

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARCELL MARIANO CORRÊA MACENO

AVALIAÇÃO DA PRESENÇA, TOXICIDADE E DA POSSÍVEL BIOMAGNIFICAÇÃO
DE HPAs

CURITIBA
2010

MARCELL MARIANO CORRÊA MACENO

AVALIAÇÃO DA PRESENÇA, TOXICIDADE E DA POSSÍVEL BIOMAGNIFICAÇÃO
DE HPAs

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Área de concentração em Engenharia Ambiental, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Froehner

CURITIBA
2010

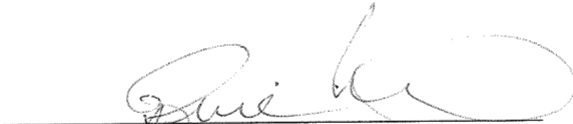
TERMO DE APROVAÇÃO

MARCELL MARIANO CORRÊA MACENO


AVALIAÇÃO DA PRESENÇA, TOXICIDADE E DA POSSÍVEL BIOMAGNIFICAÇÃO DE HPAs

Dissertação aprovada como requisito para a obtenção do grau de mestre no programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:


Orientador:


Prof. Dr. Sandro Froehner
Departamento de Hidráulica e Saneamento

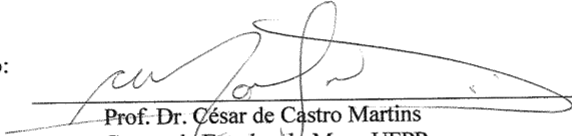
Membro:


Prof.ª Dra. Helena Cristina da Silva de Assis
Departamento de Farmacologia - UFPR

Membro:


Prof. Dr. Júlio Cesar Rodrigues de Azevedo
Departamento de Química e Biologia - UTFPR

Membro:


Prof. Dr. César de Castro Martins
Centro de Estudos do Mar - UFPR

Curitiba, 19 de março de 2010

Aos meus pais, familiares, amigos e namorada, os quais de alguma forma auxiliaram e me fortaleceram para levar em frente os obstáculos e concluir mais esta etapa em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, o prof. Dr. Sandro Froehner, pelo apoio e paciência durante os percalços da dissertação.

A minha família e, em especial, a minha mãe pelo apoio incondicional e irrestrito durante o desenvolvimento dos estudos.

A minha namorada, Thaís G. Velozo, pelo apoio e suporte nos mais diferentes momentos, dando sempre a força necessária para que eu não desistisse.

Aos meus amigos de Paranaguá e, em especial, ao Saulo pelos momentos de desabafo e descontração.

A Karina, Marcelo e Juliandra, pelos ensinamentos no processo de aprendizado das análises e, também na construção dos resultados do projeto.

A prof^a. Dra. Helena Cristina da Silva de Assis, pela disponibilidade de laboratório e equipamentos para a realização dos bioensaios.

Aos amigos de Laboratório, pelos momentos de descontração e de alegrias em meio as dificuldades do mestrado.

Aos amigos do mestrado, pela divisão de sofrimento e pelo apoio nos momentos críticos.

Por fim, a todos aqueles que, de alguma forma, auxiliaram no processo produtivo para o desenvolvimento e conclusão da pesquisa.

**“O que seria da ciência sem a curiosidade?”
(Fabíola X. V. Domingos)**

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABELAS.....	VII
LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	VIII
RESUMO.....	IX
ABSTRACT	X
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. OBJETIVO GERAL	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1. CEP	3
3.1.1. Composição Sedimentológica	5
3.1.2. Correntes de Marés.....	6
3.2. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	7
3.3. BIOACUMULAÇÃO.....	9
3.4. MODELO MATEMÁTICO	10
3.4.1. Modelo Geral.....	11
3.4.1.1. Bioacumulação em Fitoplâncton	13
3.4.1.2. Bioacumulação em outros organismos.....	13
3.4.2. Sub-modelos	14
3.4.2.1. Coeficiente de partição organismo-água - k_{BW}	14
3.4.2.2. Taxa de consumo via respiração - k_1	14
3.4.2.3. Taxa de eliminação pela respiração - k_2	15
3.4.2.4. Fração livre do composto químico em água - ϕ	15
3.4.2.5. Taxa de consumo via alimentação - k_D	16
3.4.2.6. Taxa de eliminação fecal - k_E	16
3.4.2.7. Taxa de crescimento - k_G	16
3.5. COMUNIDADE AQUÁTICA DO CEP.....	17
3.6. ECOTOXICOLOGIA.....	19
3.6.1. Embriotoxicidade	19
3.6.2. <i>Danio rerio</i> (Peixe-zebra).....	19
4. MATERIAL E MÉTODOS	20
4.1. AMOSTRAGENS	20
4.1.1. Pontos de Coleta.....	20
4.1.2. Frequência de Amostragem.....	22
4.1.2.1. Água	22
4.1.2.2. Sedimento.....	22
4.2. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS - ÁGUA.....	22
4.2.1. Sólidos em Suspensão Totais	23
4.2.2. Carbono Orgânico Dissolvido Total.....	23
4.2.2.1. Curva de Calibração do Carbono Orgânico Dissolvido Total (COT)	24
4.2.3. Oxigênio Dissolvido.....	25
4.2.3.1. Padronização do Tiosulfato de Sódio.....	26
4.3. GRANULOMETRIA E COMPOSIÇÃO GEOQUÍMICA DO SEDIMENTO	26
4.3.1. Determinação Granulométrica.....	26

4.3.2. Carbono Orgânico Total	28
4.3.3. Nitrogênio Total	28
4.4.3.1. Curva de Calibração do Nitrato	29
4.3.4. Fósforo Total, Orgânico e Inorgânico	29
4.4.4.1. Curva de Calibração do Fósforo	30
4.4. EXTRAÇÃO DOS HPAS	31
4.4.1. Água	31
4.4.2. Sedimento	31
4.5. ANÁLISE DE HPAS.....	32
4.5.1. Condições Cromatográficas	32
4.5.2. Curva de Calibração	32
4.5.3. Quantificação dos HPAs nas amostras de Água e Sedimento.....	33
4.6. BIOACUMULAÇÃO DOS HPAS	34
4.6.1. Cadeia Trófica	34
4.6.2. Modelo.....	35
4.7. BIOTESTE – <i>Danio rerio</i>	35
4.7.1. Manutenção dos Peixes-zebra	35
4.7.2. Solução-teste.....	37
4.7.3. Teste de Embriotoxicidade	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1. ANÁLISES GRANULOMÉTRICA E COMPOSIÇÃO GEOQUÍMICA DO SEDIMENTO	39
5.2. HPAs.....	42
5.3. CADEIA TRÓFICA	52
5.4. MODELO DE BIOACUMULAÇÃO.....	53
5.4.1. Parâmetros de Entrada	53
5.4.2. Aquaweb v1.1	55
5.5. BIOTESTE	60
6. CONCLUSÃO.....	63
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
ANEXO I – CONCENTRAÇÕES DE HPAS NA ÁGUA.....	71
ANEXO II – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA	72
ANEXO III – CONSTANTES DE PARTIÇÃO OCTANOL-ÁGUA DOS HPAS.....	73
ANEXO IV – MODELO MATEMÁTICO EM EXCEL.....	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Visão geral do CEP.	5
Figura 2: Distribuição sedimentológica ao longo do CEP	6
Figura 3: Vetores das correntes de entrada e saída no CEP.	7
Figura 4: Estruturas químicas dos 16 HPAs prioritários da U.S.EPA.....	9
Figura 5: Entradas e saídas do composto químico no organismo.....	12
Figura 6: Peixe-zebra utilizado para produção de embriões para o teste de embriotoxicidade.	20
Figura 7: Embrião de <i>Danio rerio</i> com 48 horas de vida (A) e alevino de <i>Danio rerio</i> com 96 horas de vida (B).	20
Figura 8: Pontos de amostragem de água e sedimento.....	21
Figura 9: Curva de calibração do carbono inorgânico (IC).....	24
Figura 10: Curva de calibração do carbono total (TC).....	25
Figura 11: Curva de calibração para determinação das concentrações de nitrato pela equação da reta.	29
Figura 12: Curva de calibração de fósforo para a determinação da equação da reta.	30
Figura 13: Cromatograma da solução padrão de HPAs individuais (300 µg.L ⁻¹).	33
Figura 14: Perfil de cadeia alimentar e relações tróficas como dado de entrada para o modelo matemático Aquaweb v1.1.	34
Figura 15: Aquários contendo as redes sintéticas utilizados para reprodução dos peixes-zebra.	36
Figura 16: Material usado para sifonamento e coleta dos ovos (bandeja preta e mangueira), além das placas de petri e pipeta pasteur usadas para o manuseio dos ovos até os ambientes de exposição	37
Figura 17: Exemplificação de embrião e imagem do embrião de <i>Danio rerio</i> 4 horas após fertilização (apto ao uso para o bioteste).	37
Figura 18: Ambiente de exposição dos ovos composto de um aquário de 20 L utilizado como banho-maria para os béqueres que contém a solução teste e os embriões.	38
Figura 19: Percentual granulométrico dos sedimentos do CEP.	39
Figura 20: Distinção de fontes petrogênicas e pirolíticas para os pontos P2 e P3	51
Figura 21: Relações tróficas entre os organismos componentes da cadeia alimentar modelada.	53
Figura 22: Concentrações dos HPAs totais da simulação dos pontos P1+P2+P3 para os diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar.....	56
Figura 23: Concentrações dos HPAs totais da simulação dos pontos P5+P6 para os diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar.	57
Figura 24: Concentrações dos HPAs totais de todos os pontos em conjunto para os diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar.	57
Figura 25: Gráfico da ANOVA seguido do teste de Tukey para a mortalidade após 96 horas de exposição	60
Figura 26: Gráfico da ANOVA seguido do teste de Tukey para os batimentos cardíacos após 96 horas de exposição.....	61
Figura 27: A: Embrião de <i>Danio rerio</i> para a exposição controle com 48 horas; B: Alevino de <i>Danio rerio</i> para a exposição controle com 72 horas; C: Embrião de <i>Danio rerio</i> para a exposição do extrato do ponto P2 com 48 horas; D: Alevino de <i>Danio rerio</i> para a exposição do extrato do ponto P2 para 72 horas.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Famílias mais abundantes no CEP.....	18
Tabela 2: Abertura da malha das peneiras.....	27
Tabela 3: Classificação granulométrica de Wentworth.....	27
Tabela 4: Concentrações de carbono orgânico total, nitrogênio total, fósforo total, fósforo orgânico e fósforo inorgânico e razões molares entre carbono, nitrogênio e fósforo.	40
Tabela 5: Resultados dos níveis de HPAs totais no sedimento em cada ponto de amostragem para cada amostragem	43
Tabela 6: Concentrações obtidas para os HPAs nos pontos P1 e P2 ao longo das quatro amostragens	46
Tabela 7: Concentrações obtidas para os HPAs nos pontos P3 e P4 ao longo das quatro amostragens	47
Tabela 8: Concentrações obtidas para os HPAs nos pontos P5 e P6 ao longo das quatro amostragens	47
Tabela 9: Níveis estabelecidos pelo CONAMA 344/2004 para concentrações de HPAs individuais e totais	49
Tabela 10: Relações entre os HPAs isômeros 228 e 276 para distinção de fontes.....	50
Tabela 11: Propriedades ambientais utilizada no modelo de bioacumulação para as diferentes simulações.	54
Tabela 12: Concentrações de HPAs utilizadas na modelagem matemática.	54
Tabela 13: Características das espécies como dados de entrada para o modelo.	54
Tabela 14: Resultado do bioensaio para três pontos do CEP para 96 horas de análise.....	60
Tabela 15: Concentrações de HPAs na água para os diferentes pontos para as amostragens de março e maio	71
Tabela 16: Resultados dos parâmetros físico-químicos da água para as diferentes amostragens nos seis pontos de coleta.....	72
Tabela 17: Constantes de partição octanol-água para diferentes HPAs e a média do log k_{ow} para a modelagem matemática.	73
Tabela 18: Parâmetros físico-químicos de entrada do modelo matemático.	74
Tabela 19: Parâmetros de entrada dos organismos da cadeia trófica.	74
Tabela 20: Parâmetros de entrada dos HPAs e bioavaliação.....	80
Tabela 21: Cálculo das taxas de entrada e saída dos HPAs nos organismos e a acumulação química.	80

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BAF	- Fator de bioacumulação
BCF	- Fator de bioconcentração
BSAF	- Fator de acumulação biota-sedimento
CEP	- Complexo estuarino das Baías de Paranaguá e Antonina
COD	- Carbono orgânico dissolvido
COP	- Carbono orgânico particulado
COT	- Carbono orgânico total
C_S	- Concentração do composto químico no sedimento
C_{WD}	- Concentração do composto químico dissolvida na água
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
dM_b/dt	- Variação da massa do composto químico no organismo no tempo
HAA	- HPAs com alto número de anéis aromáticos (4 à 6 anéis aromáticos)
HBA	- HPAs com baixo número de anéis aromáticos (2 à 3 anéis aromáticos)
HPA	- Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IBG	- Instituto da Baía de Guanabara
IBGE	- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
k_1	- Taxa de consumo do composto químico via respiração
k_2	- Taxa de eliminação do composto químico via respiração
k_{BW}	- Coeficiente de partição organismo-água
k_D	- Taxa de consumo do composto químico via alimentação
k_E	- Taxa de eliminação do composto químico via excreção
k_G	- Taxa de crescimento do organismo
k_M	- Taxa de transformação metabólica do composto químico
k_{ow}	- Coeficiente de partição octanol-água
N	- Nitrogênio total
OD	- Oxigênio dissolvido
PI	- Fósforo inorgânico
PO	- Fósforo orgânico
POPs	- Poluentes orgânicos persistentes
PT	- Fósforo total
SST	- Sólidos suspensos totais
DMSO	- Dimetilsulfoxido
LD	- Limite de detecção

RESUMO

Os ambientes aquáticos, dentre eles os estuários, constituem-se receptores finais de poluição antrópica. O objetivo deste estudo foi identificar a presença na água e, principalmente, no sedimento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) ao longo do complexo estuarino da Baía de Paranaguá (CEP). Além disso, através da identificação destes hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, buscou-se avaliar a biomagnificação destes compostos através de um modelo matemático e analisar o potencial toxicológico do sedimento da região através da aplicação do ensaio de embriotoxicidade com peixe-zebra (*Danio rerio*). Foram realizadas as análises de composição granulométrica e geoquímica do sedimento, bem como a concentração de HPAs em água e sedimento, considerando os 16 HPAs prioritários segundo a U.S.EPA (Agência de Proteção Ambiental Americana). Através dos resultados das análises de água e sedimento, foram realizados o bioensaio com embrião de peixe-zebra e a modelagem matemática para avaliação da biomagnificação. De acordo com os resultados obtidos, o sedimento do CEP apresentou uma introdução de material orgânico de origem antrópica, principalmente relacionado as atividades portuárias da região. Além disso, foram identificadas a presença de HPAs ao longo CEP, mas com concentrações bastante reduzidas quando comparadas com regiões poluídas por estes compostos ao longo dos estuários brasileiros. Segundo a análise de fontes, os HPAs presentes na região de estudo apresentam como principal origem as fontes pirolíticas de combustão de gasolina, diesel e biomassa. De acordo com o CONAMA 344/2004, as concentrações encontradas de HPAs totais e individuais não violam os níveis estabelecidos, com exceção do DahA e Fl. Com relação ao modelo matemático, foi evidenciado uma acumulação dos HPAs ao longo da cadeia trófica modelada. As concentrações finais destes hidrocarbonetos na pescada amarela (peixe componente do topo da cadeia alimentar) apresentou-se cerca de 2.000 vezes maior que a concentração presente no sedimento para a situação mais crítica modelada. O bioteste não apresentou toxicidade para os embriões de *Danio rerio*. Neste contexto, apesar de se ter evidenciado um processo de biomagnificação através do modelo matemático e de dois compostos terem violado o nível 1 da resolução CONAMA 344/2004, as concentrações encontradas de HPAs ao longo do CEP foram bastante baixas e o bioteste foi negativo para os embriões de peixe-zebra. Assim sendo, concluiu-se que o complexo estuarino da Baía de Paranaguá não é considerado como um estuário contaminado por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Palavras-chave: CEP, HPAs, *Danio rerio*, modelo matemático

ABSTRACT

Aquatic environments, among them the estuaries, constitute themselves final receivers of anthropogenic pollution. The aim of this study was to identify the presence in water and mainly in the sediment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) along the estuarine complex of Paranaguá Bay (CEP). Moreover, through the identification of these polycyclic aromatic hydrocarbons, we sought to evaluate the biomagnification of these compounds using a mathematical model and analyze the toxicological potential of the sediment in the region by applying the embryotoxicity test with zebrafish (*Danio rerio*). Analyses were performed in granulometric composition and geochemistry of the sediment and the concentration of PAHs in water and sediment, considering the 16 priority PAHs according to USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). Through the results of the analysis of water and sediment, were performed with the bioassay of the zebrafish embryo and mathematical modeling to assessment of biomagnification. According to the results, the sediment of the CEP had an introduction of organic material of anthropogenic origin, mainly related to port activities in the region. Furthermore, we identified the presence of PAHs along the CEP, but with greatly reduced concentrations compared to regions polluted by these compounds in estuaries along the Brazilian coast. According to the analysis of sources, the PAHs in the study area present as main source sources pyrolytic combustion of gasoline, diesel and biomass. According to CONAMA 344/2004, the concentrations found for total PAHs and individual does not violate the established levels, with the exception of DahA and Fl. Regarding the mathematical model, was shown an accumulation of PAHs along the food chain modeled. The final concentrations of these hydrocarbons in yellow hake (fish component of the food chain) showed up about 2.000 times the concentration present in the sediment to the most critical situation modeled. The biotest showed no toxicity to the embryos of *Danio rerio*. In this context, although it has suffered a process of biomagnification through the mathematical model and two compounds having breached the level of a CONAMA 344/2004, the concentrations of PAHs found along the CEP were quite low and was negative for the biotest zebrafish embryos. Therefore, we concluded that the estuarine complex of Paranaguá Bay is not considered as an estuary contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons.

