

1. INTRODUÇÃO

Os estuários são feições localizadas na interface continente-oceano, apresentando assim características de ambos os ambientes (HILL, 1963; MIRANDA *et al.*, 2002; SOUZA *et al.*, 2005). São influenciados fortemente pela ação das marés, possuindo extrema importância no estudo dos processos dinâmicos de transferência de material terrestre para o oceano. Apesar dos estuários serem sistemas altamente produtivos, utilizam para consumo próprio a maior parte dos nutrientes orgânicos e inorgânicos durante a produção primária e o carbono fixado nos processos respiratórios internos (DAVIS, 1985).

Os estuários sofrem influência direta e indireta de atividades urbanas, recreativas, portuárias, industriais, pesqueiras e desmatamentos modificando a estrutura dos ciclos biogeoquímicos através de alterações no potencial de exploração dos recursos naturais renováveis (KNOX, 1986).

A contaminação no ambiente estuarino é provocada por lançamentos pontuais ou difusos de poluentes de origem industrial, agrícola e urbana. Dentre os diversos tipos de problemas ambientais decorrentes das atividades antrópicas em regiões portuárias, um dos mais graves é a contaminação por metais pesados. Parte dos elementos metálicos é encontrada naturalmente em sistemas aquáticos (origem litogênica), porém a inclusão através de atividades antrópicas, associado ao seu alto poder tóxico podem provocar efeitos adversos aos ecossistemas aquáticos e ao homem. Esses poluentes associam-se à superfície das partículas sedimentares. São transportados associados ao material particulado em suspensão, dissolvidos na coluna d' água ou por deposição atmosférica (SOLOMONS & FÖRSTNER, 1984). Os sedimentos correspondem a um dos segmentos ambientais mais estáveis em termos físico-químicos, por isso seus parâmetros de caracterização química são ótimos indicadores de qualidade ambiental.

O Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá (CEP) compreende as Baías de Antonina e de Paranaguá (eixo leste-oeste), as Baías das Laranjeiras, Guaraqueçaba e Pinheiros (eixo norte-sul), além de enseadas e ilhas (BARCELOS

et al., 2003). Entre a Baía de Antonina e a Ilha do Teixeira há uma zona caracterizada por grandes concentrações de material em suspensão, cerca de 100 vezes maior quando comparadas às zonas localizadas a montante e a jusante. Essa área, denominada zona de máxima turbidez (ZMT) apresenta capacidade de reter grande volume de sedimentos no corpo estuarino e passar por várias etapas antes da deposição. Durante o ciclo de maré semi-diurna ela migra longitudinalmente, característica deste estuário. A concentração dos sólidos em suspensão e a localização da ZMT são afetadas pelas correntes de maré, mecanismos como floculação, quantidade e velocidade de deposição dos sedimentos finos e a força da circulação gravitacional (ALLEN *et al.*, 1980). O tamanho das partículas é mais uniforme nessa zona do que as partículas localizadas na jusante e na montante. A distribuição de alguns metais como ferro e o manganês são fortemente influenciados pela ZMT.

O material particulado em suspensão (MPS) encontrado nos estuários possui importantes funções como: controle da reatividade, transporte e impacto biológico de substâncias no ambiente aquático, agindo como ligante fundamental para os constituintes químicos presentes na coluna d'água, no sedimento de fundo e na cadeia alimentar. Quando presentes em excesso na coluna d' água, podem causar a morte de animais, pois prejudicam a respiração, obstruem as estruturas de alimentação e reduzem a fotossíntese por diminuir a penetração da luz. Sufocam também os bentos e modificam a natureza de fundo ao se depositarem nos sedimentos (CLARK, 2001).

Os agregados quando comparados com a água circundante possuem maior concentração de nutrientes e elevada atividade microbiana. A sedimentação dos nutrientes é influenciada pela variação da maré que altera o gradiente de salinidade.

Durante o processo de mistura da água doce com a marinha, grande parcela dos contaminantes metálicos pode sofrer processo de precipitação junto com a formação dos agregados. Assim, os agregados podem constituir uma via de transferência de tais elementos da fração dissolvida, passando para a particulada e em seguida para o sedimento.

As legislações estabelecidas por órgãos ambientais tanto federais quanto estaduais não possuem limites críticos para o material particulado em suspensão. O MPS não é utilizado para identificação de zonas contaminadas, porém é o principal meio de transporte dos poluentes metálicos e orgânicos estando presentes em todos os estuários. Apesar da sua importância, há ainda uma lacuna de trabalhos relacionados com o MPS. Este compartimento em conjunto com os sedimentos constituem os principais meios de identificação da contaminação do ambiente, já que as análises de amostras da coluna d' água retratam apenas o estado atual no momento da coleta, sofrendo variações durante todo o tempo. O uso das legislações ambientais em vigor serviu como uma referência para as variáveis descritas nesse trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Ampliar e consolidar a compreensão dos mecanismos que atuam no transporte de material particulado e contaminantes metálicos para os sedimentos na interface continente-oceano.

2.2. Objetivos Específicos

- ★ Investigar a estrutura físico-química da coluna d' água, no ponto fixo localizado na zona de máxima turbidez dos parâmetros através da determinação dos nutrientes orgânicos e inorgânicos dissolvidos, nitrogênio e fósforo total, pH, oxigênio dissolvido, salinidade, clorofila-a, alcalinidade e CO₂.
- ★ Determinar as concentrações de carbono, fósforo e nitrogênio orgânicos particulados dos agregados e sedimentos superficiais.
- ★ Quantificar a clorofila-a e feopigmentos nos sedimentos superficiais da área em questão.
- ★ Mensurar as concentrações de ferro, manganês, cádmio e arsênio nos agregados e sedimentos superficiais.

3. ÁREA DE ESTUDO

3.1. Localização

O Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá (CEP), situado na costa sul do Brasil, Paraná, entre 25°16' e 25°34' S e 48°17' e 48°42' W (LANA *et al.*, 2000), apresenta dois eixos: um na direção E-W, onde se situam as Baías de Paranaguá e Antonina (Figura 1) e outro na direção NNE-SSW, onde se situam as Baías de Laranjeiras, Guaraqueçaba e Pinheiros.

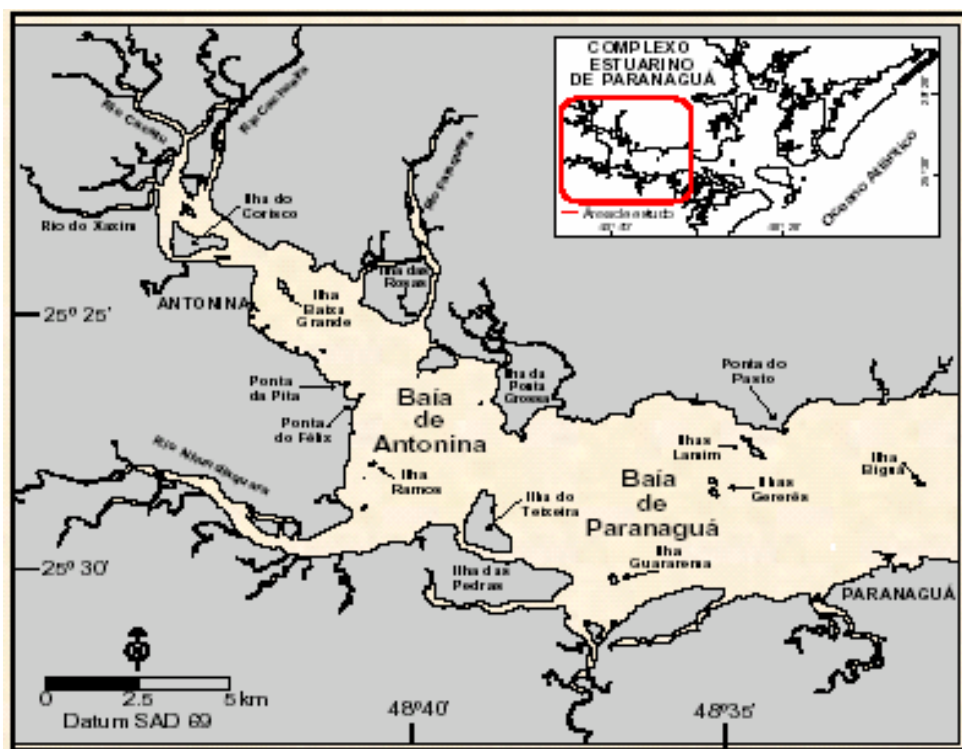


Figura 1. Eixo E-W do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP): Baía de Antonina e Baía de Paranaguá.

Possui uma grande diversidade de ambientes, incluindo planícies de maré, baixios, ilhas, costões rochosos, marismas, rios de maré (gamboas) e manguesais (LANA, 1986).

O CEP possui uma área superficial de 601 km², sendo que 456 km² é margeada por manguezais, os quais constituem uma importante fonte de detritos

para o sistema (REBELLO & BRANDINI, 1990) e volume de $2 \times 10^9 \text{ m}^3$ (KNOPPERS *et al.*, 1987). Recebe uma descarga de água doce de $178 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ no período chuvoso (verão) e de $47 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ no período seco (inverno) (MANTOVANELLI, 1999).

As Baías de Antonina e Paranaguá (eixo E-W) possuem uma área de $258,4 \text{ km}^2$ volume de $1,4 \times 10^9 \text{ m}^3$, extensão longitudinal de 50 km (KNOPPERS *et al.*, 1987) e recebem aporte dos rios Cachoeira, Faisqueira, Nhundiaquara e Guaraguaçu.

3.2. Geomorfologia

O CEP é caracterizado como um estuário de planície costeira (MANTOVANELLI, 1999), de profundidade rasa, com variações médias na altura de maré de 1,7 m na sizígia e 1,3 m na quadratura na região da desembocadura (Ilha da Galheta) e, de 2,7 m na sizígia e 2,0 m na quadratura na porção superior do estuário, próximo a Antonina (MARONE & JAMIYANAA, 1997). O sistema, orientado perpendicularmente a linha da costa, desenvolveu-se a partir do afogamento de vales de rios durante a elevação do nível do mar no Holoceno, (HILL, 1963; MIRANDA *et al.*, 2002; CUNHA, 2004).

As características geomorfológicas e hidrográficas deste estuário favorecem o desenvolvimento da navegação, evidenciada pelos portos de Antonina e Paranaguá (SÁ, 2003).

3.2.1. Sedimentos: origem, composição e granulometria

A maior parte da planície costeira abrangente da Bacia de Paranaguá é composta por sedimentos quaternários depositados em ambientes marinhos (VEIGA *et al.*, 2004). Estes sedimentos são compostos geralmente por areias finas a muito finas, bem selecionadas e predominantemente quartzosas. Ocorrem ainda sedimentos arenosos e areno-argilosos, interpretados como sendo sedimentos paleoestuarinos depositados em porções baixas e no fundo de antigos vales

fluviais. Esses sedimentos provêm do continente ou do mar, sendo que a origem do primeiro é associada às encostas (leques, tálus e colúvios) compostas por cascalhos sustentados por matriz arenoargilosa e sedimentos fluviais de rios entrelaçados. No segundo predominam areias quartzosas finas a muito finas (ANGULO, 1992).

Segundo LAMOUR *et al.* (2004), a diferenciação do diâmetro médio no interior do CEP é claramente verificada entre as baías de Paranaguá e Laranjeiras sendo que a tendência é que os sedimentos tenham diâmetro médios menores em Paranaguá que nas Laranjeiras, exceto na foz dos rios Faisqueira, Cachoeira e Nhundiaquara (areia muito grossa a grossa). Como exceção nas Laranjeiras está a baía de Guaraqueçaba onde os sedimentos são mais finos.

A distribuição do sedimento de fundo na baía de Antonina apresenta nas áreas rasas silte grosso a fino, aumentando na margem sudoeste para areia grossa à média, assim como na área próxima à Ilha do Teixeira. A graduação da Ilha das Pedras (média) sentido ao Porto de Paranaguá tende a diminuir chegando à areia fina à silte médio (LAMOUR *e. al.*, 2004).

3.3. Clima e vegetação

De acordo com a Classificação de Koeppen, a zona estudada é classificada tipo Cfa, abaixo de 700 metros (planície litorânea) enquadrando-se no clima subtropical úmido mesotérmico com verão quente, mês mais frio atingindo temperaturas inferiores a 18°C não apresentando estação seca definida, com chuvas para todos os meses (BIGARELLA, 1978).

MANTOVANELLI (1999) demonstrou que aproximadamente 40% do total anual de precipitação pluviométrica ocorrem nos três meses mais chuvosos (janeiro a março) e somente 15% nos meses mais secos (junho a agosto). No verão, a precipitação média diária é cerca de três vezes superior à verificada no inverno.

A vegetação é classificada em função das características geomorfológicas e da influência do oceano na região em formações pioneiras e região da floresta

ombrófila densa, ocupante da maior parte do litoral e da serra, (IPARDES, 1990; ANGULO, 1992), sendo que os principais tipos são vegetação de praias e dunas, mangues, vegetação das várzeas e brejos, e restingas (KLEIN, 1975).

3.4. Circulação Estuarina

Os estuários, ambientes considerados altamente produtivos, são os únicos sistemas aquáticos onde ocorre a interação dinâmica entre as águas doces, marinhas, sistema terrestre e atmosfera (DAY *et al.*, 1989). Sofrem influência direta e indireta de atividades urbanas, recreativas, portuárias, industriais, pesqueiras e desmatamentos (KNOX, 1986).

A circulação nesses ambientes é regida basicamente por três fatores: a descarga de água doce, as correntes de maré e a tensão do vento. No caso da Baía de Paranaguá, o principal mecanismo de fornecimento de energia para o sistema é constituído pelas correntes de maré com influência sazonal do aporte fluvial (KNOPPERS *et al.*, 1987; MARONE & CAMARGO, 1994), de caráter predominantemente semidiurno.

A descarga de água doce induz a circulação gravitacional que é causada por diferenças de densidade entre o aporte de água doce e da água marinha. Devido a essa diferença, são formados gradientes de densidade, verticais e longitudinais nos corpos de água costeira. O tempo de renovação da água doce (tempo de fluxo ou descarga) é de 3 a 10 dias, com média de 3,5 dias (MARONE *et al.*, 1995), sendo favorecida pelo regime de mesomaré e pela baixa profundidade do sistema. No verão, em condições de elevado e constante aporte de água doce, esse tempo tende a ser menor.

As correntes de maré causam a circulação residual estuarina. A batimetria e a geometria dos estuários modificam as fortes correntes de maré através de suas interações, resultando numa circulação residual que geralmente manifestam-se como pequenas diferenças na força das correntes máxima da enchente e da vazante. Esta circulação é freqüentemente mais forte do que a circulação gravitacional e particularmente de estuários rasos e de elevada variação de maré.

As concentrações do MPS variam de acordo com a intensidade das correntes de maré, aos processos de advecção e ressuspensão e às características físico-químicas das partículas em suspensão (MANTOVANELLI, 1999).

A onda de maré percorre a distância entre a Ilha da Galheta e Antonina em 1,3 a 1,5 horas durante a quadratura e entre 1,0 a 1,1 horas durante a sizígia (MARONE & JAMIYANAA, 1997). As ondas apresentam uma menor influência no padrão de circulação das águas em função da perda de energia por atrito no banco da Galheta (Relatório APPA-CEM, 1997), predominando trens de ondas sentido E/NE e SSE/SE (VEIGA *et al.*, 2004). Já os ventos apresentam um importante papel na geração de marés meteorológicas durante a passagem de frentes frias, quando podem causar uma elevação no nível da água dentro da Baía de Paranaguá de até 0,80 m (CAMARGO & HARARI, 1994; MARONE & CAMARGO, 1994). Os ventos ocorrentes mais comuns são NE e SE, sendo que este último apresenta maior intensidade associado à sistemas frontais de sul (VEIGA *et al.*, 2004).

MARONE *et al.* (1995) caracterizaram o estuário do tipo positivo, devido as correntes de maré fortes, com velocidades máximas de enchente superiores a 80 cm.s^{-1} e máximas de vazante 90 a 110 cm.s^{-1} .

3.5. Zona de Máxima Turbidez (ZMT)

Uma das principais feições sedimentares dentro de um estuário é a zona de máxima turbidez (ZMT) que, quando comparada a zonas localizadas a jusante e a montante, se caracteriza pela alta concentração de sedimentos em suspensão, cerca de 100 vezes maior (DAVIS, 1985; GRABEMANN *et al.*, 1989; DYER, 1995). Isso acontece porque existem condições ótimas para a floculação à medida que a descarga fluvial encontra a cunha de intrusão salina, o que aumenta o fluxo de deposição, podendo também ocorrer a ressuspensão dos sedimentos quando a corrente salina se arrasta junto ao fundo, colocando-os novamente na coluna d'água, possivelmente desagregados, repetindo o processo (FERNANDES, 2001).

Os materiais orgânicos dissolvidos provenientes das águas continentais são responsáveis pela formação dos agregados orgânicos, por sofrerem um processo de precipitação devido às características adversas encontradas nesse ambiente.

Para este estudo, define-se que os agregados são os materiais particulados em suspensão, pois nada mais são que um agrupamento de materiais orgânicos e inorgânicos, argilominerais e metais mantidos juntos por um muco constituído principalmente por carboidratos extracelulares. AZAM (1988) indica que bactérias habitam esses agregados, degradando os constituintes orgânicos através das atividades microbianas, reciclando assim os nutrientes.

As ZMT são encontradas em estuários do mundo todo, incluindo estuários de diferentes corpos e tamanhos. Para o CEP, NOENBERG (2001) definiu a localização da ZMT entre as Ilhas Gererês e o Porto de Paranaguá. Esta zona de mistura encontra-se mais a montante com o aumento do fluxo fluvial e maré de vazante, e mais a jusante quando prevalece a maré de enchente. É a região onde acontece o ciclo dos sedimentos finos (deposição temporária, erosão, ressuspensão e deposição final), tendo um importante papel em seu transporte e distribuição dentro do estuário (DYER, 1995). A magnitude (concentração dos sólidos em suspensão) e a localização da ZMT são afetadas pela quantidade e velocidade de deposição dos sedimentos finos e a força da circulação gravitacional, além de mecanismos como floculação e correntes de maré. Porém, outros fatores podem ser responsáveis pela manutenção da ZMT em outras regiões do estuário, entre eles (1) altos gradientes verticais de densidade, causados ou por estratificação da salinidade ou pela própria estratificação dos sedimentos em suspensão (JAY & MUSIAK, 1994), (2) a força das correntes de maré (ALLEN *et al.*, 1980; PATCHINEELAM & KJERFVE, 2004) e (3) reações biológicas com a morte de organismos em contato com a água salobra (MARKOFSKY *et al.*, 1986). Logo, a ZMT é o resultado de uma interação complexa entre a circulação estuarina, dinâmica de maré, propriedades físico-químicas dos sedimentos, e dos processos de deposição e erosão.

3.6. Processos da ZMT

Para o entendimento da dinâmica estuarina na ZMT, é necessário o conhecimento dos processos que afetam o material particulado em suspensão e o sedimento.

3.6.1. Flocculação

Para a ocorrência da agregação das partículas em suspensão em flocos (floculação), três fatores são determinantes: a probabilidade de colisão entre elas, a eficiência da colisão (CANCINO & NEVES, 1999) e as taxas de agregação e desagregação dos sedimentos, variável no tempo (TRENTO, 2005).

O choque entre as partículas sofre influência direta da salinidade que diminui a espessura da camada elétrica causada pela carga iônica geralmente negativa das partículas, presentes na água contrabalançada pelos íons positivos à sua volta. Essa diminuição da espessura faz com que ao invés de se repelirem, aproximarem-se o suficiente, tornando as forças de Van Der Waals mais fortes que a repulsão eletrostática, ocorrendo a flocculação (CANCINO & NEVES, 1999).

A flocculação e deposição do material particulado em suspensão têm um efeito importante sobre a qualidade da água, pois os sedimentos coesivos são responsáveis pela transparência da água (que incide na penetração de luz e, portanto, sobre a biota), pelas correntes em estuários, pela demanda bioquímica de oxigênio, pelo transporte de metais pesados, bactérias e vírus (TRENTO, 2005).

3.6.2. Transporte de sedimentos

ICOLD (1989) conceitua sedimentos como partículas derivadas de materiais rochosos ou biológicos que são transportados por um fluido, material sólido em suspensão ou depositado no leito. Os sedimentos em suspensão são as partículas

suportadas por componentes ascendentes de correntes turbulentas e que permanecem em suspensão por apreciável duração de tempo.

O destino dos sedimentos é controlado pela dinâmica do estuário, principalmente através da hidrodinâmica forçada pelas marés. É gerada então uma componente advectiva de transporte do material particulado em suspensão, fazendo com que ocorra a erosão dos sedimentos do fundo devido à força de atrito, e por meio da turbulência tornando-se peça fundamental na floculação dos sedimentos (CANCINO & NEVES, 1999).

O processo de circulação de sedimentos é cíclico, com erosão do leito na fase da enchente da maré, deposição na fase de estufa da enchente (maré cheia), voltando a erodir na vazante e assim sucessivamente.

3.7. Contaminação por elementos metálicos

O estudo dos níveis de metais pesados demonstra a importância do controle ambiental na emissão de efluentes industriais.

A região do Complexo Estuarino de Paranaguá é conhecida principalmente pela existência dos Portos de Paranaguá e Antonina. Além da atividade portuária, a cidade de Paranaguá abriga indústrias, desenvolve atividades turísticas e pesqueiras, sendo considerada um pólo econômico para o Paraná.

A preocupação com o meio ambiente na Baía de Paranaguá torna-se imprescindível, pois 27% do volume total das mercadorias exportadas pelo porto correspondem a materiais perigosos que em caso de um acidente de grande magnitude, fatalmente trará danos irreversíveis ao sistema (SANTOS *et al.*, 2006). Considerando as principais empresas que movimentam a cidade, pode-se citar: Fospar – Fertilizantes Fosfatados, Petrobrás – terminal de inflamáveis, Catallini e União – óleos vegetais e produtos químicos, Centro de Distribuição de Veículos (CDV) e o Terminal de Contêineres (KITZMANN, *et al.*, 2002).

Assim que os poluentes são depositados nos sedimentos de fundo, estes últimos tornam-se reservatórios desses elementos que poderão futuramente contaminar a água e a biota. Enquanto os metais estão contidos nos sedimentos,

ficam imobilizados, especialmente sob condições anóxicas. A manutenção da atividade portuária é realizada através de dragagens periódicas que preservam a profundidade dos canais para a navegação. O maior problema das dragagens, além da disposição final dos sedimentos dragados, é a oxidação dos sedimentos, que por sua vez liberam os metais que anteriormente eram encontrados sob forma de compostos estáveis (como sulfetos), tornando-se disponíveis ao passar para a coluna d' água (AMADO, 1999).

O CEP apresenta concentrações elevadas de alguns contaminantes metálicos em sedimentos e organismos. O arsênio e o cádmio, por exemplo, são encontrados em concentrações relativamente elevadas, aproximando-se dos níveis que causam efeitos adversos (SÁ, 2003).

