, com dez concentrações de CaCO_3 , variando de 0 a 100%, com três réplicas cada uma.

Os cálculos de sensibilidade foram feitos com base nos dados medidos nos ensaios de linearidade, através da inclinação da reta de regressão de calibração, conforme a equação:

$$S = \frac{dx}{dc} \quad (6)$$

Onde:

S = sensibilidade;

dx = variação da resposta;

dc = variação da concentração (INMETRO, 2007).

A faixa de trabalho foi determinada visualmente através dos resultados do teste de linearidade.

- Tendência/Recuperação

A exatidão foi analisada através de ensaios de recuperação, com amostras fortificadas.

Segundo as recomendações do INMETRO (2007), as amostras podem ser fortificadas com o analito em pelo menos três diferentes concentrações (baixa, média e alta) da faixa de uso do método.

Desta forma, os ensaios de recuperação foram feitos utilizando as concentrações predeterminadas de 10%, 40% e 80% de CaCO_3 , com sete réplicas para cada teor.

Os cálculos foram realizados de acordo com a Equação 3, descrita na seção de Fundamentação Teórica.

- Precisão

A precisão foi avaliada por meio de repetitividade.

Segundo o INMETRO (2007), para a avaliação desse parâmetro são necessárias sete ou mais repetições para o cálculo da estimativa do desvio padrão, em três concentrações diferentes (alta, média e baixa).

Tendo isso em vista, foram escolhidas três concentrações de CaCO_3 : 10%, 40% e 80%. Cada uma delas foi medida seguindo as constantes de repetitividade em sete réplicas.

Dessa forma, os testes de precisão foram aplicados em conjunto com os ensaios de recuperação, utilizando as mesmas medições.

Foram calculados desvios-padrões (DP) e coeficientes de variação (CV) das réplicas realizadas.

- Seletividade

Tão importante quanto saber se o método funciona bem em condições ideais, é saber como ele se comporta quando se inserem variáveis às medições. Isto é, se o método é eficiente para a medição do CaCO_3 em diferentes tipos de amostras. Para isso serve o teste de seletividade: ele é o responsável por determinar se o calcímetro pode ser aplicado para o estudo de diferentes ambientes.

Tendo isso em vista, para a realização dessa análise, ao invés de usar amostras de sedimentos estéreis e fortificadas, foram usadas as amostras de diferentes ambientes sedimentares (TABELA 03).

Com as amostras escolhidas, foi possível analisar como diferentes parâmetros podem alterar o comportamento de medição da metodologia proposta.

Desta forma, para o início do experimento, as amostras foram medidas a fim de saber sua concentração inicial de CaCO_3 . Logo após, passaram pelo processo de fortificação com CaCO_3 padrão com 99,8% de pureza, em três concentrações (alta, média e baixa), seguindo as mesmas recomendações usadas para os testes de tendência/recuperação.

Todas as medições (de amostras *in natura* e com as três concentrações de CaCO_3 adicionadas) foram feitas em cinco réplicas, totalizando 20 medições para cada ambiente estudado.

Aos dados das medições dessa análise foram aplicados cálculos de recuperação (Equação 3), a fim de observar se o método continua a apresentar exatidão nos resultados, mesmo em ambientes com características distintas.

Tabela 03 – Relação de amostras usadas para teste de seletividade.

<i>Ambiente</i>	<i>Salinidade</i>	<i>Matéria orgânica (%)</i>	<i>Granulometria (%)</i>
Estuário hipersalino	55,00	24,50	Finos: 65,02 Grossos: 34,98
Talude	35,60	21,60	Finos: 91,46 Grossos: 8,54
Lagoa	0,00	4,85	Finos: 9,62 Grossos: 90,38
Praia	40,00	1,77	Finos: 1,45 Grossos: 98,55

Fonte: a autora. Legenda: Diferentes ambientes em que as amostras para o teste de seletividade foram coletadas e seus parâmetros analisados.

- *Robustez*

Esse parâmetro tem como função testar diversas alterações que podem ocorrer durante a utilização do método, e predizer se, e como, elas podem afetar o resultado final da análise.

Para a determinação da robustez da NMP, foi aplicado o teste de *Youden* (INMETRO, 2007).

Foram realizados 8 ensaios separados englobando 7 variáveis, listadas na Tabela 04. As variáveis foram aplicadas alternadamente em cada ensaio, seguindo a configuração da Tabela 05.

Desta forma, foram escolhidas sete variações na metodologia, correspondendo às letras de “A” a “G”. As letras maiúsculas condizem com a metodologia original e as minúsculas representam as variações metodológicas.

Cada medição foi feita em duplicata, para diminuir as chances de erros eventuais.

Os efeitos de cada variável foram calculados separadamente, segundo a equação abaixo:

$$\text{Fator } A/a = \frac{s+t+u+v}{4} - \frac{w+x+y+z}{4} \quad (7)$$

Tabela 04 – Variáveis usadas nos ensaios de robustez.

<i>Efeito</i>	<i>Original</i>	<i>Variação</i>
Ar condicionado	Ligado (A)	Desligado (a)
HCl	2 ml (B)	1,8 ml (b)
Peso da amostra	250 g (C)	255 g (c)
Tempo de agitação	20 s * (D)	30 s * (d)
Coluna d'água	150 ml (E)	140 ml (e)
Validade CaCO ₃ padrão	Na validade (F)	Fora da validade (f)
Tamanho do <i>erlenmeyer</i>	125 ml (G)	250 ml (g)

Fonte: a autora. Legenda: * tempo de agitação do *erlenmeyer* após a estabilização do deslocamento da coluna d'água.

Tabela 05 – Matriz dos fatores para determinação da robustez do método.

<i>Fator de variação</i>	<i>Combinação ensaiada</i>							
A ou a	A	A	A	A	a	a	a	a
B ou b	B	B	b	b	B	B	b	b
C ou c	C	c	C	c	C	c	C	c
D ou d	D	D	d	d	d	d	D	D
E ou e	E	e	E	e	e	E	e	E
F ou f	F	f	f	F	F	f	f	F
G ou g	G	g	g	G	g	G	G	g
Resultados	s	t	u	v	w	x	y	z

Fonte: INMETRO, 2007.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise do CBM

Ao calcímetro de Bernard modificado foi aplicado apenas o teste de linearidade, e através dos dados gerados por esse teste foram analisadas a tendência e a faixa de trabalho desse método.

A linearidade foi determinada pelo coeficiente de correlação (r), obtido pelo gráfico relacionado à resposta do CBM em função de 11 concentrações de CaCO_3 .

Segundo as medições realizadas, expostas na Tabela 06, os valores medidos apresentaram flutuações bem acima dos valores reais.

Tabela 06 – Valores de CaCO_3 reais *versus* obtidos pelo CBM.

<i>Valores reais (%)</i>	<i>Valores medidos (%)</i>			
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Valor médio
0	2,39	2,72	1,56	2,22
10	20,32	19,46	20,23	20,00
20	34,66	36,96	35,80	35,81
30	52,99	53,31	52,92	53,07
40	71,31	68,87	70,43	70,20
50	84,86	82,49	81,71	83,02
60	97,21	95,33	94,16	95,57
70	101,59	99,61	97,47	99,56
80	100,00	98,83	98,44	99,09
90	101,59	98,44	98,83	99,62
100	98,80	95,33	96,11	96,75

Fonte: a autora.

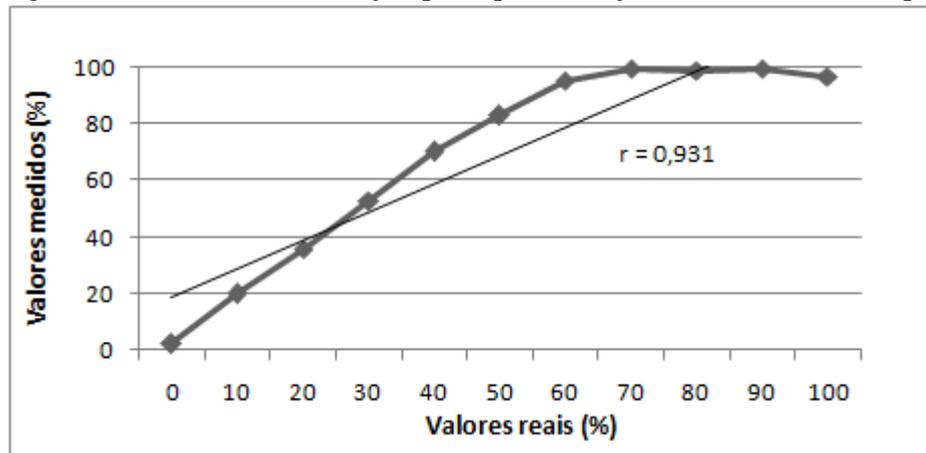
Ao correlacionar em um gráfico os valores medidos pelo calcímetro e os valores reais das amostras, evidencia-se que o método em questão tem uma faixa de trabalho linear limitada, abrangendo apenas de 0 a 60% de CaCO_3 (FIGURA 04).

A faixa linear do CBM, portanto, não abrange toda a faixa de aplicação teórica do aparelho que deveria ser de 0 a 100%.

De fato, a partir da concentração de 60% (equivalente ao valor real inserido na amostra fortificada), o método analisado cessa o crescimento linear e passa a apresentar medições quase iguais para variações de 60 a 100% de CaCO_3 .

O valor do coeficiente de correlação $r = 0,93$ mostrou-se abaixo do valor determinado pela ANVISA (0,99) (BRASIL, 2003), o que significa que não há boa correlação entre os valores obtidos pelo aparelho e os valores reais de CaCO_3 .

Figura 04 – Curva de calibração para quantificação do teor de CaCO_3 pelo CBM.



Fonte: a autora.

A recuperação dos valores medidos, calculada através da Equação 3, está diretamente ligada à sua exatidão, sendo que quanto mais próximas de 100%, mais exatas são as medições.

Os valores de exatidão (recuperação) estão listados na Tabela 07.

Tabela 07 – Valores de CaCO_3 e recuperação para o CBM

<i>Valor esperado (%)</i>	<i>Valor médio obtido (%)</i>	<i>Recuperação (%)</i>
10	20,00	177,79
20	35,81	167,92
30	53,07	169,49
40	70,20	169,95
50	83,02	161,59
60	95,57	155,57
70	99,56	139,05
80	99,09	121,09
90	99,62	108,22
100	96,75	94,52

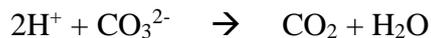
Fonte: a autora.

Portanto, o CBM apresentou baixa exatidão, mesmo dentro de sua faixa linear.

O erro deste método deve-se à proporção entre as quantidades de ácido e de sedimento utilizadas, uma vez que, ao considerar como base o HCl concentrado (% p/p = 37%), tem-se que o HCl 27% tem 3,26 mol/L.

Se 1 L de HCl tem 3,26 mol, a quantidade utilizada no método (2 ml) tem 6,534 mmol de HCl por litro de solução.

No entanto, através da equação da reação química entre o ácido e o carbonato:



Percebe-se que, para o consumo de um mol de carbonato, são necessários 2 mols de H^+ (proveniente do ácido clorídrico). Proporcionalmente, se 6,534 mmol de HCl é o que se tem disponível para atacar o carbonato presente na amostra de sedimento, tem-se:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mmol CO}_3^{2-} \text{ -----} 2 \text{ mmol HCl} \\ n \text{ -----} 6,534 \text{ mmol HCl} \end{array}$$

Onde n é a concentração de CO_3^{2-} que consegue ser consumida por 2 ml de HCl 27%, ou seja, $n = 3,267$ mmol de CO_3^{2-} .

Em gramas, esse valor de CO_3^{2-} equivale a 0,196 g.

Como em 0,5 g de CaCO_3 tem-se 0,3 g de CO_3^{2-} , e o total de ácido utilizado consegue consumir apenas 0,196 g, através do cálculo:

$$\begin{array}{r} 0,3 \text{ g CO}_3^{2-} \text{ -----} 100\% \\ 0,196 \text{ g CO}_3^{2-} \text{ -----} X \end{array}$$

Percebe-se que 2 ml de HCl 27% é capaz de consumir apenas aproximadamente 65% do CO_3^{2-} presente na amostra de sedimento.

Como o método do CBM utiliza o volume de gás liberado por uma amostra que deveria ser medida como 100% para inferir as demais concentrações de CaCO_3 , as medições realizadas tendem a ser extrapoladas, como visto na Tabela 07.

A saturação que acontece a partir de 65% de CaCO_3 pode ser comprovada na Figura 04.

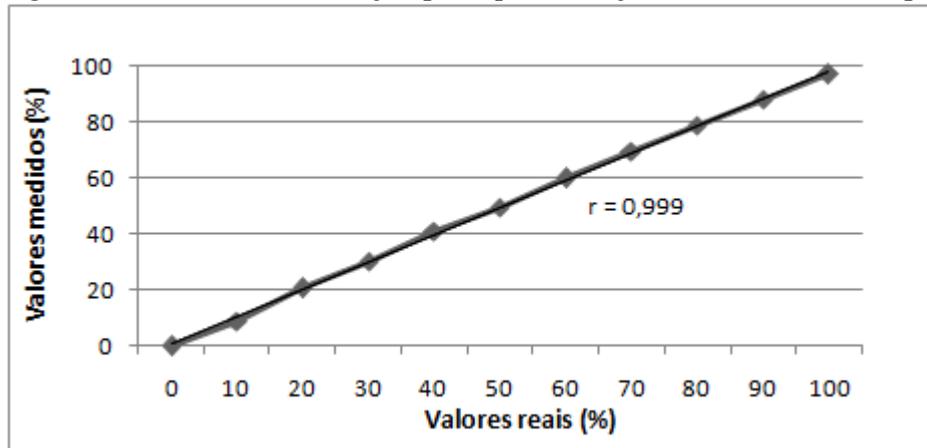
Portanto, os resultados obtidos através dos testes aplicados demonstram a necessidade de modificações na metodologia do CBM.

5.2 Validação da nova metodologia proposta

5.2.1 Linearidade/ Sensibilidade/ faixa de trabalho

Com a correção da quantidade da matriz de análise, o método apresentou linearidade ideal, com coeficiente de correlação (r) igual a 0,999, mantendo-se dentro do padrão estipulado pela ANVISA (FIGURA 5).

Figura 05 – Curva de calibração para quantificação do teor de CaCO_3 pela NMP.



Fonte: a autora.

Os valores médios lidos pelo calcímetro através da NMP, usados para a construção do gráfico de linearidade, encontram-se listados na Tabela 08.

Tabela 08 – Valores de CaCO_3 reais *versus* obtidos pela nova metodologia.

<i>Valores reais (%)</i>	<i>Valores medidos (%)</i>			
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Valor médio
0	0,00	0,00	0,00	0,00
10	8,64	10,46	8,19	9,10
20	21,82	20,46	19,55	20,61
30	30,15	30,91	30,46	30,51
40	41,57	41,82	40,00	41,13
50	48,19	50,46	49,55	49,40
60	59,83	59,09	60,92	59,95
70	69,88	69,09	69,10	69,36
80	79,09	77,73	79,55	78,79
90	88,64	88,19	87,28	88,04
100	97,73	97,28	96,37	97,13

Fonte: a autora.

As flutuações entre os valores medidos pelo aparelho e os valores reais diminuiram consideravelmente com a modificação metodológica.

Segundo o INMETRO (2010), a sensibilidade de um método é definida pela inclinação da curva analítica, segundo a Equação 6. Não há valores predeterminados para a avaliação desse parâmetro, uma vez que cada método de medição deve se adequar à sua própria aplicabilidade.

A nova metodologia proposta tem sensibilidade de 0,98%, valor considerado satisfatório para a finalidade do aparelho.

Através da Figura 5 percebe-se que a faixa de trabalho do método varia de 0 a 100%, sendo adequada à sua aplicabilidade, uma vez que permite realizar medições para todas as concentrações de CaCO_3 possíveis de se encontrar em uma amostra de solo.

Convém salientar que o limite inferior da faixa de trabalho, correspondente pelo limite de detecção do método, não foi assegurado pelos testes aplicados no presente trabalho, uma vez que o INMETRO considera desnecessária a aplicação desse parâmetro para métodos de medição de maiores teores.

5.2.2 Precisão

A precisão representa a dispersão de resultados entre medições consecutivas de uma mesma amostra. No presente estudo esse parâmetro foi medido através de repetitividade, analisando três concentrações de CaCO_3 (TABELA 09).

Por meio de medições consecutivas foram geradas sete réplicas de valores observados para cada concentração, das quais se calculou o coeficiente de variação (CV %).

Tabela 09 – Valores reais (%) e medidos (%) nos ensaios de precisão e tendência/recuperação.

<i>Valor real</i>	<i>R1</i>	<i>R2</i>	<i>R3</i>	<i>R4</i>	<i>R4</i>	<i>R6</i>	<i>R7</i>	<i>Média</i>
10,00	12,77	12,31	11,86	11,86	12,77	11,86	11,40	12,12
40,00	41,51	41,96	41,05	41,51	41,05	41,05	40,59	41,24
80,00	79,36	79,36	79,36	79,82	79,82	79,36	79,82	79,56

Fonte: a autora. Legenda: a primeira coluna corresponde ao valor esperado; R1 a R7 listam os valores medidos individualmente; última coluna (média) corresponde ao valor médio obtido pela NMP.