Keywords: CEP, PAHs, *Danio rerio*, mathematical modeling

1. INTRODUÇÃO

A contaminação dos corpos hídricos através de poluentes orgânicos persistentes (POPs) tem se intensificado nos últimos anos, colocando em risco os seres humanos e, também, os ecossistemas aquáticos. O intenso uso de compostos orgânicos, especialmente na agricultura, nas indústrias químicas e como combustíveis fósseis teve, como consequência, impactos negativos no meio ambiente.

Os estuários caracterizam uma região natural de transição ecológica extremamente delicada. Eles desempenham uma importante função de ligação e de trocas entre os ecossistemas terrestres e marinhos (IGNÁCIO, 2007). Estes locais apresentam grande importância biológica, pois agrupam uma intensa variedade de espécies, sendo também considerados como “berçários” para vários organismos devido a sua proteção e acúmulo de nutrientes (THURMAN E TRUJILLO, 1999). Os estuários são regiões que apresentam um delicado ecossistema e, muitas vezes, são afetados pela presença de organoclorados, metais pesados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (FROEHNER E MARTINS, 2008a).

Situado em uma região costeira, o complexo estuarino da Baía de Paranaguá (CEP) localiza-se em um ambiente de grande concentração de atividades antropogênicas, além da presença dos portos (APPA, 2006). Os impactos ambientais nessa região são ocasionados fortemente pelas atividades portuárias de exportação (principalmente grãos) e importação (principalmente fertilizantes). Também há a presença de combustíveis devido ao fluxo de embarcações e os acidentes ambientais, tais como o rompimento do poliduto OLAPA (2001) e a explosão do navio Vicuña (2005) em Paranaguá.

Os HPAs são compostos orgânicos que apresentam dois ou mais anéis aromáticos fundidos, caráter hidrofóbico, baixa biodegradabilidade e potencial acumulativo (VASCONCELLOS *et al.*, 2007). Naturalmente, surgem através das atividades vulcânicas. Como fonte antropogênica, estes compostos podem surgir nos derramamentos de petróleo, na geração de energia elétrica, na combustão incompleta do lixo e da madeira. Também podem ser formados a partir da produção de carvão e asfalto (ALBERS, 1995). Podem, ainda, ser originados a partir da queima incompleta de combustíveis fósseis, sendo que a ocorrência ambiental dos HPAs pode ser, invariavelmente, na forma de misturas de diferentes compostos químicos (BILLIARD *et al.*, 2006). Os hidrocarbonetos poliaromáticos apresentam potencial carcinogênico (SHAILAJA E D’SILVA, 2003) e, em peixes, podem ocasionar lesões

hepáticas, fisiológicas e desordens bioquímicas (BILLIARD *et al.*, 2006). Por tais razões, no monitoramento da qualidade ambiental de uma determinada região, é importante a avaliação das concentrações desses poluentes e os possíveis efeitos tóxicos nos organismos aquáticos.

Através da presença de concentrações de HPAs no ambiente, podemos evidenciar processos bioacumulativos, devido as características hidrofóbicas desses compostos. O processo de acúmulo pode ser definido como a forma em que as substâncias químicas são absorvidas e retiradas pelos organismos diretamente da água ou através da ingestão de alimentos (GOBAS, 1993). A bioacumulação pode levar a um processo de biomagnificação, o qual uma substância é absorvida por um organismo aquático através da cadeia alimentar e as concentrações se intensificam a cada nível trófico (MACENO E FROEHNER, 2009). A bioacumulação pode ser prevista através de modelos matemáticos que estão fundamentados nas propriedades físico-químicas do poluente, tais como a constante de partição octanol-água (k_{ow}), já que os compostos hidrofóbicos tendem a se depositar nos tecidos adiposos dos organismos (FROEHNER E MARTINS, 2008b).

Já os efeitos tóxicos causados na biota aquática podem ser previstos através da utilização de biotestes, ou seja, através da exposição de um organismo a um composto tóxico ou a uma mistura de compostos. Geralmente a análise, ou o teste ecotoxicológico, corresponde a uma avaliação aguda do efeito caracterizado, freqüentemente, pela morte dos organismos. Para a intoxicação aguda, utiliza-se um organismo-teste que será contaminado com diferentes concentrações do composto tóxico durante um período padrão, geralmente inferior à 96 horas. Existem diversos testes padronizados para diferentes organismos (bioindicador) representativos de um nível trófico. Dentre eles, podemos destacar o teste com alga *Selenastrum capricornutum*, o teste com microcrustáceo *Daphnia magna*, o teste com peixe *Danio rerio* e o teste com bactéria *Photobacterium phosphoreum*. Nesse estudo, foi utilizado o teste de embriotoxicidade aguda em *Danio rerio*.

Nesse contexto, tem sido importante os estudos para a determinação da presença de HPAs e de seus possíveis efeitos tóxicos em ambientes aquáticos afim de avaliar a contaminação de um ambiente. Desta forma, o estudo buscou identificar a presença de HPAs ao longo do local de estudo, bem como utilizar a modelagem matemática para avaliar a possível biomagnificação destes contaminantes e o bioensaio com embriões de peixe-zebra para análise da toxicidade do sedimento do CEP.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Identificar a presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no complexo estuarino da Baías de Paranaguá, avaliar a possível toxicidade dos HPAs encontrados no sedimento e a biomagnificação através de um modelo matemático.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Amostrar água e sedimento do CEP para análises químicas destes materiais;
- Analisar a composição granulométrica e geoquímica do sedimento para identificação das fontes de matéria orgânica na região de estudo;
- Avaliar a presença de HPAs na água e sedimento de superfície, considerando os 16 mais tóxicos determinados pela U.S.EPA (Agência de Proteção Ambiental Americana);
- Avaliar a toxicidade dos sedimentos através do teste de embriotoxicidade aguda em *Danio rerio* (peixe-zebra);
- A partir de dados da literatura da região de estudo, compor a cadeia trófica com base nos organismos mais abundantes em cada nível trófico com a finalidade de avaliar a possível biomagnificação de HPAs nestes organismos;
- Avaliar a possível biomagnificação dos HPAs totais identificados nos sedimentos e água do CEP através de um modelo matemático.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CEP

O complexo estuarino da Baía de Paranaguá (CEP) está localizado na região sul da costa brasileira, no Estado do Paraná. Possui uma área aproximada de 612 km² e abrange dois corpos aquáticos principais (LANA *et al.*, 2000), sendo as Baías de Paranaguá e Antonina no eixo leste-oeste e as Baías das Laranjeiras e Pinheiros no eixo norte-sul (Figura 1). O seu

contato com o Oceano Atlântico faz-se através de três canais principais – da Galheta, do Norte e do Superagüí (DISARÓ, 1995; LANA *et al.*, 2000).

O CEP apresenta uma profundidade máxima de 23 m e uma profundidade média de 5,4 m. Constitui também uma área drenável de 620,3 km, juntamente com o sub-estuário da Cotinga. A densidade de drenagem é de 0,73 rios/km, dentre eles os Rios Itiberê, Emboguaçu, Guaraguaçu, e Almeidas (NOERNBERG *et al.*, 2004).

De acordo com a classificação de Köppen, o clima da região do CEP caracteriza-se como Cfa (ÂNGULO, 1992). As chuvas estão concentradas nos períodos de primavera e verão, enquanto que a estação seca encontra-se nos períodos de outono e inverno (SÁ, 2003). A média anual de chuvas é de 2.500 mm, com máximas em torno de 5.300 mm em anos atípicos e temperatura média anual de 21 °C (LANA *et al.*, 2000).

O CEP está rodeado por 5 cidades, sendo elas Paranaguá, Antonina, Morretes, Guaraqueçaba e Pontal do Paraná. A população média para os cinco municípios atinge a dimensão de aproximadamente 200.000 habitantes, sendo que Paranaguá apresenta o maior número de habitantes, na faixa de 140.000 (IBGE, 2009).

A região estuarina concentra algumas atividades de caráter urbano, portuário e industrial (fertilizantes, estocagem de produtos químicos e granéis), principalmente no Município de Paranaguá (SÁ, 2003).

KOLM *et al.* (2002) citam que a região não possuía correto tratamento e destinação final de resíduos domésticos de saneamento. Atualmente, através de políticas de incentivo ao saneamento, percebe-se uma melhora no sistema de coleta do esgoto produzido e uma melhora na eficiência de tratamento na cidade de Paranaguá devido a instalação de uma estação de tratamento de esgoto para atendimento a população (ÁGUAS DE PARANAGUÁ, 2009). Apesar disso, o saneamento local necessita de muitas melhorias para redução de seu impacto ambiental.

Outro ponto refere-se a poluição local devido as atividades portuárias e industriais, as quais são responsáveis por parte da contaminação presente na água e sedimento devido aos acidentes com vazamento de óleos, liberação de produtos fosfatados e lavagem de porões de navios (DAVINO DE MORAIS, 2009). Dentre os principais acidentes, podemos citar o rompimento do casco do petroleiro Norma em 2001, ocasionando um vazamento de nafta na região, e a explosão do navio Vicuña (2004), ocasionando um vazamento de metanol, IFO e MGO (DAVINO DE MORAIS, 2009).

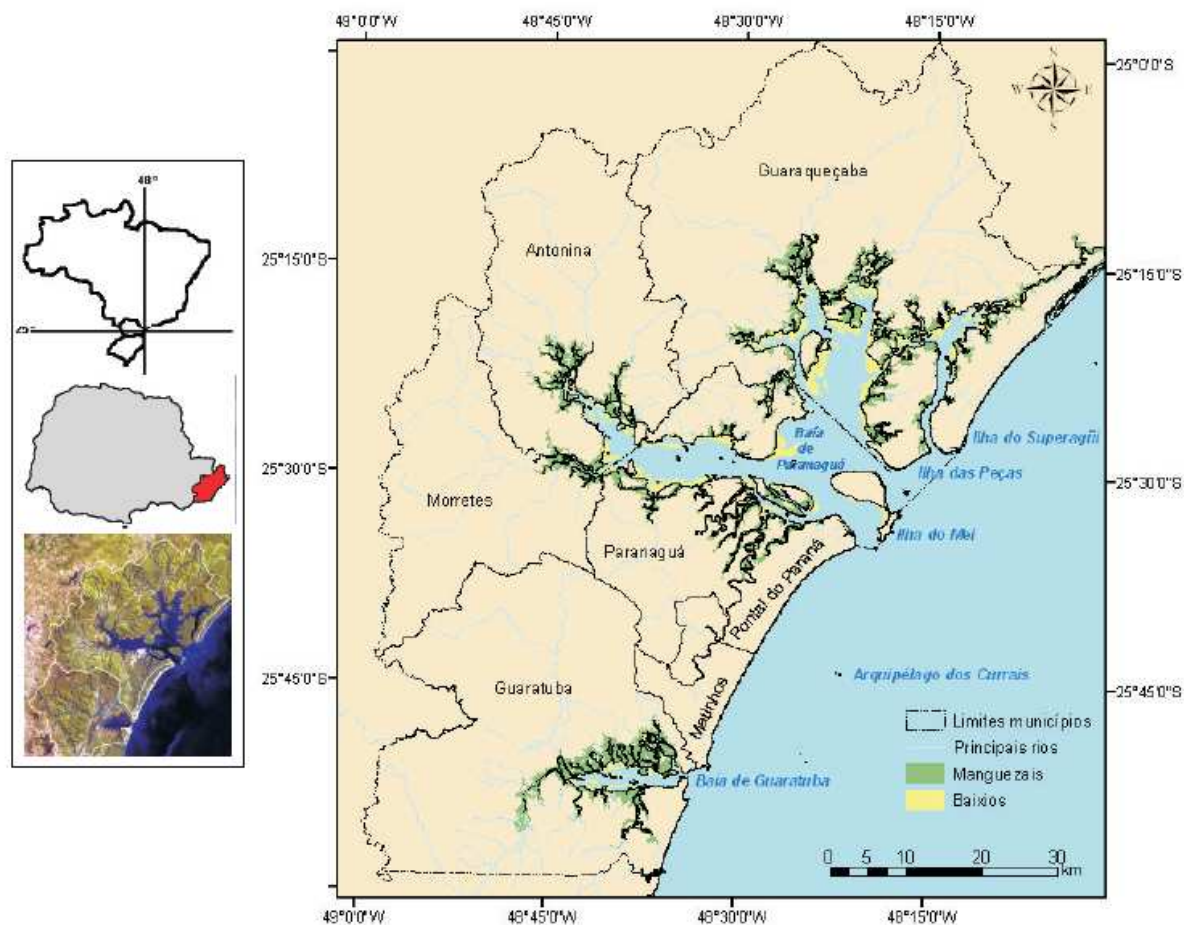


Figura 1: Visão geral do CEP (NOERNBERG *et al.*, 2008).

3.1.1. Composição Sedimentológica

Os sedimentos do complexo estuarino da Baía de Paranaguá apresentam-se com diâmetros variáveis entre silte fino e areia fina, pobremente selecionados (LAMOUR, 2007). Segundo DAVINO DE MORAIS (2009), as regiões centrais do CEP comportam sedimentos com diâmetro médio inferior aos de sedimentos das regiões de desembocadura de grandes rios, tais como o Rio Itiberê e Emboguaçu, devido aos processos erosivos das bacias hidrográficas da Serra do Mar. Segundo BIGARELLA *et al.* (1978), os sedimentos do CEP apresentam-se mais finos e pobremente selecionadas a medida que se adentra ao estuário.

Segundo ODRISKI (2002), o CEP apresenta três setores principais de distribuição sedimentológica. O primeiro localiza-se na região superior do estuário (Antonina) com grande influência fluvial. Este local apresenta sedimentos bastante heterogêneos, sendo que as porções mais finas compreendem a grande parcela do material do sedimento. O segundo setor localiza-se na região intermediária do estuário (Ilha do Teixeira e da Ponta Grossa) com

influência fluvial e marinha. Nesta região há um alto potencial de turbulência devido aos processos de mistura ocasionados pelas correntes de entrada e saída das baías. Além disso, os sedimentos apresentam menor influência de materiais finos em sua composição. O terceiro setor, localizado próximo a cidade de Paranaguá, caracteriza-se pela influência predominantemente marinha, com sedimentos com características granulométricas finais e muito finas. Além destes três setores, segundo LAMOUR (2007), pode-se adicionar a região de desembocadura do CEP, como sendo um quarto setor. Esta região comporta sedimentos com diâmetro médio maior (Figura 2). BIGARELLA (2007) concluiu que os sedimentos do CEP podem ter três origens diferentes, sendo os seguintes: (1) sedimentos resultantes dos feixes de restinga, sendo compostos por areia fina; (2) sedimentos resultantes do transporte pelos rios até a baía, compostos de areia, silte e argila; (3) sedimentos resultantes de depósitos orgânicos, compostos de detritos animais e vegetais presentes no CEP.

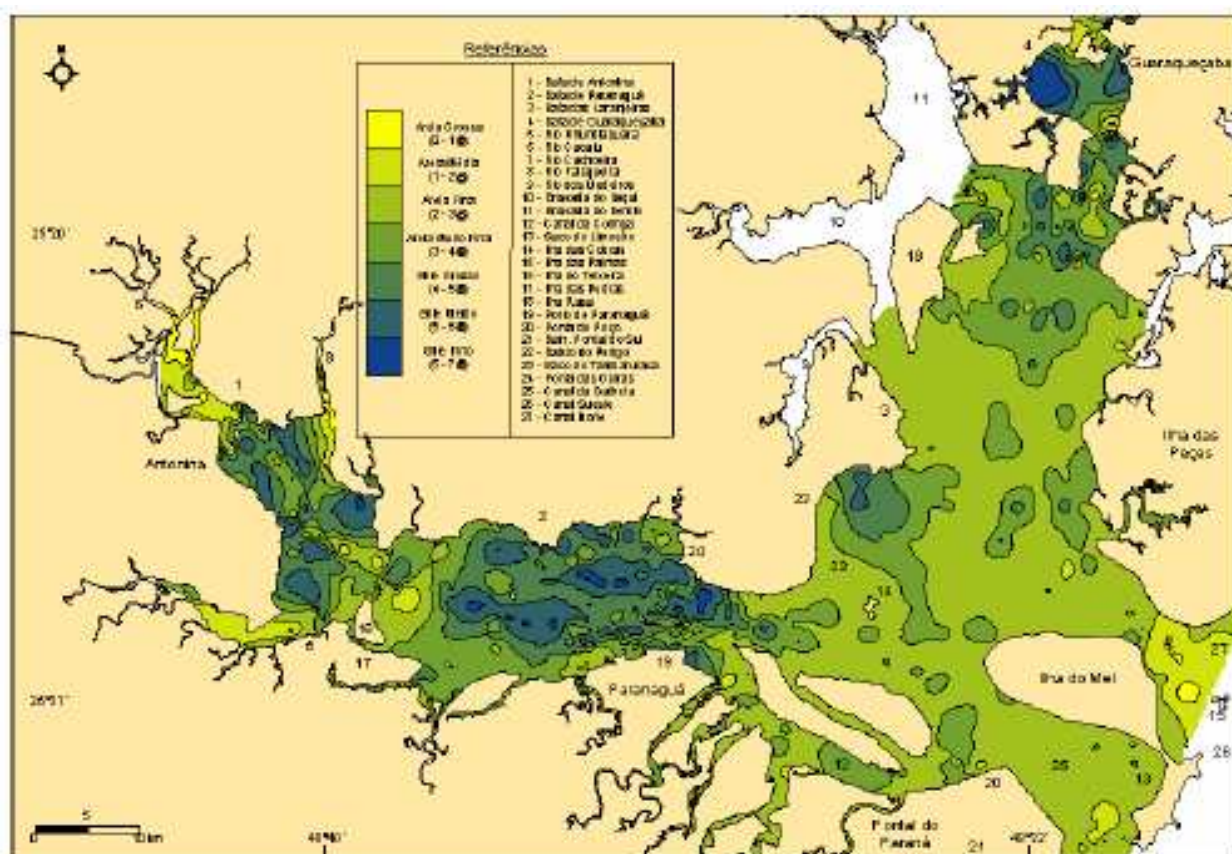


Figura 2: Distribuição sedimentológica ao longo do CEP (LAMOUR *et al.*, 2004).

