

CARLA GAMBAGORTE MACHADO

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO EM
SUSPENSÃO E SEDIMENTOS SUPERFICIAIS NA ZONA DE MÁXIMA
TURBIDEZ NO EIXO LESTE – OESTE DO COMPLEXO ESTUARINO DE
PARANAGUÁ (CEP), PR, BRASIL**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre ao Curso de Pós-graduação em Geologia Ambiental do Setor de Ciências da Terra da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Dr. Sambasiva Rao Patchineelam
Co-orientadores: Dra Eunice Costa Machado
Dra Soraya Maia Patchineelam

**CURITIBA
2007**

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao meu orientador Dr. Sambasiva Rao Pachtineelam pela orientação e confiança depositada em meu trabalho.

À minha co-orientadora Dra. Eunice Costa Machado pela amizade e disposição a sempre ajudar.

À minha co-orientadora Dra Soraya Maia Pachtineelam pela força e amizade. Esteja em paz!

Aos meus pais, irmãos e avós queridos pelo incentivo, amizade e apoio aos momentos difíceis.

Ao meu noivo Ivan pelo amor e compreensão à minha ausência.

Às minhas amigas Nilva e Liciane pela amizade e boa vontade a sempre me ajudar.

Ao Fabian pelas discussões sobre métodos.

Às minhas amigas Lou, Dini e Andy pelo conforto e amizade.

À Patrícia Lagos pela boa vontade.

Ao Dr. Maurício Camargo (CEM) pelo auxílio com a estatística.

À Dra. Hedda Kolm (CEM) pela confiança e amizade.

Ao Prof. Dr. César de Castro Martins pela colaboração, correções e participação na banca.

Ao Prof. Dr. Rodolfo José Angulo pelas correções e participação na banca.

À Paloma, Rafaela Zem, Dayana e Catherine pelas saídas de campo.

Aos colegas de laboratório de oceanografia (CEM) Taiana, Marília e Felipe pela companhia e ajuda nas análises.

À CAPES pelo suporte financeiro.

Ao Éder, Quelcy e Amanda do TECPAR pela quantificação dos elementos metálicos.

E aos amigos que não estão aqui mas que colaboraram de alguma forma para que este trabalho fosse concluído.

DEDICATÓRIA

*À minha querida
filha Caroline*

“É preciso não relaxar nunca, mesmo tendo chegado tão longe”

Paulo Coelho

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	viii
LISTA DE CÁLCULOS	x
LISTA DE EQUAÇÕES	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. ÁREA DE ESTUDO	5
3.1 LOCALIZAÇÃO	5
3.2 GEOMORFOLOGIA	6
3.2.1 Sedimentos: origem, composição e granulometria	6
3.3 CLIMA E VEGETAÇÃO	7
3.4 CIRCULAÇÃO ESTUARINA	8
3.5 ZONA DE MÁXIMA TURBIDEZ (ZMT)	9
3.6 PROCESSOS DA ZMT	11
3.6.1 Floculação	11
3.6.2 Transporte de Sedimentos	11
3.7 CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS METÁLICOS	12
4. MATERIAIS DE MÉTODOS	17
4.1 CAMPANHAS AMOSTRAIS	17
4.2 ANÁLISES DE LABORATÓRIO	19
4.2.1 Amostras da coluna d' água	19
4.2.1.1 Alcalinidade e CO ₂	19
4.2.1.2 Oxigênio dissolvido (OD)	19
4.2.1.3 pH e Salinidade	21
4.2.1.4 Material em Suspensão (seston)	22

4.2.1.5 Clorofila-a	23
4.2.1.6 Nutrientes	24
4.2.1.7 Nitrogênio de Fósforo Total (NTP)	26
4.2.2 Amostras do Material Particulado em Suspensão (agregados)	27
4.2.2.1 Preparo do Material	28
4.2.2.2 Procedimento	28
4.2.2.3 Extração	28
4.2.2.4 Quantificação	29
4.2.2.5 Análise de Carbono Orgânico Particulado (COP) e Nitrogênio e Fósforo Particulados (NPP)	29
4.2.3 Sedimento	31
4.2.3.1 Preparo 1	31
4.2.3.2 Preparo 2	31
4.2.3.3. Extração e quantificação	32
4.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA	33
5.1.1. Variáveis Físicas	33
5.1.2. Caracterização da qualidade da água	37
5.1.3. Variações sazonais nas propriedades da coluna d'água e em função da maré (quadratura ou sizígia)	51
5.2. MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (AGREGADOS)	52
5.2.1. Metais e Arsênio no material particulado em suspensão	55
5.2.2. Carbono orgânico particulado (COP), nitrogênio e fósforo orgânicos particulados (NPP)	60
5.3. SEDIMENTOS SUPERFICIAIS	62
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
ANEXOS	