A poluição por metais pesados está associada tanto à forma dissolvida como à matéria particulada em suspensão na coluna d' água e ao plâncton que acumula metais preferencialmente nos tecidos viscerais (SANTOS *et al.*, 2006). Todos os elementos metálicos tendem a sofrer bioacumulação (absorção e aumento da concentração) e se tornarem tóxicos para a biota (SÁ, 2003). O principal meio de propagação dos metais na água é através do material particulado em suspensão que se depositará nos sedimentos de fundo. Quando presentes na ZMT poderão sofrer a ressuspensão provocando mudanças em algumas condições geoquímicas, ocasionando a liberação dos componentes metálicos para a coluna d' água e, conseqüentemente, influenciando diretamente a qualidade da água através de sua contaminação. Os agentes que podem ressuspender os sedimentos podem ser tanto naturais, como ondulações, quanto atividades mecânicas, como a passagem de navios. A Tabela 1 apresenta os metais e seus limites das concentrações definidos pela legislação vigente (SEMA, 1980; CONAMA 344/04) para sedimentos, dados em ppm (mg.kg^{-1}). Esses órgãos adotaram tais limites baseados em publicações oficiais canadenses e norte-americanas, porém tais órgãos deveriam se basear em estudos realizados no Brasil já que o comportamento de cada estuário é particular de cada região.

Tabela 1. Limites das concentrações de elementos metálicos em ppm (mg.kg^{-1}) definidos pela Legislação vigente (SEMA, 1980; CONAMA 344/04).

| Elementos metálicos | <i>Limites críticos CONAMA (ppm)</i> | <i>Limites críticos SEMA (ppm)</i> |
|----------------------------|--|--|
| Arsênio (As) | 8,2 - 70 | 5 - 40 |
| Cádmio (Cd) | 1,2 - 9,6 | 1,2 - 9,6 |
| Chumbo (Pb) | 46,7 - 218 | 40 - 218 |
| Cobre (Cu) | 34 - 270 | 34 - 270 |
| Cromo (Cr) | 81 - 370 | 81 - 370 |
| Níquel (Ni) | 30,9 - 51,6 | 150 - 410 |
| Mercúrio (Hg) | 0,15 - 0,71 | 0,15 - 0,71 |

O ciclo dos poluentes ao entrar no estuário é controlado pela hidrodinâmica resultante do encontro do rio com o oceano, sob influência das marés, distribuindo-se por duas fases de acordo com as condições ambientais: dissolvida e particulada (FERNANDES, 2001). A fase dissolvida circula no estuário podendo receber contribuições das águas intersticiais contaminadas pela concentração de poluentes no leito e dependendo do equilíbrio com o leito, exportada para o oceano. A fase particulada associa-se ao material particulado em suspensão, podendo depositar-se no fundo e sofrer a ressuspensão retornando para a coluna d' água (Figura 2).

As empresas instaladas em Paranaguá possuem um potencial poluidor, já que muitos componentes metálicos provêm de seus despejos. A Indústria de Fertilizantes Fosfatados – Fospar está localizada na área de influência da ZMT, podendo colaborar para a elevação de arsênio (As) contido no despejo do efluente resultante desse processo de produção de fertilizantes. O comportamento geoquímico do arsênio e do fósforo é semelhante, podendo-se relacionar as altas concentrações de arsênio em sedimentos com a presença de material fosfatado, provenientes do intemperismo de rochas enriquecidas em fósforo.

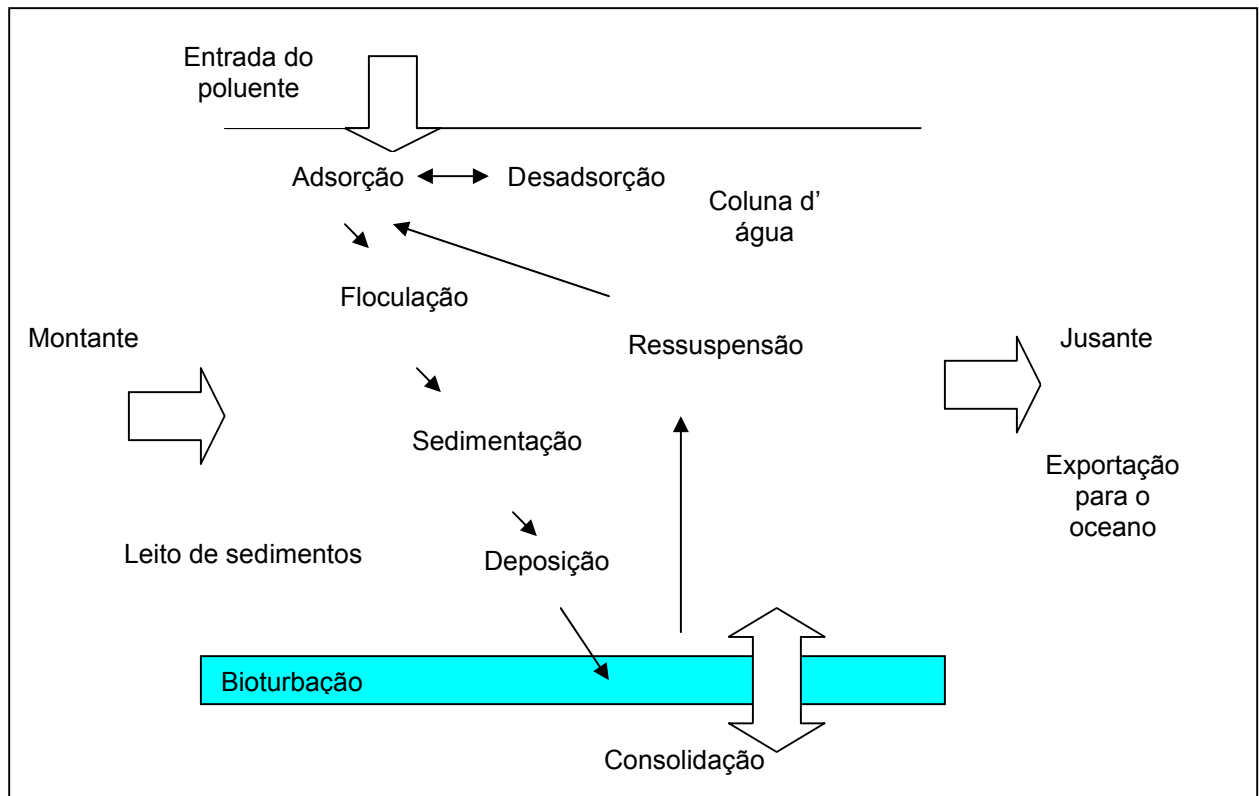


Figura 2. Transporte de poluentes em estuários.

Fonte: adaptação de FERNANDES (2001).

De um modo geral, os elementos metálicos possuem uma grande afinidade por grupamentos orgânicos contidos em frações de sedimento de fundo, que lhe conferem as propriedades de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar e persistência no ambiente.

O arsênio é considerado um metalóide por apresentar propriedades químicas de não-metais e físicas de metais. São encontrados traços desse metalóide em águas naturais, sendo que sua forma mais estável aproxima-se quimicamente do fósforo. O predomínio de uma determinada forma química de arsênio no ambiente aquático depende essencialmente do pH e do potencial redox do meio (SPERLING, 2002). Apresenta efeito cumulativo e é cancerígeno.

Naturalmente, o cádmio se apresenta em águas em concentrações inferiores a $1\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ e é incorporado através de despejos industriais de galvanoplastia, mineração e metalurgia do zinco, uso de fertilizantes, ocorrendo na

forma inorgânica devido à instabilidade de seus compostos orgânicos (ANDRADE, 2005). Entre os metais pesados, o Cd apresenta maior mobilidade em ambiente estuarino devido à troca iônica (metal – sais presentes na água), possuindo uma meia-vida da ordem de 10 anos, portanto, integrar-se às cadeias alimentares. Seus efeitos são adversos à saúde humana, pois podem levar à morte (efeito agudo) ou depositar-se nos rins, fígado, pâncreas e na tireóide (efeito crônico). Em animais há possibilidades de causar anemia, retardamento de crescimento e morte, sendo que sua ação sobre a fisiologia dos peixes é semelhante à do níquel, zinco e chumbo (CALLAHAN *et al.*, 1979).

O manganês (Mn) é um elemento essencial para a vida da biota, sendo assim o de maior potencialidade de assimilação (LACERDA *et al.*, 1997). Dos metais traços, o Mn e o Fe são considerados os principais elementos envolvidos no ciclo geoquímico em meio hídrico (RODRIGUES – FILHO *et al.*, 2002).

O estudo da contaminação por elementos metálicos é realizado com frequência em sedimentos de fundo, pois diferentemente da coluna d' água e dos materiais particulados em suspensão são mais estáveis e sofrem menos impacto dos elementos circulantes.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo, enfocando o comportamento dos sedimentos em suspensão no CEP, envolveu medições *in situ* de propriedades físicas e coletas de amostras da coluna d'água e sedimentos para análise em laboratório.

4.1. Campanhas Amostrais

Foram efetuadas quatro campanhas de medições: no verão (período chuvoso) nos dias 09/12/05 na maré de quadratura e 16/12/05 na maré de sizígia, e no inverno (período seco), dias 02/08/06 na maré de quadratura e 08/08/06, maré de sizígia (Tabela 2).

Tabela 2. Campanhas amostrais

| Período | Data | Maré | Amostras |
|-----------------|-------------|-------------|-----------------------|
| Verão (chuvoso) | 09/12/05 | quadratura | Água, MPS e sedimento |
| | 16/12/05 | sizígia | Água e MPS |
| Seco (inverno) | 02/08/06 | quadratura | Água, MPS e sedimento |
| | 08/08/06 | sizígia | Água e MPS |

Amostras de água de superfície e fundo foram tomadas com auxílio de uma garrafa de Niskin em intervalos de duas horas durante meio ciclo de maré (12 horas), na estação âncora (ponto fixo) determinada a partir de registros da existência da ZMT no local. Os sedimentos superficiais foram coletados nas marés de quadratura de verão e de inverno com o auxílio de um busca fundo tipo *Petit-Ponar*, em três estações de coleta dispostas em um transecto (Figura 3), de coordenadas: estação âncora, Lat / Long 25°29.26' S / 48°35.37' W (UTM 7433987 / 717806), montante Lat / Long 25°27.06' S / 48°40.73' W (UTM 0733413 / 7183086) e jusante Lat / Long 25°29.44' S / 48°35.09' W (UTM 0742778 / 7178518).

Inicialmente o ponto de coleta à jusante foi determinado próximo à desembocadura da Baía de Paranaguá, mas acabou mudando para perto do ponto fixo localizado na zona de máxima turbidez, no sentido da desembocadura do sistema. Isso ocorreu devido à dificuldade de deslocamento ocorrido durante a primeira coleta de sedimento, pela agitação do mar prejudicando a coleta. Assim, na campanha de inverno o sedimento foi coletado no mesmo ponto do verão para permitir comparações entre os períodos.

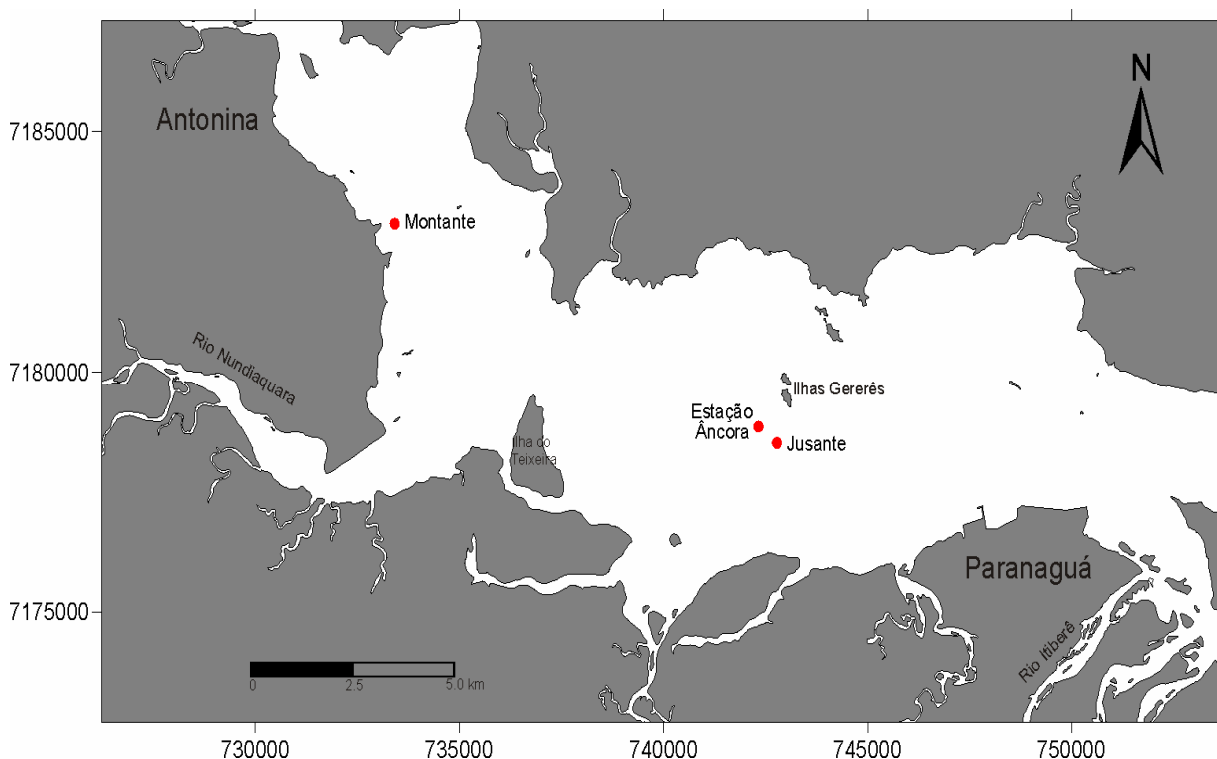


Figura 3. Localização dos pontos de coleta (coordenadas em UTM) de sedimento: ponto à montante, próximo à Ponta do Félix; ponto fixo, estação âncora na ZMT; ponto à jusante.

Para as análises de elementos metálicos, NOP e POP, o conteúdo da garrafa amostradora foi transferido para frascos de polietileno de 5 litros e conservados resfriados até a chegada no laboratório. Em paralelo, foram tomadas amostras de água para a determinação de nutrientes inorgânicos dissolvidos,

nitrogênio e fósforo total, pH, oxigênio dissolvido, salinidade, clorofila-a, feopigmentos e alcalinidade.

4.2. Análises de Laboratório

4.2.1. Amostras da coluna d' água

4.2.1.1. Alcalinidade e CO₂

A alcalinidade de uma amostra d' água é definida como o número de prótons, H⁺, necessários para neutralizar as bases presentes nessa água. Sua determinação procede de uma titulação da amostra por um ácido forte, descrito por CARMOUZE (1994).

As amostras foram armazenadas em frascos de polietileno de volume igual a 15 mL, em água à temperatura ambiente. O cálculo da alcalinidade é feito a partir do volume equivalente, através do programa de interações iônicas chamado ALCAGRAN. Através do valor encontrado da alcalinidade em (mg.dm⁻³) é feito o cálculo da saturação de CO₂, utilizando-se do mesmo programa.

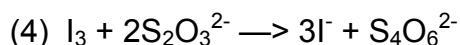
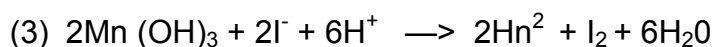
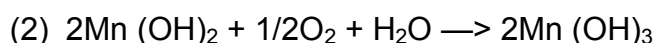
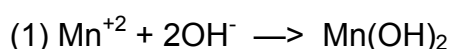
4.2.1.2. Oxigênio Dissolvido (OD)

Em relação aos gases dissolvidos, o oxigênio é um dos mais importantes na dinâmica e caracterização de ecossistemas aquáticos devido ao papel relevante em processos biológicos como a fotossíntese, a respiração e depuração da matéria orgânica detritica. A atmosfera e a fotossíntese são as principais fontes. Assim como outros gases, a solubilidade do oxigênio na água depende da temperatura e da pressão, com o aumento da temperatura e a diminuição da pressão ocorre redução da solubilidade do oxigênio na água. A saturação do oxigênio é a quantidade máxima de oxigênio que pode ser dissolvida na água em determinada pressão e temperatura (ESTEVES, 1988 *apud* TODESCHINI, 2004).

Para este parâmetro, a coleta de água foi feita em frasco de vidro com tampa esmerilhada de volume conhecido, tomando o devido cuidado para evitar o turbilhonamento e o borbulhonamento, pois estes interferem nos resultados. As amostras foram armazenadas no escuro, em água à temperatura ambiente até a chegada em laboratório. Procedeu-se então com a fixação do oxigênio utilizando os reagentes cloreto de manganês II e iodeto de potássio.

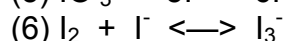
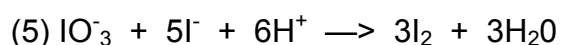
O método aplicado é o descrito por WINKLER (1888) modificado por GRASSHOFF *et. al.* (1983). Uma certa quantidade de O₂ fisicamente dissolvida em um determinado volume de água é quimicamente aprisionado por hidróxido de Mn II em um meio altamente alcalino. Forma-se um precipitado misto de hidróxido de Mn II e III, numa reação heterogênea (Equações 1 e 2). Após a fixação completa do oxigênio e precipitação dos hidróxidos de Mn II e III, a amostra é acidificada (Equação 3) e íons de Mn III são liberados quando o precipitado é dissolvido (pH 1-2,5). Esses íons de Mn⁺³ são altamente reativos e oxidam os íons iodeto (previamente adicionado na amostra junto com o Hidróxido de Potássio) a iodo. Num terceiro passo o iodo é titulado com tiosulfato de sódio (Equação 4), de concentração precisamente conhecida. O ponto final é observado através da virada da coloração inicialmente alaranjada para verde-azulado. O cálculo da concentração de oxigênio em mL.dm⁻³ é dado no Cálculo 1.

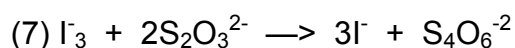
Equações:



O tiosulfato de sódio utilizado nas titulações é calibrado com uma solução que forneça uma quantidade conhecida de I₃⁻ que por sua vez é obtida com a titulação de uma solução de KIO₃ de concentração conhecida. A estequiometria das reações é dada nas Equações 5, 6 e 7 e a equação para o cálculo do fator de padronização é descrita na Cálculo 2.

Equações





Cálculo 1. Concentração de oxigênio em mL.dm⁻³

$$\text{O}_2 (\text{mL.dm}^{-3}) = (V \times f \times 112 / 50) \times (v / v-2)$$

Onde:

V = Volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação;

v = volume do frasco;

f = fator de padronização do tiosulfato de sódio; (Cálculo 2)

$$f = 5/V'$$

V' = volume gasto de tiosulfato de sódio na titulação da solução padrão de KIO₃;

A conversão para mg.dm⁻³ foi feita da seguinte forma (Cálculo 3):

Cálculo 3. Conversão das unidades de oxigênio dissolvido de mL.dm⁻³ para mg.dm⁻³

$$\text{O}_2 (\text{mg.dm}^{-3}) = \text{O}_2 (\text{mL.dm}^{-3}) * 1.43$$

4.2.1.3. pH e Salinidade

O potencial hidrogeniônico (pH) da água é uma das variáveis ambientais mais importantes. Sua interpretação torna-se difícil devido aos diversos fatores influenciáveis tais como: temperatura, salinidade, comunidade biológica, atividades humanas (agricultura e pecuária), intemperismo, chuvas dentre outras.

A salinidade indica a concentração média de sais dissolvidos na água, que pode ser definida como a quantidade total dos materiais sólidos, em gramas, contidos em um quilograma de água do mar quando todos os carbonatos são convertidos em óxidos, todos os brometos e iodetos substituídos por cloretos, e toda matéria orgânica completamente oxidada (PICKARD & EMERY, 1990).

O pH da água *in natura* foi medido com o pH-metro de campo da marca HANNA. Utilizando a mesma amostra, mediu-se a salinidade no refratômetro ATAGO. Dados de salinidade foram obtidos também através do equipamento do

laboratório de Física Marinha S4P, utilizado para fundeio e perfilagem, medindo intensidade e direção das correntes.

4.2.1.4. Material em Suspensão (seston)

Esta variável tem grande importância para as comunidades lóxicas, devido à capacidade desses materiais de transportar nutrientes e poluentes adsorvidos, podendo interferir na penetração da luz no ambiente (ESTEVEZ, 1988). A filtração da amostra em membrana com diâmetro de poros de 0,45 µm efetuou uma separação puramente arbitrária entre as frações dissolvida e particulada. A densidade da matéria particulada é tipicamente maior do que a da água do mar, e portanto ela tende a assentar (sedimentar). O filtrado (fração dissolvida) foi armazenado para a análise dos nutrientes inorgânicos dissolvidos e o material retido na membrana foi congelado até análise do seston. O método seguido de STRICKLAND & PARSONS (1972) baseia-se na diferença (em mg) entre o peso corrigido do filtro com amostra e o peso do filtro vazio dividida pelo volume de amostra filtrada em L (Cálculo 4).

Cálculo 4. Concentração de material em suspensão em mg.dm⁻³

$$S \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)} = \frac{\text{peso filtro com amostra corrigido} - \text{peso filtro vazio}}{\text{Volume filtrado}} \times 1000$$

Onde:

S = concentração de material em suspensão

Após a análise do seston, os filtros foram congelados até a determinação do carbono orgânico particulado (COP) e do nitrogênio e fósforo orgânicos particulados.

4.2.1.5. Clorofila-a

A clorofila *a* é um composto de ocorrência exclusiva em material vegetal que pode variar independentemente da biomassa em resposta a variáveis ambientais, como a intensidade de luz (STEELE & BAIRD, 1965), disponibilidade de nutrientes (YENTSCH & VACCARO, 1958), e composição da comunidade fitoplanctônica (STRATHMANN, 1967). São ainda características importantes deste composto, a sua participação ativa na fotossíntese e a sua rápida degradação em células mortas (GAMEIRO, 2000).

Para a avaliação do aporte de matéria orgânica de origem fitoplanctônica, foram analisadas as concentrações de clorofila-a através da metodologia de STRICKLAND & PARSONS (1972). Após repouso dos filtros na acetona 90% no congelador por 24 horas, as amostras foram centrifugadas e quantificadas em fluorômetro Turner Designs, modelo AU-10. Os valores relatados pelo fluorômetro antes da acidificação indicam a clorofila-a (Cálculo 5).

Cálculo 5. Teor de clorofila-a em $\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\text{Clor } (\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}) = (r / (r-1)) \times (F_a - F_d) \times (v / V)$$

Onde:

r = Fator do fluorômetro (2,014);

F_a = fluorescência antes da acidificação;

F_d = fluorescência depois da acidificação;

v = volume (mL) de acetona 90%;

V = volume (mL) filtrado da amostra.

4.2.1.6. Nutrientes

Os métodos para análise dos nutrientes seguem o descrito por GRASSHOFF *et. al.* (1983) . O cálculo geral para os nutrientes é apresentado a seguir (Cálculo 6).

Cálculo 6. Fórmula para o cálculo dos nutrientes em $\mu\text{mol.dm}^{-3}$

$$C_i (\mu\text{mol.dm}^{-3}) = (\text{Abs amostra} - \text{Abs branco}) * F \text{ calibração}$$

Onde:

C_i = concentração do nutriente analisado

Abs = absorvância

Fc = fator de calibração (Cálculo 7).