A ANVISA (BRASIL, 2003) aconselha um valor de CV até o limite de 5% como indicador de boa precisão de um método de medição.

Segundo os valores obtidos, (TABELA 10) a NMP apresenta bons valores de CV, adequando-se ao padrão nacional supramencionado.

Observa-se que quanto maior a concentração de CaCO_3 analisada, menor o coeficiente de variação obtido. Esse padrão se deve ao fato de que o cálculo desse parâmetro divide o DP pela média da concentração medida (Equação 4). Desta forma, quanto menor a concentração do analito, maior tenderá a ser o valor de CV.

Tabela 10 – Resultados dos ensaios de precisão e tendência/recuperação para a NMP.

<i>Valor real</i>	<i>Valor medido</i>	<i>DP</i>	<i>CV</i>	<i>Recuperação</i>
10,00	12,12	0,52	4,27	103,09
40,00	41,24	0,45	1,08	98,59
80,00	79,56	0,24	0,31	97,18

Fonte: a autora. Legenda: Valor medido – valor médio das sete réplicas de medição; DP – Desvio padrão, CV – Coeficiente de variação. Todos os valores estão em (%).

5.2.3 *Tendência / recuperação*

Esse parâmetro visou a especificação da exatidão da NMP, através de ensaios de recuperação, feitos em combinação com os testes de precisão.

Os cálculos foram feitos através da Equação 3 e os valores encontrados estão expostos na Tabela 10, exposta anteriormente.

O INMETRO não aconselha valores apropriados como base de avaliação desse parâmetro.

Na literatura há divergências acerca disso, sendo que a recomendação geral é que o método apresente resultados mais próximos de 100% possível. Alguns órgãos regulatórios estabelecem que cabe ao laboratório aplicar critérios de aceitação relativos às taxas de recuperação de acordo com a aplicação do método (BRASIL, 2003; RELACRE, 2000).

Brito *et al.* (2003) recomendam que os valores de recuperação (exatidão) atinjam entre 90 e 107%, para analitos com concentrações superiores a 0,01%. A Food and Drug Administration (FDA, 2014) aconselha limites entre 80 a 120%.

Os valores de recuperação da NMP foram considerados aceitáveis, uma vez que variaram entre 103,09 e 97,18%, estando dentro dos intervalos propostos por todos os trabalhos descritos anteriormente.

5.2.4 Seletividade

Esse teste teve como objetivo analisar o comportamento da NMP em amostras de sedimentos reais, de diferentes ambientes, a fim de analisar se há interferentes inerentes a cada ambiente que possam modificar o desempenho do método.

Foram medidas três concentrações (alta, média e baixa) de amostras de quatro ambientes com diferentes características, conforme listado na Tabela 11.

Tabela 11 – Dados das amostras de sedimento utilizadas e resultados dos testes de seletividade.

<i>Estuário Hipersalino</i>						
Adição CaCO ₃ (%)	Valor Medido (%)	Recuperação (%)	Granulometria (%)	MO (%)	Salinidade	CaCO ₃ orig. (%)
10,00	10,41	103,95	Cascalho:1,16			
40,00	40,68	101,71	Areia:33,82	24,55	55	21,67
70,00	67,07	95,81	Lama:65,02			
<i>Praia (estirâncio)</i>						
Adição CaCO ₃ (%)	Valor Medido (%)	Recuperação (%)	Granulometria (%)	MO (%)	Salinidade	CaCO ₃ orig. (%)
10,00	10,56	105,61	Cascalho:0,00			
40,00	38,60	96,50	Areia:98,55	1,77	40,00	4,11
70,00	68,04	97,20	Lama:1,45			
<i>Lagoa</i>						
Adição CaCO ₃ (%)	Valor Medido (%)	Recuperação (%)	Granulometria (%)	MO (%)	Salinidade	CaCO ₃ orig. (%)
10,00	9,72	97,20	Cascalho:3,22			
40,00	41,87	100,47	Areia:87,16	4,85	0,00	0,84
70,00	71,31	102,14	Lama:9,62			
<i>Talude continental</i>						
Adição CaCO ₃ (%)	Valor Medido (%)	Recuperação (%)	Granulometria (%)	MO (%)	Salinidade	CaCO ₃ orig. (%)
10,00	9,81	98,13	Cascalho:0,00			
30,00	29,63	98,75	Areia:8,54	21,6	35,6	32,71
60,00	60,09	100,16	Lama:92,46			

Fonte: a autora. Legenda: Adição CaCO₃ – valor de CaCO₃ padrão adicionado às amostras; Valor Medido – valor médio corrigido obtido nas medições; Recuperação – exatidão por recuperação; MO – teor de matéria orgânica da amostra original; CaCO₃ orig. – teor de CaCO₃ da amostra original.

Foram realizadas cinco réplicas de medições para cada concentração, e o valor médio encontrado foi corrigido, subtraindo o valor médio de carbonato contido originalmente nos sedimentos (CaCO₃ orig).

Os resultados de exatidão (Recuperação), obtidos através de ensaios de recuperação, conforme a Equação 3, encontram-se dentro dos padrões de exatidão desejados (BRITO *et al.*, 2003; FDA, 2014).

Não há, portanto, interferentes que possam prejudicar a exatidão da NMP nas amostras de ambientes analisadas.

5.2.5 Robustez

Foram avaliadas sete variações metodológicas, através de oito ensaios, para determinar se alguma das variações a que o método foi exposto pode, de fato, interferir nos resultados de medição.

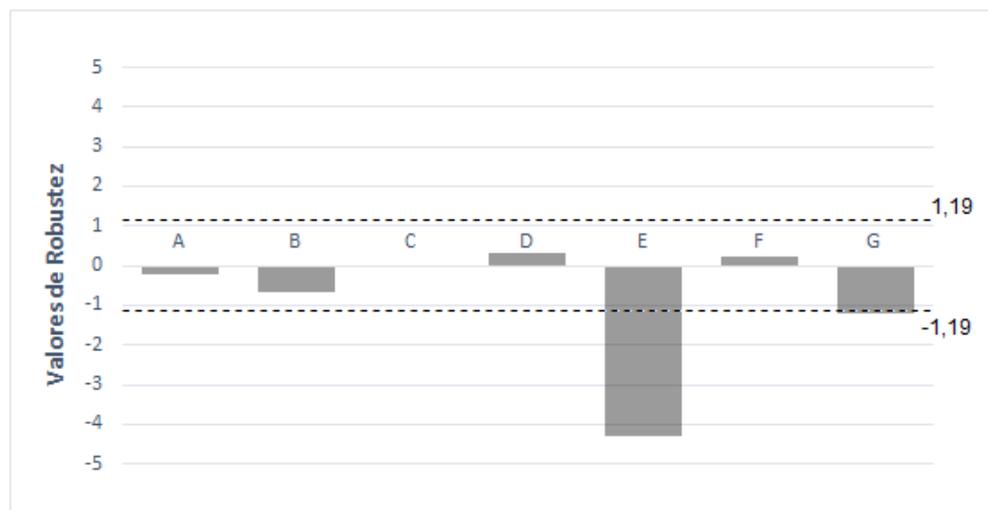
Para a análise foram utilizadas amostras fortificadas com 50% de teor de CaCO_3 .

Os parâmetros analisados e suas variações encontram-se expostos em detalhes na Tabela 04, na seção “Validação da Nova Metodologia Proposta” (4.2.1), e foram escolhidos por se tratarem de alterações metodológicas passíveis de acontecer durante as análises.

Os valores foram avaliados para um intervalo de confiança de 95%, desta forma, para a análise em questão, os resultados de robustez encontrados para cada fator devem se manter abaixo de $\pm 1,19$.

Como expõem a Figura 06 e a Tabela 12, os resultados encontrados demonstram que dois, dos sete fatores analisados, podem alterar a robustez da nova metodologia proposta.

Figura 06 – Fatores avaliados no teste de robustez.



Fonte: a autora. Legenda: A: ar condicionado; B: volume de HCl; C: Peso da amostra; D: Tempo de agitação; E: Volume da coluna d'água do calcímetro; F: Validade do CaCO_3 padrão; G: tamanho do *erlenmeyer*.

Esses fatores modificantes correspondem ao tamanho do *erlenmeyer* utilizado (sendo “g” um vidro de 250 ml) e volume da coluna d’água do calcímetro (sendo “e” uma variação de menos 10 ml do volume original).

Tabela 12 – Resultados para teste de Robustez da NMP.

<i>Fatores analisados</i>	<i>Número de ensaios</i>								<i>Resultados robustez</i>
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Ar condicionado	A	A	A	A	a	a	a	a	- 0,22
Quantidade de HCl	B	B	B	b	B	B	b	b	-0,65
Peso da amostra	C	c	C	c	C	c	C	c	0,00
Tempo de agitação	D	D	D	d	d	d	D	D	0,30
Coluna d’água	E	e	E	e	e	E	e	E	-4,28
Validade CaCO ₃	F	f	F	F	F	f	f	F	0,21
Tamanho <i>erlenmeyer</i>	G	g	G	G	g	G	G	g	-1,20
Teor de CaCO ₃ medido (%)	51,60	56,86	52,68	56,22	56,99	51,31	56,53	53,66	

Fonte: a autora. Legenda: A: ar condicionado; B: volume de HCl; C: Peso da amostra; D: Tempo de agitação; E: Volume da coluna d’água do calcímetro; F: Validade do CaCO₃ padrão; G: tamanho do *erlenmeyer*. Letras maiúsculas correspondem a metodologia original e minúsculas às variações aplicadas. Os textos sublinhados destacam a relação entre a variação “e” (mudança na coluna d’água do calcímetro) e o aumento no valor medido.

Ambos os fatores exercem influência negativa no método, ou seja, quando o aparelho está sob tais condições de variações na metodologia, tende a apresentar valores de medição acima dos valores reais.

No entanto, o tamanho da vidraria apresentou menor influência nas medições, estando pouco fora do intervalo de confiança proposto.

Através da Tabela 12, pode-se perceber que essa variação metodológica (“g”) isoladamente não é responsável por alterações significativas nos valores obtidos em relação ao valor de concentração de carbonato real.

Apesar da pouca interferência nos resultados, recomenda-se a utilização do *erlenmeyer* de 125 ml, com o tubo de ensaio acoplado à lateral da vidraria, uma vez que esse fator apresentou certa influência no método.

A variação no volume da coluna d’água do aparelho (“e”), entretanto, apresentou uma influência significativa nos resultados de medição, estando presente em todos os ensaios em que os valores obtidos foram altos.

Ou seja, todas as medições realizadas com 140 ml de água no calcímetro, 10 ml a menos do que o proposto na metodologia original, apresentaram valores de medição significativamente acima do esperado.

Deve-se, portanto, atentar sempre para o volume do líquido presente no aparelho, uma vez que com o passar do tempo pode haver evaporação do mesmo, trazendo prejuízos ao bom funcionamento do método analítico.

O fator “tempo de agitação”, marcado pela letra “C/c”, apresentou resultados adequados a robustez do método. No entanto, é necessário salientar que as amostras usadas são compostas apenas por material fino e homogêneo. Para amostras heterogêneas e com grandes pedaços de formações carbonáticas pode ser necessário maior tempo de agitação, até completa solubilização.

6 CONCLUSÃO

O calcímetro de Bernard modificado apresentou coeficiente de correlação linear abaixo do determinado pela ANVISA (BRASIL, 2003), demonstrando que a linearidade do método não é adequada. O método obteve, ainda, valores de recuperação (exatidão) não desejáveis, apresentando medições acima do valor esperado.

Constatou-se através dos testes realizados que os erros inerentes ao método se devem à quantidade de HCl utilizado, que não é suficiente para reagir com concentrações acima de 60% de CaCO_3 contidas nas amostras de sedimentos.

A nova metodologia proposta passou por testes de validação, apresentando resultados satisfatórios de linearidade, sensibilidade, precisão e exatidão.

A faixa de trabalho da NMP abrange todo o intervalo de aplicação (de 0 a 100%), sendo indicado para o uso de medição de CaCO_3 nos sedimentos.

O limite inferior da faixa de trabalho (limite de detecção), contudo, não foi assegurado com os testes realizados.

Testes de seletividade mostraram que o método continua apresentando medições exatas, mesmo em diferentes tipos de ambientes sedimentares.

Testes de robustez apontaram que é necessária a manutenção do volume de água contido dentro do aparelho, uma vez que com a diminuição do volume de líquido, os resultados medidos tendem a ser mais altos do que o esperado.

Conclui-se que a nova metodologia proposta para o CB é segura para uso.

PARTE II – CARACTERIZAÇÃO SEDIMENTOLÓGICA DA ÁREA MARINHA DO ESPÍRITO SANTO

7 INTRODUÇÃO

Os sedimentos são definidos como produtos da desintegração ou decomposição de rochas (MABESOONE, 1968).

Ao estudo desses produtos é dado o nome de sedimentologia, termo que foi primeiramente proposto por Wadell (1932). Assim sendo, essa ciência pode ser definida como sendo a parte da geologia que estuda a origem, o transporte, a distribuição geográfica e os processos de deposição dos sedimentos, bem como suas características estruturais e composição química.

Alguns autores defendem, porém, que o termo sedimentologia deve se dar ao estudo das propriedades dos sedimentos em si (como por exemplo textura, forma das partículas e tamanho), enquanto que aos processos atuantes (como o transporte e deposição) deve-se denominar dinâmica sedimentar (DIAS, 2004).

Seja como for, a sedimentologia é uma das áreas mais importantes da geologia. Isso por que o estudo dos sedimentos fornece indícios dos processos físicos, químicos e biológicos atuantes na região.

Desta forma, a caracterização sedimentológica do ambiente marinho é empregada para várias finalidades, como em estudos de monitoramento ambiental e na prospecção de depósitos de interesse comercial, dentre eles de carvão, cascalho, areia, pláceres e carbonato de cálcio.

O estudo dos sedimentos também é usado para a localização e exploração de combustíveis fósseis e para a criação e manutenção de obras realizadas no meio marinho, como por exemplo a implantação de plataformas e construção de portos, canais de navegação e obras de contenção de erosão.

Uma das áreas marinhas mais importantes do Brasil é a região costeira do Espírito Santo, composta principalmente pela bacia sedimentar do Espírito Santo, uma vez que nela encontram-se vários campos de exploração de petróleo.

Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2015), a bacia do Espírito Santo possui 190 poços de exploração em sua região marinha, e é responsável pela produção de 27.654 bbl/dia de petróleo e 3.045 Mm³/dia de gás natural (dados de março de 2015).

Apesar disso, não há um estudo sedimentológico que aborde toda a região de forma integrada, desde a plataforma continental até a bacia oceânica. De fato, como aponta a ANP, a porção marinha é ainda relativamente pouco conhecida, sobretudo em águas profundas e ultra profundas.

Tendo isso em vista, a Petrobrás, empresa brasileira de prospecção de petróleo e gás que atua na região desde o final da década de 50, desenvolveu um estudo detalhado de monitoramento ambiental da zona marinha do Espírito Santo, o projeto AMBES (Geologia, Geomorfologia, Sedimentologia da Plataforma Continental e Caracterização Bentônica da Plataforma Continental e do Talude da Bacia do Espírito Santo e Norte da Bacia de Campos).

Dentro desse projeto, está inserido o subprojeto “Geologia, Geomorfologia e Sedimentologia da Plataforma Continental da Bacia do Espírito Santo e Norte da Bacia de Campos”, que teve como objetivo estudar os parâmetros abióticos da região, gerando dados para monitoramento ambiental e futuras atividades exploratórias (PETROBRAS, 2011).

Nele foram coletadas mais de 900 amostras de sedimentos na região marinha adjacente ao Espírito Santo.

Uma parte do universo amostral coletado foi cedida para o presente estudo, sendo possível então a realização do mesmo.

8 REFERENCIAL TEÓRICO

8.1 O assoalho oceânico: geomorfologia e sedimentologia

8.1.1 *Ambientes marinhos*

Os ambientes marinhos são determinados por características conferidas pela morfologia do assoalho oceânico, ou seja, pela proximidade com a costa, profundidade da coluna d'água, gradiente do fundo marinho, dentre outros fatores.

Por sua vez, a morfologia do assoalho é resultante da movimentação das placas tectônicas desde o processo de fragmentação da Pangeia, associado a processos de erosão e deposição de sedimentos.

Por esse motivo, feições do relevo oceânico podem apresentar padrões distintos, de acordo com a tectônica de placas atuante no seu processo de formação.

A margem continental é o ambiente marinho mais próximo às terras emersas. Embora seja um domínio oceânico, é ainda parte do continente, uma vez que se insere na crosta continental. Há dois tipos de margens: ativas e passivas.

A margem ativa, também chamada de margem do tipo Pacífico, é a porção continental submersa que se forma próximo ao encontro de placas tectônicas. É, portanto, característica de zonas de subducção. Esse tipo de margem possui, como o nome sugere, grande atividade tectônica, e é encontrada em larga escala nos continentes banhados pelo oceano Pacífico, como por exemplo a oeste da América do Sul.