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	Tabela 1. Limites das concentrações de elementos metálicos em ppm (mg.kg^{-1}) definidos pela Legislação vigente (SEMA, 1980; CONAMA 344/04).....	14
TABELA 2 -	Campanhas amostrais.....	17
TABELA 3 -	Limites citados para classificação da qualidade d' água para estuários.....	38
TABELA 4 -	Concentração de As, Cd, Fe e Mn (mg.kg^{-1}) nos agregados da ZMT no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá.....	58
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.....	62
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).....	65
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 $p < 0,05$ *).	68

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 -	Eixo E-W do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP): Baía de Antonina e Baía de Paranaguá.....	5
FIGURA 2 -	Transporte de poluentes em estuários.....	15
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 e ponto à jusante.....	18
FIGURA 4 -	Estuário tipo B ou parcialmente misturado	34
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.....	36
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.....	36
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.....	39
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.....	40
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.....	42
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.....	43
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.....	45
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.....	46

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.....	47
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.....	48
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....	48
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).....	52
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.....	53
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.....	54
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....	56
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.....	57
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.....	60
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.....	61

LISTA DE CÁLCULOS

CÁLCULO 1 - Concentração de oxigênio em mL.dm ⁻³	21
CÁLCULO 2 – Fator de padronização do tiosulfato de sódio	21
CÁLCULO 3 - Conversão das unidades de oxigênio dissolvido de ml.dm ⁻³ para mg.dm ⁻³	21
CÁLCULO 4 – Concentração do material em suspensão em mg.dm ⁻³	22
CÁLCULO 5 – Teor de clorofila-a em µg.dm ⁻³	23
CÁLCULO 6 – Fórmula para o cálculo dos nutrientes em µmol.dm ⁻³	24
CÁLCULO 7 – Fator de calibração	24
CÁLCULO 8 – Concentração de NPT em µg.dm ⁻³	27
CÁLCULO 9 – Fator de correção	27
CÁLCULO 10 – Concentração de elementos metálicos em mg.kg ⁻¹	29
CÁLCULO 11 – Concentração em mg C.g ⁻¹ de sedimento seco	30
CÁLCULO 12 – Cálculo da concentração da amostra	30
CÁLCULO 13 – Fator de correção	30

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1 – FORMAÇÃO DO PRECIPITADO DE Mn II E III	20
EQUAÇÃO 2 – FORMAÇÃO DO PRECIPITADO DE Mn II E III	20
EQUAÇÃO 3 – ACIDIFICAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE Mn	20
EQUAÇÃO 4 – TITULAÇÃO DO IODO	20
EQUAÇÃO 5 – ESTEQUIOMETRIA DA SOLUÇÃO PADRÃO DE OD	20
EQUAÇÃO 6 – ESTEQUIOMETRIA DA SOLUÇÃO PADRÃO DE OD	20
EQUAÇÃO 7 – ESTEQUIOMETRIA DA SOLUÇÃO PADRÃO DE OD	21