3.1.2. Correntes de Marés

Segundo MARONE *et al.* (1997) o complexo estuarino da Baía de Paranaguá é classificado como parcialmente misturado (tipo B). De acordo com LAMOUR (2007),

estuários com essa característica apresentam distribuição de salinidade crescente de montante para jusante em todas as profundidades. A descarga de água doce no estuário compreende-se na faixa de $200 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (LANA *et al.*, 2001) e o período de troca completa de água no CEP apresenta-se em torno de 3,5 dias (MAR E COSTA, 2006).

Os principais forçantes da dinâmica de um estuário são as correntes de marés, o balanço de água doce, a radiação solar, o regime de ventos e as ondas (APPA, 2006). No caso do CEP, os parâmetros de ventos, ondas e aporte de água doce são bastante insignificantes, quando comparados a influência das correntes de marés na dinâmica deste ambiente.

Segundo NOERNBERG (2001), as correntes de marés no CEP se comportam acompanhando o canal de navegação de acesso aos navios aos portos de Paranaguá e Antonina. Na Figura 3 foram descritas as correntes de entrada e saída do complexo estuarino da Baía de Paranaguá.

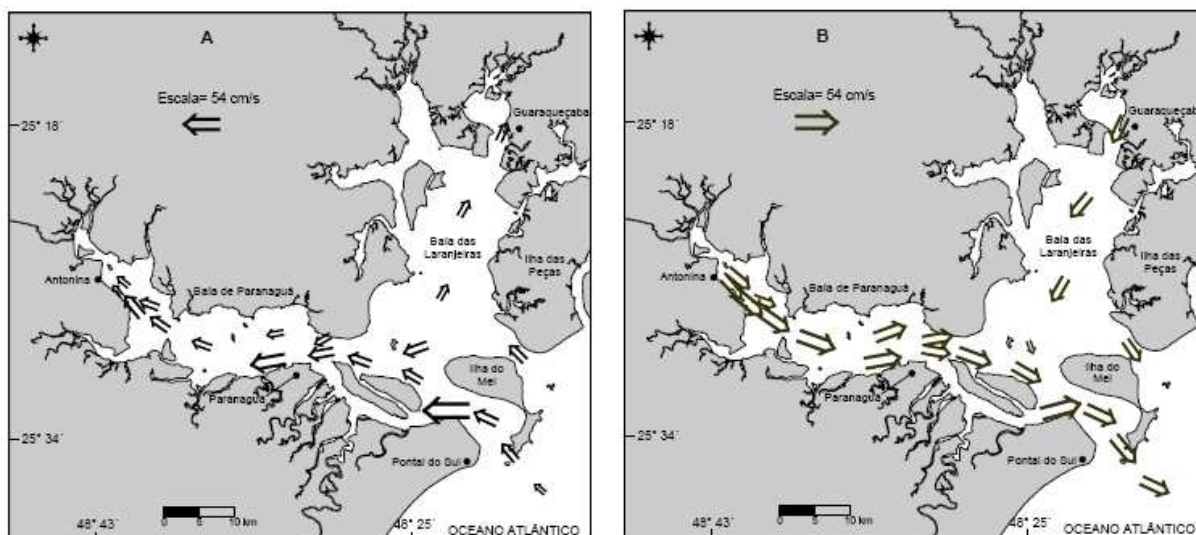


Figura 3: Vetores das correntes de entrada e saída no CEP (LAMOUR, 2007).

3.2. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são compostos orgânicos que contêm carbono e hidrogênio em dois ou mais anéis aromáticos fundidos, podendo haver substituição, e são oriundos da pirólise ou combustão incompleta de matéria orgânica (WANG *et al.*, 2004).

A introdução destes compostos no meio ambiente pode ocorrer através de fontes naturais ou antropogênicas. A origem natural deles surge através da queima de florestas, pastagens e atividades vulcânicas. A origem antrópica ocorre através da queima incompleta de combustíveis fósseis, atividades petroquímicas, esgotos industriais e urbanos, incineração de

madeira e de lixo (ALBERS, 1995). Os processos de produção de coque, carvão negro, alcatrão, hulha e asfalto também são fontes potenciais de HPAs de origem antrópica (COUNTWAY *et al.*, 2003).

Os HPAs prioritários, segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana (U.S.EPA), são os seguintes: naftaleno, acenaftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno, indeno[1,2,3-c,d]pireno (Figura 4).

Os HPAs apresentam baixa solubilidade e volatilidade, com excessão dos HPAs de dois anéis aromáticos. A solubilidade destes compostos tende a se reduzir com o aumento do coeficiente de partição octanol-água (k_{ow}). O logaritmo do coeficiente de partição octanol-água (k_{ow}) dos HPAs varia de 3,37 à 6,84, caracterizando a lipofilicidade e, conseqüentemente, as suas características bioacumulativas. Isto ocorre, pois, segundo GOBAS (1993) compostos que apresentam logaritmo do k_{ow} entre 4 e 7 contém potencial de bioacumulação.

O ecossistema hídrico representa o maior sumidouro de hidrocarbonetos poliaromáticos (TAO *et al.*, 2003). Quando presentes neste ambiente, devido as suas características bioacumulativas, os HPAs podem gerar diversos problemas as comunidades aquáticas e, até mesmo, nas comunidades terrestres presentes nestes locais contaminados.

Os HPAs podem entrar no ambiente aquático através da deposição atmosférica, industrial e residencial, águas residuárias ou de eventos de cheias e, também, devido a atividades de navegação (HEEMKEN, 2000). Esses compostos podem ser absorvidos pelos organismos inferiores da cadeia alimentar e, conseqüentemente, acumular-se ao longo da cadeia alimentar (biomagnificação).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos merecem atenção, pois estão diretamente relacionados a efeitos tóxicos (HEINTZ *et al.*, 1999). O monitoramento desses efeitos pode envolver análises de exposição de organismos com avaliação da biotransformação de seus produtos, parâmetros bioquímicos e/ou biológicos (HELLOU *et al.*, 2006). Os efeitos tóxicos desses compostos podem ser de mutagenicidade, carcinogenicidade e teratogecinidade. Os efeitos toxicológicos agudos nos organismos são mais severos para HPAs de menor massa molar, tais como os que apresentam 2 à 3 anéis aromáticos, enquanto que nos HPAs que apresentam de 4 à 6 anéis aromáticos o que prevalece é o alto potencial de mutagenicidade (NASCIMENTO *et al.*, 2007). Estudos mostraram efeitos tóxicos de HPAs em moluscos

(*Mytilus edulis*) (BAUMARD *et al.*, 1998), anfíbios (*Diporeia spp*), (LANDRUM *et al.*, 2003), embriões de peixe-zebra (*Danio rerio*), (INCARDONA *et al.*, 2003), dentre outras espécies.

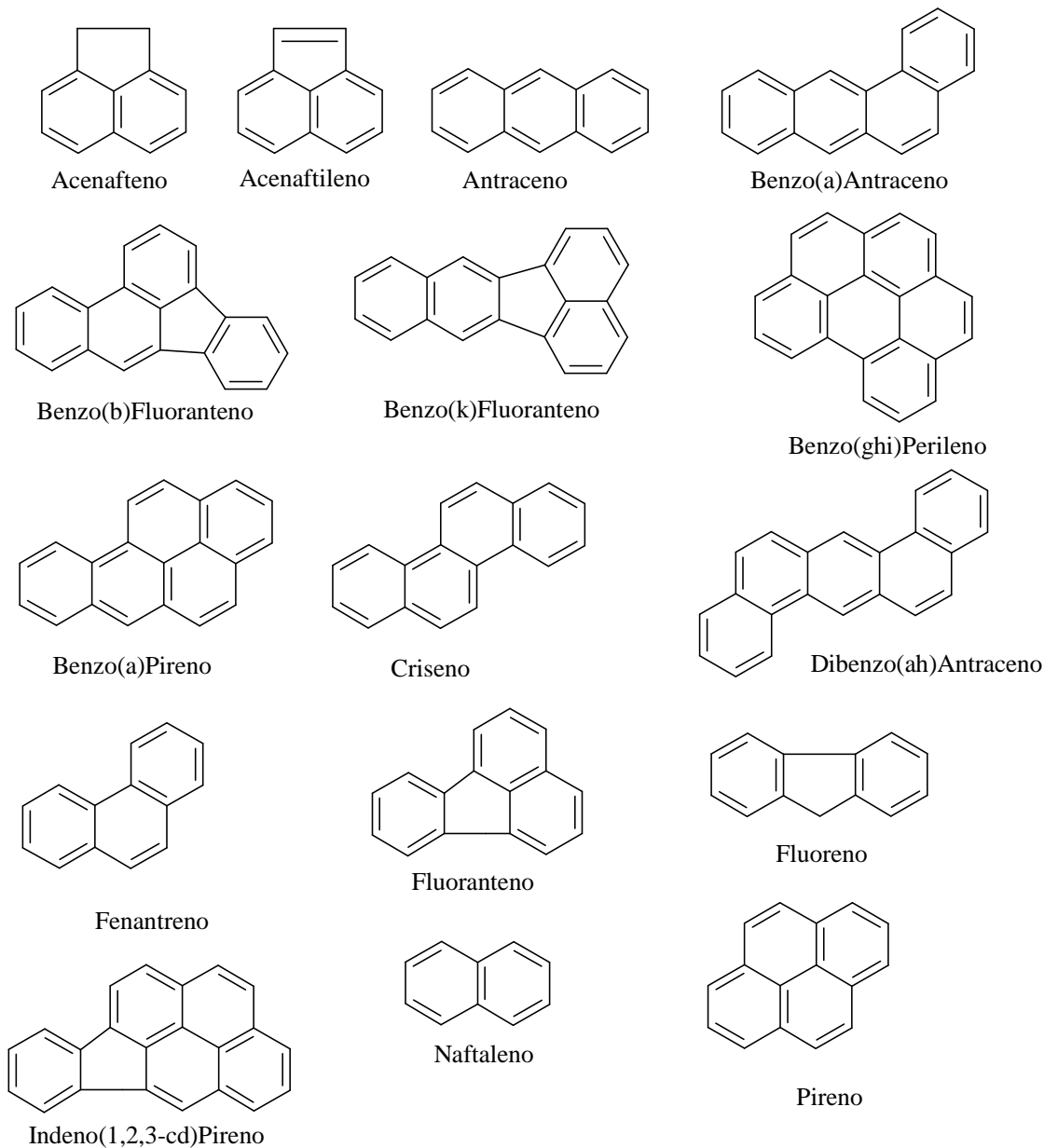


Figura 4: Estruturas químicas dos 16 HPAs prioritários da U.S.EPA (SCHIRMER *et al.*, 1998).

3.3. BIOACUMULAÇÃO

A bioacumulação constitui-se da acumulação desses compostos em organismos vivos (tecidos lipídicos) ao longo do tempo, quando comparado a contaminação no meio ambiente (U.S.EPA Mercury, 2007). A acumulação dos contaminantes pode ocorrer através do contato

direto entre o organismo e o composto químico por via cutânea, ou então devido a atividade alimentar do corpo vivo (sendo este meio o mais comum de acumulação) (BAIRD, 2002). Os processos que regem a reconcentração destes compostos ao longo dos organismos estão relacionados com os coeficientes de partição entre a água e o ar e, também, entre a água e os próprios organismos (SCHWARZENBACH, 2003). Internamente nos organismos, pode ocorrer o acúmulo destes compostos em regiões específicas (geralmente tecidos mais lipofílicos) e/ou a biotransformação dos compostos como forma de combate a contaminação por parte dos organismos. Este último processo está intimamente ligado a organismos superiores (mais desenvolvidos).

A acumulação de contaminantes orgânicos hidrofóbicos ao longo da cadeia trófica apresenta uma relação direta com o processo de bioacumulação e é definida como a biomagnificação de um dado composto poluente (BAIRD, 2002). Este processo tende a ocorrer inicialmente pelos níveis primários da teia alimentar, irradiando-se para os níveis superiores através da prática alimentar dos animais e da inter-relação entre eles. Águas poluídas e contendo compostos potencialmente bioacumulativos apresentam um risco considerável para a vida selvagem e humana (ROCHE *et al.*, 2005).

Dentre a classe de compostos orgânicos bioacumuladores, temos os HPAs. Como descrito anteriormente, devido as suas características lipofílicas ($\log k_{ow}$ entre 4 e 7), estes compostos apresentam considerável potencial de bioacumulação e biomagnificação na biota aquática e terrestre.

3.4. MODELO MATEMÁTICO

Os modelos matemáticos podem ser definidos como uma mescla de técnicas matemáticas, as quais, através de informações físicas, químicas e biológicas, simulam uma dada realidade (FROEHNER E MACENO, 2009).

O modelo utilizado para avaliação da bioacumulação de HPAs em organismos aquáticos foi o Aquaweb v1.1 (ARNOT E GOBAS, 2004).

Segundo ARNOT E GOBAS (2004), o propósito deste modelo é estimar as concentrações de determinados compostos químicos orgânicos nos organismos de um local específico e, também, associar neste modelo o fator de bioconcentração (BCF), o fator de bioacumulação (BAF) e o fator de acumulação biota-sedimento (BSAF).

O modelo Aquaweb v1.1 foi validado através do estudo de ARNOT E GOBAS (2004), com a sua aplicação em três diferentes lagos na América do Norte. Neste estudo, foi possível perceber que o modelo Aquaweb v1.1 superestima as concentrações dos compostos químicos nos organismos pertencentes a cadeia alimentar modelada. Isto ocorreu, possivelmente, devido a ausência de modelagem da biotransformação dos compostos químicos, bem como a limitação de complexidade da cadeia alimentar modelada quando comparada com o ambiente real. O modelo Aquaweb v.1.1 também foi aplicado ao estuário da Baía de São Francisco (Estados Unidos) sendo que, assim como no estudo em lagos, o modelo superestimou as concentrações do composto químico ao longo da cadeia alimentar. A seguir, são descritos as equações básicas que regem o modelo Aquaweb v1.1, segundo ARNOT E GOBAS (2004).

3.4.1. Modelo Geral

O modelo Aquaweb v1.1 baseia-se em uma única equação, a qual rege todo o processo de bioacumulação ao longo da cadeia alimentar. Sua base se fixa nas descargas de compostos químicos orgânicos não-iônicos entre os diferentes organismos simulados e o meio ambiente. A equação 1 representa a base deste modelo.

$$\frac{dM_b}{dt} = \left\{ W_b \cdot \left(k_1 \cdot \left[m_0 \cdot \phi \cdot C_{WT,O} + m_p \cdot C_{WD,S} \right] + k_D \cdot \sum (P_i \cdot C_{D,i}) \right) \right\} - (k_2 + k_E + k_G + k_M) \cdot M_B \quad (1)$$

Onde M_b é a massa (g) do composto químico no organismo, dM_b / dt é a variação da massa do composto químico nos organismos em um tempo t (d), W_b é o peso (kg) de cada organismo no tempo t , k_1 é a taxa constante ($L \cdot kg^{-1} \cdot dia^{-1}$) devido a entrada do composto químico pela via respiratória, m_0 é a fração do composto químico que está dissolvida apenas na água (sem considerar o material particulado) e que pode ser absorvida via respiração, m_p é fração do composto químico que está dissolvida no material particulado em suspensão e pode ser absorvida via respiração, ϕ (adimensional) é a relação entre a concentração química apenas na água pela concentração química total (água mais material particulado em suspensão), $C_{WT,O}$ é a concentração química total na coluna da água acima do sedimento ($g \cdot L^{-1}$), $C_{WD,S}$ é a concentração química livremente dissolvida no sedimento e associada aos

poros (ou interstícios) de água (g.L^{-1}), k_D é a taxa constante ($\text{kg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$) de consumo do composto químico via ingestão de alimento ou água, P_i corresponde a fração da dieta de consumo de uma determinada presa i , $C_{D,i}$ é a concentração química (g.kg^{-1}) na presa i , k_2 é a taxa constante ($\text{L.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$) de eliminação química via respiração, k_E é a taxa constante (dia^{-1}) para eliminação química via excreção, e k_M é a taxa constante (dia^{-1}) para transformação metabólica do composto químico. Para fitoplânctons, algas e macrófitas, k_D é considerado zero e k_E é considerado insignificante.

Logo abaixo foi descrito como o modelo funciona para o organismo, destacando as constantes de alimentação e descarte do composto químico no organismo (Figura 5).

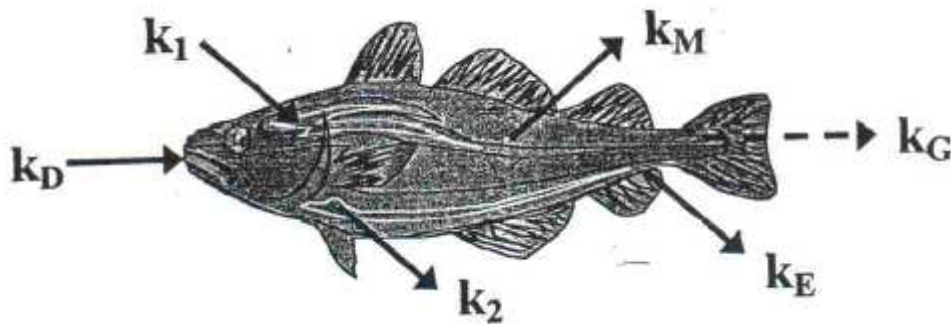


Figura 5: Entradas e saídas do composto químico no organismo (ARNOT E GOBAS, 2004).

O modelo Aquaweb v1.1 é baseado em duas considerações básicas. Primeiramente, assume-se que a concentração do composto químico é homogeneamente distribuída no organismo. Segundo, assume-se que os organismos podem ser considerados como simples compartimentos de carga e descarga no ambiente ao redor deles.