A margem passiva, ou do tipo Atlântico, é chamada assim porque não está inserida próxima ao encontro de placas, sendo resultado de tectonia convergente, como é o caso das margens dos continentes Africano e Sul Americano, banhados pelo oceano Atlântico.

Por terem sido criadas e remodeladas por condições tão distintas, os dois tipos de margens podem apresentar ambientes marinhos diferentes entre si.

Os principais ambientes marinhos que compõem as margens continentais são plataforma, talude e elevação continental, no entanto, essas feições podem apresentar características distintas de acordo com o tipo de margem.

A plataforma continental (PC) é um ambiente quase plano, com inclinação bastante sutil. Essa feição fisiográfica pode se estender por centenas de quilômetros da costa até a quebra da plataforma, área a partir da qual a inclinação do terreno sofre aumento brusco, situada tipicamente entre 100 e 200 m de profundidade. A localização comum da quebra sugere que

essa zona representa o nível mais baixo do mar durante o último evento glacial do Quaternário (KENNETT, 1982).

As plataformas de maior extensão são típicas de margens passivas, como as do Atlântico, formadas pela separação dos continentes. Em margens ativas esse ambiente é mais estreito e acidentado, uma vez que suas características são determinadas principalmente pela intensa atividade tectônica local, tendo a sedimentação menor importância.

No entanto, em ambos os casos as plataformas são importantes depósitos siliciclásticos e carbonáticos do oceano, correspondendo a 7,4% de área sua área total (GARRISON, 2016).

O talude continental (TC) é a feição que tem início a partir da quebra da plataforma, e sua principal característica é o acentuado gradiente de profundidade, que é em média de 4°. Desta forma, nessa região oceânica a profundidade aumenta bruscamente em poucos quilômetros.

Essa província fisiográfica é um ambiente de interseção entre as crostas continentais e oceânicas, e é constituída por uma sedimentação formada *in situ*, oriunda de organismos marinhos, bem como pela deposição de partículas provenientes da PC, que são transportados até a borda da plataforma, sofrendo deslizamentos devido ao abrupto aumento de inclinação do relevo.

Em geral os taludes de margens passivas são menos íngremes e mais extensos do que os de margens ativas. Essas feições podem atingir larguras de 10 a 200 km de extensão, constituindo cerca de 5,6% da área total da superfície da Terra (DRAKE, DURK; 1974).

Devido a sua declividade acentuada, o TC é a zona de maior instabilidade do assoalho oceânico, sendo comum a ocorrência de feições associadas a deslizamentos de sedimentos. Nele podem-se encontrar cânions e canais submarinos, que se estendem desde a PC até a base do talude, depositando sedimentos que são transportados por correntes de turbidez. Esses cânions e canais podem ser formados pelo próprio deslizamento de sedimentos, mas os mais acentuados e importantes foram gerados pelas variações do nível do mar.

A base do TC é o verdadeiro limite do continente, e nele se forma a elevação continental, também chamada de sopé. Essa feição é tipicamente deposicional, e é proveniente do deslizamento de sedimentos do talude e dos cânions submarinos. Portanto, essa os sopés são mais desenvolvidos em margens passivas.

Segundo Neto e Silva (2004), essa província fisiográfica é a mais difícil de se caracterizar e localizar, uma vez que ela apresenta declividade suave, tornando-se quase imperceptível o limite final entre ela e as planícies abissais.

Em margens continentais ativas o sopé pode não existir, e nesses casos a base do talude se liga a fossas abissais. Também adjunto a esse tipo de margem pode haver a ocorrência e arcos de ilhas, mas, devido ao fato de o foco do presente estudo localizar-se em uma margem passiva, essas feições não serão detalhadas.

A margem continental é o limite final da crosta continental, sendo o domínio oceânico para além dela chamado de bacia oceânica.

Contígua as margens continentais está a planície abissal. Essa zona batimétrica situa-se entre 3.000 e 6.000 m de profundidade, na crosta oceânica.

As planícies abissais constituem metade da superfície terrestre e são as feições mais planas do planeta, com gradientes menores que 1:1.000.

Os sedimentos nela existentes são transportados por correntes de turbidez e correntes de fundo.

8.1.2 Sedimentos marinhos: origem e deposição

Em todos os ambientes acima descritos ocorre a deposição de sedimentos, independentemente de sua profundidade e distanciamento da costa. De fato, segundo McCave (2003), cerca de 90% dos sedimentos gerados no continente por erosão são depositados nas margens continentais.

No entanto, em cada um deles há diferentes tipos de sedimentos, nos quais atuam fatores de transporte e remodelação distintos.

Há várias formas de classificação dos sedimentos, que denotam suas principais características. Dentre elas, duas são de fundamental importância para entender a relação entre os sedimentos e o ambiente oceânico em que estão inseridos: a classificação segundo a origem e de acordo com a granulometria.

Quanto a sua origem os sedimentos marinhos podem ser classificados em alóctones ou autóctones. Os sedimentos alóctones são provenientes de áreas continentais adjacentes, de origem terrígena, enquanto que os autóctones são originados na própria bacia de sedimentação.

Os sedimentos autóctones dividem-se em dois grandes grupos: biogênicos e autigênicos.

Os biogênicos são a maior fração de sedimentos autóctones, e são gerados *in situ* por organismos animais ou vegetais que incorporam carbonato ou sílica em suas estruturas corporais. Essas estruturas são rígidas, como fragmentos de esqueletos, carapaças e conchas, e se acumulam no assoalho oceânico após a morte e decomposição desses organismos.

Radiolários e diatomáceas são os principais organismos responsáveis pelo aporte autóctone de sílica no oceano, enquanto que foraminíferos, pterópodos, algas calcárias e corais são representantes dos organismos fornecedores de carbonato.

Apesar de integrarem uma significativa parcela dos sedimentos marinhos, em grandes profundidades é escassa a deposição de sedimentos biogênicos, uma vez que a partir de certa profundidade, com o aumento da pressão e diminuição do Ph da água do mar, ocorre a dissolução da sílica e do carbonato. Essa zona em que a dissolução é maior do que a taxa de acumulação chama-se profundidade de compensação, e pode ser variável em função do clima e da concentração de CO₂ presente na água, mas em geral ocorre a aproximadamente 2.000 m de profundidade para a sílica e a 4.000 m para o carbonato (PONZI, 2004).

Os sedimentos autigênicos, também chamados de hidrogênicos, são minerais que se formaram no próprio local de deposição devido a reações químicas entre a água do mar e minerais nela dissolvidos. Os principais tipos de sedimentos autigênicos são nódulos de manganês e fosforita.

As fontes alóctones são compostas principalmente por sedimentos terrígenos, gerados nos continentes pela degradação das rochas. Há, ainda, fontes cosmogênicas compostas por micro-fragmentos de meteoritos, no entanto esses constituem uma fração ínfima do total de sedimentos marinhos.

Dentre as partículas terrígenas, tem-se constituintes orgânicos (fragmentos de folhas, raízes, sementes, dentre outros) e inorgânicos, sendo esses últimos os principais componentes alóctones dos sedimentos marinhos.

Os sedimentos terrígenos inorgânicos são gerados através do intemperismo (processo que compreende a degradação mecânica e a decomposição química) e erosão de rochas continentais. Uma vez transformados em partículas soltas, esses sedimentos são transportados para o oceano por diversos agentes, como o fluxo fluvial, o vento, e o escoamento de água da chuva.

Uma vez que as partículas clásticas terrígenas dependem desses fatores de transporte para chegarem ao mar, é natural que o ambiente deposicional apresente certas características na distribuição dos sedimentos ao longo da margem continental e da bacia oceânica. Desta forma, quanto mais longe da costa, menor é a concentração de partículas maiores, uma vez que elas tendem a se depositar com mais facilidade. Em contrapartida, os sedimentos mais finos necessitam de menor energia no transporte para se manterem em suspensão, conseguindo atingir longas distâncias da costa.

Por esse motivo há predomínio de sedimentos finos no talude e elevação continental e no leito das bacias oceânicas.

Percebe-se então que o tamanho dos sedimentos é de fundamental importância para a compreensão do pacote sedimentar e de como ele se relaciona com o ambiente em que se insere. Por isso, a classificação do tipo de sedimentos quanto a sua granulometria também é bastante empregada na sedimentologia.

As partículas de sedimento são divididas quanto aos seus tamanhos em três classes principais: cascalho (acima de 2 mm), areia (entre 2 mm e 63 μm) e lama (abaixo de 63 μm). Existem variações dessa classificação, além de inúmeras formas de distribuir subdivisões dentro dessas categorias, porém a mais adotada nos estudos sedimentológicos é a escala de Wentworth (1922) (TABELA 13), que também serviu de base para o presente estudo.

Tabela 13 – Classificação dos sedimentos segundo Wentworth (1922).

mm	phi ϕ	tipo de sedimento
256	-8	bloco
128	-7	
64	-6	seixo
32	-5	
16	-4	cascalho
8	-3	
4	-2	
2	-1	areia muito grossa
1	0	
0.5	1	areia grossa
0.25	2	areia média
0.125	3	areia fina
0.063	4	areia muito fina
0.031	5	silte grosso
0.0156	6	silte médio
0.0078	7	silte fino
0.0039	8	silte muito fino
		argila

Fonte: modificado de Dias (2004) e Nicholls (2009).

8.2 Área Marinha do Espírito Santo

8.2.1 Geomorfologia

A área de estudo compreende a região marinha do estado do Espírito Santo, que é formada majoritariamente pela bacia do Espírito Santo, embora seu limite sul abranja uma porção da bacia de Campos.

Como tal, faz parte da margem passiva do sudeste brasileiro, que se desenvolveu após o desmembramento dos continentes Africano e Sul Americano no Jurássico Tardio/Cretáceo Inferior (CHANG *et al.*, 1992).

Apesar da origem tectônica, a morfologia da margem continental capixaba é resultante ainda de processos de vulcanismo e de fatores de erosão, deposição e remodelação de sedimentos, como variações do nível do mar, correntes de contorno, aporte fluvial e atividades de deformação halocinética (COOKE; MADUREIRA; GRIEP, 2005; SCHREINER; SOUZA; MIGLIORELLI, 2009).

A plataforma continental da região possui largura, composição sedimentar e morfologia de fundo bastante variável, podendo ser dividida em três setores: norte, central e sul (FIGURA 07).

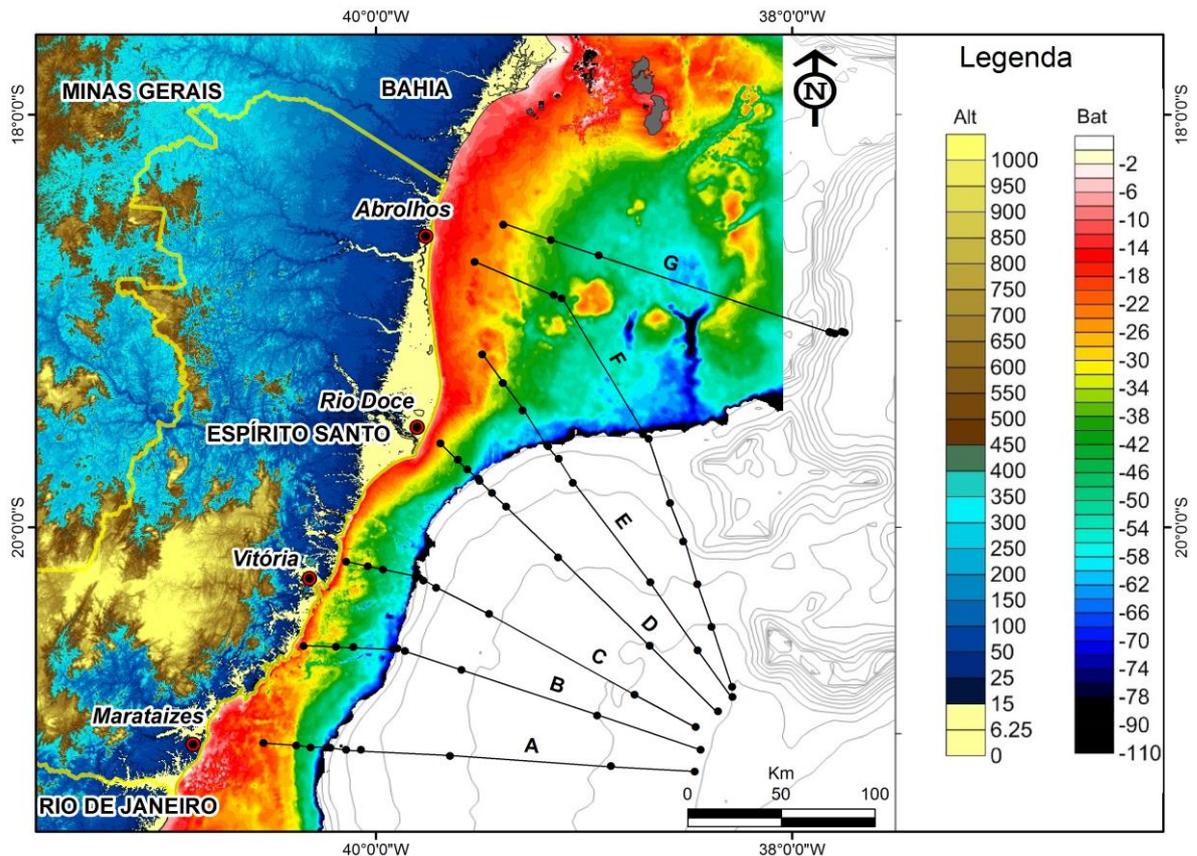
O setor norte compreende o banco de Abrolhos e, devido a essa feição de embasamento vulcânico, a PC é bastante larga, tendo em torno de 200 km de extensão (NETO; SILVA, 2004; BASTOS *et al.*, 2015).

O embasamento do banco de Abrolhos serviu de base para uma extensa plataforma carbonática formada por recifes de algas calcárias e recifes de corais, tornando essa região da plataforma bastante rasa, com profundidades que atingem menos de 60 m em alguns pontos. A quebra da PC é igualmente rasa, encontrando-se a cerca de 70 m de profundidade, segundo Martins e Coutinho (1981).

Devido ao vulcanismo e às formações biogênicas, a morfologia de fundo do setor norte é bastante irregular. Leão (1999) e Neto e Silva (2004) relatam a ocorrência de pináculos formados por corais nessa região.

Além disso, a leste do banco de Abrolhos encontra-se a cadeia Vitória-Trindade, gerada por *hot spots*. Ela é formada por montes submarinos de topo raso, que por vezes afloram na superfície, dando origem às ilhas de Trindade e Martins Vaz. Esses montes submarinos contornam a área de estudo a nordeste (FIGURA 08).

Figura 07 – Detalhes da geomorfologia da plataforma continental do ES.

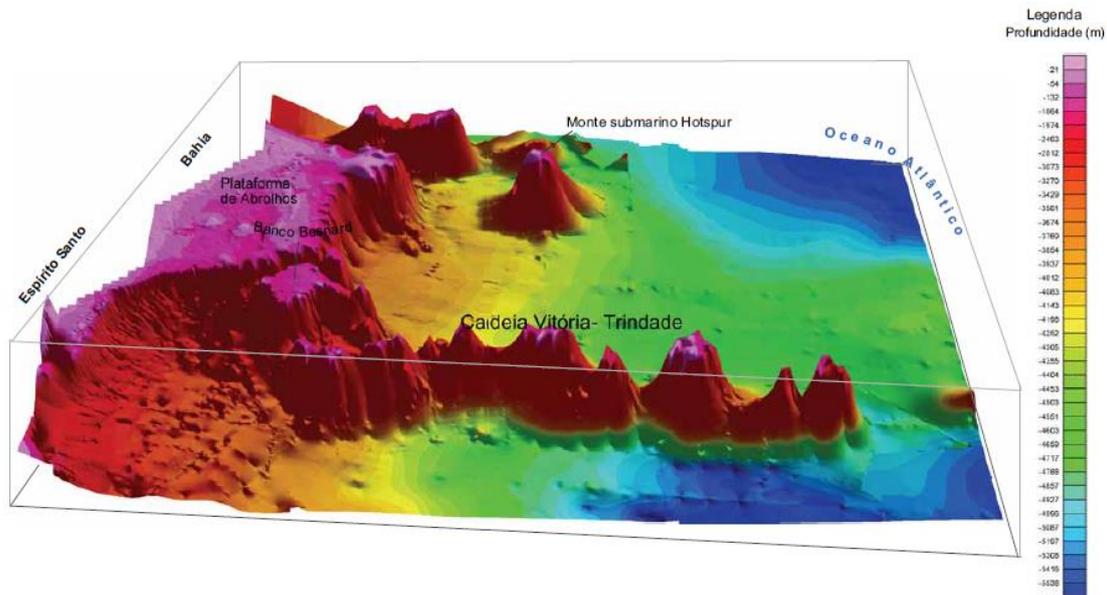


Fonte: Modificado de BASTOS *et al.*, 2015

O setor central da PC estudada é relativo à porção sobre influência da foz do rio Doce (RD). Nessa área a plataforma se estreita, apresentando cerca de 50 km de largura e, devido ao aporte de sedimentos terrígenos, o assoalho dessa região é caracterizado por uma morfologia regular (BASTOS *et al.*, 2015). Imediatamente à frente da foz do rio se desenvolve o lobo deltaico do RD, que tem um papel importante na progradação da quebra da plataforma nesse setor (MARTINS; COUTINHO, 1981).