Cálculo 7. Cálculo do fator de calibração.

$$F_{\text{calibração}} = \frac{\text{concentração da solução padrão}}{(\text{Abs padrão} - \text{Abs branco})}$$

Fosfato

O fosfato é um importante nutriente responsável, em muitos casos, pela ocorrência da eutrofização, pois é indispensável para o crescimento das algas, fazendo parte da composição dos compostos celulares (UNIVERSIDADE DA ÁGUA, 2007). Como fontes, podem-se citar os adubos, decomposição da matéria orgânica, detergentes, o material particulado presente na atmosfera e solubilização das rochas. Sob condições de baixas quantidades de oxigênio, o fosfato é liberado facilmente na coluna d' água.

Em uma alíquota de 15mL de amostra foram adicionados ácido ascórbico e reagente mistura para fosfato, os quais reagindo com o fosfato, promovem a formação do complexo colorido. A leitura da absorvância no espectrofotômetro foi

feita em comprimento de onda = 880nm após a adição dos reagentes, 15 minutos devido à possibilidade de interferência do silicato.

Silicato

Este nutriente é de grande importância na constituição de alguns grupos de algas como as diatomáceas e na produtividade geral do sistema. Devido a sua composição, as rochas ígneas influenciam diretamente a concentração de silicato (TODESCHINI, 2004).

Em 10mL de amostra são adicionados reagentes mistura para silicato (heptamolibidato de amônio tetra hidratado), ácido oxálico (10% p.v⁻¹) e ácido ascórbico (2,8% p.v⁻¹) nesta ordem, sempre agitando entre cada adição. Os compostos de sílica dissolvida reagem com solução de molibdato, quando a amostra é acidificada. Essas reações são necessárias para a manutenção da estabilidade dos compostos formados. A leitura é feita após 20 minutos em comprimento de onda = 810nm, quando a reação atinge seu máximo.

Compostos Nitrogenados

Os compostos nitrogenados estão entre as variáveis mais importantes para o conhecimento do metabolismo de ecossistemas aquáticos devido a sua participação na formação das proteínas (ESTEVES, 1988). As principais fontes naturais são as chuvas e os materiais orgânico e inorgânico de origem alóctone.

Como nitrato, o nitrogênio apresenta sua forma mais estável em ambientes oxidantes e juntamente com o amônio, tornam-se fontes de nitrogênio para os produtores primários. A presença de nitrito e amônio geralmente indica a ocorrência de fonte de contaminação orgânica.

Amônio

As alíquotas de 25mL de amostras foram colocadas em frascos de vidro de tampa esmerilhada, enxaguados várias vezes com água recém destilada e com a amostra. Adicionou-se os reagentes fenol, citrato para amônio, ácido diclorocianurico (DTT), sempre agitando o frasco. Após a adição as amostras ficaram no escuro durante 12 horas e lidas em espectrofotômetro em comprimento de onda igual a 630 nm.

Nitrito

A detecção do nitrito baseia-se na reação deste com uma amina aromática formando um composto que reage com uma amina aromática secundária.

Retirou-se alíquota de 15mL da amostra e adicionaram-se os reagentes sulfanilamida e N(1-naftil)-etilenodiamina (NED), nesta ordem. Após o tempo de reação de 15 minutos, as amostras foram lidas em comprimento de onda de 540 nm.

Nitrato

A determinação do nitrato foi feita a partir da redução do nitrato a nitrito. O redutor utilizado, a coluna de grânulos de cádmio envoltos em um manto de íons de cobre possui essa função na análise. Depois de reduzidas, as amostras foram tratadas como nitrito, adicionando os mesmos reagentes e lidas com o mesmo comprimento de onda no espectrofotômetro.

4.2.1.7. Nitrogênio e Fósforo Total (NPT)

Utilizaram-se amostras sem filtrar para a determinação de NPT. Foi adicionada uma solução oxidante em 50mL da amostra nos frascos tipo Duran, em seguida autoclavados por 45 minutos à 120°C. Foram feitos dois brancos, sendo um

deles sem a solução oxidante e ambos digeridos. Após esse processo, as amostras foram tratadas como nitrato e fosfato, utilizando a mesma metodologia dos nutrientes. O cálculo é dado em $\mu\text{mol.dm}^{-3}$ (Cálculo 8).

Cálculo 8. Concentração do NPT em $\mu\text{mol.dm}^{-3}$

$$C (\mu\text{mol.dm}^{-3}) = ((A - BD) - BA) \times Fc$$

Onde:

C = concentração da amostra (para o PO_4^{3-} ou NO_3^-);

A = Absorbância da amostra;

BD = Absorbância do branco digerido;

BA = Absorbância do branco da amostra;

Fc = fator de correção (Cálculo 9).

Cálculo 9. Fator de correção

$$Fc = 1 / (\text{absorbância do padrão} - \text{absorbância do branco da amostra})$$

4.2.2. Amostras do Material Particulado em Suspensão (agregados)

Após chegada em laboratório, calculou-se através de uma simples regra de três, o volume de água a ser filtrado, a fim de que se obtivesse a quantidade de material particulado suficiente para a análise dos metais. Este cálculo foi baseado no protocolo de coleta e análise de sedimento e material em suspensão elaborado por pesquisadores da FURG, titulado Projeto Millenium. Considerando-se que a concentração mínima de MPS seria de 50 e 30 mg.dm^{-3} , nas águas de fundo e superfície, respectivamente, determinou-se que para amostras de fundo fossem filtrados 2L e amostras de superfície 3,6L.

No material particulado em suspensão analisaram-se os metais cádmio (Cd), ferro (Fe) e manganês (Mn) e o elemento arsênio (As).

4.2.2.1. Preparo do material

Todo o material utilizado nesta parte foi previamente descontaminado com HNO₃ 10%, ficando imerso no ácido por 24 horas, inclusive o material da coleta (HATJE *et. al.*, 2001).

As membranas de celulose permaneceram na solução de ácido nítrico durante 24 horas. Após esse tempo, foram lavadas com aproximadamente 50 mL de água deionizada, secas em estufa e pesadas em balança de precisão de 5 casas decimais da marca Mettler, H51AR.

4.2.2.2. Procedimento

As amostras foram filtradas em filtros de fibra de vidro Ø 47 (± 0,5 mm) da marca Schleicher & Schuell (GF-52C). Os filtrados foram descartados e as membranas acondicionadas em placas de petri de polietileno. Então, levadas à estufa à 60°C durante 24 horas, esfriadas em dessecador e pesadas da mesma forma que do preparo do material.

4.2.2.3. Extração

Visando a determinação das concentrações pseudototais de metais pesados, foi feita a digestão das amostras de material particulado utilizando água régia (HCl : HNO₃) na proporção 3:1 da seguinte maneira: os filtros de cada amostra foram colocados em cadinhos de teflon adicionados de 10 mL da água régia e levados à chapa durante 3 horas ou até chegarem a sais úmidos. As extrações foram então filtradas em papel filtro faixa branca da marca Whatman e avolumadas com água deionizada a 50 mL.

4.2.2.4. Quantificação

As extrações foram lidas no equipamento ICP OES, modelo Vista Pró-Varian (2000), através da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio induzido com configuração axial, feitas no Laboratório de Química Ambiental no Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR). As linhas analíticas para os metais foram As (193,696 nm), Cd (214,439 nm), Fe (238,204 nm) e Mn (257,610 nm), com os seguintes limites de quantificação: As (0,02 mg.dm⁻³), Cd (0,002 mg.dm⁻³), Fe (0,05 mg.dm⁻³) e Mn (0,005 mg.dm⁻³). O limite de detecção foi estabelecido de baseado em resultados dos sedimentos superficiais analisados por SÁ (2003) na mesma área. Os resultados do equipamento foram dados em mg.L⁻¹ e convertidos para mg.kg⁻¹, conforme o Cálculo 10.

Cálculo 10. Concentração de metais em mg.kg⁻¹.

$$\text{Concentração de metais (mg.kg}^{-1}\text{)} = \frac{\text{leitura (mg.L}^{-1}\text{)} \times \text{volume extrato (=50 mL)}}{\text{Massa da amostra (mg)}}$$

4.2.2.5. Análises de de Carbono Orgânico Particulado (COP) e Nitrogênio e Fósforo Particulados (NPP)

Procedeu-se o descongelamento dos filtros utilizados para a análise do material particulado em suspensão. Quando descongelados, à temperatura ambiente os filtros foram pesados inteiros novamente, então cortados ao meio com o cuidado de não perder o material particulado, sendo que na primeira metade foi analisado o COP e na segunda metade o NPP. As duas metades foram então pesadas separadamente.

Nitrogênio e fósforo particulados (NPP)

O método para análise do NPP segue o mesmo do NPT da coluna d'água, diferenciando-se apenas na utilização da segunda metade adicionada diretamente da solução oxidante e da água, e na filtragem feita com papel de filtro Whatman faixa branca realizada após o esfriamento dos frascos Duran. O procedimento é então idêntico ao do NPT da coluna d'água.

Carbono Orgânico Particulado (COP)

O método de STRICKLAND & PARSONS (1972) consiste na oxidação do carbono orgânico, presente no material particulado em suspensão (primeira metade), com dicromato de potássio em meio ácido e medição do decréscimo na extinção da solução amarela de dicromato após a sua redução pela matéria orgânica. O cálculo da concentração de carbono é dado nos Cálculos 11 e 12.

Cálculo 11. Concentração em mg C.g⁻¹ de sedimento seco

$$C \text{ (mg C.g}^{-1} \text{ sedimento seco)} = \text{concentração na amostra} / \text{peso}$$

Cálculo 12. Concentração na amostra

$$\text{Conc} = (\text{volume da titulação} \times \text{fator de correção}) / 1000$$

O fator de correção para o carbono é calculado segundo o Cálculo 13.

Cálculo 13. Fator de correção

$$F_c = 1500 / B - G$$

Onde:

F_c = fator de correção;

B = volume gasto na titulação do branco (mL);

G = volume gasto na titulação do padrão de glicose (mL).

4.2.3. Sedimento

As amostras de sedimentos superficiais foram preparadas de duas maneiras, seguindo a necessidade de cada parâmetro.

4.2.3.1. Preparo 1

Para as análises dos metais, tomaram-se os mesmos cuidados no preparo dos materiais, descontaminando tudo com o HNO₃ 10% (HATJE *et. al.*, 2001).

A fração utilizada para esta análise foi a menor que 63µm. Para a obtenção dessa fração, foi necessário o peneiramento da amostra ainda úmida. Após a filtração, acondicionou-se essa fração nas placas de petri para posterior secagem na estufa a 60°C. Os sedimentos depois de secos foram macerados até a obtenção de um pó fino.

4.2.3.2. Preparo 2

Para o NPT e o carbono orgânico total, os sedimentos foram secos em estufa à 60°C e macerados a seguir.

O método de carbono orgânico total (COT) para sedimentos é o mesmo do material particulado. Utilizou-se 0,100 g de sedimento preparado para este parâmetro.

Para o nitrogênio e fósforo totais (NPT) o procedimento realizado foi igual ao material particulado, salvo a quantidade de amostra, 0,015g do sedimento preparado.

4.2.3.3. Extração e quantificação

A extração foi feita com 0,5000 g do sedimento preparado conforme o preparo 1, seguida do procedimento 4.2.2.3. utilizado para o material particulado.

A quantificação foi feita utilizando o mesmo método das determinações de material particulado e calculado conforme o Cálculo 10.

4.3. Análise estatística

Para verificar o padrão de variação sazonal e com a fase da maré das variáveis investigadas e suas interrelações, optou-se pelo uso da análise dos componentes principais (PCA – principal component analysis), multivariada, a qual supera problemas intrínsecos que ocorrem ao processar os dados como: dimensionalidade, colinearidade, ruído e a lacuna de alguns dados. Para o PCA da coluna d' água foi utilizado o software Statistical Primer. Para a elaboração dos gráficos e da matriz de correlação (sedimentos superficiais) foi usado o software Statistic versão 6.0.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão são apresentados a seguir de acordo com o compartimento investigado: coluna d'água, material particulado em suspensão (agregados) e sedimentos de fundo (superficiais). As variáveis físicas, comuns a todas as amostras são apresentadas inicialmente. Os anexos são exibidos os resultados na forma de 5 tabelas.

5.1. Caracterização Físico-Química da Coluna D'água

5.1.1. Variáveis físicas

Temperatura

As campanhas amostrais realizadas no verão apresentaram temperaturas de 24,76°C a 26,27°C, sendo que a maior variação (em torno de 1,51°C) ocorreu durante a maré de sizígia. Em contraste, nas campanhas de inverno a temperatura da água exibiu uma maior estabilidade térmica, com valores entre 21,07 e 22,16°C o que resultou em uma baixa variação (1,09°C).

As menores temperaturas de inverno (quadratura) podem ser explicadas pela passagem de uma frente fria no dia da coleta (02/08/06) que causou uma queda na temperatura do ar e, conseqüentemente, uma diminuição na temperatura da coluna d' água.

Em ambientes estuarinos a variação horizontal da temperatura é menor em relação às águas oceânicas, e apresenta pouca estratificação vertical devido à baixa profundidade, pois a ação dos ventos acaba misturando as águas, tornando-as mais homogêneas. Apesar da pequena expressão desta variação vertical, o pequeno gradiente positivo observado em direção à superfície pode ser relacionado com a incidência direta dos raios solares.

Salinidade

No verão, a salinidade variou entre 18 e 27, com maiores valores nas amostras de fundo, durante as marés de enchente. Nas campanhas de inverno a salinidade oscilou de 27 até 31, também com valores maiores nas amostras de fundo e menores nas de superfície.

O eixo E-W exhibe um padrão de estratificação salina somente em situações de fortes marés vazantes ocorridas principalmente no período chuvoso de verão (KNOPPERS *et. al.*, 1987). Nos demais períodos, observa-se uma variação espacial no padrão de estratificação, com as águas bem misturadas no setor externo e uma progressiva estratificação em direção ao interior da baía. Nota-se que a salinidade superficial aumenta pelo efeito da evaporação (período seco) e diminui com a precipitação (período chuvoso).

MANTOVANELLI (1999) relata que cerca de 54% da água continental é proveniente das bacias de Paranaguá e Antonina, mostrando dessa forma que o estuário recebe uma influência significativa do aporte de água doce. O tempo de renovação da água doce varia de 3 a 10 dias, sendo que no verão em condições de elevado e constante aporte de água doce esse tempo tende a ser menor.

Segundo KNOPPERS *et al.* (1987) e MARONE *et al.* (1995) o CEP é classificado como parcialmente misturado, do tipo B (Figura 4) apresentando um gradiente halino horizontal com maiores valores próximos à desembocadura e menores na região de Antonina.

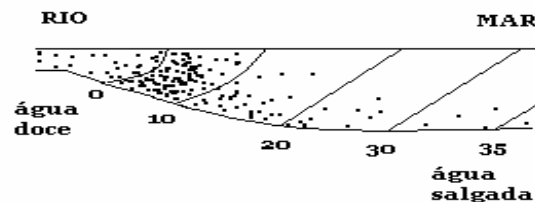


Figura 4. Estuário tipo B ou parcialmente misturado
Fonte: DAVIS, (1985) modificado.

No presente estudo, essa variação ocorreu dentro das expectativas, já que a penetração da cunha salina acontece durante a enchente, que devido à maior densidade, adentra no estuário pela parte inferior e, com a entrada da água marinha o estuário tende a ficar mais salino. Assim, os menores valores ocorreram consistentemente nas águas de superfície no final da maré vazante (PRITCHARD, 1967). O mesmo comportamento foi observado por HARTMANN *et al.* (1991) em todas as seções de coletas na Lagoa dos Patos (RS), com valores mais elevados na água de fundo.

A distribuição da salinidade indicou presença de águas mais salinas durante as enchentes nas campanhas de inverno. ABRAHÃO (2000) estudando a região euhalina da baía de Paranaguá obteve dados de comportamento semelhante, com valores maiores durante o inverno. Esse fato das águas mostrarem-se menos salinas no verão é descrito por PRITCHARD (1967), já que esse período é caracterizado pela ocorrência de chuvas que tendem a diluir as águas do estuário. Um estudo realizado por GAMEIRO (2000) no estuário do Tejo, classificado como de meso-maré apresenta um padrão de comportamento da salinidade com valores mais elevados no verão, decrescendo até o final do inverno mostrando como o regime de marés pode influenciar a salinidade, além das características físicas deste estuário pertencente ao hemisfério norte.

A temperatura e a salinidade, são de grande importância porque suas características ajudam a identificar um tipo de água e, juntamente com a pressão, determinam sua densidade (WEYKAMP, 2004).

Altura da Maré

A maré comportou-se de maneira típica, com maiores variações nas marés de sizígia de ambas campanhas (verão e inverno), o que pode ser observado nas figuras 5 e 6.

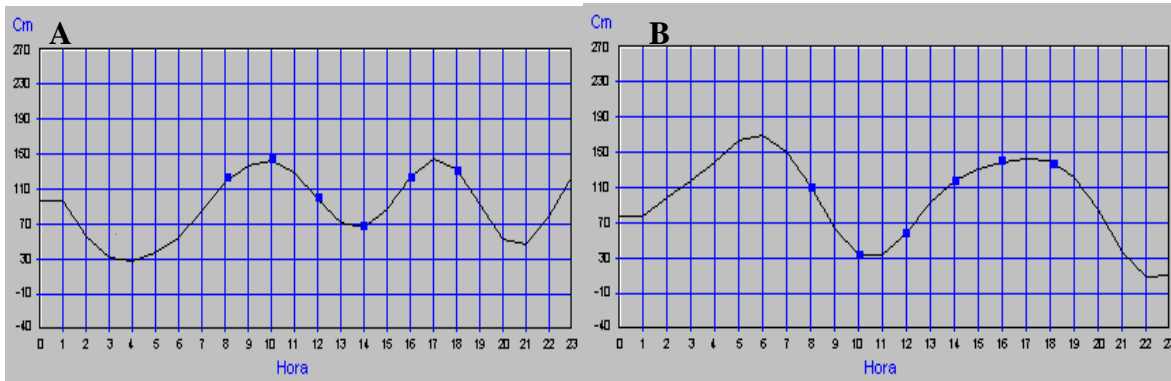


Figura 5. Variação da maré durante as campanhas de verão (período chuvoso) no eixo E-W do Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá. (A) Coleta de 8/12/05, maré de quadratura;(B) Coleta de 16/12/05, maré de sizígia.
 Fonte: UFPR, 2005.

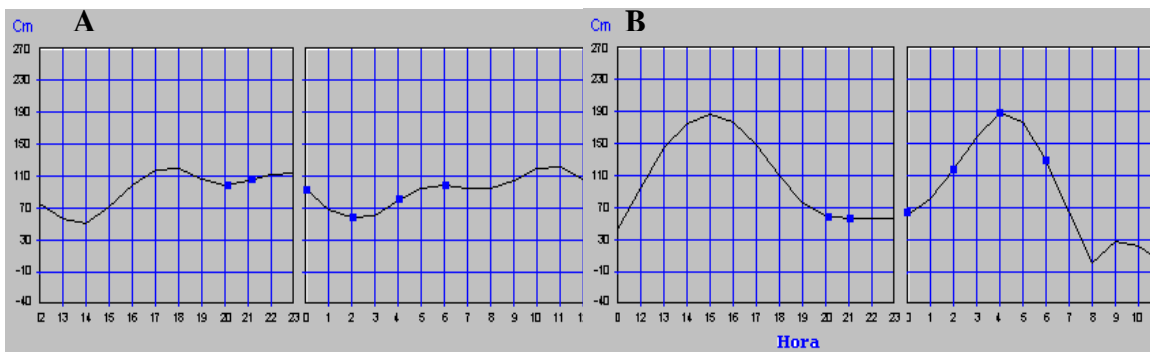


Figura 6. Variação da maré durante as campanhas de inverno (período seco) no eixo E-W no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá. (A) Coleta de 02 e 03/08/06, maré de quadratura;(B) Coleta de 08 e 09/08/06, maré de sizígia.

Praticamente todas as variáveis investigadas sofreram influência direta das marés. Na campanha de verão essa variação entre as marés foi mais homogênea enquanto que na campanha de inverno, a quadratura apresentou uma variação mais acentuada, em relação à sizígia.

Algumas observações de campo merecem destaque, posto que podem auxiliar na interpretação dos resultados encontrados. Observou-se durante a coleta na maré de quadratura de verão, uma forte vazante na amostragem das 12:00 horas, carregando material vegetal como folhas e tocos, provavelmente proveniente da descarga de água fluvial e margens do estuário. Nessa mesma campanha, às 14:00 horas no início da enchente, a passagem de um navio nas

proximidades da estação âncora causou uma leve agitação na água. Essa agitação pode causar a ressuspensão das partículas sedimentadas, provocando o aumento dos teores de material particulado em suspensão (agregados) e a transferência de contaminantes para a coluna d' água. A partir das 16:00 horas, observou-se a entrada de ondas superficiais, vento leste e a passagem de uma draga no sentido da desembocadura. Na coleta de sizígia de verão o mar estava calmo, sem agitação e sem ventos. Entretanto, como na coleta anterior, houve passagens de navios e dragas ao longo do dia.

Nas campanhas realizadas na maré de quadratura do inverno não ocorreu uma grande variação na altura da maré. Na coleta durante a maré de sizígia, em contraste, verificou-se uma variação acentuada da altura da maré.

5.1.2. Caracterização da qualidade da água

Os resultados do presente estudo foram comparados com dados obtidos por outros autores que estudaram a mesma área, estudos de outras áreas e confrontados com a Resolução do CONAMA 357/05 que estabelece limites para diversas classes de águas (doces, salobras e salinas) das variáveis ambientais, visando a qualidade d' água. Esta legislação substitui o CONAMA 20/86 e segundo a nova resolução, as águas estuarinas são incluídas na Classe 1 para águas salobras (salinidade variando de 0,5 a 30) destinadas a:

- ⇒ À recreação de contato primário, conforme Resolução CONAMA nº 274 de 2000;
- ⇒ À proteção das comunidades aquáticas;
- ⇒ À aquicultura e atividade de pesca;
- ⇒ Ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado;
- ⇒ À irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película e à irrigação de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto.

As variáveis analisadas para a coluna d' água podem ser visualizadas nos Anexos 1 e 2.

A Tabela 3 com limites classificatórios para qualidade d' água estuarina foi construída baseada em LIKENS (1975), RAST & LEE (1978), NIXON (1995) e CARMOUZE (1994).

Tabela 3. Limites citados para classificação da qualidade d' água para estuários.

| Indicador | Limites Considerados |
|--|----------------------|
| pH | 6,5 – 9,0 |
| Saturação de CO ₂ (%) | <100 |
| Oxigênio dissolvido (mg.dm ⁻³) | >6,5 |
| Clorofila-a (µg.dm ⁻³) | 1 – 10 |
| Ortofosfato (µmol.dm ⁻³) | <31 |
| Amônio (µmol.dm ⁻³) | 20 – 30 |
| Nitrato (µmol. dm ⁻³) | 10 – 100 |

pH

O pH apresentou valores de 7,48 a 7,95 durante as campanhas de verão e de 7,47 a 8,04 no inverno. A Figura 7 ilustra o comportamento do pH nas quatro campanhas amostrais, relatando a maior variação durante o inverno.