Como medida simplificadora, foi considerado para a equação 1 regime permanente. Desta forma, obtém-se a equação 2.

$$C_b = \left\{ \left(k_1 \cdot \left[m_0 \cdot \phi \cdot C_{WT,O} + m_p \cdot C_{WD,S} \right] + k_D \cdot \sum (P_i \cdot C_{D,i}) \right) \right\} / (k_2 + k_E + k_G + k_M) \quad (2)$$

Onde $C_b = M_b / W_b$ representa a concentração do composto químico no organismo (g.kg^{-1}). O estado de regime permanente (equação 2) pode apresentar melhores resultados nos organismos de menor tamanho e para compostos químicos com baixo k_{ow} (menor potencial

bioacumulador). Isto ocorre, pois organismos com menor tamanho necessitam de um tempo menor para atingirem o estado estacionário de contaminação pelo composto químico, já que a massa destes organismos é reduzida e, normalmente, seu ciclo de vida também apresenta um tempo mais curto.

3.4.1.1. Bioacumulação em Fitoplâncton

A bioacumulação nos fitoplânctons ocorre, predominantemente, através das trocas entre o organismo e o meio aquoso (GEYER *et al.*, 1984; MALLHOT, 1987; GOBAS *et al.*, 1991). Assim sendo, as taxas de consumo via oral e eliminação via fecal são consideradas insignificantes para estes organismos. A equação obtida para o fitoplâncton é mostrada a seguir (equação 3).

$$C_b = \left\{ \left(k_1 \cdot \left[m_0 \cdot \phi \cdot C_{WT,O} + m_p \cdot C_{WD,S} \right] \right) \right\} / (k_2 + k_G + k_M) \quad (3)$$

Considerando que o consumo do composto químico via ventilação respiratória através da material particulado em suspensão é insignificante quando comparado com o consumo devido apenas a água (sem considerar esse material em suspensão), m_p pode ser desprezado. Dessa forma, m_0 assume o valor 1 corresponde a 100%. Isto significa que a contribuição no fitoplâncton ocorre apenas devido a processo difusivo. Além disso, a taxa de transformação metabólica k_M é desconsiderada para fins dessa simulação. Assim sendo, obtemos a equação que modela a concentração do composto químico no fitoplâncton (equação 4).

$$C_{fit} = k_1 \cdot \phi \cdot C_{WT,O} / (k_2 + k_G) \quad (4)$$

3.4.1.2. Bioacumulação em outros organismos

Nos outros organismos pertencentes a cadeia alimentar (zooplâncton, bento e peixes) a modelagem para a obtenção da acumulação química segue a equação 2.

3.4.2. Sub-modelos

A seguir foram definidos as formas de cálculo para os coeficientes presentes na equação 2. A constante de transformação metabólica (k_M) é considerada nula na modelagem, já que para fins desse estudo, consideramos o organismo apenas como um compartimento de entrada e saída do composto químico, sem reações químicas intermediárias.

3.3.2.1. Coeficiente de partição organismo-água - k_{BW}

O coeficiente de partição entre o organismo e a água ocorre entre as fases lipídica, não lipídica (proteínas e carboidratos) e de água. Cada uma destas fases apresenta potencial para absorver as substâncias químicas orgânicas. Sendo assim, define-se o coeficiente de partição organismo-água (equação 5).

$$k_{BW} = k_1 / k_2 = v_{LB} \cdot k_{OW} + v_{NB} \cdot \beta \cdot k_{OW} + v_{WB} \quad (5)$$

Onde v_{LB} (kg de lipídios/kg de organismo) representa a fração lipídica do organismo, v_{NB} (kg de fase não lipídica/kg de organismo) representa a fração não lipídica do organismo, v_{WB} (kg de água/kg de organismo) representa a fração de água do organismo, k_{OW} representa a constante de partição octanol-água e β (3,5%) é uma constante que representa o percentual de afinidade da fase não lipídica com compostos químicos orgânicos (ARNOT E GOBAS, 2004).

3.4.2.2. Taxa de consumo via respiração - k_1

Para peixes, bentos e zooplâncton, a taxa de consumo via respiração é definida pela equação 6.

$$k_1 = E_W \cdot G_V / W_B \quad (6)$$

Onde E_W (%) representa a eficiência de absorção do composto químico via gueltras. Isto significa que uma determinada parcela do composto químico que é consumido via

guelrras é absorvido pelo organismo e a parcela restante é eliminada. G_v ($L.d^{-1}$) corresponde a taxa de ventilação, a qual representa a quantidade de água consumida pelo organismo no processo de respiração pelas guelrras e W_B (kg) representa o peso do organismo.

Para algas, fitoplâncton e macrófitas aquáticas, k_1 é calculado de acordo com a equação 7.

$$k_1 = \left(A + \left(B / k_{ow} \right) \right)^{-1} \quad (7)$$

A e B correspondem a constantes empíricas com valores de $6,0 \cdot 10^{-5}$ e 5,5, respectivamente (ARNOT E GOBAS, 2004).

3.4.2.3. Taxa de eliminação pela respiração - k_2

Como definido pela equação 7, a taxa de eliminação pela respiração pode ser calculada através da obtenção dos valores da taxa de consumo via respiração e da constante de partição organismo-água.

3.4.2.4. Fração livre do composto químico em água - ϕ

A fração livre do composto químico em água corresponde a parcela desta substância, a qual está livremente dissolvida em água e, por isso, apresenta capacidade de absorção pelo organismo via processo difusivo. Na coluna de água, tem-se a água propriamente dita e, também o material dissolvido e suspenso neste meio. As parcelas do composto químico dissolvidas no material suspenso da água não apresentam potencial para consumo via processo difusivo. Por isso, a fração livre do composto químico em água corresponde a concentração livremente dissolvida apenas em água $C_{WD,O}$, dividido pela concentração total do composto químico na coluna de água $C_{WT,O}$ (equação 8).

$$\phi = \frac{C_{WD,O}}{C_{WT,O}} \quad (8)$$

3.4.2.5. Taxa de consumo via alimentação - k_D

A taxa de consumo via alimentação apresenta forma semelhante a taxa de consumo via respiração e está definida pela equação 9.

$$k_D = E_D \cdot G_D / W_B \quad (9)$$

Onde E_D (%) representa a eficiência de absorção do composto químico via alimentação. Isto significa que uma determinada parcela do composto químico que é consumido via alimentação é absorvido pelo organismo. Já a parcela restante é eliminada via fecal. G_D ($\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$) representa a taxa de consumo de alimento.

3.4.2.6. Taxa de eliminação fecal - k_E

A taxa de eliminação fecal apresenta forma semelhante a taxa de consumo via respiração e está definida pela equação 10.

$$k_E = E_D \cdot G_F \cdot K_{GB} / W_B \quad (10)$$

Onde K_{GB} (%) representa a fração entre o trato gastrointestinal e o organismo. Esta relação representa a quantidade que foi direcionada para a eliminação com relação a quantidade de alimento total consumida. Neste contexto, temos que no consumo, inicialmente uma parcela é diretamente não assimilada e é eliminada pelo organismo, sendo esta parcela é representada por E_D . Da quantidade de alimento assimilado, parte do alimento é usado pelo organismo e depois é eliminado via sistema excretor, sendo que esta parcela de eliminação é representada pela taxa de eliminação fecal k_E . Por fim, G_F ($\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$) representa a taxa de eliminação de fezes pelo organismo.

3.4.2.7. Taxa de crescimento - k_G

A taxa de crescimento do organismo tem relação com diferentes fatores, tais como quantidade de alimento consumido, temperatura do ambiente, qualidade do alimento, dentre

outros fatores (ARNOT E GOBAS, 2004). Segundo THOMANN *et al.* (1992) a taxa de crescimento tem uma relação direta com o peso do organismo e pode variar de acordo com as condições de temperatura do ambiente, sendo representada pelas equações 11 e 12.

$$k_G = 0,0005.W_B^{-0,2}, \text{ para temperaturas em torno de } 10 \text{ }^\circ\text{C} \quad (11)$$

$$k_G = 0,00251.W_B^{-0,2}, \text{ para temperaturas em torno de } 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad (12)$$

3.5. COMUNIDADE AQUÁTICA DO CEP

Os ambientes estuarinos são característicos por apresentarem variações constantes em parâmetros físico-químicos, tais como salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido, nutrientes, turbidez, marés e velocidade de correntes (KUPSCHUS E TREMAIN, 2001). Estas mudanças influenciam diretamente na vida e na seleção das comunidades aquáticas presentes nestes ambientes. Deste modo, a fauna dos ambientes estuarinos sofre variação temporal e espacial de sua composição devido a flutuação destes parâmetros.

De acordo com a composição biótica destes ambientes, o CEP apresenta, dentre as espécies de fitoplâncton dominantes, a *Skeletonema costatum*, a qual está dispersa ao longo de todo o estuário e se apresenta em maior quantidade ao longo de todo ano com picos ao longo do verão (REZENDE E BRANDINI, 1997). Outras espécies apresentam período de domínio curto e normalmente relacionado aos regimes de ventos locais (FERNANDES, 1992).

O zooplâncton acompanha a dinâmica fitoplânctonica para a sua dispersão ao longo do ambiente. Segundo VALE (1999), a principal espécie dominante de zooplâncton no CEP é a *Acartia tonsa*.

Com relação aos organismos bentônicos, as espécies mais encontradas na região do CEP são as poliquetas, crustáceos, moluscos e oligoquetas. A distribuição destes animais é regida, principalmente, pelo gradiente de salinidade do local e a energia ambiental (LANA, 1994). Segundo ECOWOOD (2002) há uma abundância extrema na região de manguezais de poliquetas, dentre eles as seguintes espécies: *Isolda pulchella*, *Capitella sp.* e *Nereis oligohalina*. Estas espécies podem estar relacionadas a eventos de poluição orgânica gerada por resíduos de esgoto doméstico. A presença em excesso da espécie *Capitella sp.* pode ter relação com um ambiente degradado. Nas regiões de bancos não vegetados, a dominância é

dos bivalves *Anomalocardia brasiliana*, *Tagelus divisus* e *Macoma constricta* e poliquetas *Nereis oligohalina* e *Polydora sp.*

Com relação a ictiofauna, foram identificados cerca de 92 famílias, 181 gêneros e 333 espécies de peixes ao longo de todo litoral paranaense (CASTELO *et al.*, 1994; CHAVES E CORRÊA, 1997). No CEP, foram identificadas cerca de 28 e 224 espécies de peixes cartilagosos e ósseos, respectivamente (GODEFROID *et al.*, 1997). As espécies presentes nesta região apresentam características de organismos de transição da ictiofauna, compondo tanto espécies de caráter tropical como também representantes de águas frias, mais comuns em regiões do extremo sul do Brasil. As espécies de peixes mais abundantes no CEP estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Famílias mais abundantes no CEP (PINTO *et al.*, 1997; BAZALUK, 1996; GODEFROID *et al.*, 1997; FALCÃO, 2004; QUEIROZ, 2005).

Famílias	Nome popular
<i>Ariidae</i>	Bagres
<i>Atherinopsidae</i>	Peixe-rei
<i>Carangidae</i>	Pampos
<i>Engraulidae</i>	Manjubas
<i>Clupeidae</i>	Sardinhas
<i>Mugilidae</i>	Tainhas e paratis
<i>Sciaenidae</i>	Pescadas e corvinas
<i>Serranidae</i>	Meros e badejos
<i>Tetraodontidae</i>	Baiacus

Segundo QUEIROZ (2005), as espécies mais encontradas em ambientes demersais ao longo do CEP foram *Ariidae* (50,72 %), *Sciaeniade* (9,81 %) e *Engraulidae* (5,65%). Nos ambientes rasos do CEP, as famílias mais abundante foram a *Atherinopsidae* com 43,27 % e *Anchoa parva* 6,74 % (FALCÃO, 2004).

3.6. ECOTOXICOLOGIA

3.6.1. Embriotoxicidade

A embriotoxicidade pode ser descrita como a avaliação da ação de compostos tóxicos que ocasionam efeitos em embriões. O conhecimento da toxicidade de agentes químicos no meio hídrico pode auxiliar no estabelecimento de limites permissíveis de várias substâncias químicas para a proteção da vida aquática. A determinação da toxicidade de agentes químicos serve para avaliar o impacto momentâneo que esses poluentes causam à biota dos corpos hídricos (BERTOLETTI, 2006). O embrião em desenvolvimento é geralmente considerado o estágio mais sensível do ciclo de vida de um peixe (HALLARE *et al.*, 2006). Devido a sua imobilidade, os embriões são mais afetados que os adultos pelos agentes tóxicos ambientais e, devido a sua imaturidade fisiológica, possuem baixos níveis de enzimas necessárias para a desintoxicação. Além disso, os embriões tem gasto energético muito grande para sua formação e a sua exposição a poluentes demanda um gasto extra de energia para a biotransformação dos mesmos. Muitos poluentes podem ser tóxicos aos embriões, ocasionando alterações em processos fisiológicos, mal formações e até mesmo genotoxicidade (WESTERFIELD, 2000).

3.6.2. *Danio rerio* (Peixe-zebra)

O *Danio rerio* (Figura 6) pertence à família *Cyprinidae*. É um peixe tropical com características de vivência em água doce, originário da Ásia. São bastante conhecidos pelo nome vulgar de peixe-zebra devido as suas listras pretas ao longo do corpo. Vivem cerca de três anos e apresentam um comprimento máximo na faixa de 5 centímetros. A maturidade sexual ocorre na faixa das 10 a 12 semanas de vida, com picos de desova entre 5 e 10 dias, sendo capaz de produzir centenas de ovos durante o ano todo (SCALZO E LEVIN, 2004). A eclosão dos ovos ocorre entre 48 e 96 horas (WESTERFIELD, 2000). São onívoros e bastante ativos, com características de convívio em cardumes.

O peixe-zebra mostra sensibilidade de toxicidade satisfatória para várias substâncias químicas. Às primeiras horas embrionárias são transparentes, facilitando a visualização de deformidades. Devido ao seu crescimento rápido, pode-se estudar a maioria dos órgãos nos primeiros dias de vida do peixe (Figura 7) (GOLDSMITH, 2004).

O teste de embriotoxicidade com *Danio rerio* foi utilizado neste estudo devido, além das características já citadas anteriormente relacionadas ao teste, principalmente a sua aplicabilidade para avaliação da toxicidade de sedimentos marinhos, tal como descrito por HALLARE *et al.* (2004) e KAMMANN *et al.* (2004).



Figura 6: Peixe-zebra utilizado para produção de embriões para o teste de embriotoxicidade (WESTERFIELD, 2000).

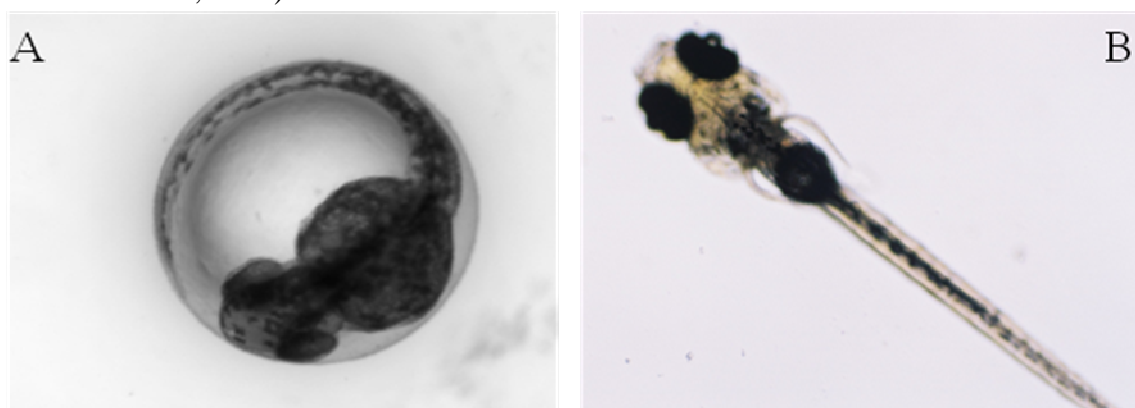


Figura 7: Embrião de *Danio rerio* com 48 horas de vida (A) e alevino de *Danio rerio* com 96 horas de vida (B).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. AMOSTRAGENS

4.1.1. Pontos de Coleta

Os locais de amostragem foram definidos com base nas correntes de maré de entrada e saída das Baías de Paranaguá e Antonina (Figura 7), o acidente do navio Vicuña em 2004, o rompimento do Poliduto Olapa em 2001, os terminais marítimos e os Portos de Paranaguá e Antonina. O ponto P1 (25° 30' 03,1" S e 48° 29' 24,0" W) baseou-se em uma região com intenso fluxo de navios em direção aos Portos de Paranaguá e Antonina. O ponto P2 (25° 30'

08,1" S e 48° 31' 49,1" W) correspondeu a uma região intermediária entre o Porto de Paranaguá e os terminais marítimos da Petrobrás, Cattalini e Fospar. O terminal da Cattalini comporta a região onde ocorreu o acidente com o navio Vicuña. O ponto P3 (25° 30' 08,8" S e 48° 32' 48,6" W) representou uma região posterior aos terminais marítimos já citados. Sua escala baseou-se nas correntes de marés de entrada da Baía, as quais concentram fluxos de marés voltados a este local. O ponto P4 (25° 31' 04,8" S e 48° 32' 42,4" W) foi locado no Rio Emboguaçu cujo principal foco de poluição baseia-se no lançamento de esgoto doméstico. O ponto P5 (25° 27' 06,6" S e 48° 41' 01,1" W) correspondeu a uma região nas proximidades do Porto de Antonina. Por fim, o ponto P6 (25° 25' 51,4" S e 48° 42' 31,2" W), localizado próximo a região central da cidade de Antonina, representou uma região com vetores de troca de marés entre a região da Baía de Paranaguá e Antonina. Além do embasamento nas características da região, foi considerado o estudo realizado por FILLMAN *et al.* (2007), já que neste estudo foram realizadas diversas amostragens no estuário para o levantamento de compostos orgânicos. A seguir (Figura 8) é exibida a localização dos pontos de amostragem.