Seguindo em direção ao Rio de Janeiro, o setor sul da plataforma adjacente ao Espírito Santo já não é influenciado pela descarga fluvial do RD. De fato, apesar da existência do rio Itapemirim, a influência fluvial nessa porção da PC é restrita, com baixa contribuição de sedimentos terrígenos para a área marinha submersa (CETTO, 2009; FIGUEIREDO-JUNIOR *et al.*, 2015). Devido a carência de sedimentos terrígenos, essa feição apresenta relevo de fundo bastante acidentado, possuindo morfologia irregular, com ocorrência de paleovales encobertos ou parcialmente cobertos por camadas sedimentares (BASTOS *et al.*, 2015).

Figura 08 – Cadeia Vitória - Trindade e banco de Abrolhos



Fonte: IBGE, 2011.

Logo após a quebra da plataforma forma-se o TC em toda a região de estudo e, em sua base, localiza-se a elevação continental. Nela está inserido o platô de São Paulo, uma feição deposicional que se estende desde o sul da Cadeia Vitória-Trindade até a dorsal de São Paulo (CPRM, 2008; OMOSANYA; ALVES, 2014; PIEDADE; ALVES, 2017).

Schreiner, Souza e Migliorelli, (2009) estudaram a morfologia dessa zona de maior profundidade e relataram a ocorrência de diversas feições geomorfológicas, como ravinas, canais e cânions submarinos, além de deformações ocasionadas pela movimentação do sal, conforme observado na Figura 09.

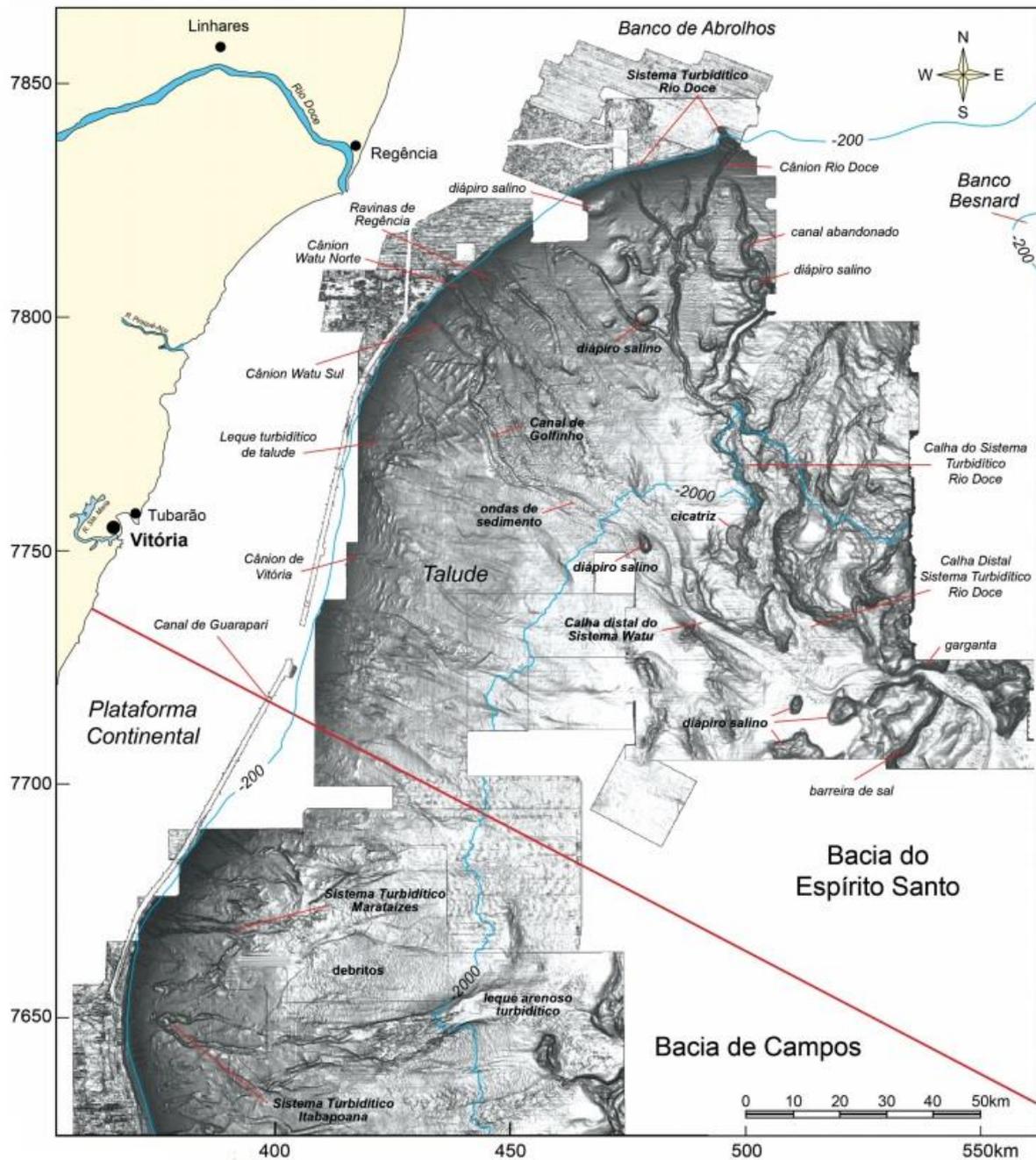
8.2.2 Sedimentologia

De modo geral, muitos estudos anteriores relatam que há grande concentração de sedimentos biogênicos ao longo da área de estudo, provenientes de diferentes organismos. Apesar disso, depósitos de CaCO_3 situam-se a partir da plataforma média e externa, sendo a porção submersa mais próxima à costa preenchida por sedimentos terrígenos (LEÃO; DOMINGUEZ, 2000; ALBINO; SUGUIO, 2010.).

No setor norte da plataforma há presença de corais, sendo esta uma das poucas áreas do território brasileiro em que existe a ocorrência desses organismos (MARTINS; COUTINHO, 1981). A produção de carbonato no banco de Abrolhos conta ainda com algas

calcárias, briozoários, foraminíferos e equinodermatas. Apesar disso, a distribuição de sedimentos biogênicos limita-se a plataforma média e externa (LEÃO, 1999; ALBINO; SUGUIO, 2010).

Figura 09 – Geomorfologia do talude e elevação continental.



Fonte: Schreiner, Souza e Migliorelli, (2009).

O setor central da PC apresenta a maior concentração de sedimentos terrígenos, devido a influenciado pela foz do rio Doce. Em trabalhos pretéritos relata-se a existência de

fácies lamosas próximo a foz e arenosas em direção à quebra da plataforma (MARTINS; COUTINHO, 1981; BASTOS *et al.*, 2015).

A menor ocorrência de sedimentos siliciclásticos próximo à costa encontra-se no setor sul da plataforma. Cetto (2009) e Figueiredo-Júnior *et al.* (2015) atribuem esse fato à baixa influência fluvial exercida nessa porção da PC. Segundo Bastos *et al.* (2015) há ocorrência de fácies lamosas e arenosas nessa área.

Embora haja uma carência de trabalhos que discorram sobre a sedimentologia do talude e áreas mais profundas da região, acredita-se que este seja constituído por sedimentos finos.

Leitos de rodolitos são encontrados ao longo de toda a plataforma média e externa da área de estudo (IBP, 2014; BASTOS *et al.*, 2015).

8.2.3 Rompimento da barragem de Mariana e alterações sedimentológicas

É importante salientar que os trabalhos descritos acima, bem como a amostragem do presente trabalho, foram realizados antes do rompimento da barragem de rejeitos da mineradora Samarco, ocorrido em 5 de novembro de 2015.

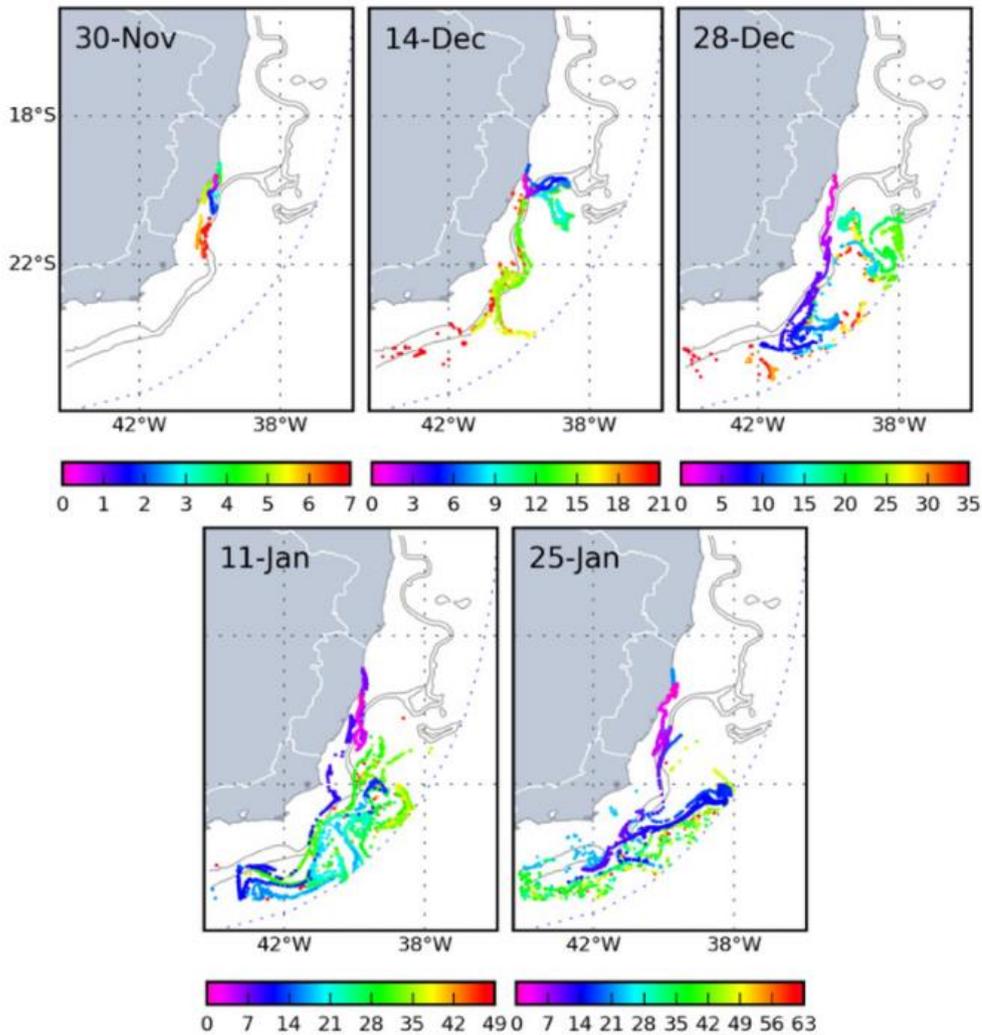
O colapso da barragem Fundão, localizado no município de Mariana, Minas Gerais, foi o maior desastre ambiental ocorrido no Brasil (NEVES *et al.*, 2016), sendo responsável por lançar no ambiente mais de 50×10^6 m³ de lama com rejeitos potencialmente tóxicos de mineração (SEGURA *et al.*, 2016).

Essa lama atingiu a zona marinha do ES em 22 de novembro do mesmo ano, sendo carregada através do rio Doce. Conforme noticiado na imprensa local, uma semana após os rejeitos da barragem atingirem o oceano, a pluma de lama contaminada alcançou um rastro de 20 km em direção ao sul (LAMA...,2015).

Marta-Almeida *et al.* (2016), através de um estudo feito com marcadores traço e modelos de dispersão da pluma, relataram que, dois meses após a liberação dos rejeitos no oceano, a plataforma interna entre a foz do RD e Vitória foi a área mais frequentemente em contato com os rejeitos (FIGURA 10).

Desta forma, o Parque Nacional Marinho de Abrolhos, a 200 km a norte da foz, não havia sido afetado até então. A pluma de dispersão atingiu, por outro lado, a ReBio de Comboios e a APA Costa das Algas. Segundo o mesmo estudo, outras zonas costeiras mais ao sul não haviam sido atingidas, uma vez que a pluma que rumava em direção sul se separava da costa na altura da cidade de Vitória.

Figura 10 – Dispersão da pluma do rio Doce após a chegada no oceano.



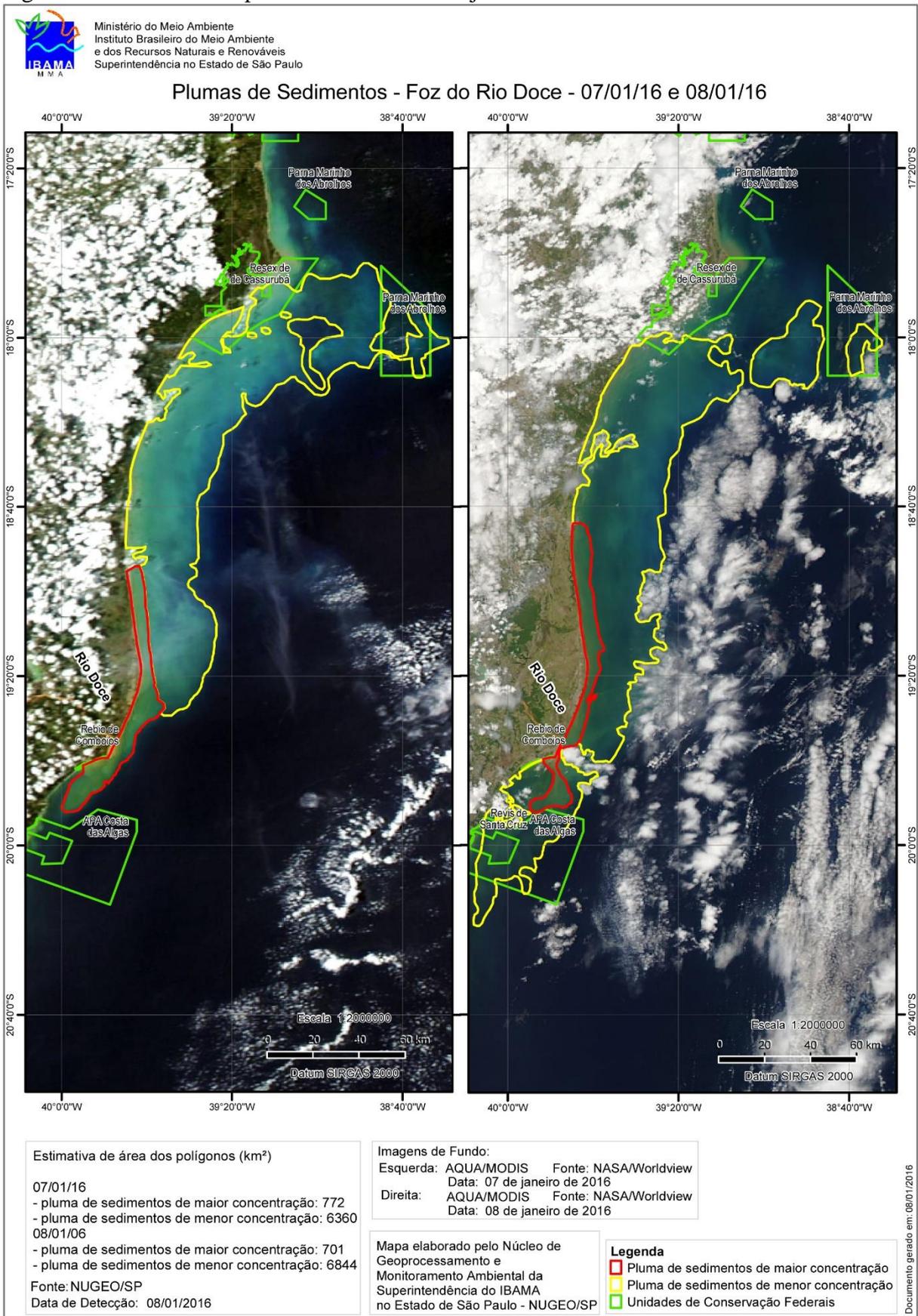
Fonte: Marta-Almeida *et al.* (2016). Legenda: Evolução temporal da pluma do RD entre o período de 30 de novembro a 25 de janeiro de 2015, em escala de dias.

No entanto, no início de 2016, o setor norte da área marinha do ES foi atingido pelos rejeitos, causando prováveis impactos na sedimentologia e ecologia da região (FIGURA 11) (IBAMA, 2016; MIRANDA; MARQUES, 2016; MAZZEI, *et al.*, 2017).

O aporte de lama terrígena pelo RD pode alterar significativamente a sedimentologia da região, porém, até o presente instante os trabalhos publicados com o estudo das mudanças sedimentológicas decorrentes desse acidente são escassos.