Esperava-se que os menores valores de pH ocorressem nas campanhas de inverno, por terem sido efetuadas no período noturno (das 18:00 até 6:00 horas), sem luz para a fotossíntese fitoplanctônica e, portanto com predominância dos processos de respiração que produzem gás carbônico diminuindo o pH. Entretanto, o efeito conjunto da predominância de águas mais salinas e mais tamponadas com temperaturas mais baixas, reduzindo as taxas metabólicas podem explicar esta aparente discrepância.

O pH apresentou seus valores classificados como normais, enquadrando-se na qualidade “boa” para águas estuarinas, sendo que os valores máximos dos dois períodos (chuvoso e seco) foram obtidos nas marés de quadratura. Observou-se uma pequena redução do pH com a diminuição da salinidade. Em relação ao CONAMA 357/05, o pH também está dentro da faixa permitida.

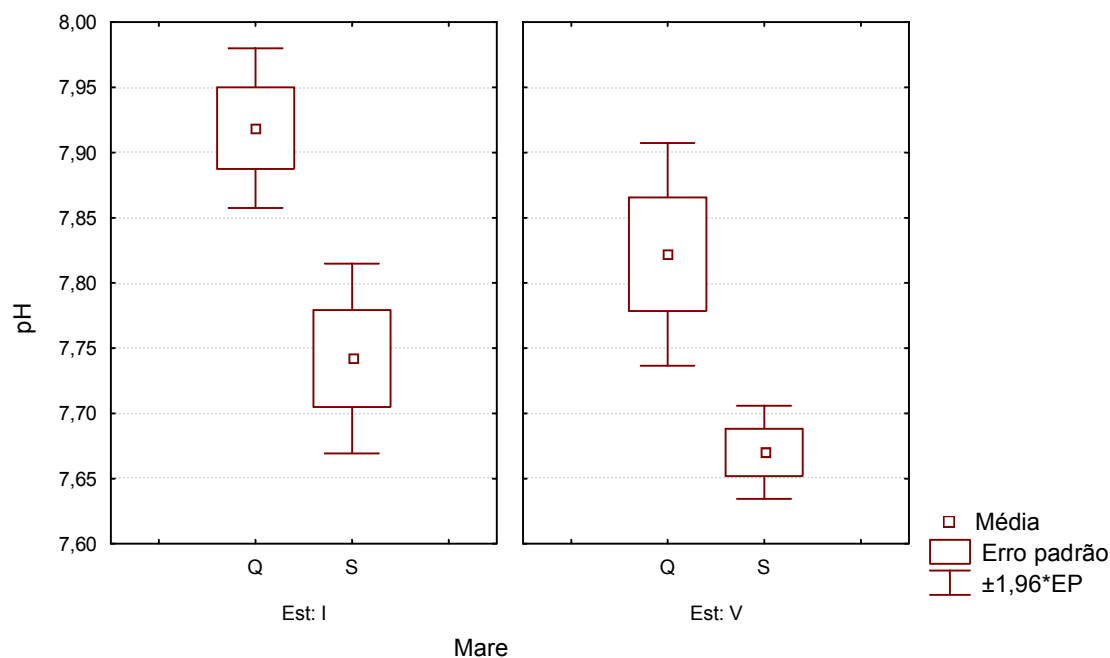


Figura 7. Comportamento do pH nas campanhas de inverno e verão nas marés de quadratura e sizígia no eixo E-W do Complexo Estuarino de Paranaguá.

Nota: No eixo x: Est = estação; I = inverno; V = verão; Q = maré de quadratura; S = maré de sizígia

Carbono Inorgânico Dissolvido Total

Os índices de saturação de CO_2 calculados a partir da alcalinidade mostraram nas campanhas de verão valores na faixa de 217 a 692% de saturação e nas campanhas de inverno 125 a 992%. Por outro lado, os elevados níveis de saturação do CO_2 atingindo seus máximos de 692% no verão e 992% no inverno, enquadrando-se na categoria “ruim” segundo a Tabela 3, sugerem que o principal fator para explicar o incremento do pH no inverno foi a salinidade. As águas estuarinas apresentam por natureza próprias espécies dissolvidas provenientes de rochas, que neutralizam a acidez da água. Os níveis de CO_2 indicam, entretanto, aportes alóctonos de matéria orgânica, sugerindo que a região da ZMT do sistema apresentou um metabolismo predominantemente heterotrófico durante os dois períodos estudados, em concordância com o estudo de MARONE *et al.* (2005).

Pigmentos Fotossintéticos

Maiores concentrações de pigmentos fotossintéticos ocorreram durante o verão, na faixa de 0,85 – 6,83 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, sendo que quase todas as amostras apresentaram teores acima de $1\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. As campanhas de inverno exibiram teores no intervalo $-0,62$ até $6,33 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. A Figura 8 apresenta a variação da concentração da clorofila nas quatro campanhas amostrais.

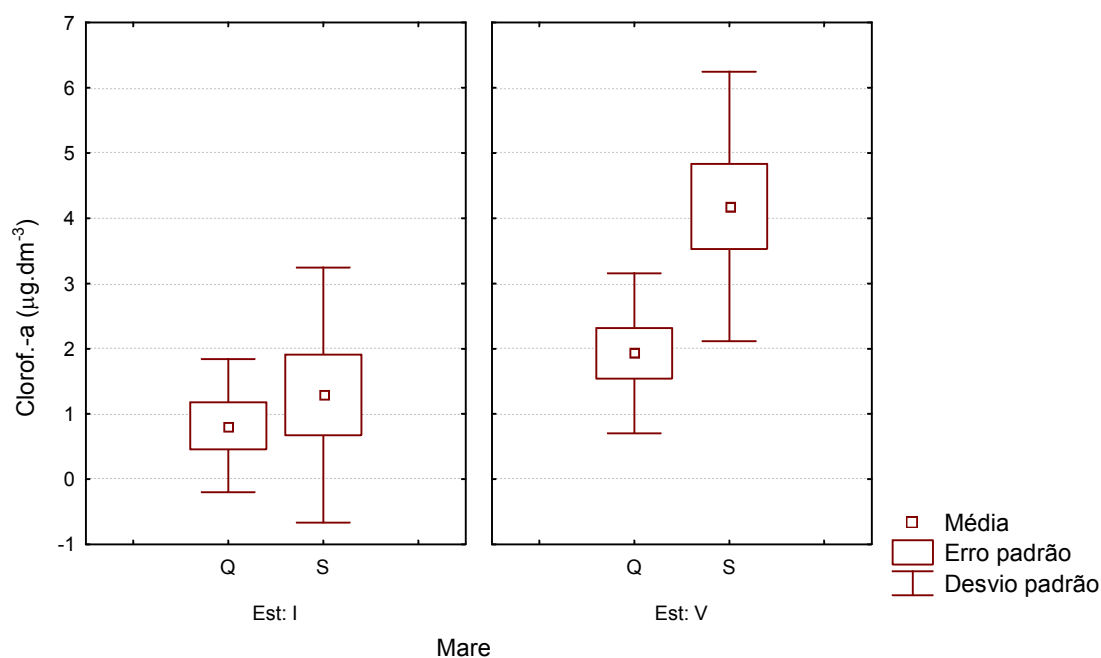


Figura 8. Comportamento da clorofila-a nas campanhas de inverno e verão nas marés de quadratura e sizígia no eixo E-W do Complexo Estuarino de Paranaguá. Nota: No eixo x: Est = estação; I = inverno; V = verão; Q = maré de quadratura; S = maré de sizígia.

Em contraste, os teores de clorofila-a (Tabela 3) permitem que a qualidade da água durante essas campanhas seja classificada como “boa”. De um modo geral, as maiores concentrações de clorofila-a estiveram associados às águas de menor salinidade, sugerindo a importância do aporte continental de nutrientes favorecendo o incremento da biomassa fitoplanctônica. A clorofila-a mostrou uma relação inversa com o material particulado em suspensão (seston). Os maiores valores de MPS durante o inverno podem ser explicados pelo comportamento atípico das chuvas ocorridas nesse período que ressuspenderam os sedimentos

de fundo aumentando a concentração do MPS. Outro fator que colaborou para baixos valores de clorofila-*a* durante o inverno foi a provável redução da fotossíntese. O aumento do MPS causa uma maior turbidez, fato que poderia limitar o desenvolvimento dessas comunidades devido à diminuição da incidência luminosa. No caso da baía de Paranaguá esse fator pode ter sido determinante, visto que essas variáveis apresentaram correlação inversa significativa, como também verificado por PELLENS (1997) no estuário do rio Itajaí-açú em Santa Catarina que registrou a maior concentração da biomassa fitoplanctônica concomitante com os menores valores de seston. Durante o inverno, tanto na maré de quadratura quanto na sizígia os baixos teores desse pigmento (faixa de 0,07 a 1,0 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) da maioria das amostras evidenciam que o desenvolvimento do fitoplâncton sofreu algum tipo de limitação, a qual parece ter sido a carência de luz na região da ZMT. Naturalmente, outros fatores podem estar co-atuando, como é o caso do curto tempo de renovação da água da Baía de Paranaguá, em torno de 3,4 dias, conferindo menor estabilidade ao compartimento de produção fitoplanctônica.

Material Particulado em suspensão

As concentrações de material particulado em suspensão variaram de 2,62 a 81,01 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ nas campanhas de verão e de 18,49 a 117,09 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ nas campanhas de inverno. A Figura 9 retrata a variação do MPS durante as quatro campanhas amostrais, mostrando os maiores valores na quadratura de inverno e comportamento conservativo durante o verão.

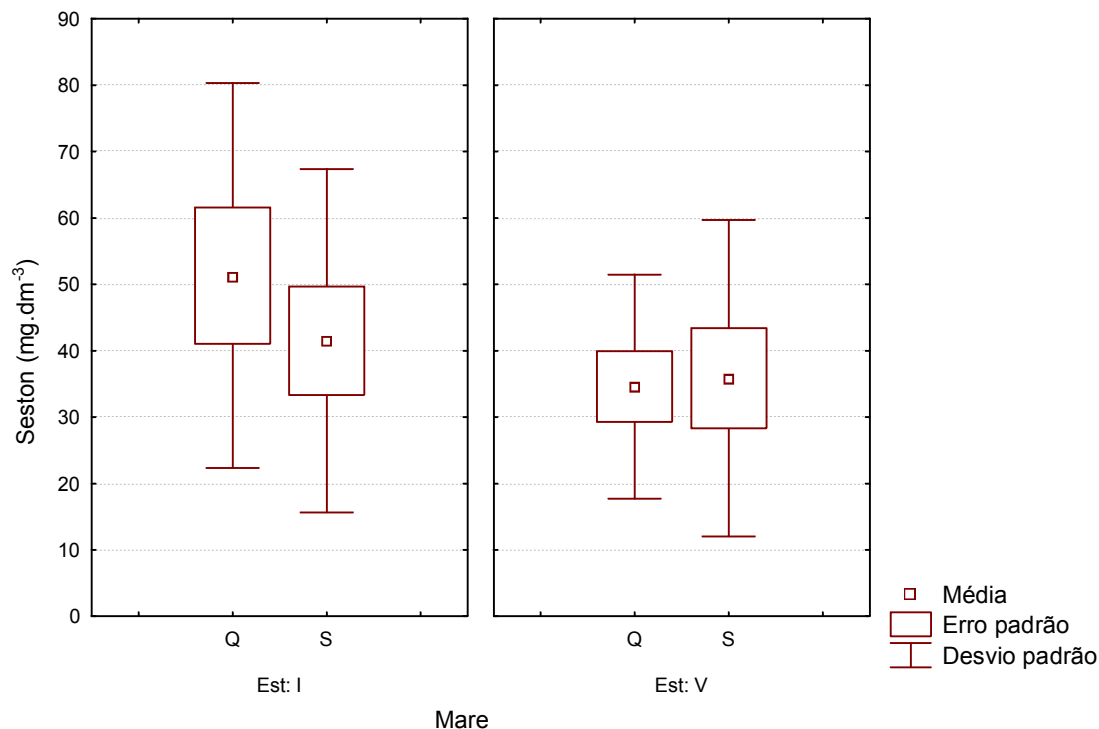


Figura 9. Comportamento do seston nas campanhas de inverno e verão nas marés de quadratura e sizígia no eixo E-W do Complexo Estuarino de Paranaguá. Nota: No eixo x: Est = estação; I = inverno; V = verão; Q = maré de quadratura; S = maré de sizígia.

A concentração do MPS apresentou-se mais elevada na campanha de inverno na maré de quadratura. Geralmente, o período chuvoso mostra um incremento no MPS em relação ao período seco. Porém, como já citado o comportamento sazonal atípico em relação às chuvas pode explicar tal discrepância. Dentre as fontes incrementadoras de MPS pode-se citar: altos índices de pluviosidade, maré vazante carreando material continental para o estuário, ressuspensão de sedimentos causada tanto por fatores naturais como a passagem de navios e nesse caso, principalmente por se tratar da zona de máxima turbidez.

Oxigênio Dissolvido

Os teores de oxigênio dissolvido nas coletas de inverno variaram de 6,47 até 8,10 mg.dm⁻³ e nas de verão de 5,61 a 7,61 mg.dm⁻³. As concentrações de oxigênio mostraram-se constantes podendo ser visualizadas na Figura 10.

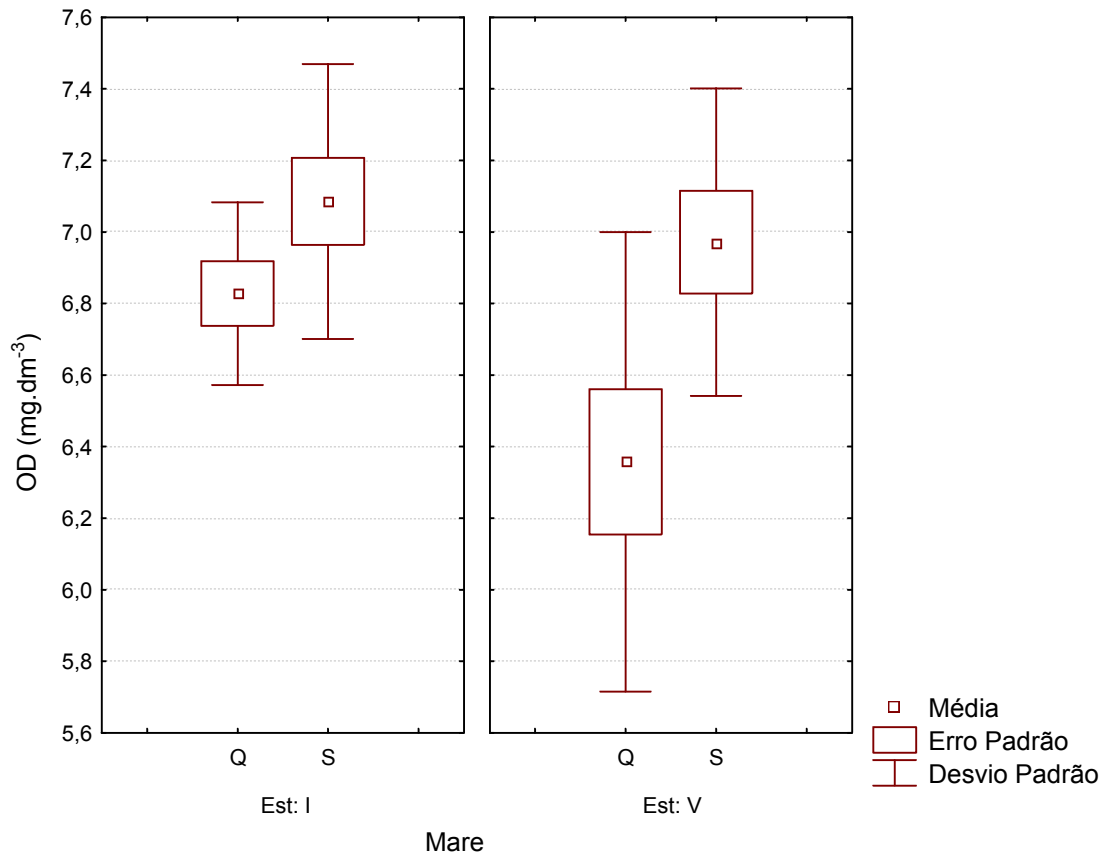


Figura 10. Comportamento do oxigênio dissolvido nas campanhas de inverno e verão nas marés de quadratura e sizígia no eixo E-W do Complexo Estuarino de Paranaguá.

Nota: No eixo x: Est = estação; I = inverno; V = verão; Q = maré de quadratura; S = maré de sizígia.

Os resultados de supersaturação indicam que o oxigênio presente na água no momento das campanhas, tanto de verão quanto de inverno suprem as necessidades da comunidade pelágica. Valores de verão geralmente menores que 5 mg.dm^{-3} (variação de 4 à $7,5 \text{ mg.dm}^{-3}$) ocorrem nas águas de fundo dos setores mediano e interno (MACHADO & SÁ, 2005).

De um modo geral, os teores de OD encontraram-se acima de $6,5 \text{ mg.dm}^{-3}$, como dita a Tabela 3. Apenas algumas amostras da maré de quadratura de verão apresentaram valores pouco abaixo desse limite, porém todos se enquadraram na legislação estabelecida pelo CONAMA 357/05 (OD não inferior a 5 mg.dm^{-3}). A

média da concentração de OD de verão é $6,38 \text{ mg.dm}^{-3}$ e de inverno $7,03 \text{ mg.dm}^{-3}$. Para o cálculo dessa média, optou-se por extrair o valor *outlier* encontrado ($25,38 \text{ mg.dm}^{-3}$) em uma amostra de fundo da campanha de verão na maré de sizígia.

Nutrientes Inorgânicos Dissolvidos

Os resultados brutos encontrados para os nutrientes fosfato (PO_4^{3-}), nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), silicato (Si(OH)_4^-) e amônio (NH_4^+) podem ser visualizados nos anexos 1 e 2.

Os valores dos nutrientes fosfato (PO_4^{3-}), nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), silicato (Si(OH)_4^-) e amônio (NH_4^+) demonstraram uma variabilidade sazonal muito pequena. Entretanto, ao contrário do relatado por outros estudos (KNOPPERS *et al.*, 1987; MACHADO *et al.*, 1997; LANA *et al.*, 2000), os maiores valores para os nutrientes ocorreram durante o inverno, salvo o fosfato e o nitrito, ambos na maré de quadratura do verão. Isto mostra o papel da drenagem continental sobre o padrão dessas variáveis ocasionado pelas chuvas e evidencia a variabilidade interanual, associada a fenômenos meteo-oceanográficos - EL-Niño-Oscilação Sul - como também verificado por BRANDINI (2000).

Nas campanhas de verão, o fosfato (PO_4^{3-}) apresentou valores de 0,33 a $3,28 \mu\text{mol.dm}^{-3}$ enquanto que nas campanhas de inverno ficou na faixa de 0,40 a $1,14 \mu\text{mol.dm}^{-3}$. As variações das concentrações de fosfato são apresentadas na Figura 11.

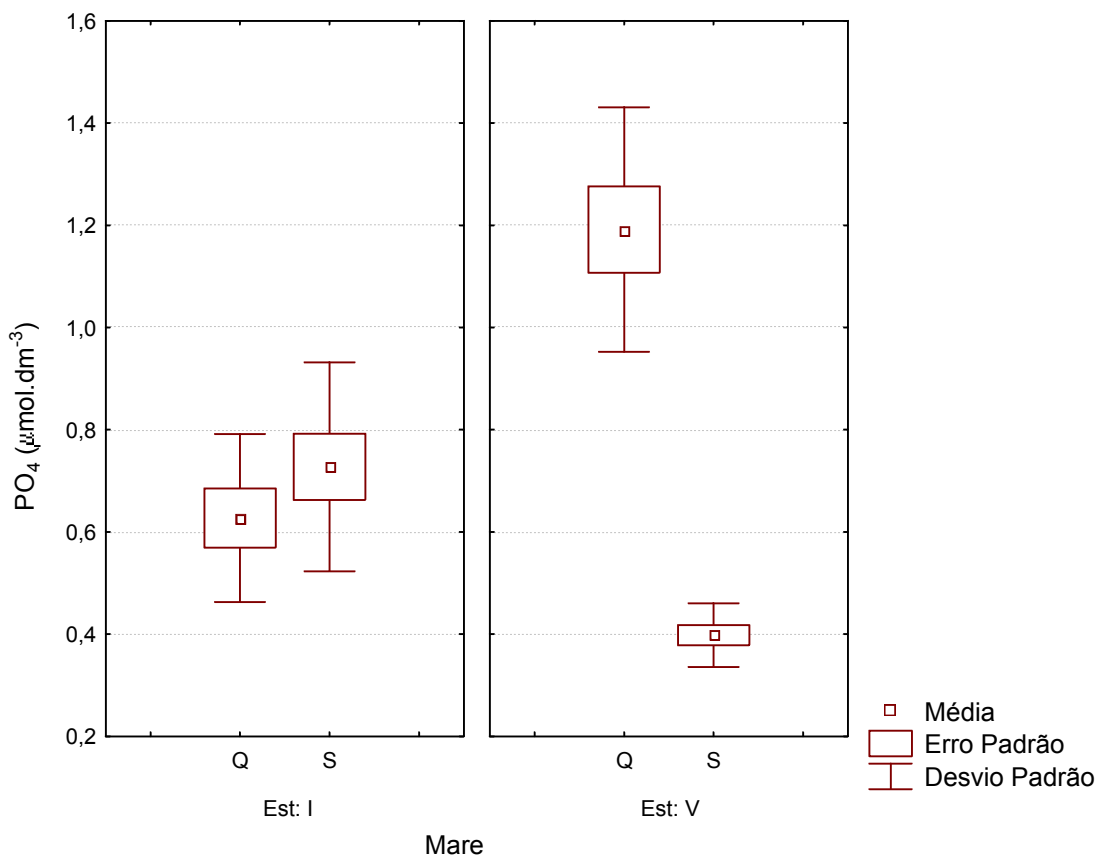


Figura 11. Variações nas concentrações de fosfato nas campanhas de inverno e verão nas marés de quadratura e sizígia no eixo E-W do Complexo Estuarino de Paranaguá.

Nota: No eixo x: Est = estação; I = inverno; V = verão; Q = maré de quadratura; S = maré de sizígia.

Diversos estudos (BRANDINI *et al.* (1998), MACHADO *et al.*, 1997, LANA *et al.*, 2000) encontraram valores de fósforo inorgânico semelhantes, situados na faixa 0,1 a 3 µmol.dm⁻³ na Baía de Paranaguá, mostrando que os resultados obtidos nesse trabalho são coerentes. Pode-se observar que apesar dos estudos constarem em diferentes épocas, os resultados nos levam a crer que o ciclo do fósforo não sofreu interferências consideráveis ao longo desses anos. No estuário da Cananéia os valores também se enquadram nesse limite (SCHAEFFER – NOVELLI *et al.*, 1990).

No geral, as campanhas mostraram baixos teores de fósforo que permitem classificar a água na qualidade “boa”, nos períodos das coletas. Os resultados

relatam que mesmo que o ponto de coleta esteja localizado na área de influência próximo das atividades da FOSPAR, não sofreram enriquecimento gerado por ela. Segundo BRANDINI *et al.* (1998) as maiores concentrações deste nutriente podem estar associadas a atividades humanas, como esgotos domésticos e fertilizantes fosfatados. As campanhas de inverno apresentaram valores mais homogêneos, mostrando que não foram influenciadas pelas chuvas atípicas para o período em questão. Tais resultados sugerem que este o fosfato é controlado também pelas interações entre processos bióticos e transferências entre o sedimento e a água, conferindo um padrão de variabilidade mais complexo a este constituinte, como relatado por MACHADO *et al.* (1997).