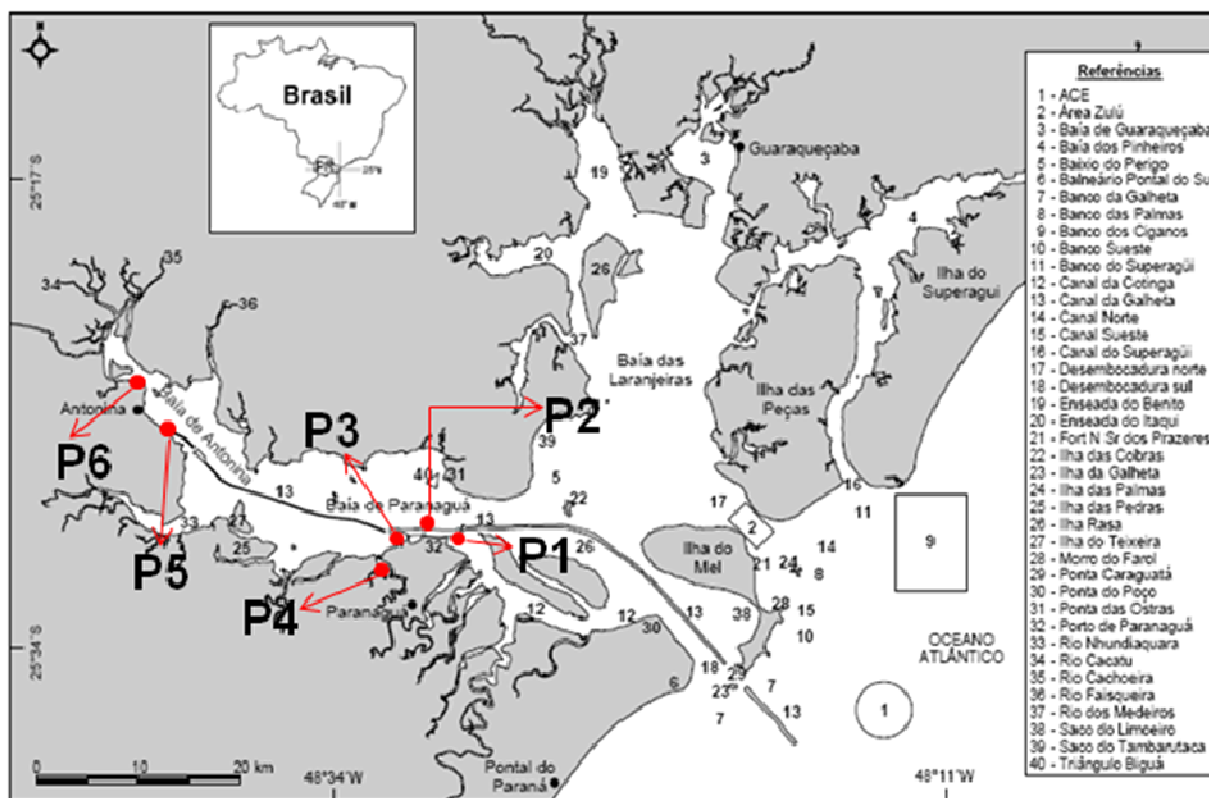


Figura 8: Pontos de amostragem de água e sedimento (LAMOUR, 2007).

4.1.2. Frequência de Amostragem

Foram realizadas quatro amostragens de sedimento e água, considerando intervalos de amostragem em torno de 3 meses. Os períodos de coleta foram julho e outubro de 2008 e março e maio de 2009.

4.1.2.1. Água

A água foi amostrada superficialmente nos pontos descritos e foi armazenada em frascos de vidro âmbar com tampa de teflon. Os parâmetros analisados em laboratório foram HPAs (apenas para as coletas de março e maio), carbono orgânico total, oxigênio dissolvido e sólidos suspensos totais. O volume coletado para a análise de HPAs foi de 1 L, sendo preservadas através da adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4) até $pH < 2$ e mantidas sob refrigeração (CARRILHO *et al.*, 2007). Os parâmetros de campo analisados foram temperatura da água, temperatura do ar e potencial hidrogeniônico (pH). A definição destes parâmetros de análise baseou-se nos dados de entrada para o modelo de bioacumulação.

4.1.2.2. Sedimento

As amostras de sedimento de superfície foram coletadas com auxílio de uma draga do tipo Van Veen com uma profundidade da lâmina da água variável entre 1 e 2 metros. O sedimento coletado, com peso médio de 1 kg, foi disposto em sacos plásticos, sendo as amostras acondicionadas em caixas de isopor com gelo até a chegada em laboratório, com posterior armazenamento à $-18^\circ C$ até a análise. Os parâmetros analisados no sedimento foram granulometria, carbono orgânico total, nitrogênio total, fósforo total, fósforo orgânico, fósforo inorgânico e HPAs.

4.2. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS - ÁGUA

Durante a coleta das amostras, os parâmetros pH, temperatura da água e do ar foram medidos em campo através de medidores digitais. As análises físico-químicas laboratoriais da água seguiram metodologia definida pelo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 1999).

4.2.1. Sólidos em Suspensão Totais (APHA, 1999)

O método de medição de sólidos em suspensão totais em amostras de água consiste na filtração da água amostrada e pesagem dos cadinhos para determinação destes sólidos. Para esta medição, primeiramente são colocados os filtros de fibra de vidro 0,45 µm nos cadinhos e estes são enviados a estufa (aproximadamente 103±5 °C) por 1 hora. Em seguida, os cadinhos são resfriados até temperatura ambiente no dessecador. Após esta etapa, os cadinhos foram pesados em balança analítica, obtendo-se P_0 . 100 mL de amostra foram filtradas nos cadinhos, sendo que estes foram enviados a estufa, nas mesmas condições anteriores, para nova secagem. Por fim, após resfriamento, os cadinhos foram pesados anotando-se P_1 . O cálculo para quantificação dos sólidos em suspensão totais está descrito abaixo (equação 13):

$$SST = \frac{(P_1 - P_0) \cdot 1000}{V_a} \quad (13)$$

Onde, SST (mg.L⁻¹) corresponde aos sólidos em suspensão totais, P_0 e P_1 (g) correspondem ao peso do cadinho antes e depois da filtração da amostra, respectivamente, e V_a corresponde ao volume filtrado (L).

4.2.2. Carbono Orgânico Dissolvido Total

Para a análise de carbono orgânico dissolvido total, primeiramente foi separado um volume de 20 mL de amostra. Para retirada do cloro presente, já que as amostras compreendiam-se de uma região de água salobra, foi utilizado nitrato de prata (1 mol.L⁻¹) para precipitação do cloro sob a forma de cloreto de prata. Em seguida, foi medido o volume resultante após a adição da solução de nitrato de prata para posterior transformação nos cálculos da concentração de carbono orgânico total. As amostras, após esta etapa, foram filtradas em membrana de acetato de celulose 0,45 µm para retirada do material particulado e do cloreto de prata resultante da precipitação. Por fim, foi realizada a injeção das amostras em um analisador de carbono orgânico modelo TOC-V_{CPH} da marca Shimadzu. Para realização da leitura e quantificação do carbono orgânico presente na água foi feita uma curva de calibração de carbono inorgânico (IC) e carbono total (TC), a qual está descrita no item 4.3.2.1. Após a leitura das amostras pelo analisador de carbono orgânico, os dados de

concentração obtidos foram transformados, considerando o acréscimo da solução de nitrato de prata na etapa de precipitação do cloro da água.

4.2.2.1. Curva de Calibração do Carbono Orgânico Dissolvido Total (COT)

A curva de calibração do carbono inorgânico (IC) foi construída a partir da leitura das concentrações padrão (carbonato de sódio e bicarbonato de sódio) em TOC- V_{CPH} da marca Shimadzu. A partir de uma solução padrão de carbonato e bicarbonato, obteve-se soluções com as seguintes concentrações: 10, 20, 25, 35, 50 e 100 mg/L. A partir das concentrações conhecidas, obteve-se as áreas correspondentes pela leitura do analisador de carbono. Através das áreas e concentrações conhecidas foi construído a curva de calibração do IC (Figura 9).

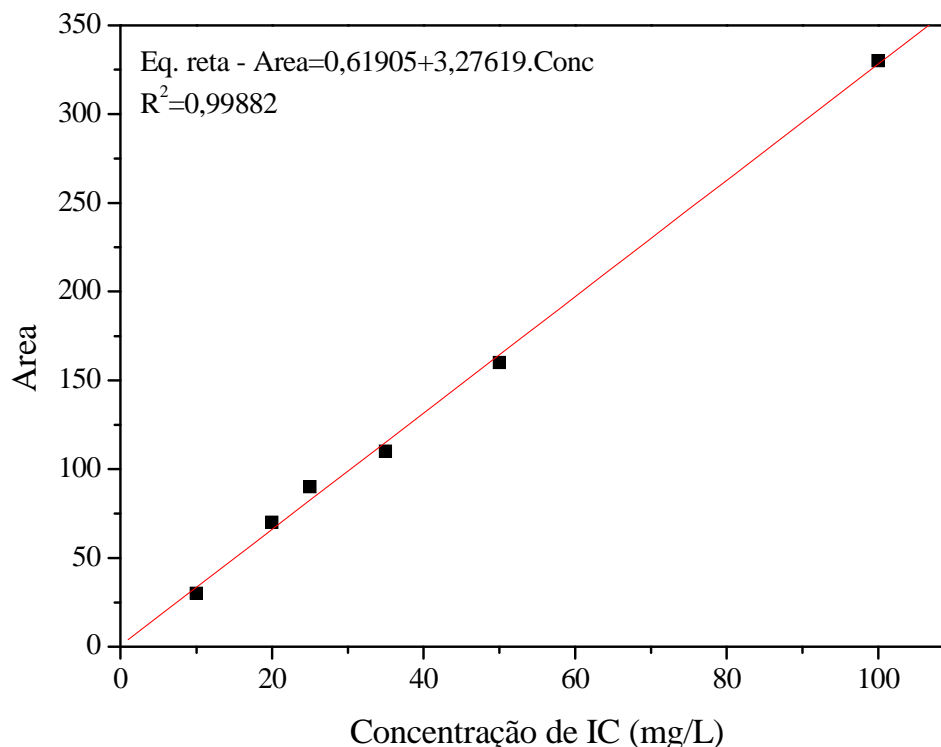


Figura 9: Curva de calibração do carbono inorgânico (IC).

A curva de calibração do carbono total (TC) foi construída pelo mesmo procedimento da curva de calibração do IC. A partir de uma solução padrão de biftalato de potássio, obteve-se soluções com as seguintes concentrações: 10, 20, 25, 35, 50 e 100 mg/L. A partir das concentrações conhecidas, obteve-se as áreas correspondentes pela leitura do analisador de carbono. Através das áreas e concentrações conhecidas foi construído a curva de calibração

do TC (Figura 10). Para obtenção do carbono orgânico, o leitor realiza a análise do TC e do IC e calcula o TOC pela subtração do carbono total e carbono inorgânico.

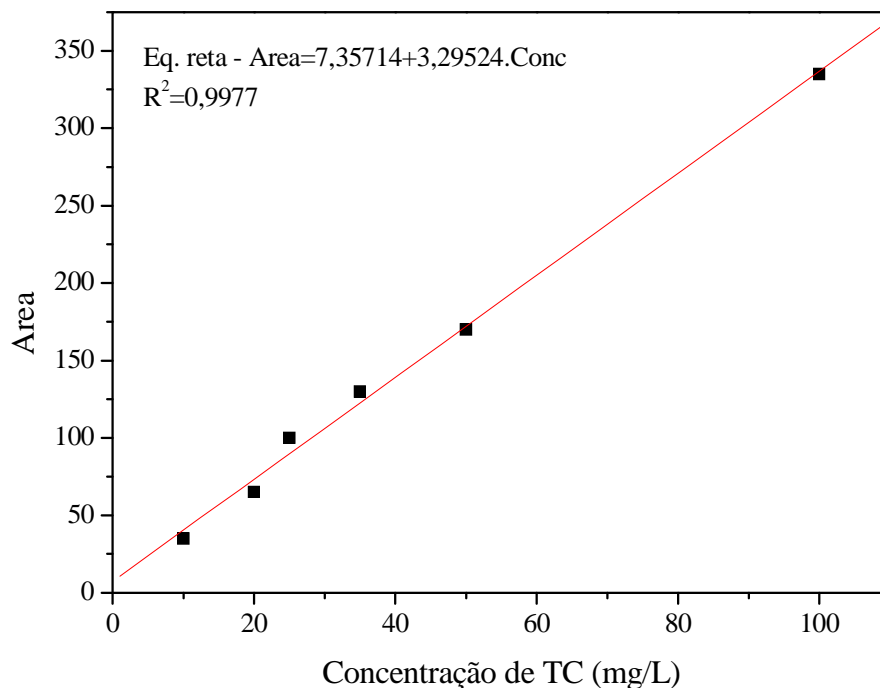


Figura 10: Curva de calibração do carbono total (TC).

4.2.3. Oxigênio Dissolvido (APHA, 1999)

Para a determinação do oxigênio dissolvido (OD), utilizou-se o método Winkler. Neste método, foi adicionado ao frasco Winkler de 300 mL a amostra, seguido de 1 mL de sulfato manganoso e 1 mL de Iodeto de Azida. Para a mistura foi realizado a agitação por inversão dos frascos. Em seguida, foi adicionado 1 mL de ácido sulfúrico com nova agitação por inversão. As amostras que não apresentaram coloração escuro-amarelado foram consideradas com baixa presença de OD, sendo necessária a diluição da amostra com água de diluição para nova medição do OD. As amostras escuro-amareladas foram tituladas com tiosulfato de sódio $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ até a coloração amarelo-palha. Em seguida foi aplicado 5 gotas de solução indicadora de amido, o que tornou a coloração das soluções para azul escuro. A titulação se seguiu até coloração incolor. A medição ocorreu em triplicata. Para a obtenção do valor de oxigênio presente na amostra, o volume titulado (V_g) foi aplicado a equação 14.

$$OD = \frac{V_g \cdot 8000 \cdot M \cdot f_c}{100} \quad (14)$$

Onde OD ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) representa o oxigênio dissolvido, V_g (mL) o volume gasto durante a titulação, M ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) a concentração do tiosulfato de sódio e f_c o fator de correção do tiosulfato de sódio.

4.2.3.1. Padronização do Tiosulfato de Sódio

Para a padronização, foi adicionado a um erlenmeyer 10 mL de dicromato de potássio (0,1 N), 1 mL de ácido sulfúrico concentrado e 80 mL de água deionizada. A solução obtida foi colocada em repouso sob ausência de luminosidade por um período de 6 minutos. Em seguida, foi adicionado 1 g de iodeto de potássio p.a. e foi realizada a titulação com tiosulfato de sódio até coloração amarelo-palha. Por fim, foi adicionado 5 gotas de indicador de amido e a titulação se seguiu até ausência de coloração. O fator de correção (f_c) foi obtido aplicando-se o volume titulado a equação 15.

$$f_c = \frac{V_{teórico}}{V_{titulado}} \quad (15)$$

O volume teórico, previsto para a titulação, caso não houvesse mudança na concentração do reagente, foi calculado pela seguinte relação (equação 16).

$$C_{Na_2S_2O_3} \times V_{Na_2S_2O_3(teórico)} = C_{K_2Cr_2O_7} \times V_{K_2Cr_2O_7} \quad (16)$$

4.3. GRANULOMETRIA E COMPOSIÇÃO GEOQUÍMICA DO SEDIMENTO

4.3.1. Determinação Granulométrica

A determinação da composição granulométrica foi realizada no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da UFPR, através da técnica de peneiramento. A análise de granulometria do sedimento foi realizada para as amostras da campanha de março de 2009.

As amostras foram secas em estufa à 40°C. Essa temperatura evita a modificação da estrutura dos argilo-minerais e o endurecimento excessivo do sedimento. Em seguida, foram pesados 200 g de sedimento seco e este foi peneirado através de um conjunto de peneiras da marca Bertel, as quais possuem malhas padronizadas (Tabela 2). Antes do peneiramento, as peneiras foram pesadas para obtenção do seu peso sem amostra.

Tabela 2: Abertura da malha das peneiras

Malhas (Tyler)	Milímetros (mm)
8	2,360
14	1,180
42	0,355
80	0,180
170	0,090
250	0,063
325	0,044
400	0,036
500	0,028
635	0,020

Após o peneiramento das amostras com auxílio de água, as peneiras com o material sólido foram levadas a estufa à temperatura de 60°C para secagem. Por fim, foram pesadas para a obtenção da massa final amostra+peneira. Para a classificação granulométrica foi utilizado a escala de Wentworth (Tabela 3).

Tabela 3: Classificação granulométrica de Wentworth.

CLASSIFICAÇÃO	Ø	mm
Areia muito grossa	-1 a 0	2 a 1
Areia grossa	0 a 1	1 a 0,5
Areia média	1 a 2	0,5 a 0,25
Areia fina	2 a 3	0,25 a 0,125
Areia muito fina	3 a 4	0,125 a 0,0625
Silte	4 a 8	0,0625 a 0,039
Argila	> 8	< 0,039

Neste trabalho, os grãos foram classificados apenas como areia grossa (2 à 0,5 mm), areia (0,5 à 0,063 mm) ou silte e argila (menor que 0,063 mm). O procedimento completo está descrito em FROEHNER *et al.* (2009).

4.3.2. Carbono Orgânico Total

Para a determinação de COT, as amostras de sedimento foram secas através de um liofilizador e trituradas. Em seguida, foi utilizado um banho de 30 min com ácido clorídrico 0,1 M para retirada do carbono inorgânico. Após este banho, as amostras foram novamente secas e submetidas à análise de teor de carbono orgânico no Laboratório de Inventário Florestal (LIF) da UFPR, utilizando o método de combustão. Nele, foi empregado o analisador de carbono marca LECO, modelo C-144, que possui um software para registro digital dos resultados. Este método, que segue os procedimentos sugeridos por Great Lakes National Program Office (2003), consistiu no processo em que a amostra de material sólido foi levada à combustão total. Um sensor infravermelho detectou a quantidade de dióxido carbono (CO₂) gerado pela combustão e relacionou automaticamente com a quantidade de carbono elementar existente na amostra.

4.3.3. Nitrogênio Total

A determinação do nitrogênio total no sedimento foi realizada segundo SMART *et al.* (1983). O procedimento consistiu na digestão de 20 mg sedimento com 5 mL de persulfato de potássio durante 30 min para transformação dos diferentes compostos de nitrogênio em nitrato. O sobrenadante (extrato do sedimento) obtido após a digestão foi avolumado a 100 mL com água deionizada. Em seguida, este extrato foi filtrado em coluna de cádmio para redução do nitrato a nitrito. Por fim, na amostra filtrada foi adicionado 1 mL de solução de sulfanilamida e 1 mL de N-(1-naftil)-etinodiamida com posterior leitura em espectrofotômetro UV-Visible, modelo 1601 PC, marca Shimadzu, em comprimento de onda de 543 nm para determinação da concentração de nitrogênio total no sedimento.