Gomes *et al.* (2017) relataram alterações significativas na granulometria do estuário do rio Doce após o impacto, com predominância geral de frações de lama, além do aumento de Cr, Fe, Al, Zn e Ba.

Figura 11 – Pluma de dispersão do rio Doce em janeiro de 2016.



Fonte: IBAMA, 2016.

Foram analisadas amostras de água e de pescados ao longo da costa capixaba, encontrando-se danos ao meio ambiente em várias regiões da plataforma continental (ICMBIO, 2016).

No entanto, não foram publicados trabalhos sobre análises sedimentares no ambiente marinho até o presente momento, e as consequências em larga escala, incluindo áreas internacionais, permanecem desconhecidas. (FERDANDES *et al.*, 2016).

9 OBJETIVOS

9.1 Objetivo geral

Caracterizar os sedimentos que compõem o assoalho marinho do estado do Espírito Santo, compreendendo as feições fisiográficas inseridas na margem continental dessa região.

9.2 Objetivos específicos

Analisar 66 amostras de sedimentos coletadas na plataforma, talude e elevação continental do Espírito Santo, área que compreende a bacia do Espírito Santo e parte da bacia de Campos.

Realizar análises granulométricas para classificar os sedimentos de acordo com a dimensão e grau de seleção das partículas.

Medir o teor de matéria orgânica presente nas amostras.

Realizar medições de CaCO_3 usando a nova metodologia validada na Parte I do presente estudo (NMP).

Confecionar mapas faciográficos para a exposição dos resultados ao longo da área de estudo.

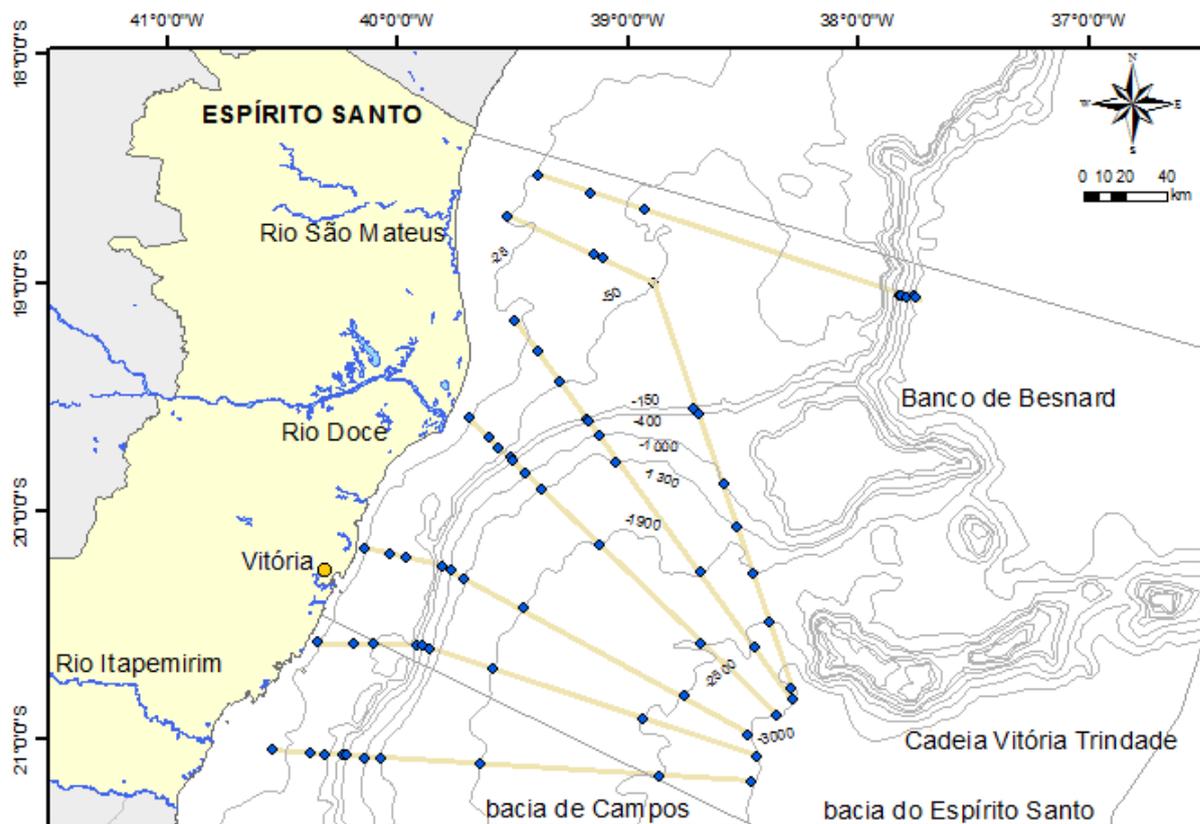
10 MATERIAL E MÉTODOS

10.1 Área de estudo e amostragem

A área de estudo do presente trabalho compreende a bacia do Espírito Santo e a porção norte da bacia de Campos. Juntas, essas duas bacias sedimentares formam o assoalho marinho do Espírito Santo (FIGURA 12).

Dentro dessa delimitação, foram coletadas amostras de sedimentos entre as isóbatas de 25 m a 3000 m, abrangendo três feições fisiográficas da margem continental dessa região: plataforma, talude e elevação continental.

Figura 12 – Malha amostral da área de estudo.



Fonte: a autora

As amostras de sedimentos selecionadas para o presente estudo foram coletadas pelo projeto “Geologia, Geomorfologia e Sedimentologia da Plataforma Continental da Bacia do Espírito Santo e Norte da Bacia de Campos” da Petrobras, durante campanhas que aconteceram entre o período de dezembro de 2011 a fevereiro de 2012.

As coletas obedeceram a uma malha amostral formada por sete *transectos*, compostos por 10 pontos cada.

As amostras sedimentares foram coletadas com auxílio de *Box-corers*, e correspondem à camada mais superficial do assoalho marinho, com profundidade de 0 a 2 cm.

Após a coleta, o material foi acondicionado em embalagens plásticas e mantido em baixas temperaturas até o processo de análise.

Antes dos procedimentos analíticos, os sedimentos foram submetidos à secagem em estufa a 60 °C, de modo a perder toda a umidade, mas preservando suas propriedades químicas.

Depois de secas, as amostras foram homogeneizadas por meio de quarteamento, estando prontas para serem processadas nas análises descritas a seguir:

10.2 Granulometria

Para a realização dessa etapa, foram pesadas 100 g de cada amostra de sedimentos.

O processo de determinação da granulometria se dividiu em três etapas: peneiramento úmido, peneiramento mecânico e pipetagem. Essa divisão serviu para analisar, separadamente os grãos grossos (areias, cascalhos e seixos) e os finos (silte e argila).

A primeira etapa realizada consistiu no peneiramento úmido. Nela as amostras foram lavadas em peneiras de 63 µm, limite que separa os sedimentos finos dos grossos. Desse modo, a porção grossa dos sedimentos ficou retida na peneira, sendo separada e seca novamente em estufa para o processo de peneiramento mecânico; e a porção fina que passou pela malha foi reservada em baldes para a análise de pipetagem.

Os sedimentos e a água provenientes da lavagem inicial que foram armazenados em baldes foram postos em provetas de um litro, completando o volume com água até o limite de sua capacidade.

Às provetas, foram adicionados 0,067 g de oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), para evitar a floculação (SUGUIO, 1937).

Obedecendo ao tempo de decantação das partículas determinado pela lei de Stokes (1850) (TABELA 14), foram retirados com uma pipeta volumétrica 20 ml da solução contida na proveta e postos em placas de petri previamente pesadas.

Após secagem em estufa para eliminar a água, as placas foram novamente pesadas para determinar a quantidade de silte e argila presente em cada uma.

Tabela 14 – Profundidade e tempo de coleta para análise granulométrica de sedimentos finos.

<i>Tipo de sedimento</i>	<i>Profundidade de coleta (cm)</i>	<i>Tempo de coleta</i>
Silte grosso	20	0°0'58''
Silte médio	10	0°3'52''
Silte fino	10	0°7'44''
Silte muito fino	10	0°31'00''
Argila	10	2°3'00''

Fonte: modificado de SUGUIO, 1937.

O peneiramento mecânico foi feito com um *rotap* e um conjunto de doze peneiras com malhas de 0.5 ϕ de variação, entre 4 mm (-2 ϕ) e 90 μ m (3,5 ϕ) (FIGURA 13). Os sedimentos ficaram retidos nas peneiras de acordo com o diâmetro dos grãos e, posteriormente, foram retirados e pesados.

Figura 13 – Equipamento para peneiramento mecânico.



Legenda: à esquerda da figura, *rotap* com peneiras encaixadas, à direita, relação tamanho de malhas das peneiras usadas em mm e em *phi*.

10.3 Teor de matéria orgânica

O teor de matéria orgânica (MO) presente nos sedimentos foi mensurado através do método gravimétrico de calcinação, que consiste na queima da MO em altas temperaturas.

Para isso, foram pesadas 2 g de cada amostra de sedimento.

Essas amostras pesadas foram colocadas em cadinhos de porcelana e submetidas à temperatura de 450 °C na mufla, durante duas horas (FIGURA 14).

Figura 14 – Materiais usados na calcinação: mufla e cadinhos.



Após a queima, os sedimentos foram novamente pesados, podendo-se encontrar a concentração de MO presente nas amostras através do cálculo:

$$[MO] = \frac{Pf \times 100}{Pi} \quad (8)$$

Onde Pf é o peso final e Pi é o peso inicial das amostras.

10.4 Teor de carbonato de cálcio

O teor de CaCO_3 dos sedimentos foram medidos através da nova proposição metodológica para o CBM, validada na Parte I do presente trabalho.

Os detalhes da metodologia foram descritos previamente na seção 4.2.

11 RESULTADOS E DISCUSSÃO

11.1 Granulometria

Embora a região estudada apresente conglomerados de algas calcárias em vários pontos (DIAS, 2000; IBP, 2014; BASTOS *et al.*, 2015), nesse estudo foram avaliados apenas os sedimentos inconsolidados, como cascalho, areia e lama (FIGURA 15).

Dos 66 pontos de coleta analisados, 22 foram classificadas como areia e 44 como lama (TABELA 15).

Nenhuma das amostras coletadas apresentou cascalho em abundância, sendo que o maior percentual desse tipo de grão foi de 27,97 % em um ponto isolado no setor norte da área de estudo, próximo ao rio São Mateus.

Ao longo de toda a plataforma continental, há predomínio de sedimentos arenosos, principalmente em profundidades até 50 m. De acordo com a amostragem, o único ponto com concentração expressiva de lama nesse ambiente é próximo à foz do rio Doce, onde localiza-se o lobo deltaico desse rio.

Conforme observa-se na Figura 17, onde há mais detalhes sobre os tipos de areia que compõem a cobertura da área de estudo, os sedimentos são mais grosseiros na porção sul da plataforma, com maior ocorrência de areia grossa.

Nessa região também se encontra a segunda maior ocorrência de cascalho, em pontos localizados entre o rio Itapemirim e Vitória, abaixo de 50 m de profundidade. Como esse fato se correlaciona com o alto teor de CaCO_3 dos sedimentos, é provável que o aumento no tamanho dos grãos se dê pela existência de comunidades bentônicas nessa região. Segundo Figueiredo-Júnior *et al.* (2015), esse padrão de distribuição de sedimentos é atribuído à fraca drenagem continental, ocasionada pela Formação Barreiras existente na costa adjacente.

Devido ao baixo aporte de sedimentos terrígenos, os vales incisos na plataforma permanecem preservados, por não sofrerem soterramento (BASTOS *et al.*, 2015).

A partir da quebra da plataforma, que ocorre aproximadamente a partir da isóbata de 150 m, a proporção de silte e argila aumenta nos sedimentos. Isso acontece devido ao tamanho dessas partículas, que favorece que se mantenham em suspensão na coluna d'água por mais tempo, depositando-se a longas distâncias da costa.

Embora haja predomínio de lama no talude e elevação continental do ES, contata-se também a presença de areias e cascalhos nesses ambientes deposicionais, principalmente no talude próximo ao banco de Besnard e na porção sudeste da elevação. A ocorrência de grãos

maiores pode ser explicada pela formação biogênica de sedimentos *in situ* e por correntes de turbidez que remobilizam areias e cascalhos depositados na plataforma.

De fato, em todo o TC e elevação continental os sedimentos são classificados como pobre e muito pobremente selecionados (FIGURA 16).

Os sedimentos da PC também são, em sua maioria, mal selecionados, o que reflete a alta energia dos fatores hidrológicos que atuam tanto nas zonas rasas quanto profundas da área estudada.

Apenas um ponto foi classificado como bem selecionado, no setor central, próximo ao rio Doce. Duas das três amostras classificadas como moderadamente selecionadas também estão inseridas nessa porção da PC.

11.2 Matéria orgânica

Foram encontrados entre 0,77% a 19,60% de teor de MO nos sedimentos analisados (TABELA 15).

Outros trabalhos também encontraram concentrações similares de MO nos sedimentos da área de estudo (JENNERJAHN; ITTEKKOT, 1996).

De modo geral, o padrão de distribuição desse parâmetro segue a disposição granulométrica do assoalho, encontrando-se mais material orgânico agregado aos sedimentos lamosos (FIGURA 17).

Desta forma, as menores concentrações pertencem a amostras localizadas na PC, principalmente em sua porção norte. Já os sedimentos com mais MO inserem-se no início do talude continental, sendo as maiores concentrações encontradas em regiões próximas a cânions existentes na região (Cânion Doce e Cânion Watu Norte).

As maiores concentrações de MO situaram-se entre 400 e 1.900 m de profundidade, compreendendo o meio do TC e início da elevação continental. Portanto, as altas porcentagens de MO estão provavelmente associadas a regiões com hidrodinâmica amena.

Segundo Trask (1939 *apud* TYSON, 1995), o teor de MO dos sedimentos das margens continentais tende a aumentar quando os grãos se tornam mais finos.

A relação entre MO e a granulometria dos sedimentos pode ser explicada pela velocidade de deposição similar entre as partículas orgânicas e os grãos minerais finos, como silte e argila (TYSON, 1995), dessa forma, os locais de baixa hidrodinâmica favorecem a deposição de sedimentos finos e de material orgânico.

Além disso, a área de superfície de contato existente nos interstícios de sedimentos lamosos é maior do que em areias e cascalhos, aumentando a capacidade de complexação da MO por esse tipo de substrato (HEDGES *et al.* 1993; MAYER, 1994).

Tabela 15 – Composição (%) dos sedimentos da área marinha submersa do ES.

<i>Ponto de coleta</i>	<i>MO</i>	<i>Lama</i>	<i>Areia</i>	<i>Cascalho</i>	<i>CaCO₃</i>
A01	3,58	7,14	81,64	11,21	84,41
A02	3,93	21,65	67,32	11,03	72,42
A03	9,00	41,62	44,72	13,66	70,13
A04	3,27	27,51	71,77	0,72	24,20
A05	17,98	98,38	1,61	0,01	40,54
A06	14,32	90,44	9,55	0,01	32,91
A07	10,37	74,68	25,32	0,00	32,09
A08	8,25	84,45	15,36	0,19	71,82
A09	4,27	35,60	64,32	0,07	72,42
A10	6,90	35,91	64,08	0,01	70,10
B01	6,55	45,86	54,00	0,15	72,27
B02	3,07	1,28	79,69	19,04	72,27
B03	6,47	18,12	68,36	13,53	68,30
B04	4,20	28,21	65,91	5,88	65,90
B05	11,43	79,44	20,51	0,05	67,71
B06	6,28	81,14	18,78	0,07	30,28
B08	15,12	87,38	12,45	0,17	66,00
B09	6,90	83,96	15,97	0,07	72,78
B10	7,50	38,79	61,17	0,04	84,86
C01	3,13	1,36	87,37	11,27	71,04
C02	6,17	35,94	60,20	3,86	72,53
C03	4,82	2,37	94,99	2,63	67,73
C05	9,27	49,64	50,15	0,21	70,49
C06	13,75	93,27	6,73	0,00	33,46
C07	13,77	93,63	6,37	0,00	32,82
C08	12,13	84,14	15,78	0,08	83,39
C09	7,62	76,25	23,63	0,12	83,25
C10	9,65	57,44	42,54	0,01	69,88
D01	10,33	83,58	16,40	0,02	6,37
D02	4,97	1,93	97,97	0,10	7,20
D03	2,73	2,77	97,17	0,05	13,19
D04	14,47	39,36	48,03	12,61	31,34
D05	14,53	84,66	15,33	0,01	33,35
D06	18,80	90,67	9,32	0,01	31,53
D07	12,72	95,43	4,57	0,01	33,25
D08	14,13	93,73	6,14	0,13	81,91
D09	5,13	43,37	56,53	0,10	83,79
D10	10,87	87,72	12,22	0,05	70,31

E01	0,97	2,50	94,06	3,44	5,59
E02	2,5	4,75	94,55	0,70	19,79
E03	6,55	34,54	65,32	0,14	23,58
E04	5,10	18,22	73,35	8,44	54,98
E05	12,93	74,54	25,45	0,01	36,66
E06	12,03	87,98	12,02	0,00	36,73
E07	19,60	93,48	6,52	0,00	33,52
E08	7,37	84,27	15,58	0,15	82,04
E09	9,52	59,60	40,37	0,03	83,14
E10	9,87	76,78	23,20	0,03	67,05
F01	2,22	5,50	94,42	0,07	35,06
F02	3,92	27,13	44,89	27,97	69,76
F03	4,87	44,56	49,05	6,40	69,87
F04	4,37	4,60	86,88	8,52	71,27
F05	11,53	49,02	50,93	0,05	53,55
F06	9,88	38,28	61,62	0,09	82,99
F07	9,88	50,69	49,24	0,07	72,40
F08	15,37	81,17	18,78	0,05	56,15
F09	9,55	87,06	12,91	0,03	68,84
F10	10,68	76,65	23,13	0,22	71,18
G01	0,77	2,00	97,99	0,02	7,84
G02	1,53	9,34	90,07	0,59	29,27
G03	4,55	28,34	69,64	2,02	42,57
G06	9,35	54,29	45,68	0,03	87,76
G07	14,78	80,67	19,32	0,01	70,24
G08	11,93	72,23	27,76	0,01	81,76
G09	14,45	84,82	15,17	0,01	83,04
G10	7,60	78,05	21,93	0,02	85,46

Fonte: a autora.