O silicato (Si(OH)_4^-) mostrou variações de 7,14 a 66,77 $\mu\text{mol.dm}^{-3}$ durante o verão e 17,46 a 70,41 $\mu\text{mol.dm}^{-3}$ no inverno. As variações nas concentrações de silicato são representadas na Figura 12.

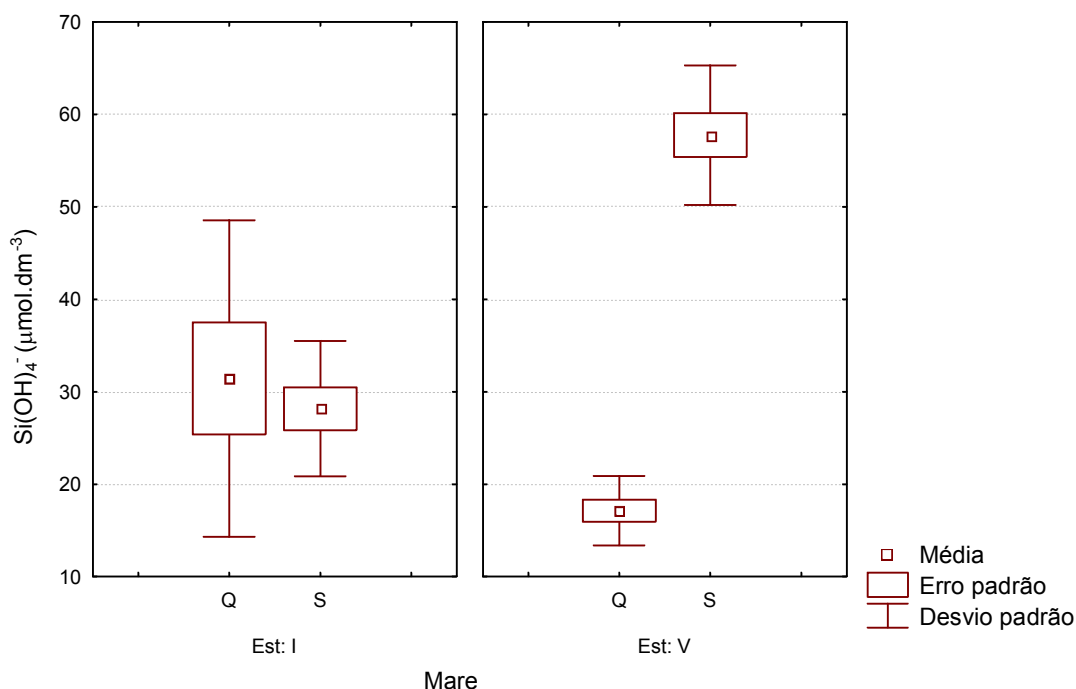


Figura 12. Variação das concentrações de silicato nas campanhas de inverno e verão nas marés de quadratura e sizígia no eixo E-W do Complexo Estuarino de Paranaguá.

Nota: No eixo x: Est = estação; I = inverno; V = verão; Q = maré de quadratura; S = maré de sizígia.

Os teores de silicato foram maiores nas campanhas de inverno, com a colaboração das chuvas. Isto ocorreu provavelmente devido ao processo de intemperização das rochas silicosas da região. Além das rochas, os silicatos são encontrados na formação dos sedimentos de fundo, pois a sílica está presente na maioria dos tipos de areias.

Os compostos nitrogenados registraram baixas variações. O nitrato (NO_3^-) nas campanhas de verão oscilou de 0,03 a 19,00 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Figura 13) enquanto que nas de inverno variou de 7,45 a 34,78 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. O nitrito (NO_2^-) apresentou-se durante as campanhas de verão na faixa de 0 a 1,12 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ e nas campanhas de inverno entre 0,41 e 0,84 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Figura 14)..As variações para o amônio (NH_4^+) durante o verão foram de 0,08 a 1,77 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Já no inverno a variação foi mais visível entre 2,89 e 7,95 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Figura 15).

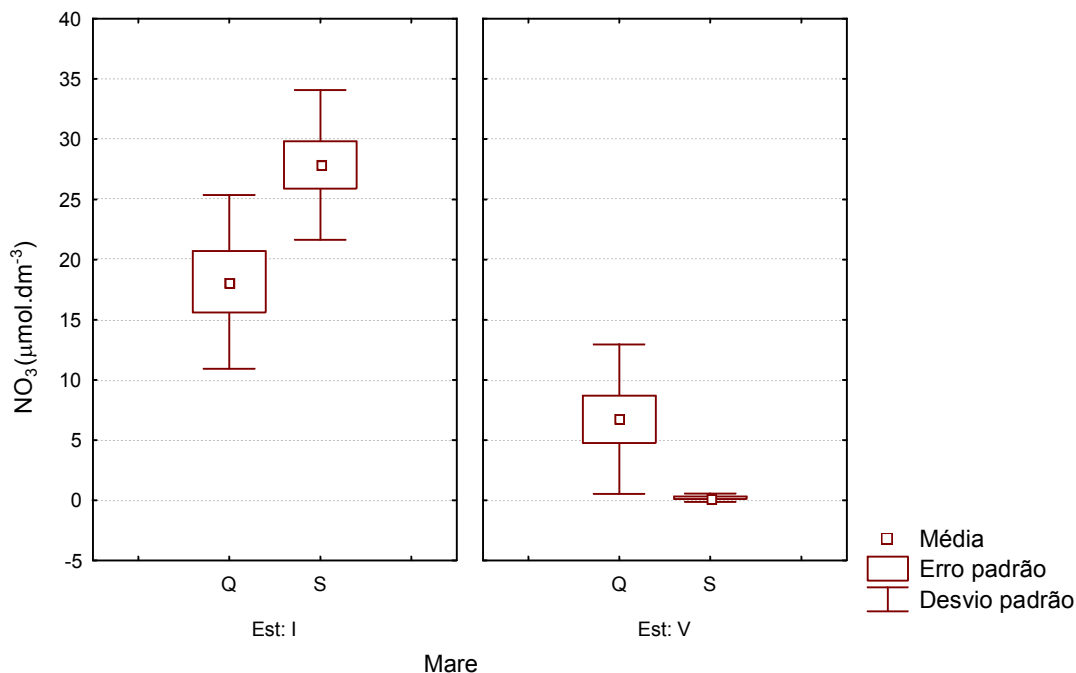


Figura 13. Variação das concentrações de nitrato nas campanhas de inverno e verão nas marés de quadratura e sizígia no eixo E-W do Complexo Estuarino de Paranaguá.

Nota: No eixo x: Est = estação; I = inverno; V = verão; Q = maré de quadratura; S = maré de sizígia.

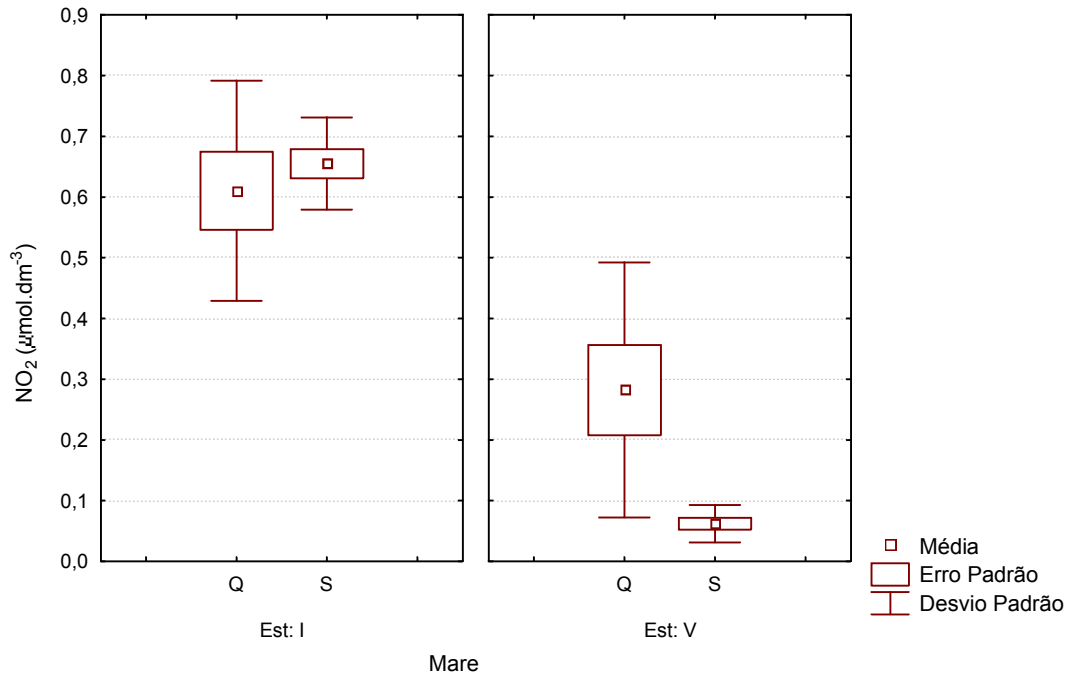


Figura 14. Variação das concentrações de nitrito nas campanhas de inverno e verão nas marés de quadratura e sizígia no eixo E-W do Complexo Estuarino de Paranaguá.

Nota: No eixo x: Est = estação; I = inverno; V = verão; Q = maré de quadratura; S = maré de sizígia.

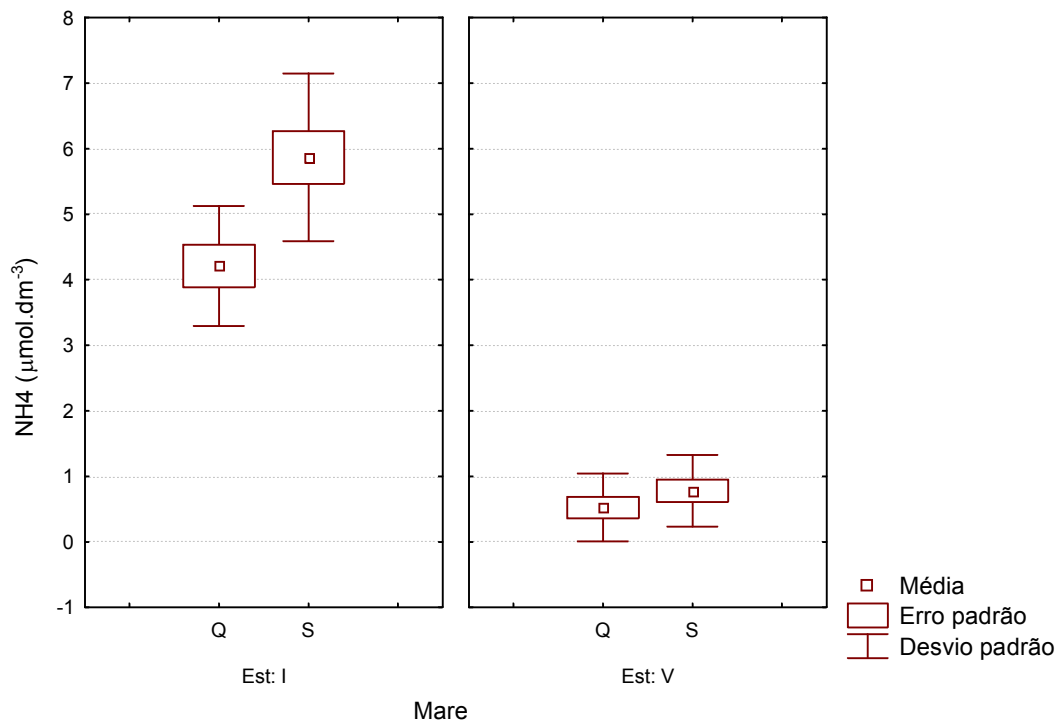


Figura 15. Variação das concentrações do nitrogênio amoniacal nas campanhas de inverno e verão nas marés de quadratura e sizígia no eixo E-W do Complexo Estuarino de Paranaguá.

Nota: No eixo x: Est = estação; I = inverno; V = verão; Q = maré de quadratura; S = maré de sizígia.

As formas de nitrogênio (nitrito, nitrato e amônio) podem fornecer indícios sobre o estado de eutrofização de um corpo hídrico e informações sobre o tempo de contaminação.

As concentrações de nitrato apresentaram-se mais elevadas nas marés de quadratura de verão e inverno. Os valores relativamente mais baixos desse nutriente durante o verão retratam o comportamento atípico apresentado nesse sistema durante as coletas. O nitrato costuma exibir valores mais elevados no período de verão, já que o aumento da população litorânea em conjunto com as chuvas induzem à elevação dos nutrientes. Em relação à Tabela 3, o teor de nitrato durante as campanhas de verão mostrou-se pobre, com valores abaixo da faixa normal. O nitrato é um nutriente essencial para o fitoplâncton e outros organismos que habitam os estuários. Relacionando este nutriente com a clorofila-a, pode-se ver que a biomassa fitoplanctônica apresentou um incremento concomitante com uma redução nos níveis desse nutriente. Valores de nitrato e fosfato elevados favorecem a eutrofização, o que aparentemente não ocorreu no período estudado. Entretanto, estes dados devem ser considerados com cautela, posto que teores relativamente baixos de clorofila e de nutrientes não necessariamente significam ausência de eutrofização (BRICKER *et al.*, 2003). A Resolução do CONAMA 357/05 mostra-se mais tolerante em relação a esse limite, e também enquadra os valores obtidos para esse nutriente dentro de sua faixa permitida.

Para o nitrogênio amoniacal, as concentrações apresentaram-se abaixo da faixa limite, tanto no verão quanto no inverno em relação à Tabela 3 e ao CONAMA 357/05. A amônia é um importante indicador de contaminação por efluentes domésticos. O NH_4^+ resulta da degradação de compostos orgânicos que contêm proteínas, sendo um constituinte essencial para o crescimento das plantas

aquáticas. MACHADO & SÁ (2005) concluíram após estudo que a região mediana da baía de Paranaguá constitui uma área-fonte para fosfato e amônio.

A razão N:P (molar) para as campanhas de verão ostentou valores baixos, oscilando de 1 a 8, enquanto que nas campanhas de inverno essa relação foi significativamente mais elevada, com valores entre 20 e 64.

As razões N:P, nitrogênio inorgânico dissolvido:fósforo inorgânico dissolvido (molar) menores que a razão de assimilação do fitoplâncton de 16:1 (razão de Redfield) indicam uma limitação na produtividade fitoplanctônica pelo nitrogênio. Essa relação é a base da cadeia alimentar em muitos sistemas (LANA *et al.*, 2000). Baixas razões, como registrado nas campanhas verão, são relacionadas com altas concentrações de fosfato e ambientes pobres em oxigênio (DEUSER *et al.*, 1978), o que não ocorreu nas coletas. Um estudo realizado na Baía de Paranaguá por LANA *et al.* (2000) mostrou que as razões N:P ostentam uma variabilidade espacial e temporal. No presente trabalho, essa variação ocorreu sazonalmente, visto que espacialmente não foi investigada por tratar-se de um ponto fixo.

Por essas relações N:P menores que 16:1 encontradas durante o verão, pode-se concluir que o nitrogênio constituiu o nutriente potencialmente mais limitante para a produção primária na área investigada, como também relatado em outros sistemas estuarinos (DAY *et al.*, 1989).

Fósforo e Nitrogênio Orgânicos Totais

O fósforo orgânico total (POT) ostentou variação entre campanhas de verão e inverno. Durante o verão ficou na faixa de 0,33 a 1,47 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ e durante o inverno oscilou de 0,68 a 4,73 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

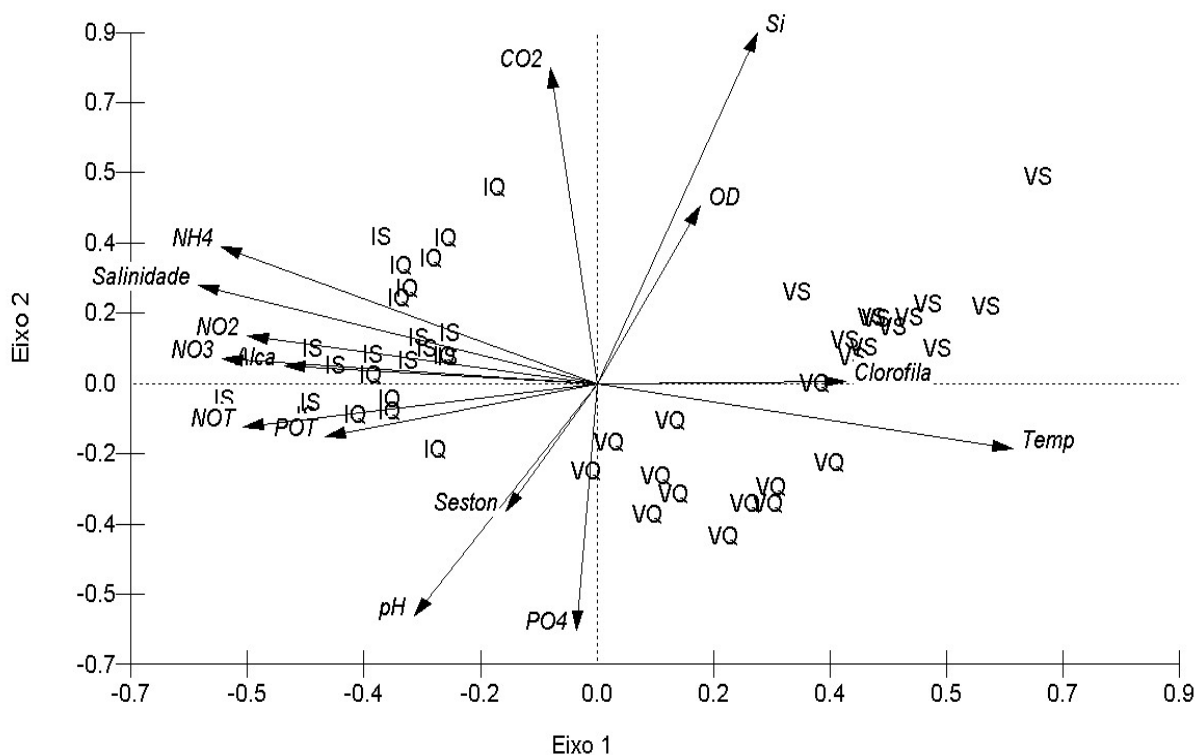
Para o nitrogênio orgânico total, observou-se valores relativamente mais elevados durante o inverno, na faixa de 17,44 a 28,66 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ enquanto que o verão ficou entre 8,29 a 24,93 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

A relação N:P apresentou uma variação de 16 até 17 nas campanhas de verão e 5 a 31 nas campanhas de inverno.

Os resultados de NPT mostram razões N:P acima da razão de Redfield, salvo sete amostras de inverno e duas de verão. A média para as campanhas do período chuvoso ficou em 23 e no período seco, 18, o que mostra proximidade com a proporção 16:1 átomos (Redfield). EÇA *et. al.* (2006) ostentou valores para a razão N:P do Estuário do Rio Cachoeira em Ilhéus, Bahia, sempre acima dessa razão, com uma média de 42, o que segundo estes autores constituiu uma evidência de eutrofização do ambiente. Tais valores foram devido às elevadas concentrações de nitrogênio, o que não ocorreu no CEP.

5.1.3. Variações sazonais nas propriedades da coluna d'água e em função da maré (quadratura ou sizígia)

A análise de componentes principais (PCA) revelou uma variação temporal bem definida em caráter sazonal e com a fase da maré (Figura 16). Como pode ser observado, o eixo 1 definiu a separação entre os períodos de inverno e verão associada principalmente à temperatura (auto-vetor = 0,38) e a clorofila, com uma variância capturada de 40,7%. O eixo 2 separou as campanhas de quadratura e sizígia do verão em dois grupos (variância capturada de 15,2%), associando as amostras de água coletadas na sizígia ao silicato, CO₂ e oxigênio, e a campanha de quadratura ao fosfato, pH e seston. As campanhas realizadas no inverno apresentaram forte associação com os nutrientes inorgânicos dissolvidos, NOT e POT, bem como com a salinidade, mas não apresentaram uma separação bem definida entre sizígia e quadratura como verificado para o verão. As campanhas de verão associaram-se principalmente à temperatura. Observa-se a influência sofrida pelo silicato e oxigênio pelo pH. Já a temperatura e a clorofila influenciam inversamente o amônio, a salinidade, o nitrito, o nitrato, a alcalinidade, o nitrogênio e fósforo orgânicos totais.



Vector scaling: 1.70

Figura 16. Análise dos Componentes Principais (PCA) das amostras das campanhas de verão, na sizígia (VS) e na quadratura (VQ) e nas de inverno, na sizígia (IS) e na quadratura (IQ) do eixo E-W do Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá (CEP).

5.2. Material Particulado em Suspensão (Agregados)

Na maré de quadratura de verão, o material particulado em suspensão apresentou concentrações variando de 26,3 a 45,8 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ e na sizígia nesse mesmo período 187,3 a 299,5 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Durante as campanhas de inverno, na maré de quadratura houve uma variação de 19,2 a 89,6 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ e na maré de sizígia 21,6 a 504,5 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ sendo que os valores mantiveram-se quase que totalmente na faixa de 21,6 a 48,0 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. O valor 504,5 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ para esta campanha foi considerado um *outlier*, podendo ser atribuído à ressuspensão acidental dos sedimentos superficiais, por ocasião da amostragem.

A Figura 17 representa os resultados do período de verão e a Figura 18, as duas campanhas de inverno, relacionando maré e profundidade.

Os resultados detalhados para esta variável são expressos nos anexos 3 e 4.

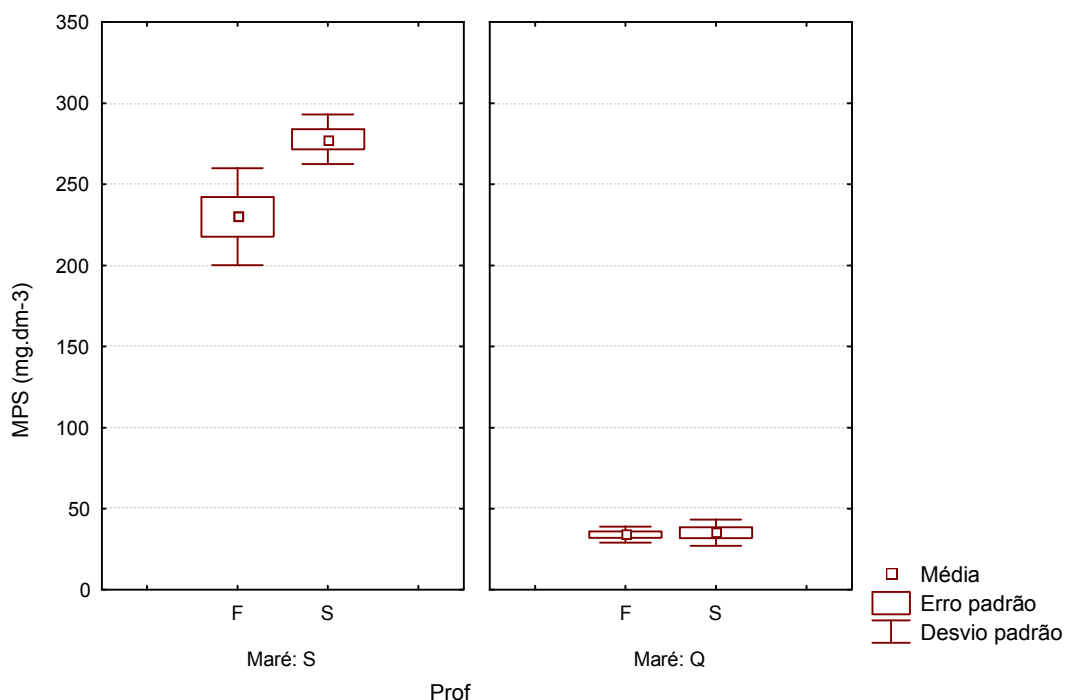


Figura 17. Variação do MPS nas campanhas do período de verão das marés de quadratura e sizígia, nas duas profundidades (fundo e superfície) no eixo E-W do Complexo Estuarino de Paranaguá.