4.4.3.1. Curva de Calibração do Nitrato

A curva de calibração do nitrato (Figura 11) foi construída a partir da leitura das absorvâncias em espectrofotômetro UV-Visible 1601 PC, marca Shimadzu, em comprimento de onda de 543 nm, de soluções contendo concentrações conhecidas de nitrato, as quais foram reduzidas através da coluna de cádmio a nitrito. A partir de uma solução padrão de nitrato, obteve-se soluções de nitrato nas concentrações de 0, 0,05, 0,1, 0,3, 0,5, 0,8 mg NO₃⁻.L⁻¹.

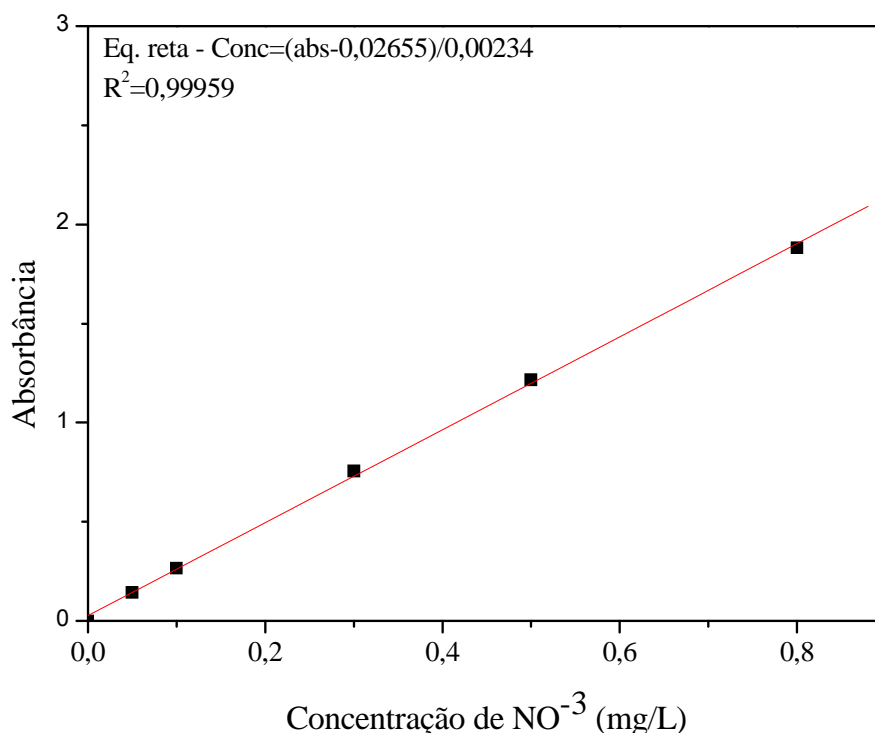


Figura 11: Curva de calibração para determinação das concentrações de nitrato pela equação da reta.

4.3.4. Fósforo Total, Orgânico e Inorgânico

A determinação do fósforo seguiu a metodologia descrita por MADUREIRA *et al.* (2004). Foi realizada uma extração seguida de digestão. A extração do fósforo total foi realizada através de uma agitação magnética com solução de ácido clorídrico (1mol.L⁻¹). A digestão dele ocorreu à 80°C com solução de persulfato de potássio por 4 horas. Para determinação do fósforo total no sedimento, a amostra não foi calcinada.

Para extração do fósforo inorgânico seguiu-se o mesmo procedimento da extração do fósforo total, porém a amostra não foi calcinada (ZWIRTES, 2003).

Após a etapa de extração e digestão o fósforo orgânico e total encontra-se na forma de ortofosfato. Assim sua concentração é determinada pelo método do Ácido Ascórbico (APHA, 1999). A leitura da absorbância foi realizada em um espectrofotômetro UV-Visible, modelo 1601 PC, marca Shimadzu, em comprimento de onda de 880 nm. A curva de calibração do fósforo está descrita no tópico seguinte.

4.4.4.1. Curva de Calibração do Fósforo

A curva de calibração do nitrato (Figura 12) foi construída a partir da leitura das absorbâncias em espectrofotômetro UV-Visible 1601 PC, marca Shimadzu, em comprimento de onda de 880 nm, de soluções contendo concentrações conhecidas de fósforo. A partir de uma solução padrão de fósforo, obteve-se as concentrações 0, 0,05, 0,15, 0,25, 0,35, 0,45 e 0,55 mg P.L⁻¹.

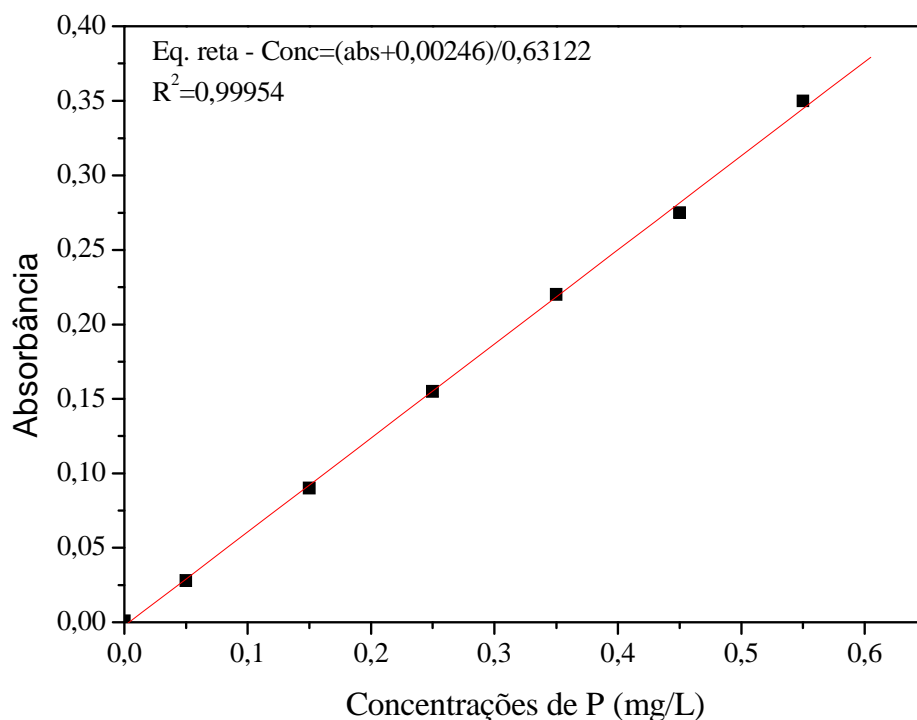


Figura 12: Curva de calibração de fósforo para a determinação da equação da reta.

4.4. EXTRAÇÃO DOS HPAs

4.4.1. Água

Para a determinação dos HPAs foi utilizado 1 L da amostra de água pré-acidificada (pH=2). O procedimento de extração em fase sólida (SPE) foi adaptado segundo metodologias de CARRILHO *et al.* (2007), KOWALEWSKA *et al.* (2005) e BUSETTI *et al.* (2006).

As amostras, após acidificação, foram filtradas em membrana 0,45 µm de acetato de celulose. Em seguida, o material filtrado foi passado pelo cartucho de extração em fase sólida de 6 mL contendo 1 g de octadesilcilano (C18) previamente condicionado com 5 mL de metanol e 5 mL de água ultrapura para retenção dos HPAs.

Após o procedimento de passagem das amostras pelas colunas C18, estas foram secas através da passagem de nitrogênio líquido durante 10 min. Em seguida, os cartuchos foram eluídos com 15 mL de diclorometano. Por fim, o material obtido da eluição foi evaporado através do rotavapor modelo R-210 da marca Buchi e o extrato resultante foi concentrado para 1 mL para posterior análise cromatográfica.

4.4.2. Sedimento

Para a extração dos HPAs do sedimento foi utilizado a metodologia com ultra-som seguido de eluição, segundo CARICCHIA *et al.* (1999).

Primeiramente, o sedimento foi seco em chapa de aquecimento a temperatura de 60°C e triturado com auxílio de almofariz e pistilo. Em seguida, foi pesado 40 g de sedimento, o qual foi disposto em béquer de 100 mL contendo 50 mL de diclorometano. Para o processo de extração, os béqueres foram dispostos em ultra-som por dois períodos sequenciais de 15 minutos. Após a aplicação da tensão ultra-sônica as soluções obtidas foram filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm para obtenção do extrato contendo os HPAs. Em seguida, foram evaporadas para redução de volume a aproximadamente 5 mL para posterior etapa de eluição.

Para a separação de HPAs e hidrocarbonetos alifáticos, foi utilizado a eluição em coluna de sílica e alumina. Nesta etapa, utilizou-se uma bureta de 50 mL, a qual foi adicionada 2 g de sílica gel ativada (1 hora em mufla à 400 °C) e 3 g de alumina. Após a

montagem da coluna de eluição, os extratos de HPAs foram dispostos na bureta com posterior adição de 20 mL de hexano. Este material foi descartado para eliminação dos hidrocarbonetos alifáticos e a coluna foi eluída, em seguida, com uma mistura de 10 mL de diclorometano e 10 mL de hexano. Este extrato final foi recolhido e evaporado através de rotavapor modelo R-210 da marca Buchi. Por fim, as amostras foram concentradas para posterior análise cromatográfica.

4.5. ANÁLISE DE HPAs

4.5.1. Condições Cromatográficas (KHILLARE *et al.*, 2006)

As amostras foram analisadas em HPLC da marca Shimadzu modelo LC 20AT com detector de UV (254 nm) com arranjo de diodos e coluna cromatográfica ODS Hipersil C18 250 mm x 4mm da Thermo Cientific. Foram utilizadas as seguintes condições cromatográficas: fase móvel consistiu de um gradiente de acetonitrila e água degaseificada na proporção de 50% de acetonitrila durante os 5 primeiros minutos; no período de 5 à 20 minutos foi utilizado um gradiente linear de crescimento até 100% de acetonitrila; no período de 20 à 28 minutos foi mantido o gradiente de 100% de acetonitrila; por fim, foi utilizado um gradiente linear de decréscimo até 50% de acetonitrila no período de 28 à 32 minutos; o fluxo utilizado foi de 1,5 mL.min⁻¹.

4.5.2. Curva de Calibração

Para a montagem da curva de calibração foi utilizado a solução padrão mix dos 16 HPAs a serem analisados da marca sigma-aldrich com concentração de 2.000 mg.mL⁻¹ em diclorometano/metanol 50:50. Através desta solução padrão foi feita uma solução mãe com concentração de HPAs de 20 ppm em diclorometano. A partir desta solução mãe, foi produzida as concentrações menores, as quais foram utilizadas para injeção no HPLC. As concentrações do padrão utilizadas foram as seguintes: 35, 50, 75, 100, 300, 500, 1000 e 5000 µg.L⁻¹. A identificação dos picos dos diferentes HPAs das soluções padrão foi realizada através da análise do tempo de retenção e da sequência de picos, segundo estudo realizado nas mesmas condições cromatográficas por KHILLARE *et al.* (2006). A sequência dos picos de HPAs foi a seguinte: naftaleno (Naf), acenaftileno (Aci), acenafteno (Ace), fluoreno (Fl),

fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (Flr), pireno (Pir), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BkF), benzo[a]pireno (BaP), dibenzo[a,h]antraceno (DahA), benzo[g,h,i]perileno (BghiP), indeno[1,2,3-cd]pireno (IncdP). Através da identificação dos picos dos diferentes HPAs analisados, bem como o fator de resposta de cada composto, foi possível produzir as curvas a serem utilizadas para a quantificação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos das amostras de sedimento e água. As curvas de calibração produzidas para cada um dos diferentes HPAs apresentaram R^2 variantes entre 0,982 e 0,995. A seguir, está representado o cromatograma produzido através da injeção da solução padrão de $300 \mu\text{g.L}^{-1}$, com a identificação dos diferentes HPAs presentes na amostra (Figura 13).

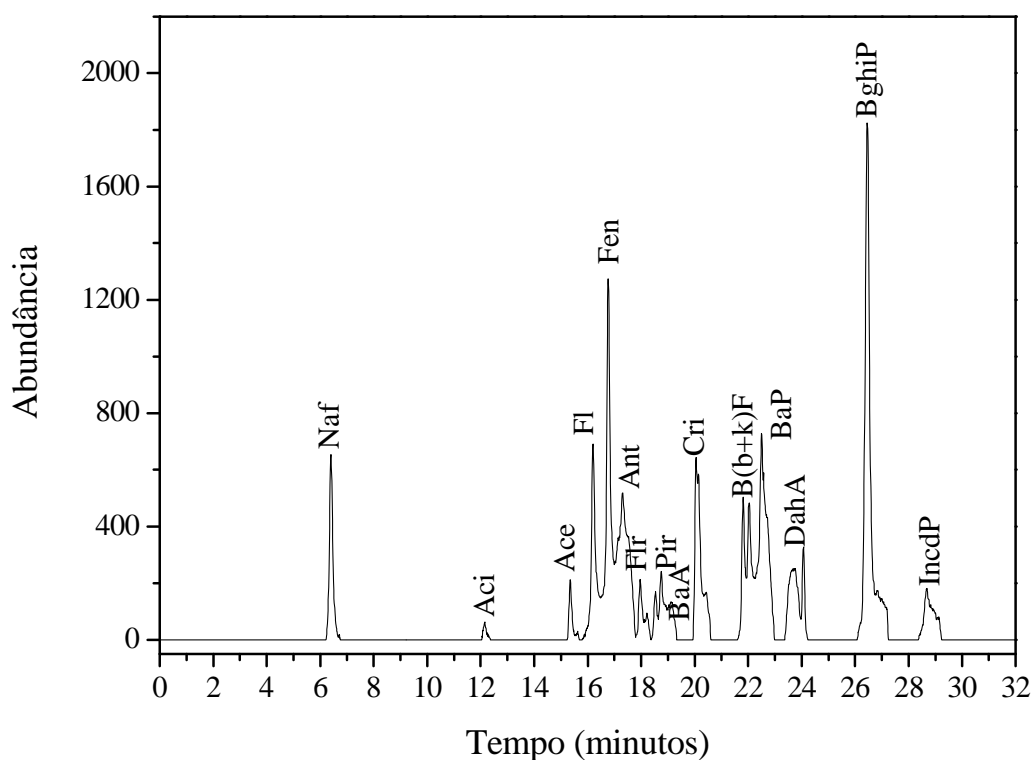


Figura 13: Cromatograma da solução padrão de HPAs individuais ($300 \mu\text{g.L}^{-1}$).

4.5.3. Quantificação dos HPAs nas amostras de Água e Sedimento

Os HPAs foram quantificados através da utilização das curvas de calibração feitas para cada um dos diferentes HPAs analisados. Além disso, foi realizada uma fortificação de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ das amostras dos sedimentos antes do processo de extração e estas foram comparadas com as respostas da solução padrão de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ para possibilitar a avaliação do nível de recuperação (recuperação dos *surrogates*) (CARRILHO *et al.*, 2007; KHILLARE *et al.*, 2006). Também foi determinado o limite de detecção na análise cromatográfica.

4.6. BIOACUMULAÇÃO DOS HPAs

4.6.1. Cadeia Trófica

Afim de se obter os parâmetros básicos para o modelo, foi necessário a montagem da cadeia trófica representativa do CEP. Para isso, primeiramente foi realizado o levantamento das espécies de organismos aquáticos presentes na região. Essa etapa baseou-se no “EIA – Ampliação do Porto de Paranaguá” (APPA, 2006) e nos estudos realizados por GRUMACH FALCÃO (2004) e QUEIROZ (2005). Em seguida, foram definidas as possíveis espécies que comporiam a cadeia alimentar, seguindo o perfil de cadeia alimentar pré-existente no Aquaweb v1.1. Por fim, foram definidas as relações de consumo dos organismos. É importante ressaltar que para a definição das espécies de peixe, foi considerado o potencial econômico da espécie que comporia o topo da cadeia alimentar montada, afim de possibilitar uma interação entre a teia alimentar do sistema aquático e o ser humano. A seguir, está disposto o perfil geral presente no modelo Aquaweb v1.1, o qual foi utilizado para a montagem da cadeia alimentar representativa do CEP (Figura 14).