11.3 Carbonato de cálcio

Conforme observado em estudos anteriores, o depósito de sedimentos carbonáticos ao longo da área de estudo é abundante, principalmente a partir da plataforma média e externa (MARTINS; COUTINHO, 1981; LEÃO; DOMINGUEZ, 2000; ALBINO; SUGUIO, 2010).

Os valores encontrados para esse parâmetro variaram de 5,59% (na PC, entre os rios Doce e São Mateus) a 87,76% (no talude do banco de Abrolhos).

Como mostram as Figura 18 e 19, o setor norte, que corresponde ao banco de Abrolhos, e o setor central, influenciado pelo aporte do RD, tem baixa concentração de CaCO_3 nos pontos mais próximos à costa, mas altas nas zonas mais profundas.

Esse padrão de distribuição é condizente com Pinet (2009), que relatou que os depósitos de sedimentação moderna e terrígena são concentrados na plataforma média e interna, enquanto que sedimentos reliquiares e carbonáticos são mais comumente encontrados na PC externa.

No entanto, setor sul apresenta ocorrência de sedimentos biogênicos desde os pontos de menor profundidade, uma vez que a alimentação fluvial de sedimentos siliciclásticos nessa área é pequena, devido à Formação Barreiras existente na costa adjacente (NAGAI; SOUZA; MAHIQUES, 2014).

Silva, Barbosa e Gomes (2005) relataram que a alta concentração de CaCO_3 no setor sul se deve a presença de foraminíferos macrobênticos na região. Esse fato se correlaciona com os resultados encontrados de teor de carbonato e de aumento da granulometria.

Somado ao baixo aporte fluvial de sedimentos siliciclásticos, a alta concentração de organismos bentônicos calcários nesse setor pode ser explicada pela ocorrência de subsidência da massa d'água da Água Central do Atlântico Sul (ACAS), que flui para as camadas de água mais superficiais ao sul do rio Doce até Cabo Frio sazonalmente, levando nutrientes para as águas da plataforma continental dessa área (SILVA; BARBOSA, GOMES, 2005).

Figueiredo-Júnior *et al.* (20015) apontam ainda a morfologia rasa e de baixa declividade da PC do setor sul como uma das causas que favorecem o desenvolvimento das comunidades bentônicas.

O mapa de fácies da Figura 19 expõe a relação entre a granulometria e a concentração de CaCO_3 dos sedimentos, de acordo com a classificação de Larssoneur (1977), modificada por Dias (1996).

Observa-se que a maior parte das fácies sedimentares que compõem a região marinha do ES têm alto teor de carbonato (29 bioclásticas, 13 biolitocáticas, 13 litobioclásticas e 11 litoclásticas).

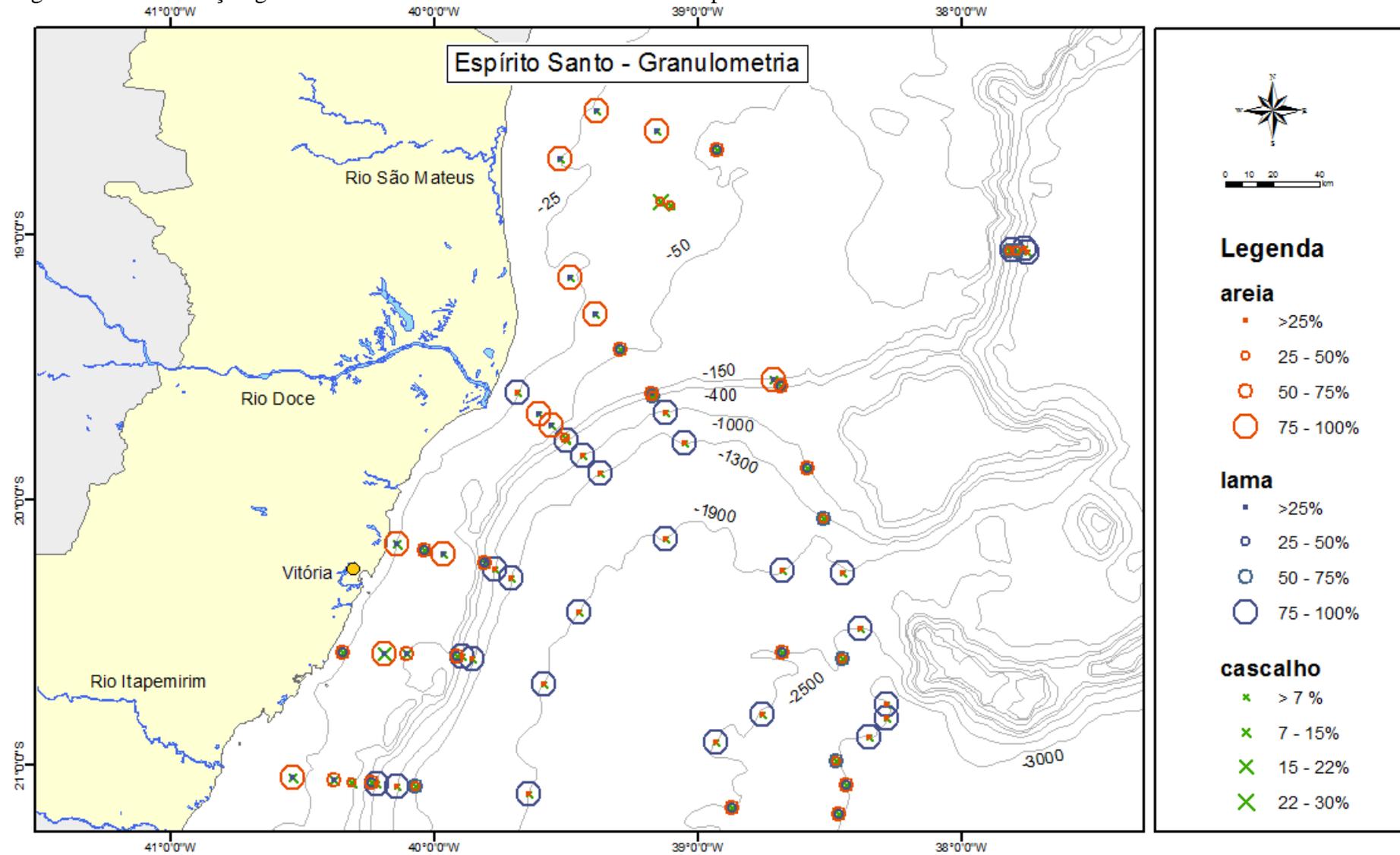
A plataforma dos setores central e norte tem mais areia lito e litobioclástica, com ocorrência de marga calcária e litobioclástica na PC média do banco de Abrolhos.

O TC é composto principalmente por margas, que são sedimentos finos com teores de CaCO_3 entre 30% e 50%. Não obstante, encontram-se exceções nas adjacências do banco de Besnard, tanto à esquerda quanto à direita: nessas regiões há ocorrência de margas calcárias, areias bioclásticas lamosas e vasas calcárias.

A elevação continental da região é constituída por fácies com concentrações de carbonato entre 56,15% e 84,68%, apresentando principalmente vasas calcárias arenosas.

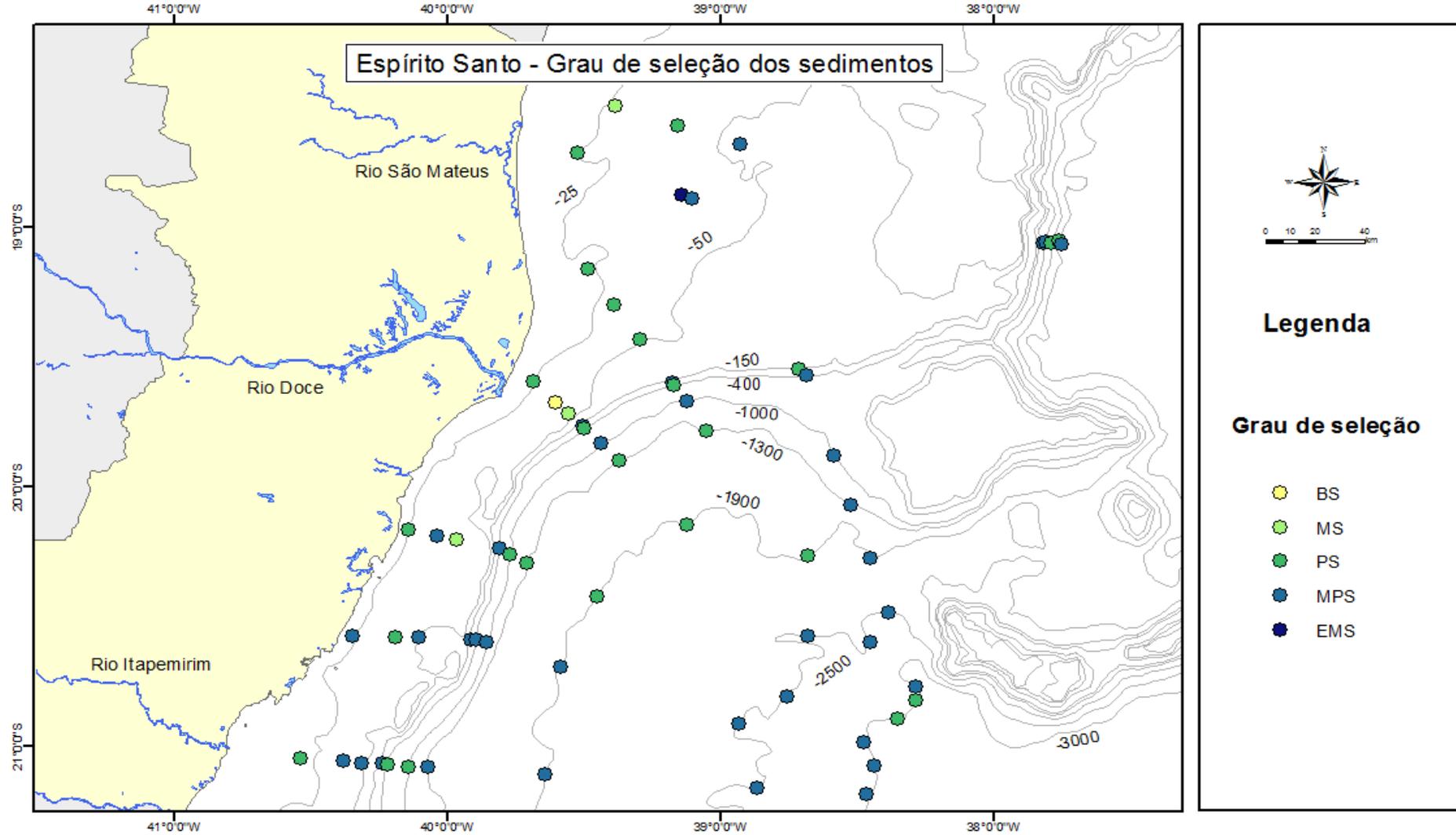
Ao comparar os resultados obtidos através da Nova Metodologia Proposta (NMP) para o calcímetro – explicitados acima – com os resultados da metodologia usualmente empregada (CBM), constata-se mais uma vez que há diferenças significativas entre as duas, sendo que a segunda tende a aumentar o teor de CaCO_3 presente nos sedimentos (FIGURA 20).

Figura 15 – Distribuição granulométrica dos sedimentos do litoral do Espírito Santo.



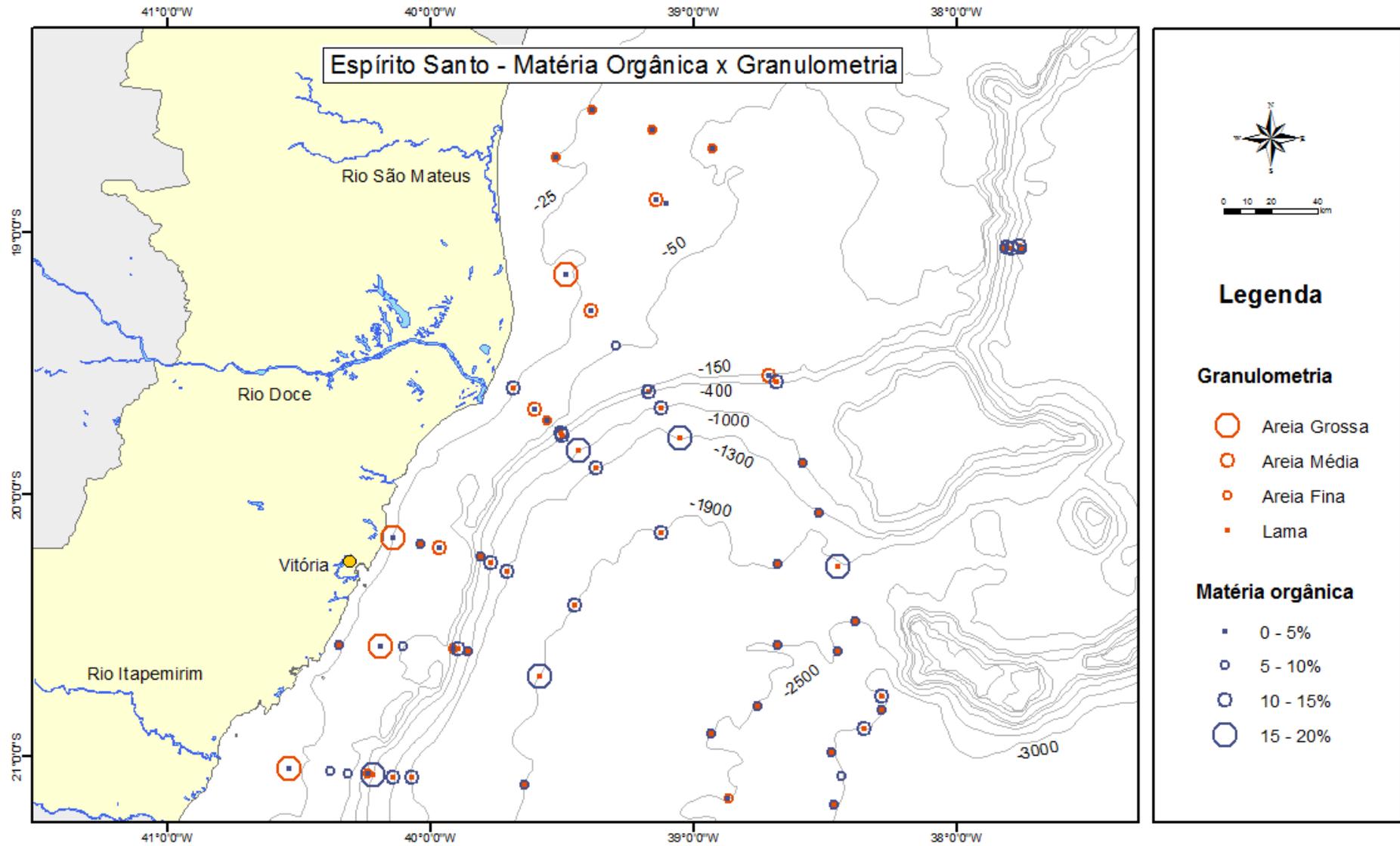
Fonte: a autora.

Figura 16 – Grau de seleção dos sedimentos no litoral do Espírito Santo.