RESUMO

A investigação da estrutura físico-química da coluna d' água no ponto fixo localizado na zona de máxima turbidez do Complexo Estuarino de Paranaguá avaliou a água através dos parâmetros convencionais. O pH sofreu uma variação de 7,47 a 8,04, a saturação de CO₂ manteve índices elevados de 125 – 992%, a clorofila-a –0,62 até 6,83µg.dm⁻³, o seston de 2,82 a 117,09 mg.dm⁻³ e para o oxigênio dissolvido 5,61 a 8,10 mg.dm⁻³. Os nutrientes inorgânicos dissolvidos apresentaram as seguintes concentrações: fosfato de 0,33 a 3,28 µmol.dm⁻³, o silicato 7,14 a 70,41 µmol.dm⁻³, o nitrato variou de 0,03 até 34,78 µmol.dm⁻³, o nitrito de 0 a 1,12 µmol.dm⁻³ e o nitrogênio amoniacal de 0,08 a 7,95µmol.dm⁻³. O fósforo orgânico total mostrou valores de 0,33 a 4,73µmol.dm⁻³ enquanto que o nitrogênio orgânico total variou de 8,28 a 28,66 µmol.dm⁻³. De modo geral perante estes resultados, segundo valores reportados em diferentes trabalhos a qualidade d' água é boa, encontrando-se nos limites traçados por estes autores. As concentrações dos agregados (material particulado em suspensão) mostrou-se maior nas campanhas de sizígia dos dois períodos estudados (chuvoso e seco) 19,2 a 299,5 mg.dm⁻³, sendo que a estação verão ostentou os maiores resultados devido às chuvas fortes que carregam material proveniente dos rios, resultado de erosão de margens além de ressuspender os sedimentos de fundo. A maré de sizígia também favorece os dados obtidos pela maior intensidade que a maré de quadratura. Os elementos metálicos arsênio e cádmio não foram detectados no material particulado em suspensão possivelmente devido a baixa sensibilidade do método analítico empregado. Os sedimentos apresentaram concentrações consideradas normais para estuários para esses elementos, sendo que a amostra localizada à montante apresentou as concentrações mais altas, mas mesmo assim nenhum ponto apresentou risco para o sistema. 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 manganês e ferro dissolvidos para a coluna d' água . No sedimento superficial, o ferro mostrou valores maiores que o manganês provavelmente ao fato de que o manganês seja mobilizado mais rapidamente que o ferro, pela redução do Eh.O trabalho mostrou que o principal meio de transporte de contaminantes metálicos é o material particulado em suspensão.

Palavras-chave: elementos metálicos, agregados, sedimentos superficiais.

ABSTRACT

The inquiry of the structure physico-chemistry of the water column in the located fixed point in the zone of maximum turbidity of the Paranaguá estuarine complex evaluated the water through the conventional parameters. pH suffered to a variation from 7,47 to 8,04, the CO₂ saturation kept high, about 125 – 992%, chlorophyll-a it - 0,62 up to 6,83 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, seston of 2,82 to 117,09 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ and for the dissolved oxygen 5,61 to 8,10 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. The dissolved inorganic nutrients had presented the following concentrations: phosphate of 0,33 to 3,28 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, silicate 7,14 to 70,41 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, nitrate varied of 0,03 up to 34,78 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, the nitrite of 0 to 1,12 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ and the ammoniac nitrogen of 0,08 to 7,95 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. The total organic phosphorus exhibited values the 4,73 to 0,33 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ whereas the total organic nitrogen stay at 8,28 to 28,66 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. In general way before these results, as values reported in different works the quality of water is good, meeting in the limits tracings for these authors. The concentrations of aggregates (particulated material in suspension) revealed bigger than the sampling of spring tide of two studied periods (rainy and dry) 19,2 to 299,5 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, being that the station summer exhibited the resulted greater due to strong rains that load material proceeding from the rivers, resulted of erosion of edges beyond resuspend the sediments of deep. The spring tide also favors the data gotten for the biggest intensity that the neap tide. The metallic elements arsenic and cadmium had not been detected in the particulated material in suspension possibly which had low the sensitivity of the used analytical method. The sediments had presented normal concentrations for these elements, being that the sample located to the sum presented the concentrations highest, but exactly thus no point presented risk for the system. The behaviors of the particulated iron and manganese show that of the bioturbation and the remobilization deep sediments for resuspension when going up the estuary (upstream direction) can liberate dissolved manganese and iron for the water column. In the superficial sediment, the iron showed bigger values than the manganese probably to the fact of the manganese is mobilized more quickly than the iron, for the reduction of the Eh. The work showed that the main one half of transport of metallic contaminants is the material particulated in suspension.

Key-words: metallic elements; aggregates; superficial sediments.