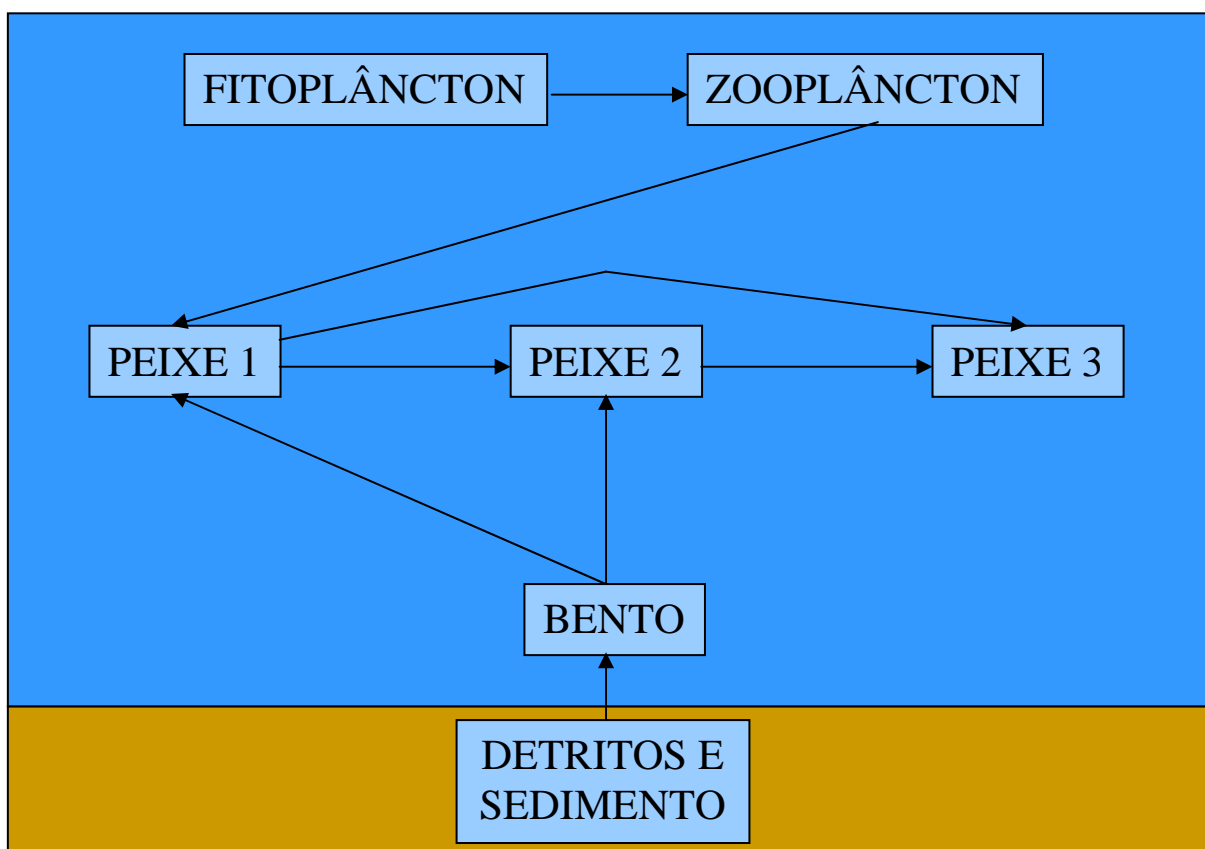


Figura 14: Perfil de cadeia alimentar e relações tróficas como dado de entrada para o modelo matemático Aquaweb v1.1.

4.6.2. Modelo

A bioacumulação ao longo do CEPA foi prevista através do modelo Aquaweb v1.1 de ARNOT E GOBAS (2004).

De forma sucinta, o modelo de Aquaweb v1.1 apresenta uma equação geral, a qual quantifica a acumulação do composto tóxico ao longo dos organismos da cadeia alimentar. Além disso, existem sub-modelos, os quais estão relacionados a taxas específicas de consumo e eliminação do composto químico nos organismos. Estas taxas representam os fluxos de entrada e saída do poluente em cada nível trófico.

A aplicação do modelo ocorreu através de três diferentes simulações. O primeiro teste utilizou as médias dos parâmetros físico-químicos e HPAs dos pontos P1, P2 e P3. Esta simulação buscou avaliar a dinâmica no entorno do Porto de Paranaguá e dos terminais marítimos da Petrobrás, Fospar e Catallini. Já o segundo teste utilizou as médias dos parâmetros físico-químicos e HPAs dos pontos P5 e P6, o qual buscou avaliar a dinâmica no entorno da cidade de Antonina. Por fim, o último teste utilizou as médias dos parâmetros físico-químicos e HPAs de todos os seis pontos. Este teste, por sua vez, buscou avaliar a dinâmica total do estuário através do uso de todos os pontos de amostragem. Todas as simulações foram realizadas com a utilização dos dados da campanha de verão (março de 2009) para água e sedimento. Os dados de HPAs utilizados para as diferentes simulações corresponderam aos valores de hidrocarbonetos poliaromáticos totais em cada ponto. A soma de HPAs utilizada relacionou os seguintes compostos dos 16 analisados: benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[ghi]perileno e indeno. Estes compostos foram selecionados para a modelagem, pois apresentam $\log k_{ow}$ próximos e são mais bioacumuláveis (entre 5,91 e 6,84).

4.7. BIOTESTE – *Danio rerio*

4.7.1. Manutenção dos Peixes-zebra

Os peixes utilizados para o experimento foram deixados em quarentena com o objetivo de adaptação ao laboratório. As condições de aeração, filtros e temperatura ($\pm 25^{\circ}\text{C}$) foram controladas durante o período de quarentena e pós-quarentena (período reprodutivo).

Os valores de dureza de cálcio e de pH dessa água foram monitorados semanalmente, de acordo com a norma ISO 7346-2 (1996).

No pós-quarentena, a metodologia utilizada para reprodução dos animais seguiu as diretrizes de WESTERFIELD (2000). Os animais sobreviventes foram distribuídos em grupos de seis peixes (quatro fêmeas e dois machos para cada aquário de 20 litros (Figura 15). Foram utilizados quatro aquários para reprodução dos peixes. Neles, foram dispostas redes sintéticas afim de evitar que os peixes-zebra tivessem contato direto com os ovos. Isto é necessário, já que os peixes podem se alimentar dos ovos durante o período de reprodução. No período de produção de ovos, não foram utilizados filtros nos aquários. O fotoperíodo foi de 12/12 horas dia/noite. Os animais foram alimentados duas vezes ao dia com ração comercial Tetraphyll.

Após a reprodução dos animais, os ovos foram coletados no início da manhã por sifonamento (Figura 16). Em seguida, foram limpos e avaliados em microscópio. Os ovos viáveis e pós-fertilizados foram utilizados para o teste de embriotoxicidade. Foram considerados como embriões viáveis aqueles que, após o período de fertilização (cerca de 4 horas após liberação dos ovos), apresentavam multiplicação celular visível ao microscópio (Figura 17). A cada final de mês, os peixes eram retirados dos aquários de reprodução para descanso e reabilitação (período de uma semana).

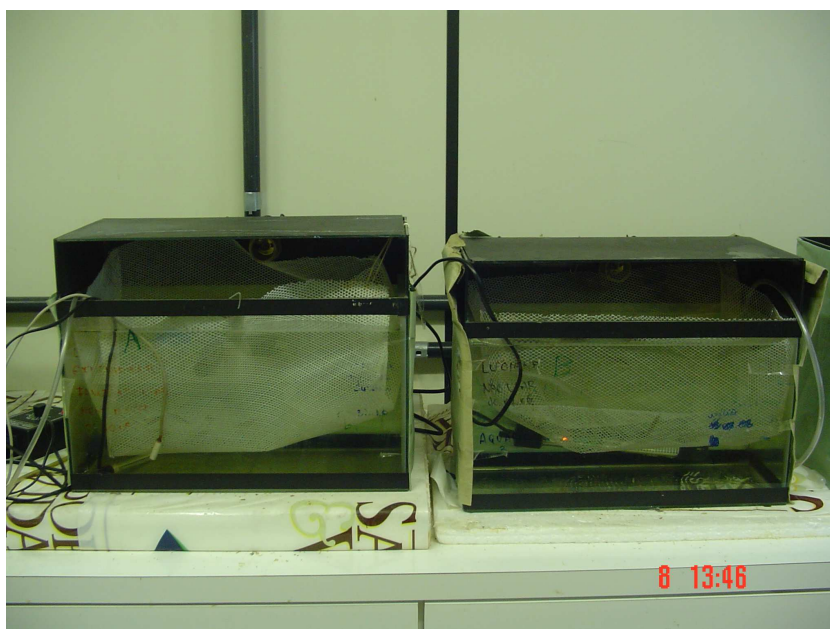


Figura 15: Aquários contendo as redes sintéticas utilizados para reprodução dos peixes-zebra.



Figura 16: Material usado para sifonamento e coleta dos ovos (bandeja preta e mangueira), além das placas de petri e pipeta pasteur usadas para o manuseio dos ovos até os ambientes de exposição

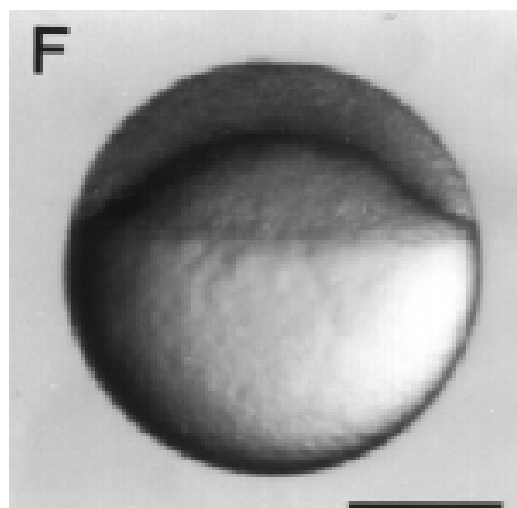
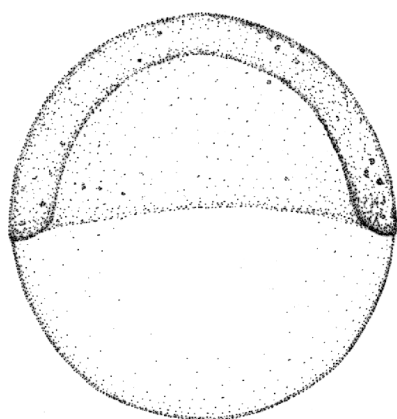


Figura 17: Exemplificação de embrião e imagem do embrião de *Danio rerio* 4 horas após fertilização (apto ao uso para o bioteste) (WESTERFIELD, 2000).

4.7.2. Solução-teste

As soluções utilizadas para o teste de embriotoxicidade foram obtidas através do extrato de HPAs do sedimento. Foram selecionados os extratos dos pontos P2, P3 e P6 da amostragem realizada em março de 2009. Estes extratos, os quais estavam dissolvidos em diclorometano, tiveram este solvente evaporado e, em seguida foram dissolvidos com 1 mL de dimetilsulfoxido (DMSO) para posterior aplicação no bioensaio. As concentrações finais de DMSO não ultrapassaram 0,25 % durante os ensaios de embriotoxicidade, afim de se evitar interferências do solvente no teste (HALLARE *et al.*, 2004). As concentrações utilizadas para

o teste foram equivalentes as concentrações encontradas pela análise cromatográfica do sedimento com o objetivo de se avaliar a toxicidade da concentração de HPAs presente nele. Afim de possibilitar a transformação da concentração do sedimento (ng.g^{-1}) para concentração em meio líquido (ng.L^{-1}) foi utilizado como densidade do sedimento a relação média de $1,5 \text{ kg.L}^{-1}$ obtida após medições laboratoriais.

4.7.3. Teste de Embriotoxicidade

Os ovos foram coletados por sifonamento e foram limpos para retirada do excesso de detritos advindos da água do aquário. Em seguida, os embriões foram avaliados com relação a sua fertilização para, dessa forma, possibilitar a continuidade do bioteste. Os embriões férteis foram destinados para o teste de toxicidade 4 à 8 horas após a fertilização (HALLARE *et al.*, 2004). A exposição ocorreu em copos de béquer com a solução-teste (Figura 18) (PAUKA E SILVA DE ASSIS, 2007), os quais continham água reconstituída (DIN 38415-6) e o tóxico, com aeração e temperatura (25°C) controlados. Foram utilizados cerca de 10 à 15 ovos por copo de béquer, com duração de exposição de 96 horas.



Figura 18: Ambiente de exposição dos ovos composto de um aquário de 20 L utilizado como banho-maria para os béqueres que contém a solução teste e os embriões.

A avaliação dos embriões foi realizada em microscópio óptico para os períodos de 24, 48, 72 e 96h, com exposição estática, ou seja, sem renovação do composto tóxico durante a exposição (MACENO *et al.*, 2007).

Os parâmetros avaliados nos embriões foram: batimentos cardíacos, pigmentação, anormalidades de desenvolvimento, circulação, eclosão e a mortalidade (HALLARE *et al.*,

2004). Todos os parâmetros foram avaliados através do uso de microscópio óptico com aumento de 10 vezes. Para o parâmetro de batimentos cardíacos foi utilizado um cronômetro para auxiliar a medida dos batimentos por minuto.

Os parâmetros de mortalidade e batimentos cardíacos foram analisados através da análise estatística ANOVA, seguida do teste de Tukey, para avaliação de possíveis diferenças significativas entre as exposições no estágio de 96 horas. O software utilizado para a análise foi o GraphPad Prism 5.0.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ANÁLISES GRANULOMÉTRICA E COMPOSIÇÃO GEOQUÍMICA DO SEDIMENTO

Os resultados obtidos para a granulometria do sedimento estão dispostos a seguir (Figura 19).

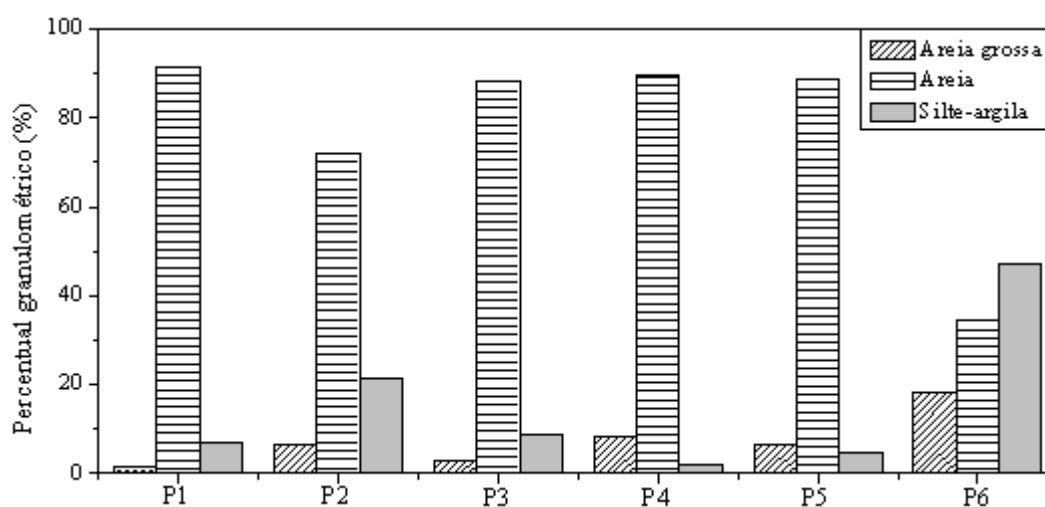


Figura 19: Percentual granulométrico dos sedimentos do CEP.

De acordo com a análise granulométrica realizada para a campanha de março de 2009, o ponto P6 apresentou maior predominância de silte e argila. Além disso, juntamente com P6, o ponto P2 apresentou um maior nível de silte e argila, quando comparado com os outros pontos de amostragem. Os pontos P4 e P5 foram os que apresentaram maior predominância de frações arenosas em sua composição dentre os diferentes pontos amostrados. A análise granulométrica de sedimento realizada por este estudo não diferenciou a composição entre

silte e argila. CESAR *et al.* (2009) estudou os sedimentos do CEP e obteve teores de finos no sedimento na faixa de 65 % para pontos amostrais próximos a região de Antonina, e de 20 % para pontos amostrais nas proximidades do Porto de Paranaguá. LAMOUR *et al.* (2004) concluiu que no CEP ocorre uma maior presença de sedimentos finos e com menor grau de seleção nas regiões internas da baía, entre as regiões do Porto de Paranaguá e de Antonina. Já nas regiões mais externas do estuário, na porção de desembocadura, ocorre a presença de sedimentos com maior diâmetro e maior grau de seleção granulométrica.

Com relação ao potencial de acumulação dos sedimentos, segundo MATER *et al.* (2004), sedimentos com material mais fino em sua composição (silte e argila) apresentam maior superfície de contato, permitindo um maior acúmulo de matéria orgânica, o qual pode ter relação, dependendo da concentração, com fontes antrópicas. Já sedimentos com predominância de material arenoso em sua composição tendem a apresentar uma redução no potencial de adsorção de carbono orgânico, dificultando o acúmulo de compostos orgânicos persistentes.

A composição geoquímica do sedimento, bem como as razões entre os parâmetros está descrito na Tabela 4.

Tabela 4: Concentrações de carbono orgânico total, nitrogênio total, fósforo total, fósforo orgânico e fósforo inorgânico e razões molares entre carbono, nitrogênio e fósforo.

Pontos Amostrais	COT ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	N ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	PT ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	PO ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	PI ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	COT /N (molar)	N/PT (molar)	COT /PT (molar)
P1	1250,0	23,2	3,0	1,0	2,0	54,0	7,7	416,2
P2	4250,0	33,0	7,0	1,8	5,3	128,9	4,7	606,1
P3	2729,2	19,1	4,0	1,5	2,5	143,0	4,8	682,6
P4	2125,0	17,6	5,0	0,9	4,2	120,9	3,5	420,9
P5	2145,8	19,8	5,7	1,1	5,0	108,6	3,5	378,0
P6	2750,0	22,2	7,2	1,0	6,2	123,9	3,1	383,4

Obs: Os valores da tabela correspondem as médias de cada parâmetro entre as diferentes coletas. O desvio padrão entre as triplicatas de cada coleta foram menores que 1,5%. O desvio padrão entre as coletas chegou à 30% para cada parâmetro.

As maiores concentrações de COT foram obtidas nos pontos que apresentavam granulometria mais fina, sendo eles os pontos P2 e P6. As concentrações de COT variaram de 1250 à 4250 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. Em percentagem, os valores de carbono orgânico total variaram de 1,5

à 5,1 %. MACHADO (2007) encontrou concentrações de COT variáveis de 0,5 à 2,4 % nos períodos de verão e de 14 à 17 % para períodos de inverno em pontos de amostragens intermediários entre as regiões do Porto de Antonina e o Porto de Paranaguá, no CEP. Neste estudo, as maiores concentrações de COT ocorreram em regiões próximas a cidade de Antonina. CESAR *et al.* (2009) encontraram teores de COT entre 0,44 à 4,20 % no canal de acesso entre as cidades de Paranaguá e Antonina. Os teores de carbono orgânico no sedimento foram crescentes no sentido interno do estuário, com os maiores valores encontrados nas regiões próximas a cidade de Antonina. IGNÁCIO (2007) obteve teores de carbono orgânico no sedimento na faixa de 0,5 à 3 % ao longo do CEP, sendo que as maiores concentrações foram obtidas para as regiões do Canal do Anhaia (Paranaguá) e Ilha da Cotonga. Segundo SOARES *et al.* (1996), a região das proximidades da cidade de Antonina sofre influência predominantemente fluvial com sedimentos mais finos, enquanto que a região das proximidades da desembocadura da baía sofre influência fluvial e marinha, com sedimentos com maior diâmetro.