Nota: No eixo x: F = fundo; S = superfície; Prof = profundidade; Maré:S = maré de sizígia e Maré:Q = maré de quadratura.

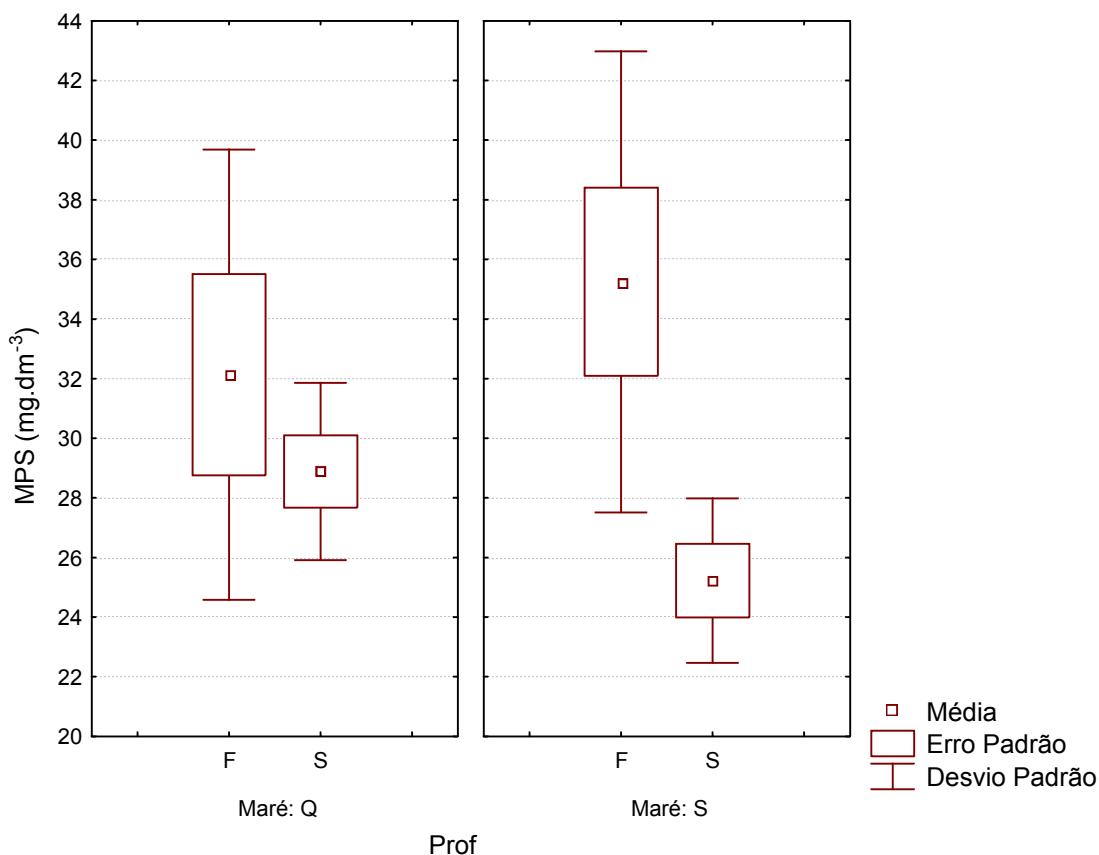


Figura 18. Variação do MPS nas campanhas do período de inverno das marés de quadratura e sizígia, nas duas profundidades (fundo e superfície) no eixo E-W do Complexo Estuarino de Paranaguá.

Nota: No eixo x: F = fundo; S = superfície; Prof = profundidade; Maré:S = maré de sizígia e Maré:Q = maré de quadratura.

As maiores concentrações de MPS ocorreram principalmente na água de fundo, denunciando a ressuspensão dos sedimentos superficiais pelas correntes de maré. Teores de MPS relativamente altos foram mostrados por BALLS *et al.* (1994) no estuário de Forth na Escócia, onde as concentrações durante as enchentes e nas amostras de fundo, variaram de 1000 a 1900 mg.dm⁻³, excedendo as de superfície, na faixa de 500 a 1000 mg.dm⁻³. As maiores concentrações de MPS estão associadas com o início da maré enchente, sugerindo que a atividade local de ressuspensão ocorre durante a enchente. HATJE *et al.* (2001) encontrou concentrações menores de MPS (0,5 a 40 mg.dm⁻³) no estuário de Port Jackson, Austrália, sendo que as máximas ocorreram no ponto encontrado à montante, decrescendo até a jusante. Isto reflete a ressuspensão

dos sedimentos de fundo causada por flocculações turbulentas dos componentes horizontal e vertical de velocidade. Deve-se salientar que o presente estudo foi realizado na zona de máxima turbidez, local-chave no ciclo dos sedimentos finos, com maiores concentrações de MPS. MANTOVANELLI (1999) relata que as concentrações de MPS apresentaram uma marcada variação entre os ciclos de sizígias e de quadraturas assim como no presente estudo, relacionando a dinâmica do MPS aos processos cíclicos de erosão, ressuspensão e sedimentação, condicionados pelas correntes de maré.

O material particulado em suspensão apresentou maiores concentrações durante as marés de sizígia, nas duas campanhas (verão e inverno), principalmente nas amostras de fundo.

A concentração de MPS obtida durante o ciclo de marés da campanha de verão na maré de sizígia apresentou valores maiores do que os encontrados em outros estuários. Este período é caracterizado por chuvas fortes que carregam material proveniente dos rios, resultado de erosão de margens além de ressuspender os sedimentos de fundo. A maré de sizígia, é evidenciada pela grande influência das correntes de maré, tornando o ciclo mais intenso em relação às marés de quadratura. Na quadratura as amostras mais carregadas de MPS foram colhidas durante marés de enchentes. Durante essa amostragem, ocorreu a passagem de navios e dragas, colaborando para a ressuspensão dos sedimentos. MANTOVANELLI (1999) mostrou que mais de 50% do MPS presente na Baía de Paranaguá é de origem fluvial, adentrando no estuário propriamente dito durante a vazante.

5.2.1. Metais e Arsênio no material particulado em suspensão

Para a maioria dos filtros, o arsênio apresentou concentrações menores que $2,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ sendo detectado em apenas duas amostras de fundo (1F e 4 F) com concentrações de 2,3 e $3,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivamente, durante a maré de sizígia de inverno. O cádmio comportou-se de maneira semelhante, com concentrações predominantemente menores que $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$. As exceções foram

as amostras 3S (superfície), [Cd] = 2,82, na maré de sizígia de verão, 3F, 4F, 4S e 5S, com concentrações de 0,28, 2,77, 0,31 e 0,24 respectivamente. O ferro e o manganês (Figuras 19 e 20) mostraram concentrações altas, presentes em todas as amostras. O Fe variou de 225,1 a 7477,5 mg.kg⁻¹ e o Mn de 22,1 a 792,7 mg.kg⁻¹.

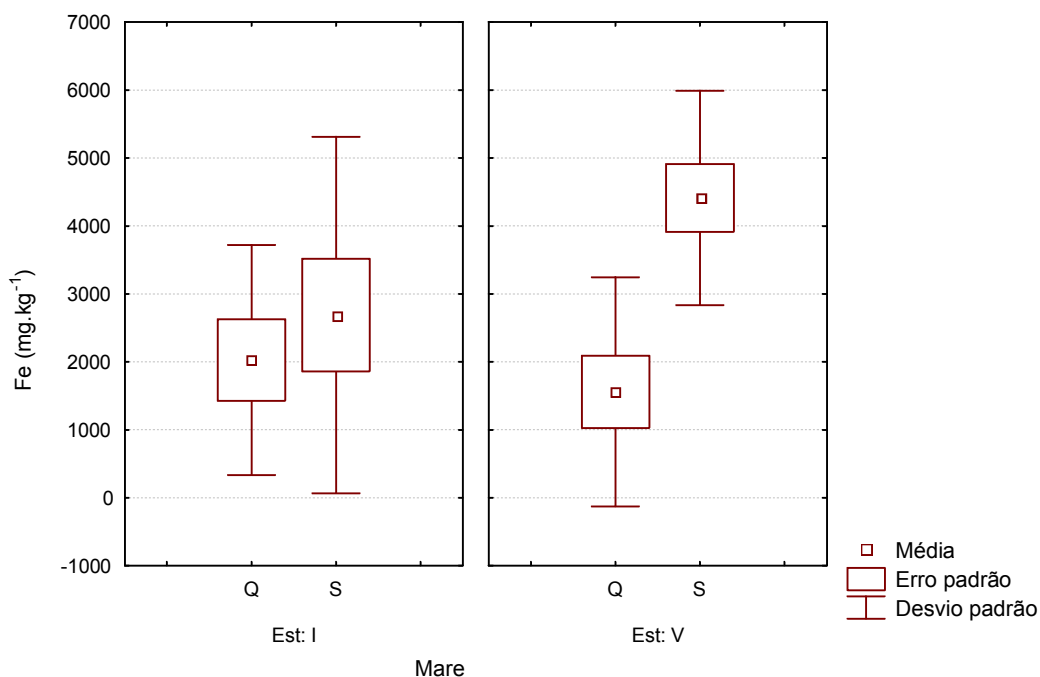


Figura 19. Variação dos teores de ferro no MPS para as campanhas amostrais de inverno e verão, nas marés de quadratura e sizígia no eixo E-W do Complexo Estuarino de Paranaguá.

Nota: No eixo x: Est = estação; I = inverno; V = verão; Q = maré de quadratura; S = maré de sizígia.

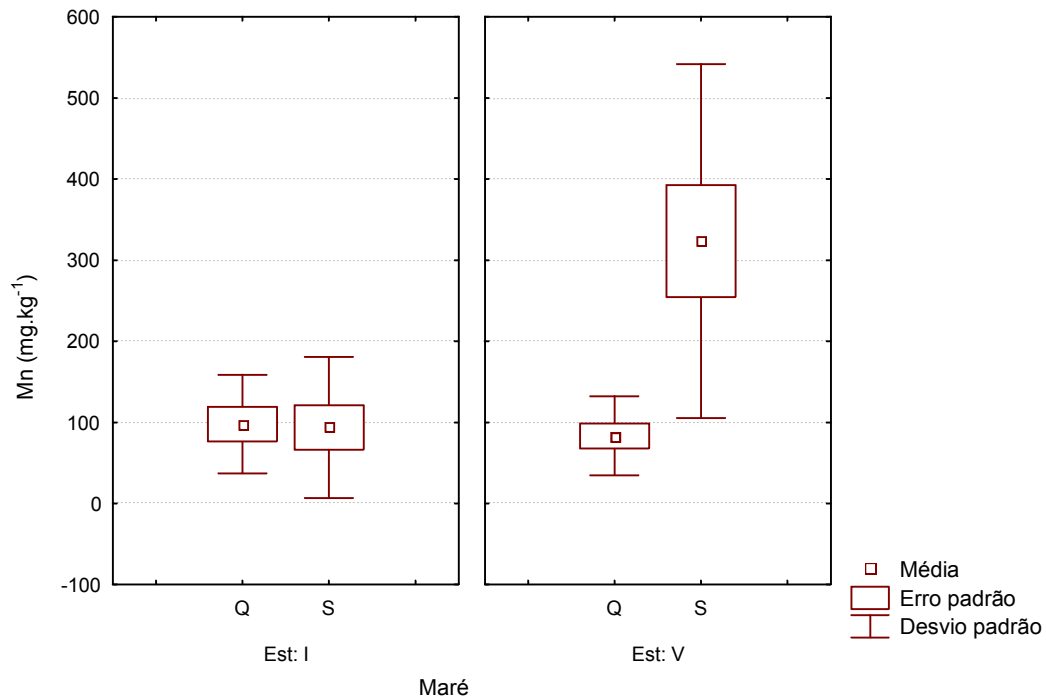


Figura 20. Variação das concentrações de manganês no MPS para as campanhas amostrais de inverno e verão, nas marés de quadratura e sizígia no eixo E-W do Complexo Estuarino de Paranaguá.

Nota: No eixo x: Est = estação; I = inverno; V = verão; Q = maré de quadratura; S = maré de sizígia.

A Tabela 4 mostra as concentrações (mg.kg⁻¹) dos elementos metálicos nos agregados durante as quatro campanhas.

Tabela 4. Concentração de As, Cd, Fe e Mn (mg.kg^{-1}) nos agregados da ZMT no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá.

| Amostra | As | Cd | Fe | Mn |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1F qua verão | <2,0 | <0,2 | 3524,8 | 138,5 |
| 1S qua verão | <2,0 | <0,2 | 565,0 | 57,6 |
| 2F qua verão | <2,0 | <0,2 | 1081,1 | 58,2 |
| 2S qua verão | <2,0 | <0,2 | 386,8 | 41,0 |
| 3F qua verão | <2,0 | <0,2 | 1858,8 | 87,9 |
| 3S qua verão | <2,0 | <0,2 | 342,8 | 42,6 |
| 4F qua verão | <2,0 | <0,2 | 971,9 | 54,4 |
| 4S qua verão | <2,0 | <0,2 | 1009,3 | 116,4 |
| 5F qua verão | <2,0 | <0,2 | 5482,2 | 186,1 |
| 5S qua verão | <2,0 | <0,2 | 354,4 | 52,5 |
| 1F siz verão | <2,0 | <0,2 | 4017,8 | 141,6 |
| 1S siz verão | <2,0 | <0,2 | 3731,5 | 186,6 |
| 2F siz verão | <2,0 | <0,2 | 3288,1 | 209,6 |
| 2S siz verão | <2,0 | <0,2 | 6250,4 | 611,2 |
| 3F siz verão | <2,0 | <0,2 | 3815,3 | 144,7 |
| 3S siz verão | <2,0 | 2,82 | 3950,8 | 413,7 |
| 4F siz verão | <2,0 | <0,2 | 4613,4 | 278,2 |
| 4S siz verão | <2,0 | <0,2 | 8050,0 | 792,7 |
| 5F siz verão | <2,0 | <0,2 | 3582,0 | 245,9 |
| 5S siz verão | <2,0 | <0,2 | 2804,5 | 210,3 |
| 1F qua inverno | <2,0 | <0,2 | 1677,1 | 116,8 |
| 2F qua inverno | <2,0 | <0,2 | 3953,7 | 174,3 |
| 3F qua inverno | <2,0 | <0,2 | 2330,6 | 115,8 |
| 3S qua inverno | <2,0 | <0,2 | 392,7 | 27,3 |
| 4F qua inverno | <2,0 | <0,2 | 2075,8 | 105,0 |
| 4S qua inverno | <2,0 | <0,2 | 660,3 | 44,2 |
| 5F qua inverno | <2,0 | <0,2 | 4915,8 | 175,6 |
| 5S qua inverno | <2,0 | <0,2 | 225,1 | 24,7 |
| 1F siz inverno | 2,3 | <0,2 | 7107,9 | 238,2 |
| 1S siz inverno | <2,0 | <0,2 | 1166,6 | 45,6 |
| 2F siz inverno | <2,0 | <0,2 | 3188,1 | 107,0 |
| 2S siz inverno | <2,0 | <0,2 | 1062,2 | 44,7 |
| 3F siz inverno | <2,0 | 0,28 | 1410,2 | 48,8 |
| 3S siz inverno | <2,0 | <0,2 | 754,8 | 30,0 |
| 4F siz inverno | 3,6 | 2,77 | 7477,5 | 256,7 |
| 4S siz inverno | <2,0 | 0,31 | 810,0 | 30,2 |
| 5F siz inverno | <2,0 | <0,2 | 3418,1 | 114,2 |
| 5S siz inverno | <2,0 | 0,24 | 495,7 | 22,1 |

Nota: qua = maré de quadratura, siz = maré de sizígia, F = amostras de fundo e S = amostras de superfície. As seqüências numéricas indicam a ordem de coleta das amostras.

Para o material em suspensão não existe uma legislação específica e, como o MPS nada mais é do que sedimentos suspensos, adotou-se a CONAMA 344/04 como referência.

Como já dito anteriormente, os elementos o ferro e o manganês encontram-se em abundancia no ambiente aquático, devido ao intemperismo geológico,

precipitando-se na água e se agrupando com materiais orgânicos e inorgânicos para formar os agregados.

Os elementos metálicos da região estuarina provêm de três principais fontes: aporte fluvial, atmosfera e efluentes industriais e domésticos (KENNISH, 1992). O ferro e o manganês não possuem valor limite tabelado nas legislações ambientais, pois ainda que as concentrações apresentem-se relativamente altas em relação aos outros metais, são componentes majoritários de rochas.

Os comportamentos do ferro e manganês particulados mostram que a remobilização dos sedimentos de fundo por ressuspensão e bioturbação ao subir o estuário (sentido montante) podem liberar Mn e Fe dissolvidos para a coluna d' água . O Fe dissolvido é rapidamente oxidado nas águas de fundo, produzindo uma camada de óxido de ferro. O Mn oxida mais lentamente que o Fe em sistemas naturais.

Apesar de que as amostras apresentaram concentrações baixas ou não detectáveis para os elementos As e Cd, trabalhos anteriores detectaram esses metais em menores concentrações (SÁ & MACHADO, 2007). A faixa de detecção utilizada não foi suficientemente sensível, pois o As é um elemento que se apresenta geralmente abaixo de 2 mg.kg^{-1} no MPS do Estuário de Paranaguá. O Cd também apresenta baixas concentrações no particulado.

As análises do sedimento mostraram que a região não está contaminada, considerando-se a capacidade desse segmento sofrer bioacumulação e ainda assim apresentar concentrações relativamente baixas. DORNELLES (1998) apresentou um estudo realizado com MPS na Baía de Sepetiba (RJ) mostrando concentrações muito elevadas de Cd dentre outros metais em alguns pontos localizados em áreas de despejo de efluentes. O ponto escolhido na ZMT do CEP encontra-se na área de influência direta das atividades da FOSPAR (Indústria de Fertilizantes Fosfatados), como relatado por SÁ (2003). Uma ampla literatura sobre ZMT de diversos estuários relata detalhadamente o “aprisionamento” de poluentes nessa área (DAVIS, 1985).

5.2.2. Carbono orgânico particulado (COP), nitrogênio e fósforo orgânicos particulados (NPP)

Sazonalmente, o nitrogênio e o fósforo ostentaram seus maiores valores nas coletas de sizígia tanto no período chuvoso quanto no seco. O carbono apresentou um comportamento conservativo com seus resultados contidos na mesma faixa em ambas campanhas. Para o carbono foi detectado um valor fora das concentrações comuns (*outlier*) igual a 4,25 mg C.g⁻¹.

As concentrações de carbono orgânico particulado (Figura 21) das campanhas de verão não sofreram grandes variações. Nas coletas de quadratura os valores oscilaram de 15,41 a 17,52 mg C.g⁻¹ enquanto que na sizígia de 13,08 a 15,36 mg C.g⁻¹. As campanhas de inverno ostentaram números semelhantes, variando na maré de quadratura de 15,09 a 16,63 mg C.g⁻¹ e na maré de sizígia 4,25 a 16,76 mg C.g⁻¹.

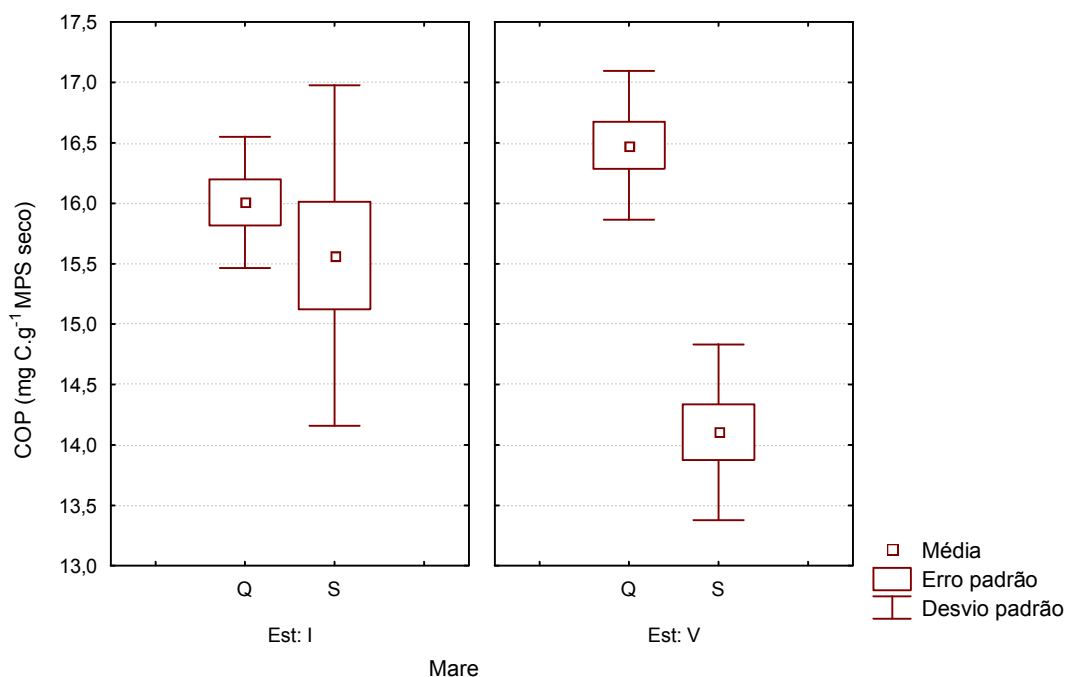


Figura 21. Variação dos teores de carbono orgânico particulado para as campanhas amostrais de inverno e verão, nas marés de quadratura e sizígia no eixo E-W do Complexo Estuarino de Paranaguá.

Nota: No eixo x: Est = estação; I = inverno; V = verão; Q = maré de quadratura; S = maré de sizígia.

Na campanha de verão da maré de quadratura, os teores de fósforo orgânico particulado oscilaram de 4,99 a 22,57 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ e na maré de sizígia de 53,71 a 93,75 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. Durante a campanha de inverno na maré de quadratura, relatou-se a variação entre 5,40 a 36,79 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ e na maré de sizígia de 11,83 a 42,29 $\mu\text{mol.g}^{-1}$.

O nitrogênio orgânico particulado (Figura 22) apresentou durante as campanhas de verão valores de 59,37 a 109,64 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ na maré de quadratura e 146,09 a 248,26 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ na maré de sizígia. Nas coletas de inverno foram verificados teores de NOP de 57,92 a 160,30 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ na maré de quadratura e 103,40 a 160,55 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ na maré de sizígia.