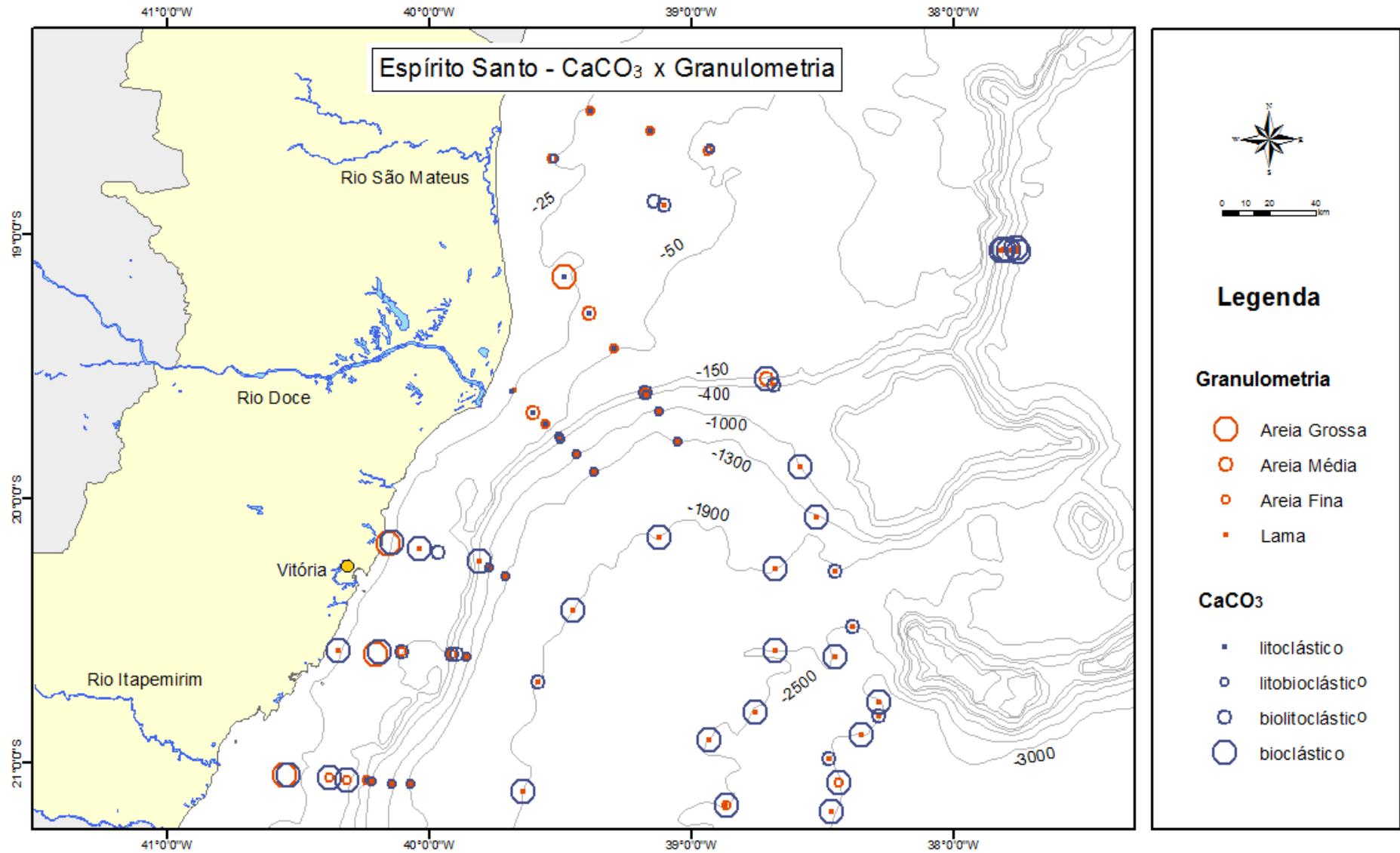
Fonte: a autora. Legenda: BS – bem selecionado, MS – moderadamente selecionado, PS – pobremente selecionado, MPS – muito pobremente selecionado, EMS – extremamente mal selecionado.

Figura 17 – Distribuição de matéria orgânica nos sedimentos do litoral do Espírito Santo.



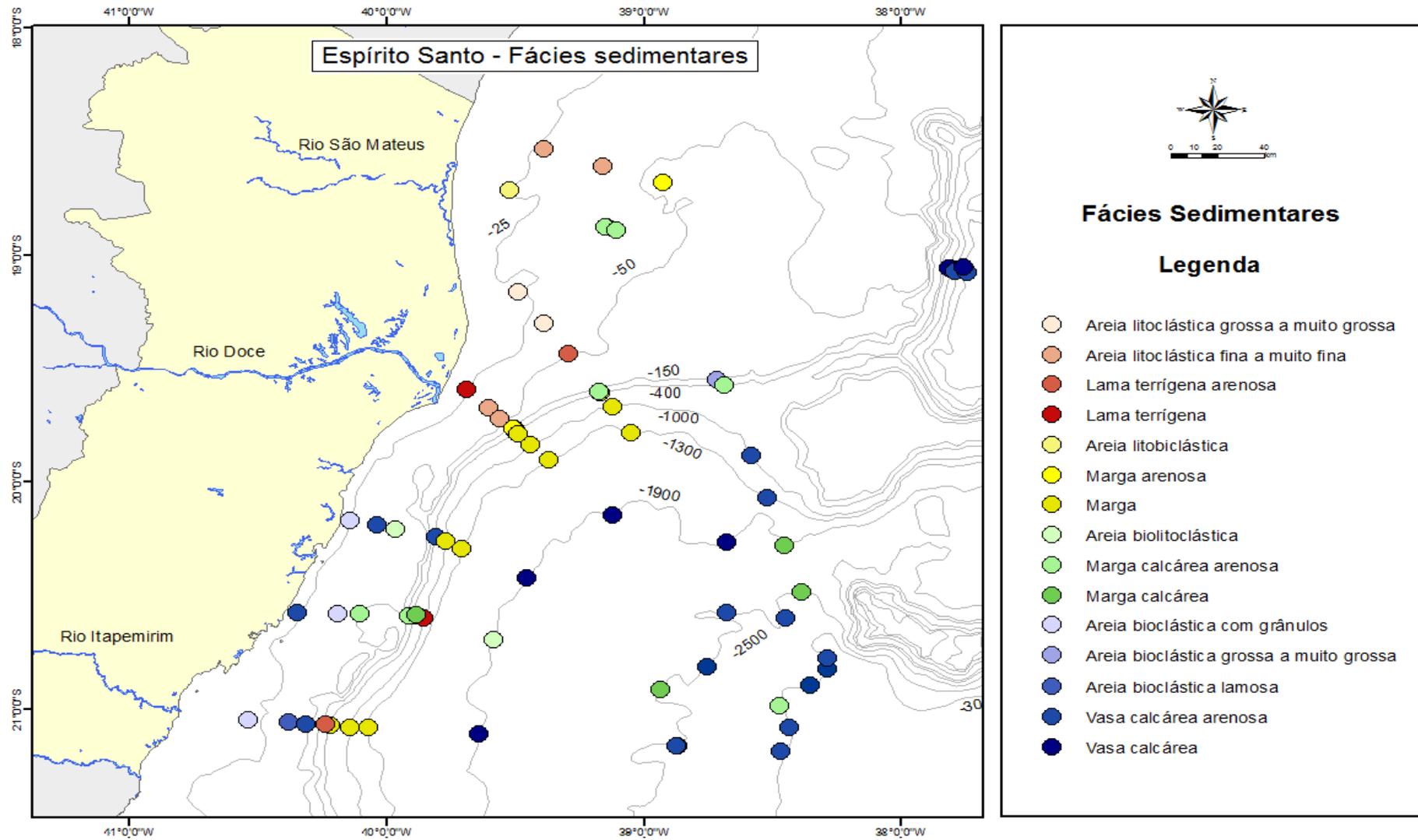
Fonte: a autora.

Figura 18 – Distribuição de CaCO_3 nos sedimentos do litoral do Espírito Santo.



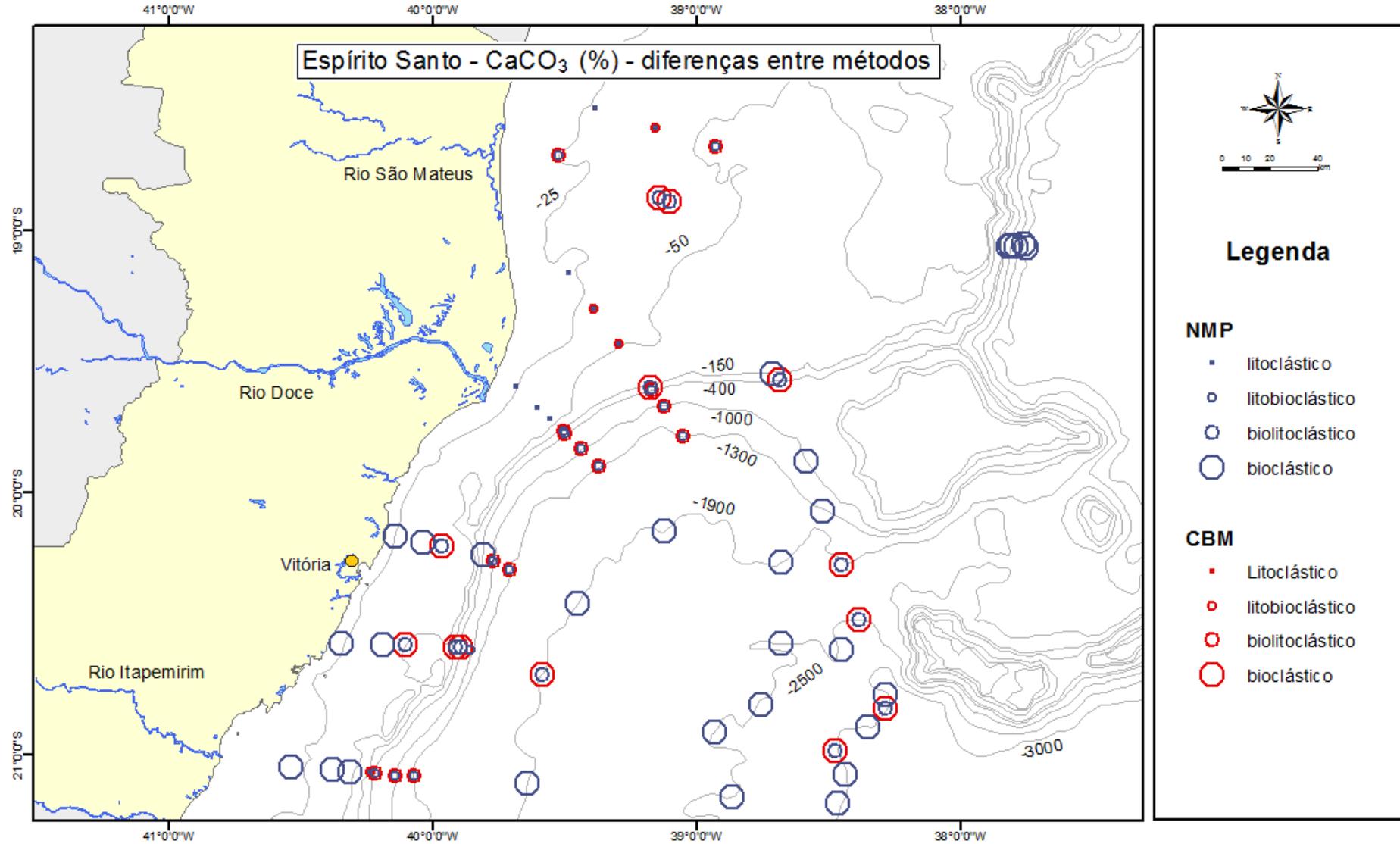
Fonte: a autora. Legenda: litoclástico $\leq 30\%$, litobioclástico $> 30\% \leq 50\%$, biolitoclástico $> 50\% \leq 70\%$ e bioclástico $> 70\%$ (LARSOUNNER, 1977).

Figura 19 – Distribuição das fácies sedimentares de acordo com Dias (1996).



Fonte: a autora. Legenda: fácies marcadas em marrom têm menos que 30% de CaCO_3 ; amarelo entre 30% e 50%; verde entre 50% e 70% e azul acima de 70% de CaCO_3 .

Figura 20 – Comparação de teor de CaCO_3 medido por diferentes metodologias (CBM x NMP).



Fonte: a autora. Legenda: NMP – Nova Metodologia Proposta na parte I; CBM – Calcímetro de Bernard Modificado. Pontos em vermelho sinalizam mudança de classe.

12 CONCLUSÕES

O Teor de matéria orgânica dos sedimentos analisados não obedeceu a um padrão de distribuição espacial claro. As porcentagens variaram entre 0,77% a 19,60%, sendo os pontos com maior concentração de MO encontrados ao longo de toda a área de estudo, entre 400 e 1.900 m de profundidade, ligados à lama contida nesses ambientes.

O teor de CaCO_3 e a granulometria dos sedimentos, por outro lado, demonstraram características mais marcantes de distribuição, sendo afetados pela existência do banco de Abrolhos, do rio Doce e da Formação Barreiras. Desta forma, a área de estudo pôde ser dividida em três setores:

O setor norte, onde situa-se o banco de Abrolhos, tem a PC composta majoritariamente por areia, com pontos bastante heterogêneos na plataforma média, de sedimentos extremamente mal selecionados. Conforme o aumento da profundidade, há diminuição de granulometria e aumento de carbonato de cálcio, decorrente das formações calcárias que se desenvolvem no embasamento vulcânico do banco. Por isso, os pontos de coleta mais profundos desse setor, que estão situados circundando o banco de Besnard, apresentam maior porcentagem de CaCO_3 em comparação com as demais áreas de talude da área de estudo.

O setor central é influenciado pelo aporte do rio Doce, maior rio do Estado. Por isso, é a área que apresenta maior porcentagem de sedimentos litoclásticos e litobioclásticos, tanto na PC quanto no TC. É também o único setor em quem há ocorrência de lama na plataforma. Esse ponto de sedimentos finos concentra-se em frente da foz do RD.

O setor sul tem baixa influência da drenagem continental, que é responsável pela maior parte do transporte de sedimentos terrígenos para o oceano. Esse fato se deve a Formação Barreiras existente na costa dessa região. Em decorrência disso, os sedimentos da plataforma são, em sua maioria, provenientes de comunidades bentônicas, com teores acima de 70% e granulometria mais grossa do que as demais partes da PC.

A elevação continental de toda a região é rica em sedimentos bioclásticos, mesmo no setor central.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A nova metodologia proposta (NMP) para o Calcímetro de Bernard modificado (CBM) tornou o método usual mais eficiente e preciso, de acordo com os testes realizados. Portanto, sugere-se o emprego dessa nova metodologia, por ser um método de medição de baixo custo, rápida leitura e bons resultados de medição.

O teor de CaCO_3 da área marinha do ES foi medido através dessa nova técnica, e constatou-se que, em geral, a área de estudo tem caráter carbonático, sobretudo ao sul da PC e na elevação continental.

A distribuição granulométrica da região obedece um gradiente de profundidade, sendo mais grossa na PC (em especial na porção sul) e com sedimentos mais finos no talude e elevação continental. Maiores concentrações de matéria orgânica encontraram-se associadas a esses ambientes de sedimentos finos.

É necessário, entretanto, observar que a coleta das amostras ocorreu antes do rompimento da barragem de rejeitos da mineradora Samarco. Esse acidente foi responsável por liberar toneladas de sedimentos lamosos nas águas do RD, podendo alterar o assoalho marinho no entorno da pluma desse rio.

Sugere-se que trabalhos futuros na região utilizem esse e outros trabalhos já realizados para comparar as alterações nos sedimentos decorrentes desse desastre ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Bacia do Espírito Santo: Sumário Geológico e Setores em Oferta.** [S.l.], 2015.

ALBINO, J.; SUGUIO, K. Sedimentation processes and beach morphodynamics active at the Doce River mouth, Espírito Santo State, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, [S.l.]. v. 82, n. 4, p. 1031 – 1044, 2010. Disponível em:
<<http://www.scielo.br/pdf/aabc/v82n4/23.pdf>>. Acesso em: 10 mai. 2017.

ARIAS, D.A.F. *et al.* Caracterización Y Distribución De Facies Sedimentarias En La Bahía De Cartagena, Colombia. **Boletín de Geología.** , [S.l.], v. 35, n. 1, p. 43 – 53, 2013.
Disponível em:
<<http://revistas.uis.edu.co/index.php/revistaboletindegologia/article/view/3225/3441>>.
Acesso em: 03 jul. 2016.

BASTOS, A.C.; QUARESMA, V. S. MARANGONI, M. B.; D’AGOSTINI, D. P.
BOURGUIGNON, S. N.; CETTO, P. H.; SILVA, A. E.; AMADO-FILHO, G. M.; MOURA, R. L. Shelf morphology as an indicator of sedimentary regimes: A synthesis from a mixed siliciclastic–carbonate shelf on the eastern Brazilian margin. **Journal of South America Earth Sciences.** [S.l.], v. 63, p. 125 – 136, 2015.

BOULAINÉ, J. **Historie des Pedologues et de La Science des Soils.** Paris: Institut National de La Recherche Agronomique, 1989.

BRASIL. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA.** Resolução - RE nº 899, de 29 de maio de 2003: Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos.

BRITO, N. M.; AMARANTE-JUNIOR, O.P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de Métodos Analíticos: Estratégia E Discussão. **Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 129-146, 2003. Disponível em:
<<http://revistas.ufpr.br/pesticidas/article/view/3173/2546>>. Acesso em: 9 dez. 2016.

CEDEX – CENTRO DE ESTUDIOS Y EXPERIMENTACIÓN DE OBRAS PIUBLICAS. Laboratorio del transporte y mecânica del solo. **NLT – 116/59**, 1959.