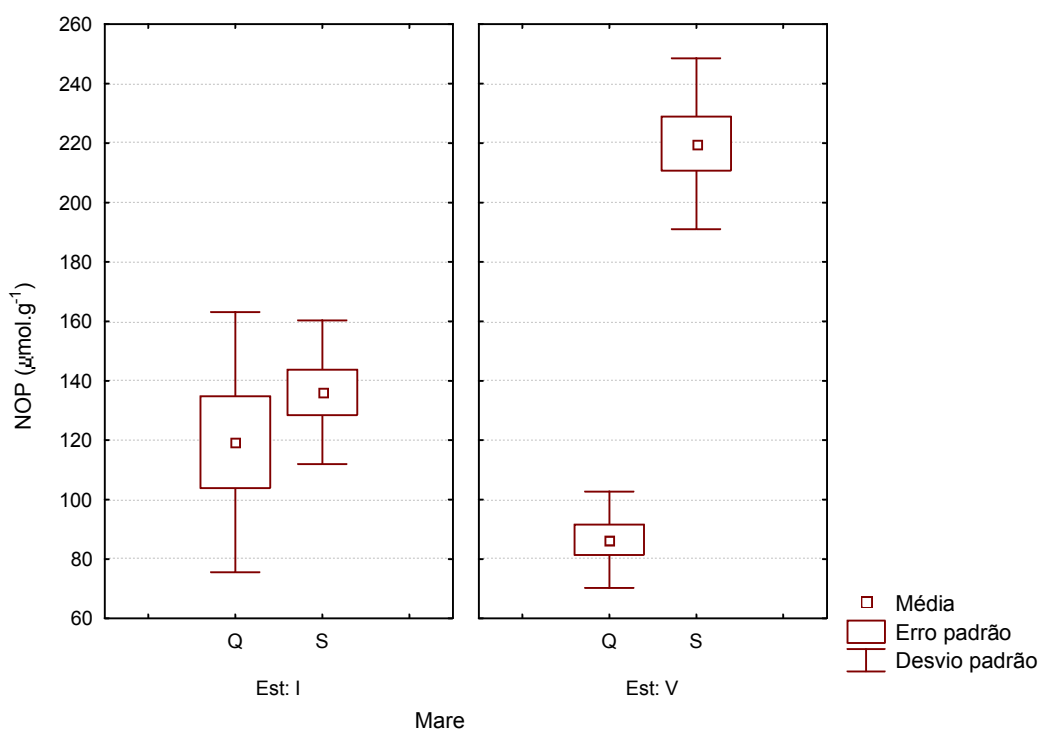


Figura 22. Variação dos teores de nitrogênio orgânico particulado para as campanhas amostrais de inverno e verão, nas marés de quadratura e sizígia no eixo E-W do Complexo Estuarino de Paranaguá.

Nota: No eixo x: Est = estação; I = inverno; V = verão; Q = maré de quadratura; S = maré de sizígia.

As concentrações de COP, NOP e POT no MPS foram maiores que as encontradas nos sedimentos do mesmo ponto. Isso pode ser decorrente da reciclagem da matéria orgânica e mineralização de nutrientes no sistema.

5.3. Sedimentos superficiais

Como já descrito anteriormente, a origem e composição dos sedimentos superficiais apresentam influências diferentes em cada porção do estuário. Na porção à montante, localizado na baía de Antonina, sofrem grande influência fluvial e são compostos por sedimentos heterogêneos (tamanho) sendo que a porcentagem de finos é superior em relação às demais porções do estuário. No setor intermediário a influência é fluvial e marinha, porém com menor porcentagem de finos e, o setor inferior (jusante) mostra sua composição dominada por areia fina a muito fina, delimitado pela área de influência da desembocadura (SOARES, *et al.*, 1996).

Os resultados de carbono orgânico total, fósforo e nitrogênio orgânicos totais e seus respectivos valores alertas ditados pelo CONAMA 344/04 estão representados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados de COT (%), POT (mg.kg⁻¹) e NOT (mg.kg⁻¹) para os sedimentos e seus respectivos valores alertas ditados pela legislação do CONAMA 344/04.

| Ponto | Período | COT (%) | POT (mg.kg ⁻¹) | NOT (mg.kg ⁻¹) |
|--------------|---------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | | *Valor alerta = 10 | *Valor alerta = 2000 | *Valor alerta = 4800 |
| Jusante 1 | Verão | 2,38 | 1958,27 | 7109,34 |
| Montante 1 | Verão | 0,49 | 3273,29 | 8911,84 |
| Ponto Fixo 1 | Verão | 1,7 | 10076,24 | 16172,98 |
| Jusante 2 | Inverno | 16,42 | 17279,71 | 22559,32 |
| Montante 2 | Inverno | 14,90 | 13296,52 | 16562,42 |
| Ponto Fixo 2 | inverno | 17,55 | 9725,32 | 17628,52 |

**Valor alerta: valor acima do qual representa possibilidade de causar prejuízos ao ambiente na área de disposição do sedimento.*

Os teores de clorofila-a nos sedimentos superficiais durante o verão nos três pontos foram de 0,44 mg.g⁻¹ à jusante, 0,30 mg.g⁻¹ à montante e 0,88 mg.g⁻¹

na estação âncora. Para o inverno, obtiveram-se 5,74 mg.g⁻¹ na jusante, 1,97 mg.g⁻¹ na montante e 2,62 mg.g⁻¹ na estação âncora.

As propriedades físico-químicas dos sedimentos são alteradas por diversas variáveis. No Complexo Estuarino de Paranaguá, destacam-se:

a) Ressuspensão dos sedimentos

Por tratar-se de região portuária (Terminal Portuário de Paranaguá e Terminal Portuário Ponta do Félix), há constante passagem de dragas e navios que causam turbulência e promovem a ressuspensão dos sedimentos superficiais com transferência significativa destes para o compartimento do MPS. Este processo também ocorre com frequência por ação de fortes ventos e correntes de maré.

b) Força da maré.

c) Ventos.

d) Condições de clima (precipitações).

O comportamento dos sedimentos mostrou-se atípico para as variáveis: carbono orgânico total (COT), clorofila-a e nutrientes (fósforo e nitrogênio orgânicos totais) apresentando os maiores valores no período seco de inverno.

Possíveis explicações para tal discrepância são as chuvas ocorridas dias antecedentes as coletas, pois podem funcionar como um mecanismo de incremento no aporte de matéria orgânica e de nutrientes, e as temperaturas das águas elevadas (inverno atípico) que favorecem os processos de produção fitoplanctônica de matéria orgânica. As chuvas carrearam nutrientes para o sistema e com as temperaturas propícias, favoreceram uma floração fitoplanctônica. Outro lado a ser destacado é que o ponto de coleta que apresentou tais valores (jusante), é localizado na região de influência das atividades realizadas no Porto de Paranaguá. Segundo SOUZA *et al.* (2001) a taxa de sedimentação da Baía de Paranaguá é da ordem de 1,2 mm.ano⁻¹, considerada baixa em relação a outros estuários. Por este motivo conclui-se que não é grande interferente nesses processos de produção fitoplanctônica.

O fósforo ostentou maiores concentrações quando a salinidade mostrou menores valores (quadratura de inverno). Concomitantemente o manganês

acresceu seus valores nesse período. GOMES *et al.* (2000) mostrou em um estudo realizado no Estuário do Rio Vaza-Barris (SE) que o fósforo orgânico apresentou maiores concentrações em regiões de baixa salinidade atribuído à forte correlação com o ferro. Quantidades excessivas de NPT podem causar sérios problemas na qualidade da água, tais como odor, cor e, em casos extremos, pode causar a mortandade de peixes (GOES-FILHO, 2004).

Os dados de clorofila-a e feopigmentos permitem inferir a natureza do aporte de matéria orgânica fresca autóctone (microfitobentos) ou recentemente depositada no sedimento, proveniente da produção fitoplanctônica das águas sobrejacentes e que está disponível como suprimento alimentar aos organismos do bentos (LORENZEN, 1967). Como já citado, os sedimentos coletados na campanha de inverno mostraram teores mais altos em relação ao verão. Tal fato, pode ser decorrente de condições meteorológicas mais favoráveis aos processos de deposição da biomassa fitoplanctônica no período de inverno ou um incremento nas taxas de produção microfitobêntica.

Para as variáveis descritas (COT, clorofila-a e nutrientes) notou-se uma semelhança entre os pontos em todos os períodos, mostrando um gradiente crescente nessas concentrações de jusante para montante. Este fato pode ser atribuído à existência de lançamentos de efluentes da cidade de Paranaguá que carregam nutrientes e matéria orgânica para o sistema.

Os sedimentos são mais confiáveis para análises de contaminantes já que apresentam maior estabilidade em relação à água que mostra as condições no momento da coleta, enquanto que os sedimentos refletem a qualidade d' água de forma cumulativa e contínua (RODRIGUES – FILHO *et al.*, 2002). Em sistemas costeiros, em razão da pequena espessura da lâmina d'água ocorre uma forte interação entre os dois compartimentos com uma transferência significativa de material particulado da água para os sedimentos (KNOPPERS *et al.*, 2004), mais acentuadamente na ZMT.

A Tabela 6 apresenta os resultados dos elementos metálicos cádmio (Cd), arsênio (As), ferro (Fe) e manganês (Mn) encontrados a partir da quantificação feita pelo equipamento ICP OES.

Tabela 6. Concentração dos metais Cd, As, Fe e Mn dos sedimentos superficiais na ZMT, em mg.kg^{-1} , nas campanhas de quadratura no verão (1) e inverno (2).

| Ponto | Cd | As | Fe | Mn |
|--------------|------|------|---------|-------|
| Jusante 1 | 0,8 | 9,7 | 17943,1 | 232,1 |
| Montante 1 | 1,29 | 15,2 | 22025,8 | 293,0 |
| Ponto Fixo 1 | 0,5 | 9,7 | 20333,0 | 340,0 |
| Jusante 2 | 0,8 | 10,5 | 19488,0 | 595,3 |
| Montante 2 | 0,89 | 10,6 | 20517,9 | 444,1 |
| Ponto Fixo 2 | 0,8 | 10,7 | 18909,0 | 430,5 |

Cádmio

Esse metal apresentou concentrações abaixo dos limites das legislações citadas, com valores similares. Apenas a amostra montante 1 coletada no verão durante a quadratura indicou um valor de risco, o qual situou-se próxima do valor mínimo que prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota, mas já se encontra na zona de impacto. O ponto à montante recebe influência fluvial, além da localização ser nas proximidades do Terminal Portuário da Ponta do Félix (TPPF) que, por sua vez possui capacidade para abrigar até dois navios simultaneamente e possui instalada uma câmara frigorífica com capacidade de até 420000 toneladas. A atividade portuária desse Terminal, assim como de Paranaguá necessita da manutenção da profundidade e, conseqüentemente, são realizadas dragagens periódicas. Esses fatores alteram as propriedades físico-químicas dos sedimentos. O Cd pode ser um constituinte das tintas utilizadas na pintura de navios e outras embarcações que por ali navegam, que em contato com a água (pode reagir), sendo liberado para a coluna d' água, seguindo com a deposição no leito. As duas campanhas apresentaram as maiores concentrações à montante, mostrando que a localização e as condições favorecem a “permanência” do cádmio.

Em condições redutoras, comum em sedimentos estuarinos, o Cd pode formar sulfetos que são praticamente insolúveis e tendem a precipitar. Estudos anteriores demonstram que aproximadamente todos os metais traços ficam retidos nos sedimentos na forma de sulfetos, limitando sua biodisponibilidade e toxicidade (ARAGON *et al*, 1986)

O ambiente estuarino apresenta naturalmente cádmio em seus segmentos. No caso do CEP, os pontos de coleta “jusante” e “ponto fixo” encontram-se na área de influencia do porto, porém os resultados não indicam contaminação por despejos industriais.

A contaminação por metais pesados é de grande relevância pois diferentemente de outros poluentes, apresentam ao mesmo tempo toxicidade, persistência e bioacumulação na cadeia alimentar (MARCOVECCHIO, 2000).

Arsênio

As concentrações de As em sedimentos marinhos e estuarinos não contaminados normalmente variam de 5 a 15 mg.kg⁻¹ em peso seco (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984 *apud* SÁ, 2003). No presente estudo, as concentrações de As mostraram-se abaixo do limite crítico para todas as amostras, nas duas campanhas.

O As é um contaminante comum na maioria dos estuários e sistemas costeiros em todo o mundo (SANDERS *et al.*, 1994 *apud* FERNANDES, 2001). SÁ (2003) demonstrou através das amostras analisadas provenientes de transectos ao longo da baía de Paranaguá que a distribuição de As no eixo E-W sofre acréscimos significativos em direção à cidade de Paranaguá. Outros estudos mostram concentrações altas desse elemento em diferentes estuários (SHUMILIN, 2001). No estuário estudado, as concentrações mantiveram-se nesta faixa, porém devido às atividades portuárias incluindo operações de carga e descarga de fertilizantes fosfatados, o mesmo constitui uma fonte potencial desse contaminante. O comportamento geoquímico desses elementos (arsênio e fósforo) é semelhante, podendo relacionar altas concentrações do As em sedimentos com a presença de material fosfatado.

Os resultados obtidos mostram que o arsênio não cresceu seus valores quando comparado sazonalmente, ou seja, os valores mostraram-se similares nas quatro campanhas.

As principais fontes de emissão do As associadas às atividades humanas são devidas à metalurgia de materiais não ferrosos, na produção de energia a

partir de combustíveis fósseis, na manufatura e aplicação de herbicidas, pesticidas e preservativos de madeira e detergentes fosfatados (BITTENCOURT, 1990).

A especiação do As torna-se importante pelo fato de que algumas formas são encontradas mais facilmente que outras. A especiação espacial e temporal do arsênio depende de processos químicos e biológicos. A forma mais encontrada do As inorgânico em estuários é o arseniato que devido às semelhanças com o fosfato é consumido por organismos autotróficos juntamente com este, interferindo nas funções principais do fosfato dentro da célula (FERNANDES,2001).

Ferro e Manganês

Os sedimentos de superfície na área estudada apresentaram altos teores para o Fe e o Mn. Na campanha de verão o Fe mostrou-se mais abundante, enquanto que na campanha de inverno o Mn manteve maiores valores. A ausência de correlação entre o Fe e o Mn (Tabela 6) deve-se provavelmente ao fato de que o manganês seja mobilizado mais rapidamente que o ferro, pela redução do Eh, como relatado para a Baía de Sepetiba (ARAGON *et al.*, 1986).

As concentrações de Fe e Mn tendem a ser mais elevadas como consequência do ciclo de oxi-redução provocado pela decomposição de matéria orgânica. Condições de sedimentação, sob ambiente estagnado e redutor, favorecem a remobilização e acumulação de ferro, assim como de metais-traços que estiverem adsorvidos a óxidos de ferro (RODRIGUES - FILHO, 2002). SORIANO-SIERRA (1998) estudando o Estuário de Itacorubi, litoral norte de Santa Catarina afirma que a cor escura que caracteriza o sedimento coletado é indicativa de ambiente redutor, o que ocorreu no CEP. Outra fonte pode ser associada à ocorrência natural desses elementos em áreas estuarinas, pois fazem parte da composição natural de rochas.

O manganês sofre redução em ambientes aquáticos sob condições menos redutoras quando comparadas à redução do ferro. É o elemento de maior potencialidade para ser assimilado pela biota (LACERDA *et al.*, 1997).

A Tabela 7 mostra a matriz de correlação entre as variáveis e elementos metálicos analisados nos sedimentos superficiais, para todos os pontos, das

quatro campanhas. A matriz mostra o elemento manganês fortemente associado ao carbono orgânico, clorofila a, feopigmentos, nitrogênio e fósforo orgânicos totais e fracamente ao arsênio, cádmio, ferro e manganês. A clorofila a também mostrou correlação alta com NOT e feopigmentos.

Tabela 7. Matriz de correlação entre as COT, clorofila a, feopigmentos, POT e NOT e os elementos metálicos As, Cd, Fe e Mn para as duas campanhas realizadas (verão e inverno) no Complexo Estuarino de Paranaguá (significativos para $p < 0,01$ **, e $p < 0,05$ *).

| | COT | Clor a | Feo | POT | NOT | As | Cd | Fe | Mn |
|--------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|-------|------|
| COT | 1,00 | | | | | | | | |
| Clor a | 0,79** | 1,00 | | | | | | | |
| Feo | -0,63** | -0,84** | 1,00 | | | | | | |
| POT | 0,76** | 0,85** | -0,88** | 1,00 | | | | | |
| NOT | 0,78** | 0,86** | -0,87** | 0,97** | 1,00 | | | | |
| As | -0,14 | -0,19 | -0,00 | -0,38 | -0,43 | 1,00 | | | |
| Cd | -0,31 | -0,27 | -0,07 | -0,37 | -0,37 | 0,91** | 1,00 | | |
| Fe | -0,28 | -0,22 | -0,32 | 0,02 | -0,04 | 0,54 | 0,76** | 1,00 | |
| Mn | 0,84** | 0,95** | -0,93** | 0,95** | 0,94** | -0,17 | -0,20 | -0,01 | 1,00 |

A matriz mostra que a correlação do manganês com o carbono, a clorofila-a, o fósforo e o nitrogênio indica sua origem biogênica. Já os elementos cádmio, e arsênio apresentaram correlação entre si, relatando origem antrópica.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A investigação do transporte do material particulado em suspensão e contaminantes metálicos para os sedimentos na interface continente-oceano ocorrida na zona de máxima turbidez contribui para esta temática em alguns aspectos expostos a seguir:

- ⇒ Os nutrientes apresentaram-se em concentrações relativamente baixas que juntamente com os teores de clorofila-a, altas taxas de CO₂ e oxigênio dissolvido demonstram que o sistema é predominantemente heterotrófico.
- ⇒ O nitrogênio mostrou ser um nutriente potencialmente mais limitante para a produção primária na área investigada, especialmente nas campanhas de verão, devido às baixas razões de nitrogênio inorgânico dissolvido:fósforo inorgânico dissolvido. Nas campanhas de inverno o sistema apresentou sinais de eutrofização pelas altas relações entre esses nutrientes.
- ⇒ A clorofila a e temperatura foram as variáveis que mais influenciaram a dinâmica de nutrientes da coluna d' água.
- ⇒ O comportamento anômalo do período seco (inverno) em função do El-Niño – Oscilação Sul modificou as variáveis devido às chuvas ocorridas.
- ⇒ A zona de máxima turbidez não apresentou bioacumulação de elementos metálicos nos sedimentos superficiais ao longo dos pontos (montante, jusante e ponto fixo).
- ⇒ As concentrações de material particulado em suspensão mostraram uma certa discrepância em relação ao comportamento das estações e aos outros parâmetros. O maior teor ocorrido na maré de sizígia de verão está em concordância com o que era esperado, e já constatado em estudos anteriores.

As condições meteorológicas e a existência de lançamento de efluentes na Baía de Paranaguá favoreceram o enriquecimento dos sedimentos superficiais, no que diz respeito à clorofila a, feopigmentos e nutrientes.

Para a quantificação dos elementos metálicos arsênio e cádmio no material particulado em suspensão é recomendado um limite de detecção mais sensível, baseado em amostras referências. O limite utilizado para este trabalho aproximou-

se da concentração de cada amostra, tendo em vista os poucos resultados obtidos. Contudo, os resultados aqui apresentados colaboram para a determinação do limite de detecção.

Outro fator a ser destacado é a quantidade de pontos de coleta de sedimentos. Para uma investigação espacial do acúmulo de elementos metálicos o ideal é aumentar a rede amostral. Um número maior e representativo de pontos ajudará a identificar a possível origem de cada elemento.

O principal processo atuante no transporte do material particulado em suspensão certamente é o ciclo de marés que condiciona a erosão, ressuspensão e sedimentação. As concentrações de MPS durante as quatro campanhas corroboram tal afirmação, durante as marés de sizígia e na vazante, devido a maior influencia fluvial.

A ressuspensão e bioturbação dos sedimentos de fundo podem liberar manganês e ferro para a coluna d' água. As altas concentrações de ferro e manganês devem-se ao fato do ciclo de oxi-redução, provocado pela decomposição da matéria orgânica.

Não foi constatada interferência das atividades portuárias, mas esse estudo não descarta tal possibilidade de ocorrência, em outras situações.

Dentre os pontos de coleta de sedimentos superficiais, o localizado à montante, na região do Terminal Portuário da Ponta do Félix mostrou maior possibilidade de impacto à biota, devido às concentrações de cádmio um pouco maiores do que outros pontos. O arsênio não apresentou risco em nenhum dos pontos. Considerando esses fatores, pode-se constatar que o ambiente não apresentou contaminação em relação a esses elementos metálicos, durante a época investigada.

Como sugestão, um estudo na zona de máxima turbidez do Complexo Estuarino de Paranaguá poderá conter mais pontos de coleta no eixo E-W e outros próximos ao porto, coletando amostras tanto de MPS quanto de sedimentos superficiais a fim de investigar e quantificar desde o transporte, passando pela transferência e por fim o acúmulo dos contaminantes metálicos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAHÃO, R. L. B. E. 2000. "Variabilidade diária do zooplâncton e de descritores ambientais no setor euhalino da Baía de Paranaguá no verão e inverno de 1996". Dissertação de mestrado 9Curso de Pós-graduação em Ciências Biológicas) – Setor de Ciências Biológicas. UFPR : Curitiba.
- ALLEN, G. P., J. C. SALOMOM, P. BASSOULER, Y DE PENHOAT E C. DE GRANDPE. 1980. "Effects of tides on mixing and suspended sediment transport in macrotidal estuaries." *Sedimentary Geology*, **26**:69-90.
- AMADO FILHO, G. M., REZENDE, C. E. & LACERDA, L. D., 1999, "Poluição da baía de Sepetiba já ameaça outras áreas". *Ciência Hoje*, 25(149): 46-49.
- ANDRADE, C. F. F. 2005. "Avaliação *in situ* da especiação de metais traço no estuário da Lagoa dos Patos utilizando o sistema DGT". Tese (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica) – Departamento de Oceanografia Física, Química e Geológica. Rio Grande: Universidade Federal do Rio Grande.
- ANGULO, R.J.; 1992. "Geologia da planície costeira do Estado do Paraná." Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 334p.
- APPA-CEM, Relatório. 1997. SOARES, C. R. & MARONE, E. (coord.), volumes I e II, 380p.
- ARAGON, G. T.; PIRES, V. S.; LACERDA, L. D.; PATCHINEELAM, S. R. 1986. "Distribuição espacial de nutrientes e metais pesados em sedimentos e águas superficiais em um ecossistema de manguezal". *Acta Limnol. Brasil*. Vol. 1, 365 – 385p.
- AZAM, F.1998. "Microbial control of oceanic carbon flux: the plot thickens." *Science* **280**:694-696.
- BALLS, P. W.; LASLETT, R. E.; PRICE, N. B. 1994. "Nutrient and trace metal distributions over a complete semi-diurnal tidal cycle in the Forth Estuary, Scotland". *Netherlands Journal of Sea research*. **33**: 1-17.
- BARCELOS, C.; GRUBER, N. H.; QUINTAS, M.; FERNANDES, L. 2003 "Complexo Estuarino de Paranaguá: Estudo das Características Ambientais com o auxílio de um Sistema de Informação Geográfica." In: COLÓQUIO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS GEODÉSICAS, III, Curitiba. *Anais em cd room*. Curitiba: UFPR.
- BITTENCOURT, A. 1990 "Especiação e biogeoquímica do arsênio no Estuário do Tejo" Dissertação de Doutorado em Ciências do Ambiente (Biogeoquímica Ambiental) Universidade de Évora, Évora.

BIGARELLA, J. J.; BECKER, R. D.; MATOS, D. J.; WERNER, A. 1978. "A Serra do Mar e a Porção Oriental do Estado do Paraná." Secretaria de Estado do Planejamento, Governo do Paraná. 248 p.

BRANDINI, F. P.; THAMM, C. A.; VENTURA, I. 1998. "Ecological studies in the Bay of Paranaguá". III. Seasonal and spatial variation of nutrients and chlorophyll – a. *Nerítica*, 3:1 – 30 p.

BRANDINI, N. 2000. "Variação espacial e sazonal da produção primária do fitoplâncton em relação às propriedades físicas e químicas na Baía das Laranjeiras e áreas adjacentes do complexo estuarino da Baía de Paranaguá (Paraná - Brasil)." Dissertação de Mestrado (Departamento de Botânica) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.

BRICKER, S.B.; CLEMENT, C.G.; PIRHALLA, D.E.; ORLANDO, S.P.; FARROW, D.R.G. 1999. "National Estuarine Eutrophication Assessment: Effects of Nutrient Enrichment in the Nation's Estuaries." NOAA, National Ocean Service, Special Projects Office and the National Centers for Coastal Ocean Science, Silver Spring, MD, 71 p.

BRICKER, S. B.; FERREIRA, J. G.; SIMAS, T. 2003. "An integrated methodology for assessment of estuarine trophic status." *Ecological Modelling*. V. 169: 36-60p.

CALLAHAN, M.A.; SLIMAK, M.W.; GABEL, N.W.; MAY, I.P.; FOWLER, C.F.; FREED, J.R.; JENNINGS, P.; DURFEE, R.L.; WHITMORE, F.C.; MAESTRI, B.; MABEY, W.R.; HOLT, B.R.; GOULD, C. 1979. "Water-related environmental fate of 129 priority pollutants." Vol. 1, EPA-440/4-79-029a, Office of Water Planning and Standards, Office of Water and Waste Management, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.

CAMARGO, R. & J. HARARI. 1994. "Modelagem numérica de ressacas na plataforma sudeste do Brasil a partir de cartas sinóticas de pressão atmosférica na superfície." *Boletim do Instituto Oceanográfico*, 42:19-34.

CANCINO, L., NEVES, R., 1999. "Hydrodynamic and sediment suspension modelling in estuarine systems, Part I: Description of the numerical models" *Journal of Marine Systems*, 22, pp. 105-116

CARMOUZE, J. P. 1994. "O Metabolismo dos Ecossistemas Aquáticos: Fundamentos Teóricos, Métodos de Estudo e Análises Químicas." Editora Edgard Blücher : FAPESP. 253 p.

CLARK, R. B. 2001. "Marine Pollution". 5ª ed. Oxford: Univerity Press.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 20 de junho de 1986. O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, no uso das atribuições

que lhe confere o art. 7o, inciso IX, do decreto 88.351, de 1o de junho de 1983, e o que estabelece a resolução CONAMA nº 003, de 5 de junho de 1984.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº344 de 25 de março de 2004. O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, no uso de suas competências previstas na Lei 6.938 regulamentada no decreto 99.274, de 6 de julho de 1980.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, no uso das atribuições que lhe confere o art. 6º, inciso II e 8º, inciso 7 da lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, regulamentada pelo Decreto n. 99.274, de 6 de junho de 1990.

CUNHA, E.M.S. 2004. “Evolucion Actual Del Litoral de Natal – RN (Brasil) y sus Aplicaciones a La Gestion Integrada”. Tesis Doctoral (Programa Doctorado Ciências del Mar) – Departament d’ Ecologia, Departament d’ Estratigrafia i Paleontologia. Universitat de Barcelona. 132 pp.

DAVIS, Jr.; RICHARD, A. 1985. “*Coastal Sedimentary Enviroment*”. 2n Edition. Springer-Verlag. 716 pp.

DAY Jr., J.W.; HALL, C.A.S.; KEMP, W.M. & YAÑEZ-ARANCIBIAS, A. 1989. “Estuarine Ecology.” John Wiley & Sons, inc, New York, 558 p.

DEUSER, W. G., E. H. Ross, AND Z. L. MLODZINSKA. 1978. “Evidence for and rate of denitrification in the Arabian Sea.” *Deep-Sea Res.* 25:431-445p.

DORNELLES, L. M. A. 1998. "Spatial distribution of heavy metals in the bottom sediments and suspended material: Sepetiba bay - RJ - Brazil", *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 70 (2), 291—302p.

DYER, K.R. 1989. Sediment processes in estuaries: future research requirements. *Journal of Geophysical Research*, **94**:14,327-14,339.

DYER, K.R. 1995. “*Sediment transport processes in estuaries*”. In: *Geomorphology and Sedimentology of Estuaries*, G.M.E. Perillo (ed.). *Developments in Sedimentology*, **53**. Elsevier Science, pp. 423-449.

ESTEVEES, F. A. 1988. “Fundamentos de limnologia.” Edit. Interciência/Finep, Rio de Janeiro, 575p.

FERNANDES, L. D. F. 2001. “Transportes de poluentes em estuários”. Dissertação final do Curso de licenciatura em Engenharia do Ambiente. Universidade Técnica de Lisboa. 54p.

GAMEIRO, C. A. L. P. 2000. “Variação espacial e temporal do fitoplâncton do estuário do Tejo”. Relatório de estágio profissionalizante (Licenciatura em Biologia

Vegetal Aplicada) – Departamento de Biologia Vegetal Aplicada. Lisboa: Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

GEYER, W.R., P.S. HILL & G. C. KINEKE. 2004. “The transport, transformation and dispersal of sediment by buoyant coastal flows.” *Continental Shelf Research*, **24**:927-949.

GOES-FILHO, 2004. “Dragagem e gestão dos sedimentos”. Dissertação de Mestrado (Departamento de Ciências em Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio de Janeiro : Rio de Janeiro. 174p.

GOMES, V. R.; ALVES, J. P. H.; GARCIA, C. A. B.; COSTA JÚNIOR, N. B.; SANTOS, E. 2000. “Distribuição de fósforo em sedimento do Estuário do Rio Vaza – Barris / SE”. Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe. 3p.

GRABEMANN, I.; KRAUSE, G. “Transport Processes of Suspended Matter Derived from Time Series in a Tidal Estuary”. *Journal of Geophysical Research*, Federal Republic of Germany, 15 out. 1989. vol. 94. p. 14,373-14,379.

GRASSHOFF K. EHRHARDT M., KREMLING K. 1983. “Methods of Seawater Analysis,” 2nd, Verlag Chemie, Weinheim, 419 p.

HAMBLIN, P. F. 1989. “Observations and Model of Sediment Transport Near the Turbidity Maximum of the Upper Saint Lawrence Estuary.” *Journal of Geophysical Research*, Ontario, Canada, october 15. Vol. 94. Pages 14, 419-14-428.

HARTMANN, C.; SCHETTINI, C. A. F. 1991. “Aspectos hidrológicos na desembocadura da Laguna dos Patos, RS”. *Revista Brasileira de Geociências*. **21** (4): 371 – 377 p.

HATJE, V.; BIRCH, G. F.; HILL, D.M. 2001. “Spatial and Temporal Variability of Particulate Trace Metals in Port Jackson estuary, Australia.” *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. **53**: 63-77p.

HILL, M.N. 1963. “*The Sea*”. v.2, Interscience Publishers. p. 306-324.

ICOLD, International Commission on Large Dams. 1989. “Sedimentation control of reservoirs/Maîtrise de l'alluvionnement des retenues”. Committee on Sedimentation of Reservoirs. Paris.

IPARDES, 1990. “Macrozoneamento da APA de Guaraqueçaba”. Curitiba, 2v.

JAY, D.A.; MUSIAK, J.D. 1994. “Particle trapping in estuarine tidal flows”. *Journal of Geophysical Research*, **99**:20.445-20.461.

KENNISH, M.J. 1992. “Ecology of estuaries: anthropogenic effects.” CRC Press, Boca Raton, FL. 494 pp.

KITZMANN, D.I.S.; CALLIARI, L.J.; ASMUS, M.L. & TAGLIANI, C.R. 2002. Gerenciamento Ambiental Portuário. 1ª ed., pasta com 6 módulos. 15 a 20 de setembro de 2002. Paranaguá – PR. (PNCAP/FURG/TRAIN-SEA-COAST BRASIL).

KLEIN, R. M. 1975. "Southern Brazilian Phytogeographic Features and the Probable Influence of Upper Quaternary Climatic Changes in the Floristic Distribution". Bol. Paranaense de Geociências, nº33.

KNOPPERS, B. A.; BRANDINI, F. P.; THAMM, C. A. 1987. "Ecological studies in the Bay of Paranaguá". II. Some physical and chemical characteristics. Nerítica, Curitiba, v. 2, n. 1, p. 1-36.

KNOPPERS, B. A., MACHADO, E. C., BRANDINI, N., SOUZA, W. F. L. 2004. "Sediment, Oxygen and Nutrient Fluxes in three Estuarine Systems of SE Brazil" In: Facets of Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments ed. Berlin : Springer Verlag, v.19, p. 253-275.

KNOX, G.A. 1986. "Estuarine ecosystems: A systems approach", vol.I, 289p.

LACERDA, L. D.; FREIXO, J. L.; COELHO, S. M. 1997. "The effect of *Spartina alterniflora* Loisel on trace metals accumulation in inter – tidal sediments". Mangroves and Salt Marshes, v. 1, p. 201 – 209.

LAMOUR, M. R.; SOARES, C. R.; CARRILHO, J. C. 2004. "Mapas de parâmetros texturais de sedimentos de fundo do Complexo Estuarino de Paranaguá – PR" Ed. UFPR. Boletim Paranaense de Geociências. n. 55, p. 77 – 82.

LANA, P.C., 1986. "Macrofauna bêntica de fundos sublitorais não consolidados da Baía de Paranaguá (Paraná)." Nerítica, Pontal do Sul, PR, vol. 1 (3), p: 79-89.

LANA, P. C.; MARONE, E.; LOPES, R.M.; MACHADO, E.C. 2000. "The subtropical estuarine complex of Paranaguá Bay, Brazil." In: Ecological Studies, Coastal Marine Ecosystems of Latin America. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 144, p. 131-145.

LANA, P. C. (Org.) ; BIANCHINI, A. (Org.) ; RIBEIRO, C. (Org.) ; NIENCHESKI, L. F. H. (Org.) ; FILLMANN, G. (Org.) ; SANTOS, C. S. G. (Org.). 2006. "Avaliação ambiental de estuários brasileiros: aspectos metodológicos." 1. ed. Rio de Janeiro: Museu Nacional.. v. 1. 156 p.

LIKENS, G.E. 1975. "Primary production of inland aquatic systems." In: H. Lieth & R. H. Whittaker (eds), Primary Productivity of the Biosphere, Springer Verlag, Berlin, p.185-202.

LORENZEN, C. J., 1967, "Determination of chlorophyll and pheopigments: spectrophotometric equations." *Limnol. Oceanogr.*, 12: 343-346p.

MACHADO, E. C.; DANIEL, C. B.; BRANDINI, N.; QUEIROZ, R. L. V. 1997. "Temporal and spatial dynamics of nutrients and particulate suspended matter in Paranaguá Bay, PR, Brasil". *Nerítica*, 27, 17 – 36p.

MACHADO, E. C.; SÁ, F. 2005. "A qualidade dos sedimentos na área de influência das atividades do Porto de Paranaguá, PR.: Elementos traço e contaminantes orgânicos". X Congresso da ABEQUA. Associação Brasileira de Estudos do Quaternário, Guarapari: ES.

MANTOVANELLI, A. 1999. "Caracterização da dinâmica hídrica e do material particulado em suspensão na Baía de Paranaguá e em sua bacia de drenagem." Dissertação de Mestrado em Geologia Ambiental, UFPR, 152p.

MANTOVANELLI, A, E. MARONE, E. T DA SILVA, L. F. LAUTERT, M.S. KLINGENFUSS, V. P. PRATA JR., M. A NOERNBERG, B. A KNOPPERS & R. J. ANGULO. 2004. "Combined tidal velocity and duration asymmetries as a determinant of water transport and residual flow in Paranaguá Bay estuary." *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 59:523-537.

MARCOVECCHIO, J.E. 2000. "Overview on land-based sources and activities affecting the marine, coastal and associated freshwater environment in the Upper Southwest Atlantic Ocean". UNEP Regional Seas Reports and Studies No. 170, UNEP/GPA coordination office, The Hague, 78p.

MARKOFFSKY, M; LANG, G. SCHUBERT, R. 1986." Suspended sediment transport in rivers and estuaries." *In: Physics of shallow estuaries and bays*. J. Van de Kreeke (ed.), Springer-Verlag, New York, 16, 210-227 pp.

MARONE, E. & R. CAMARGO. 1994. "Marés meteorológicas no litoral do estado do Paraná: o evento de 18 de agosto de 1993." *Nerítica*, 8:73-85.

MARONE, E.; GUIMARÃES, M.R.F.; CAMARGO, R.; PRATA, Jr., V.P. & KLINGENFUSS, M.S., 1995. "Caracterização física das condições oceanográficas, meteorológicas e costeiras das zonas estuarinas da Baía de Paranaguá." VI Congresso Latino Americano de Ciências do Mar, Mar del Plata, Argentina.

MARONE, E. & D. JAMIYANAA. 1997. "Tidal characteristics and a numerical model for the M2 tide at the Estuarine Complex of Paranaguá Bay, Paraná, Brazil." *Nerítica*, 11:95-107.

MARONE, E., MACHADO, E. C., LOPES, R. M., SILVA, E. T. 2005. "Land-ocean fluxes in the Paranaguá Bay Estuarine System." *Brazilian Journal Of Oceanography*, v.53, p.169 – 181.

MIRANDA, L.B.; CASTRO, B.M.; KJERFVE, B. 2002. "Princípios de Oceanografia Física de Estuários". Ed. Da USP. 408 pp.

MOORE, J.W.; RAMAMOORTHY, S. 1984. "Heavy metals in natural waters. "Applied Monitoring and Risk Assessment. Springer Verlag, New York, NY, USA.

NIXON S. W. & PILSON M. E. Q. 1983. "Nitrogen in estuarine and coastal marine ecosystems." In: Nitrogen in the Marine Environment (E. Carpenter & D. Capone, eds.) Academic Press, London , 411-457p.

NIXON, S. W. 1995. "Coastal marine eutrophication: a definition, social causes and future concerns." *Ophelia* 41: 199 – 219 p.

NOERNBERG, M. A. 2001. "Processos morfodinâmicos no Complexo Estuarino de Paranaguá - Paraná - Brasil: um estudo a partir de dados *in situ* e Landsat – TM". Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Tese de Doutorado, 180 p.

OLSEN, C.R., N.H. CUTSHALL E I.L.LARSEN. 1982. "Pollutant-particle associations and dynamics in coastal marine environments." *Marine Chemistry*, **11**:501-533.

PATCHINEELAM, S. M. & B. KJERFVE 2004. "Suspended sediment variability on seasonal and tidal time scales in the Winyah Bay estuary, South Carolina, USA." *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **59**:307-318.

PELLENS, I. C. 1997. "Dinâmica de nutrientes inorgânicos no Estuário do Rio Itajaí – Açu / SC". Monografia do curso de Oceanografia, Faculdade de Ciências do Mar da Universidade do Vale do Itajaí: Itajaí – SC.

PRITCHARD, D.W. 1955. "Estuarine Circulation Patterns". Proc. Amer. Soc. Civil Engineers **81**: 717/1-717/11.

PRITCHARD, D. W. 1967. "What is a estuary. Physical viewpoint." In: LAUFF, G. H. ed *Estuaries*. Washington, American Association for the Advance of Science, p. 3-5.

PICKARD, G. L.; EMERY, W. J. 1990. "Descriptive physical oceanography: an introduction". New York: Pergamon. 300p.

RAST, W.; LEE, G. F. 1978. "Summary analysis of the North American OCED Eutrophication project: nutrients, loading-lake response relationships and trophic site indices." *Report EPA – 600/3-78-008, U.S. Environmental Protection Agency*, Duluth, MN.

REBELLO, J.; & BRANDINI, F. P. 1990. "Variação temporal de parâmetros hidrográficos e material particulado em suspensão em dois pontos fixos da Baía de Paranaguá Paraná (junhgi/87–fevereiro/88)." *Nerítica* 5: 95–111p.

RELATÓRIO APPA-CEM. 1997. Soares, C. R. & E. Marone (coord.), volumes I e II, 380p.

RODRIGUES - FILHO, S. R.; RIBEIRO – JUNIOR, M. G.; ALCOVER – NETO, A.; SILVA, M. M.; ZIMBRES, E.; YALLOUZ, A. V.; CASTILHOS, Z.; SILVA, A. R.; ARAÚJO, J. F. M. 2002. "Evolução Temporal da Poluição por metais pesados em sedimentos do Rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro". Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCT).

SÁ, F. 2003 "Distribuição e Fracionamento de Contaminantes nos Sedimentos Superficiais e Atividades de Dragagem no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá (PR)." Tese (Mestrado em Geologia Ambiental) – Departamento de Geologia do Setor de Ciências da Terra. Curitiba: Universidade Federal do Paraná.

SÁ, F.; MACHADO, E. C. (2007). METAIS PESADOS E ARSÊNIO EM SEDIMENTOS DO CANAL DE ACESSO AOS PORTOS DO ESTADO DO PARANÁ – BRASIL In: *Dragagens Portuárias no Brasil - Licenciamento e Monitoramento Ambiental*, 2007, p. 253-263.

SANTOS, D. M.; BOSSINI, J. A. T.; PREUSSLER, K. H.; VASCONSELOS, E. C.; CARVALHO-NETO F. S.; CARVALHO-FILHO, M. A. S. 2006. "Avaliação de metais pesados na Baía de Paranaguá, PR, Brasil, sob influência das atividades antrópicas." *Jornal Brasileiro Soc. Ecotoxicologia*, vol. 1, n.2 : 157 – 160p.

SCHAEFFER – NOVELLI, Y.; MESQUITA, H. S. L.; CINTRÓN – MOLERO, G. 1990. "The Cananéia Lagoon estuarine system, SP. Brasil". *Estuaries*. Vol 13. nº 2. 193 – 203p.

SEMA (1980). "Avaliação dos projetos de metais pesados." Relatório SEMAMINTER, Brasília.

SHUMILIN, E.; PÁEZ-OSUNA, F.; *et al.* 2001. "Arsenic, antimony, selenium and other trace elements in sediments of the La Paz Lagoon, Peninsula of Baja, California, Mexico." *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 42, No. 3, pp. 174-178.

SOARES P.C., ROSTIROLLA S.P., FERREIRA F.J.F., STEVANATO R. 1996. "O alto estrutural Pitanga-Quatiguá-Jacutinga na Bacia do Paraná: Uma Estrutura Litosférica." In: *ong. Brás. Geol.*, 39 Salvador 1996. Anais...Salvador, SBG. V.5 411-414p.

SOLOMONS, W. & FORSTNER, U. 1984. "Metals in the Hydrocycle". Berlin: Springer – Verlag 349p.

SORIANO-SIERRA, E.J. 1998. "Estrutura do mosaico ambiental no manguezal do Itacorubí (Ilha de Santa Catarina, SC, Brasil)." *In: SORIANOSIERRA, E.J. and SIERRA DE LEDO, B. (eds). Ecologia e Gerenciamento do manguezal de Itacorubí. NEMAR/CCB/UFCS. SDM/FEPEMA. 3 : 47-78p.*

SOUZA, M.C.; ANGULO, R.J.; TESSLER, M.G.; FIGUEIRA, R.C.L. 2001. "Taxas de sedimentação no complexo estuarino da baía de Paranaguá, Estado do Paraná, estimadas a partir do método de datação por espectrometria gama: resultados preliminares." *Anais do VIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário (ABEQUA), Imbé. Boletim de resumos, p. 182 – 183.*

VILLWOCK, J. A.; LESSA, G. C.; SUGUIO, K.; ANGULO, R. J.; DILLENBURG, S. R. 2005. "Geologia e Geomorfologia de Regiões Costeiras". *In: SOUZA, C.R.G.; SUGUIO, K.; OLIVEIRA, A.M.S.; OLIVEIRA, P.E. (eds.) Quaternário do Brasil. Holos Ed. Pp. 94 – 113.*

SPERLING, E. V. 2002. "Considerações sobre o problema do arsênio em águas de abastecimento". VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Vitória, Espírito Santo.

STEELE, J. H. & I. E. BAIRD. 1965. "The chlorophyll a content of particulate organic matter in the North sea". *Limnologia Oceanográfica. 7: 101-102.*

STRATHMANN, R. R. 1967. "Estimating the organic carbon content of phytoplankton from cell volume or plasma volume". *Limnologia Oceanográfica 12: 411-418.*

STRICKLAND J. L. H. & PARSONS T. R. 1972. "A Practical Handbook of Seawater Analysis." *Bull. Fish Res. Board Can., 167 p.*

TODESCHINI, M. L. 2004. "Dinâmica espacial e temporal das características físicas e químicas do rio Cubatão e ordenação espacial da bacia hidrográfica". Tese de mestrado (Programa de Pós-graduação em Geologia Ambiental), Setor de Ciências da terra. Universidade Federal do Paraná. 121 p.

TRENTO, A. E. 2005. "Dinâmica da flocculação no transporte de sedimentos finos". Tese de doutorado (Programa de Pós-graduação de Engenharia), Departamento de Ciências em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 170 p.

TURNER, A. & G. E. MILLWARD. 2002. "Suspended particles: their role in estuarine biogeochemical cycles." *Estuarine, Coastal and Shelf Science, 55:857-883.*

UFPR, 2006. Centro de Estudos do Mar / UFPR. Previsão de Marés Online. Disponível em <http://www.cem.ufpr.br/mares.htm>. Acessos em: 16/12/2006 e 10/08/2006.

UNIVERSIDADE DA ÁGUA. Qualidade d' água. Disponível em <http://www.uniagua.org.br/website/default.asp?tp=3&pag=qualidade.htm>. Acesso em: 31/01/2007.

VEIGA, F. A.; ANGULO, R. J.; MARONE, E.; BRANDINI, F. P. 2004. "Características sedimentológicas da Plataforma Continental Interna rasa na porção central do litoral paranaense". Ed. UFPR. Boletim Paranaense de Geociências. n. 55, p. 67 – 75.

WEIR, D. J.; MCMANUS, J. 1987. "The role of wind in generating turbidity maxima in the Tay Estuary." *Pergamon Journals Ltd*, Great Britain, 1 may 1987. Vol. 7, pp. 1315 – 1318.

WEYKAMP, F. V. 2004. "Meteorologia sinótica para oceanografia". Apostila do curso de Pós-Graduação em Ciências Atmosféricas (Departamento de Ciências Atmosféricas do IAG – USP. São Paulo. 7-9p

YENTSCH, C. & R. VACCARO, 1958. "Phytoplankton nitrogen in the oceans". *Limnologia Oceanográfica*. 3: 443-448.

ANEXOS