CETTO, P. H. **Vales incisos quaternários da plataforma continental do Espírito Santo-Brasil**. 2009. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geofísica Marinha) – Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2009.

CHANEY, R.C.; SLONIM, S. M.; SLONIM, S.S. Determination of Calcium Carbonate in Soils. In: DEMARS, K.R., CHANEY, R.C. (Eds.), **Geotechnical Properties, Behavior, and performance of Calcarous Soils**. Philadelphia: ASTM STP, 1982.

CHANG, H. K.; KOWSMANN, R.O.; FIGUEIREDO, A.M.F.; BENDER A. **Tectonics and stratigraphy of the East Brazil Rift system: an overview**. Tectonophysics, [S.l.] v. 213, p. 97–138, 1992. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444899125500326>>. Acesso em: 03 mai. 2017.

COOKE, C. V.; MADUREIRA, L. S. P.; GRIEP, G. H. Análise de Dados Batimétricos Provenientes de Cruzeiros de Prospecção de Recursos Vivos Realizado Entre Fortaleza (CE) e Florianópolis (SC). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3.,2005, Salvador. **Anais...**Salvador: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2005. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0519_05.pdf>. Acesso em: 03 mai. 2017.

CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Mapa Fisiográfico**, 2008. 1 mapa. Escalas variam. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/media/geologia_marinha/plataforma_continental/fisiografico.pdf> Acesso em: 01 abr. 2017.

DEMARS, K.R. Unique Engineering properties and compression behaviour of deep-sea calcareous sediment. In: DEMARS, K.R., CHANEY, R.C. (Eds.), **Geotechnical Properties Behaviour and Performance of Calcareous Soils**, Philadelphia: ASTM STP, 1982.

DIAS, J. A. **A Análise Sedimentar e o Conhecimento dos Sistemas Marinhos**. Faro: Universidade do Algarve. 2004. 84 p.

DIAS, G.M.T. Classificação de sedimentos marinhos proposta de representação em cartas sedimentológicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 39, 1996. **Anais...** Salvador.

DIAS, G.M.T. Granulados Bioclásticos – Algas Calcárias. **Brazilian Journal of Geophysics**, [S.l.]. v. 18, n. 3, p. 3017- 318, 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbg/v18n3/a08v18n3>>. Acesso em: 02 de abr. 2017.

DRAKE, C. L., BURKE, C. A. **The Geology of Continental Margins**, New York: Springer-Verlag. 1974. 1009 p.

EL AMRANI, N., LAMAS, F., IRIGARAY, C., CHACÓN, J. Engineering geological characterization of Neogene marls in the south-eastern Granada Basin, Spain. **Engineering Geology**, [S.l.]. v.50 n.102, p.165– 175. 1998.

FDA - Food and Drug Administration. Methods, Method Verification and Validation. [S.l.], 2014.

FERNANDES, G. W.; GOULART, F. F.; RANIERI, B. D.; COELHO, M. S. ; DALES, K. ; BOESCHE, N. ; BUSTAMANTE, M. ; CARVALHO, F. A.; CARVALHO, D. C. Deep into the mud: ecological and socio-economic impacts of the dam breach in Mariana, Brazil. **Natureza & Conservação**. [S.l.]. v. 14, n. 2, p. 35 – 45, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1679007316301104>>. Acesso em: 03 de jun. de 2017.

FIGUEIREDO-JUNIOR, A.G.; PACHECO, C.E.P.; VASCONCELOS, S.C.; SILVA, F.T. **Continental Shelf Geomorphology and Sedimentology**. In: Kowsmann, R.O. Regional Environmental Characterization of the Campos Basin, Southwest Atlantic: Geology and Geomorphology. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015. 136 p.

GARRISSON, T. **Fundamentos de Oceanografia** 2. Ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016. 451 p.

GOH, T.B., MERMUT, A.R. Carbonates. In: Carter, M.R., Gregorich, E.G. (Eds.), **Soil Sampling and Methods of Analysis**, Florida: Taylor & Francis Group, 2006.

GOMES, L. E. O; CORREA, L. B.; SÁ, F. NETO, R. R.; BERNARDINO, A, F. The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, 2017. No prelo. Disponível em: <<https://www.journals.elsevier.com/marine-pollution-bulletin>>. Acesso em: 03 de jun. de 2017.

HEDGES, J. I.; COWIE, G. L. Sedimentary diagenesis: organic perspectives with inorganic overlays. **Chemical Geology**, Publishers B.V., Amsterdam. v. 170, p. 487 – 492, 1993. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000925419390237D>>. Acesso em: 01 de jun. de 2017.

HULSEMAN, J. On The Routine Analysis Of Carbonates In Unconsolidated Sediments. **Notes**, [S.l.], p. 622 – 625, 1966. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/240778446_On_The_Routine_Analysis_of_Carbonates_in_Unconsolidated_Sediments_NOTES>. Acesso em: 22. Jun. 2016.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Atlas Geográfico das Zonas Costeiras e Oceânicas do Brasil**. Rio de Janeiro, 2011.

IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE. **Pluma de Sedimentos – Foz do Rio Doce – 07/01/2016 e 08/01/2016**, 2016. Escala: 1;2.000.000. Disponível em: <<http://www.governançapelodoce.com.br/pluma-no-mar/0701-e-08012016/>>. Acesso em: 02 jun. 2017.

IBP – INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Estado da arte sobre estudos de Rodolitos no Brasil**: Relatório Final. [S.l.], 2014.

ICMBIO – INSTITUTO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE. Diretoria de Pesquisa, Avaliação e Monitoramento da Biodiversidade. **Avaliação do impacto**

da lama/pluma Samarco sobre os ambientes costeiros e marinhos (ES e BA) com ênfase nas Unidades de Conservação. Brasília, 2016.

INMETRO – INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Orientação Sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**. [S.l.], 2007.

INMETRO – INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Orientação Sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**. 3 ed. rev. [S.l.], 2010.

IAMC – ISTITUTO PER L’AMBIENTE MARINO E COSTIERO. **Metodi e tecniche in calcimetria**: Technical Report. Napoli, 2008.

JENNERJAHN, T. C.; ITTEKKOT, V. Organic matter in sediments in the mangrove areas and adjacent continental margins of Brazil: 1. Amino acids and hexosamines. **Oceanologica Acta**, [S.l.]. v. 20, n. 2, p. 359 – 369, 1996. Disponível em: <<http://archimer.ifremer.fr/doc/00093/20403/18070.pdf>>. Acesso em: 5 fev. 2017.

KENNETT, J.P. **Marine Geology**. Prentice Hall Inc. New Jersey, 1982. 752 p.

KONRAD, J.M. Undrained response of loosely compacted sands during monotonic and cyclic compression tests. **Geotechnique**, [S.l.]. v. 43, n.1, p. 69– 89, 1993.

LSV – LABORATOIRE SPECIFICATION & VERIFICATION. **Manuel de Laboratoire V3.0_10-2012**. Chacan, 2012.

LAMA está na altura do município de Aracruz e avança para sul do ES. **Folha Vitória**, Vitória, 29 novembro 2015. Disponível em: <<http://www.folhavitória.com.br/geral/noticia/2015/11/lama-avanca-para-municipio-de-aracruz-e-atinge-tres-areas-de-preservacao.html>>. Acesso em: 02 jun. 2017.

LAMAS, F. *et al.* Selection of the most appropriate method to determine the carbonate content for engineering purposes with particular regard to marls. **Engineering Geology**, [S.l.],

v. 81, n. 1, p. 32-41, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 27 jul. 2016.

LARSOUNNEUR, C. La Cartographie des Depots Meubles Sur le Plateau Continental Français: Methode Mise au Point et Utilisee em Manche. **J. Roch. Oceanographiques**, n. 2, p. 34 – 39, 1977.

LEÃO, Z. M.A. N. **Abrolhos - O Complexo recifal mais extenso do Oceano Atlântico Sul**. In: SCHOBENHAUS, C.; CAMPOS, D.A.; QUEIROZ, E.T.; WINGE, M.; BERBERT-BORN, M. (Org). Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil. 1999. Disponível em: <<http://www.unb.br/ig/sigep/sitio090.htm> >. Acesso em: 27 de fev. 2017.

LEÃO, Z. M.A. N.; DOMINGUEZ, J. M. L. Tropical Coast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [S.l.]. v. 41, n. 1-6, p. 112 – 122, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X00001053> >. Acesso em: 03 de mai. 2017.

LEITE, F. Validação em Análise Química. 5. ed. Campinas: Editora Átomo, 2008.

LORING, D. H.; RANTALA, R. T. T. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. **Earth – Science Reviews**, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. v. 32, p. 235-283, 1992.

MABESOONE, J. M. **Sedimentologia**. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 1968. 478 p.

MARTA-ALMEIDA, M.; MENDES, R.; AMORIM, F. N.; CIRANO, M.; DIAS, J. M. Fundão Dam collapse: Oceanic dispersion of River Doce after the greatest Brazilian environmental accident. **Marine Pollution Bulletin**. [S.l.]. v. 14, n. 2, p. 35 – 45, 2016. Disponível em: <<https://www.journals.elsevier.com/marine-pollution-bulletin>>. Acesso em: 03 de jun. de 2017.

MARTINS, L. R.; COUTINHO, P. N. The Brazilian Continental Margin. **Earth-Science Reviews**, Amsterda. v. 17, n. 1 – 2, p. 87 – 107, 1981. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0012825281900076>>. Acesso em: 23 de fev. 2017.

MAYER, L. M. Surface Area Control of Organic Carbon Accumulation in Continental Shelf Sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S.l.]. v.58, n. 4, p. 1271-1284, 1994. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703794903816>>. Acesso em: 01 de jun. de 2017.

MAZZEI, E. F.; BERTONCINI, A. A.; PINHEIRO, H. T.; MACHADO, L. F.; VILAR, C. C.; GUABIROBA, H. C.; COSTA, T. J. F.; BUENO, L. S.; SANTOS, L. N.; FRANCIMI-FILHO, R. B. HOSTIM-SILVA, M. Newly discovered reefs in the southern Abrolhos Bank, Brazil: Anthropogenic impacts and urgent conservation needs. **Marine Pollution Bulletin**, [S.l.]. v. 114, n. 1, p. 123–133, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X16306907>>. Acesso em: 03 de jun. de 2017.

MCCAIVE, I. N. **Sedimentary settings on Continental Margins**. In: WEFER, G. *et al.* (Eds). Ocean Margin Systems. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. 495 p. 2003

MILLIMAN, J.D. **Marine Carbonates**. New York: Springer-Verlag, 1974.

MIÑONES, F. **Métodos Instrumentales en Análisis Químico 1**. Circulo Editor Universo, Barcelona, 1978.

MIRANDA, L. S.; MARQUES, A. C. Hidden impacts of the Samarco mining waste dam collapse to Brazilian marine fauna – an example from the staurozoans (Cnidaria). **Biota Neotropica**. v. 16, n. 2, p. 01 – 04, 2016. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/bn/v16n2/1676-0611-bn-1676-0611-2016-0169.pdf>>. Acesso em: 03 de jun. de 2017.

NAGAI, R. H.; SOUZA, S. H. M.; MAHIQUES, M. M. **The Southern Brazilian Shelf**. In: CHIOCCI, F. L.; CHIVAS, A. R. (Eds). Continental Shelfves of the Word: Their Evolution During the Last Glacio-Eustatic Cycle. Geological Society, London. 343 p. 2014.

NETO, J. A. B.; SILVA, C. G. **Morfologia do Fundo Oceânico**. In: NETO, J. A. B.; PONZI, V. R. A.; SICHEL, S. E. (Org). *Introdução à Geologia Marinha*, Rio de Janeiro: Interciência. 279 p. 2004.

NEVES, A.C.O.; NUNES, F.P.; CARVALHO, F.A.; FERNANDES, G.W. Neglect of ecosystems services by mining, and the worst environmental disaster in Brazil. **Natureza & Conservação**, [S.l.]. v. 14, n. 1, p. 24 – 27, 2016. Disponível em:<<http://www-sciencedirect-com.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1679007316300019>>. Acesso em: 3 de jun. 2017.

NICHOLLS, G. *Sedimentology and Stratigraphy*. 2 ed. Wiley-Blackwell, 2009. 432 p.

OMOSANYA, K. O.; ALVES, T. M. Mass-transport deposits controlling fault propagation, reactivation and structural decoupling on continental margins (Espírito Santo Basin, SE Brazil). **Tectonophysics**, [S.l.]. v. 628, p. 158–171, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040195114002364> >. Acesso em: 01 jun. 2017.

PETROBRAS. Cempes. **Geologia, geomorfologia, sedimentologiadada plataforma continental e caracterização bentônica da plataforma continental e do talude da bacia do Espírito Santo e norte da bacia de campos**. [S.l.], 2011.

PIEIDADE, A.; ALVES, T. M. Structural styles of Albian rafts in the Espírito Santo Basin (SE Brazil): Evidence for late raft compartmentalisation on a ‘passive’ continental margin. **Marine and Petroleum Geology**, [S.l.]. v. 79, p. 201 – 221, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264817216303622>>. Acesso em: 01 de jun. de 2017.

PINET, P.R. **Invitation to oceanography**. 5 ed. Jones and Bartlett Publishers, 2009

PONZI, V. R. A. **Sedimentação Marinha**. In: NETO, J. A. B.; PONZI, V. R. A.; SICHEL, S. E. (Org). *Introdução à Geologia Marinha*, Rio de Janeiro: Interciência. 279 p. 2004.

RELACRE - ASSOCIAÇÃO DE LABORATÓRIOS ACREDITADOS DE PORTUGAL.

Guia RELACRE 13: Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química. [S.l.], 2000.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. **Quim. Nova**, [S.l.], v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004. Disponível em:

<http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/Validacao_a17v27n5.pdf>. Acesso em: 9 dez. 2016.

SAMPAIO, J.A.; ALMEIDA, S.L.M. Calcário e Dolomito. In: LUZ, A.B.; LINS, F.A.F. (Ed.) **Rochas & Minerais Industriais**. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

SCHREINER, S.; SOUZA, M. B. F. M.; MIGLIORELLI, J. P. R. Modelo Digital da Deomorfologia do Fundo Oceânico do Centro-sul da Bacia do Espírito Santo e Norte da Bacia de Campos. **B. Geoci. Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 2, p. 365-369, 2009.

SEGURA, F.R.; NUNES, E.A.; PANIZ, F.P.; PAULELLI, A.C.C.; RODRIGUES, G.B.; BRAGA, G.U.L.; PEDREIRA-FILHO, W.R. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). **Environmental Pollution**, [S.l.], v. 118, p. 813 – 825, 2016. Disponível em: <<https://www.journals.elsevier.com/environmental-pollution>>Acesso em: 04 de jun. de 2017.

SHARMAD, T. *et al.* Historical changes in distribution and partitioning of natural and anthropogenic shares of heavy metals in sediment core from the southern Caspian Sea. **Environ. Earth. Sci.**, [S.l.], v. 67, p. 799 – 811, 2012.

SHERROD, L. A.; DUNN, G.; PETERSON, G. A.; KOLBERG, R. L. Inorganic Carbon Analysis by Modified Pressure-Calculator Method. **Soil Science Society of America Journal**, [S.l.], v. 66, p. 299 – 305, 2002. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/43264873_Inorganic_Carbon_Analysis_by_Modified_Pressure-Calculator_Method>Acesso em: 11 abr. 2016.

SILVA, P. O.; BARBOSA, C. F.; GOMES, A. B. Distribution Of Macrobenthic Foraminifera On Brazilian Continental Margin Between 18S – 23S. **Revista Brasileira de Geociências**,

[S.l.], v. 35, n. 2, p. 209 – 216, 2005. Disponível em:
<<http://www.uff.br/ecosed/RBGeoc.pdf>>. Acesso em: 05 mai. 2017.

SIMAC – SISTEMA NACIONAL DE MONITOREO DE ARRECIFES CORALINOS EN COLOMBIA. **Manual de Métodos del SIMAC**. Santa Marta, 2002.

STOKES, G. G. On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums. **Transactions of the Cambridge Philosophical Society**, [S.l.], v. 9, p. 8 – 106, 1850. Disponível em: < <http://www.nawcc-index.net/Articles/Stokes-InternalFriction.pdf>>. Acesso em: 05 fev. 2017.

SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo: Edgar Blucher, 1937.

TYSON R. V. **Sedimentary organic matter: Organic facies and palynofacies**. London: Chapman & Hall, 1995. 615p.

WADELL, H. A. Volume, Shape, and Roundness of Rock Particles. **The Journal of Geology**, [S.l.], v. 40, n. 5, p. 443 – 451, 1932. Disponível em:
<https://www.jstor.org/stable/30058012?seq=1#page_scan_tab_contents>. Acesso em: 4 fev. 2017.

WENTWORTH, C. K. A scale of grade and class terms for clastic sediments. **The Journal of geology**, Chicago, v. 30, p. 377 – 392, 1922. Disponível em:
<<http://www.biodiversitylibrary.org/bibliography/44171>>. Acesso em: 31 jan. 2017.