Os valores de nitrogênio total, fósforo total, fósforo orgânico e fósforo inorgânico, apesar de apresentarem maiores concentrações nos pontos com maior percentual de carbono orgânico e de granulometria mais fina, não tiveram grandes variações entre os diferentes pontos de amostragem. As concentrações de nitrogênio total variaram de 17,6 à 33,0 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. Em percentagem estes valores variaram de 0,024 à 0,046 %. MACHADO (2007) encontrou concentrações de nitrogênio total no sedimento variáveis de 0,71 à 2,25 % ao longo do canal de acesso entre as cidades de Paranaguá e Antonina. As maiores concentrações ocorreram no inverno para regiões próximas a cidade de Paranaguá. DAVINO DE MORAIS encontrou concentrações de nitrogênio total no sedimento de 0,01 à 0,28 % para diferentes regiões do CEP. Segundo este estudo, as maiores concentrações ocorreram na região do Porto de Antonina.

De acordo com os resultados de fósforo obtidos para o sedimento, os valores de fósforo total variaram de 3,0 a 7,2 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. Em percentagem, estes valores variaram de 0,01 a 0,022 %. As concentrações de fósforo orgânico variaram de 0,9 à 1,8 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ e a de fósforo inorgânico variaram de 2 à 6,2 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. DAVINO DE MORAIS encontrou concentrações de fósforo total no sedimento variáveis de 0,06 à 0,45 % para diferentes regiões do CEP, sendo que os locais com maior presença de fósforo total foram as proximidades dos Portos de Paranaguá e Antonina, ambos com igual concentração de fósforo total. No estudo realizado por MACHADO (2007), as concentrações de fósforo total no sedimento variaram de 0,1 à

1,7 % ao longo do CEP, sendo que a região com maior concentração foi a do Porto de Paranaguá.

De acordo com as relações de carbono, nitrogênio e fósforo, segundo a razão de Redfield, a composição de COT:N:PT obedece a razão 106:16:1 nos ambientes aquáticos. As diferentes relações entre carbono orgânico total, nitrogênio total e fósforo total podem indicar as possíveis fontes da matéria orgânica presentes no sedimento (BURNETT E SCHAEFFER, 1980). A razão de COT/N permite a distinção de fontes aquáticas ou terrestres de matéria orgânica (RUTTENBERG E GOÑI, 1997). Valores de COT/N entre 6 e 10 indicam fontes autóctones, enquanto que valores acima de 20 indicam fontes alóctones (AZEVEDO, 2003). A razão de COT/PT, segundo a relação de Redfield, apresenta-se em torno de 100, considerando a matéria orgânica como $C_{116}H_{267}O_{110}N_{16}P$. Valores muito abaixo de 100 para esta razão podem indicar presença de fontes terrígenas (RUTTEBERG E GOÑI, 1997), principalmente interferências antrópicas relacionadas a lançamento de esgoto doméstico (FROEHNER E MARTINS, 2008a). Já para a razão N/PT, segundo a relação de Redfield, os valores devem estar próximos de 16. Para valores de N/PT inferiores a 16, representa-se uma interferência antrópica na região devido ao aporte de material não natural (RUTTENBERG E GOÑI 1997).

As razões obtidas para COT/N variaram de 54 à 143 nos diferentes pontos de amostragem e as de COT/PT variaram de 378 à 682. Os valores de N/PT variaram de 3,1 à 7,7. Não obstante, percebeu-se que, de acordo com os valores de COT/N, o principal aporte de matéria orgânica no CEP foi caracterizado como de origem terrestre. DAVINO DE MORAIS encontrou variações da razão N/PT de 0,12 à 5,01 ao longo do CEP, sendo que as regiões com menor razão se concentravam nas proximidades do Porto de Paranaguá. Segundo SANTOS *et al.* (2004), valores baixos de N/PT podem estar relacionados ao manuseio intenso de fertilizantes fosfatados. Desta forma, possivelmente o resultado da relação N/PT deve-se ao manuseio e produção de fertilizantes, já que na região do CEP existe uma intensa atividade de indústrias de fertilizantes. Sendo assim, os valores maiores de PI, quando comparado com PO, podem estar relacionados a estas atividades.

5.2. HPAs

Os níveis de recuperação das amostras fortificadas para os diferentes HPAs analisados variaram de 48,5 à 76,3 % de recuperação para o método utilizado para extração destes hidrocarbonetos. O limite de detecção (LD) médio determinado pela análise cromatográfica

foi de 0,02 ng.g⁻¹. Os resultados obtidos para HPAs totais dos seis pontos de amostragem são apresentados na Tabela 5. Os níveis quantificados de HPAs na água correspondem aos períodos de amostragem de março e maio de 2009, sendo que estes resultados foram representados no Anexo I, já que estes dados foram importantes apenas para os fins de modelagem matemática neste estudo.

Tabela 5: Resultados dos níveis de HPAs totais no sedimento em cada ponto de amostragem para cada amostragem. LD = 0,02 ng.g⁻¹

HPAs Totais (ng.g⁻¹)	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Julho/08	15,58	30,63	3,54	12,86	4,13	4,10
Outubro/08	56,01	34,60	8,16	30,74	6,41	30,16
Março/09	14,58	296,00	58,77	7,46	7,38	137,96
Mai/09	38,01	35,76	31,00	14,21	1,92	117,81

Os pontos P2 e P6 foram os que apresentaram as maiores concentrações de HPAs, sendo P2 para amostragem de março e P6 para amostragem de março e maio. Além destes dois pontos, o ponto P1, com 56,01 ng.g⁻¹ para amostragem de outubro de 2008, e o ponto P3, com 58,77 ng.g⁻¹ para amostragem de março de 2009, apresentaram concentrações de HPAs relativamente superior as concentrações encontradas em pontos como P4 e P5. Estes dois pontos (P1 e P3), juntamente com o ponto P2, estão localizados no entorno do Porto de Paranaguá e dos terminais marítimos da Catallini, Petrobrás e Fospar. Assim sendo, a presença de HPAs nesta região pode ter uma relação com o fluxo de navios e o manuseio e consumo de derivados de petróleo. O ponto P6, apesar de estar em uma região com baixa presença de manuseio de produtos derivados de petróleo e de queima de combustíveis fósseis, apresentou concentrações um pouco superiores de HPAs as encontradas em outras regiões do CEP para as amostragens de março e maio de 2009 devido, possivelmente, a dois fatores: (a) o ponto P6 tem fluxos bem definidos de correntes de marés concentrados, caracterizando um local potencial de acúmulo de compostos orgânicos arrastados de outras regiões do CEP, tal como a região do Porto de Paranaguá; (b) o ponto P6 foi o local com maior predominância de material fino no sedimento, se apresentando como uma região de considerável potencial de acúmulo de compostos orgânicos persistentes. Os pontos P4 e P5 foram os que apresentaram as menores concentrações de HPAs em todas as amostragens. A região do ponto P4 está localizada na desembocadura do rio Emboguaçu na Baía de Paranaguá. Nesta região, os vetores de correntes de marés apresentam um desvio, dificultando a movimentação de

sedimentos de regiões com maior concentração de HPAs, como por exemplo a área do Porto de Paranaguá, para este local. Outra questão importante é que o sedimento do ponto P4 é bastante arenoso, dificultando a acumulação dos compostos persistentes orgânicos. Apesar disso, esta região apresenta um fluxo constante de embarcações pequenas devido a atividade de pesca local pelas comunidades da margem do rio. Isto, de certa forma, pode explicar a identificação de resquícios de HPAs no sedimento desta região. O P5 foi a região do estudo com as menores concentrações de HPAs. Isto possivelmente ocorreu devido a dois fatores principais: (a) o ponto P5, juntamente com o P4, foram os que apresentaram as menores quantidades de matéria fina no sedimento, dificultando a adsorção de compostos orgânicos persistentes; (b) além disso, este local está em uma região com baixo fluxo de embarcações devido a reduzida atividade do Porto de Antonina e com desvios nas correntes de marés locais.

FILLMAN *et al.* (2007) encontraram concentrações médias de HPAs totais na região do CEP variando de 10 ng.g⁻¹ à 100 ng.g⁻¹, sendo que em um ponto nos arredores do Porto de Paranaguá foi encontrado a concentração de 700 ng.g⁻¹ de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. DAVINO DE MORAIS encontrou concentrações de HPAs totais de 29,8 ng.g⁻¹ para o Porto de Antonina, 35,5 ng.g⁻¹ para o Porto de Paranaguá e média de 30 ng.g⁻¹ ao longo do CEP. Neste estudo, vale ressaltar que as regiões que apresentaram maiores concentrações de HPAs totais foram a Enseada do Itaquí (44,9 ng.g⁻¹) e o Saco da Tambarutaca (49,8 ng.g⁻¹). IGNÁCIO (2007) encontrou concentrações da soma dos 16 HPAs prioritários, segundo a U.S.EPA, entre 3,2 e 87,2 ng.g⁻¹ para diferentes regiões do CEP. Neste estudo, as maiores concentrações de HPAs totais foram encontradas no Canal do Anhaia e na Ilha da Cotinha, nos arredores da cidade de Paranaguá. CESAR *et al.* (2009) encontrou concentrações de HPAs totais de 10 à 30 ng.g⁻¹ na extensão do canal navegável entre os Portos de Paranaguá e Antonina, sendo que as maiores concentrações de HPAs totais foram encontradas próximas as duas regiões portuárias. No Brasil, estudos vêm mostrando a presença de HPAs em diferentes regiões do país. No estuário da Lagoa dos Patos (Rio Grande do Sul) foram encontradas concentrações de HPAs totais entre 37 e 11.700 ng.g⁻¹, sendo que as maiores concentrações ocorreram próximas às distribuidoras de petróleo da região (MEDEIROS *et al.*, 2005). Na Baía de Santos (São Paulo), foram encontradas concentrações com variação de 325 à 68.130 ng.g⁻¹ de HPAs totais (BÍCEGO *et al.*, 2006). O Porto de Santos é considerado o maior Porto da América do Sul, com uma intensa atividade e com um pólo industrial do entorno bastante consolidado devido, principalmente, as indústrias petrolíferas, siderúrgicas,

metalúrgicas, fertilizantes e de derivados de petróleo em geral. Por fim, na baía da Guanabara (Rio de Janeiro), foram identificadas concentrações na faixa de 70 até 7.700 ng.g⁻¹ de HPAs totais (AZEVEDO *et al.*, 2007). Segundo o IBG (2010), o local apresenta atividade portuária através do Porto do Rio de Janeiro, com produção e manuseio intenso dos mais diversos produtos, caracterizando-o como o segundo maior pólo industrial do Brasil, e um fluxo intenso de navios. Além disso, ocorre ainda a poluição local devido aos despejos, principalmente irregulares, de esgoto doméstico ocasionados pela ocupação desordenada da área metropolitana do Rio de Janeiro. De acordo com NOTAR *et al.* (2001), após análises de HPAs realizadas ao longo do Golfo Trieste (Mar Adriático), a qual caracteriza-se como uma região de intensa atividade industrial, definiu que os sedimentos de uma determinada região podem ser considerados como contaminados para concentrações de HPAs totais superiores à 500 ng.g⁻¹. Já para concentrações de HPAs totais entre 250 e 500 ng.g⁻¹, a região pode ser considerada como moderadamente poluída. Neste contexto, com exceção da concentração de HPAs totais encontrada para o ponto P2 para amostragem de março de 2009, todas as outras concentrações não encaixam o CEP como uma área moderadamente contaminada por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

A seguir, estão descritos os resultados dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos individuais para os seis pontos de amostragem, sendo P1 e P2 (Tabela 6), P3 e P4 (Tabela 7) e P5 e P6 (Tabela 8).

De acordo com os resultados obtidos para os diferentes HPAs, o ponto P2 foi o que apresentou a maior diversidade de compostos identificados dentre os 16 HPAs analisados. O composto mais presente em P1 e P2 foi o DahA, sendo que em P1 prevaleceram os hidrocarbonetos de 5 e 6 anéis aromáticos (Cri ao IncdP) e em P2 prevaleceram os de 2 à 4 anéis aromáticos (Aci ao BaA). Dentre as concentrações identificadas, vale ressaltar as concentrações de Ace e Fl de 31,85 ng.g⁻¹ e 22,59 ng.g⁻¹ para as coletas de outubro de 2008 e maio de 2009 no ponto P1, respectivamente, além da concentração de BghiP no ponto P2 de março de 2009 correspondente à 242,27 ng.g⁻¹. Este pico de concentração no ponto P2 foi o maior dentre todas as amostragens e os diferentes pontos de coleta.

Tabela 6: Concentrações obtidas para os HPAs nos pontos P1 e P2 ao longo das quatro amostragens. Obs: (-) corresponde a concentração não detectada. LD = 0,02 ng.g⁻¹

HPAs (ng.g ⁻¹)	P1				P2			
	Jul	Out	Mar	Mai	Jul	Out	Mar	Mai
Naf	-	-	-	-	0,02	-	-	2,90
Ace	-	31,85	-	3,59	0,31	-	-	13,16
Fl	-	-	-	22,59	1,87	1,17	1,45	3,94
Fen	-	-	-	-	1,07	-	1,28	9,92
Pir	-	-	-	-	1,82	1,17	1,47	-
BaA	-	-	-	6,55	6,70	1,16	6,35	-
Cri	-	24,00	3,42	1,36	1,43	21,57	33,69	-
BbF	-	0,16	0,96	0,55	-	0,12	-	-
DahA	15,58	-	6,98	3,38	3,75	9,43	2,57	5,83
BghiP	-	-	3,23	-	-	-	242,27	-
IncdP	-	-	-	-	13,65	-	6,92	-

No ponto P3 houve uma identificação de compostos individuais de HPAs bem distribuídas entre os hidrocarbonetos mais persistentes (4 à 6 anéis aromáticos) e hidrocarbonetos mais tóxicos (2 á 3 anéis). Já em P4 predominaram os hidrocarbonetos de 2 á 4 anéis aromáticos. É interessante ressaltar as concentrações mais acentuadas de BghiP no ponto P3 (31,36 ng.g⁻¹) para amostragem de março de 2009 e Ace no ponto P4 (27,39 ng.g⁻¹) para amostragem de outubro de 2008. Apesar de P3 e P4 terem apresentado uma maior identificação de diferentes compostos de HPAs individuais nas amostragens de março e maio, as concentrações não foram elevadas, quando comparadas com as concentrações encontradas nos pontos P2 e P6 para BghiP na campanha de março de 2009. Os pontos P1 e P2, de maneira geral, apresentaram o mesmo comportamento neste aspecto de identificação de diferentes compostos de HPAs individuais.

Os pontos P5 e P6 foram os que apresentaram a menor diversidade de HPAs individuais ao longo das coletas, sendo que P5 foi o que apresentou as menores concentrações destes HPAs dentre todos os locais de amostragem. Neste local, as maiores concentrações encontradas foram de DahA (15,58 e 7,38 ng.g⁻¹) para as coletas de junho de 2008 e março de 2009, respectivamente. Com relação a P6, vale ressaltar a identificação de BghiP em março de 2009 (130,74 ng.g⁻¹) e Fen (34,63 ng.g⁻¹) e Naf (48,22 ng.g⁻¹) em maio de 2009.

Tabela 7: Concentrações obtidas para os HPAs nos pontos P3 e P4 ao longo das quatro amostragens. Obs: (-) corresponde a concentração não detectada. LD = 0,02 ng.g⁻¹

HPAs (ng.g ⁻¹)	P3				P4			
	Jul	Out	Mar	Mai	Jul	Out	Mar	Mai
Aci	-	-	-	-	-	-	-	0,10
Ace	-	-	-	-	-	27,39	-	6,59
Fl	-	-	1,36	-	1,16	1,48	1,45	1,19
Fen	-	-	1,18	-	-	-	1,28	-
Pir	-	-	1,74	-	-	-	1,04	1,14
BaA	3,54	2,35	6,21	-	3,03	-	1,86	1,30
Cri	-	4,01	8,11	-	4,18	-	2,81	2,06
BbF	-	1,80	0,40	-	2,22	1,88	0,75	0,49
DahA	-	-	1,21	-	-	-	-	-
BghiP	-	-	31,36	-	2,27	-	1,01	1,33
IncdP	-	-	7,21	-	-	-	-	-

Tabela 8: Concentrações obtidas para os HPAs nos pontos P5 e P6 ao longo das quatro amostragens. Obs: (-) corresponde a concentração não detectada. LD = 0,02 ng.g⁻¹

HPAs (ng.g ⁻¹)	P5				P6			
	Jul	Out	Mar	Mai	Jul	Out	Mar	Mai
Naf	-	-	-	-	-	-	-	48,22
Aci	-	0,09	-	-	-	-	-	-
Fen	0,63	-	-	0,89	0,66	-	-	34,63
Pir	1,14	-	-	1,02	-	-	-	-
BaA	1,75	-	-	-	-	-	-	-
Cri	-	-	-	-	1,39	26,92	-	-
BbF	0,61	6,32	-	-	0,97	3,25	-	20,80
DahA	15,58	-	7,38	-	-	-	-	-
BghiP	-	-	-	-	1,10	-	130,74	14,16
IncdP	-	-	-	-	-	-	7,22	-

DAVINO DE MORAIS encontrou diferentes compostos de HPAs individuais ao longo do CEP, sendo que o BaP, Pir e Naf foram os que apresentaram as maiores concentrações, na faixa de 3 à 5,5 ng.g⁻¹. Os locais que apresentaram as maiores concentrações neste estudo foram o Porto de Paranaguá, Saco da Tambarotaca, Ilha do Mel,

Enseada do Itaquí e Baía de Pinheiros. Vale ressaltar que, apesar destes locais citados terem apresentados as maiores concentrações de HPAs individuais, a variação total da concentração entre os diferentes compostos foi de 1,0 à 5,5 ng.g⁻¹. IGNÁCIO (2007) encontrou concentrações de HPAs individuais variáveis de 0,02 à 48,82 ng.g⁻¹. Os compostos com as maiores concentrações foram o Perileno (48,82 ng.g⁻¹), na região do canal de navegação na entrada do Porto de Paranaguá, e o Fluoranteno (11,03 ng.g⁻¹), Criseno (8,97 ng.g⁻¹) e BghiP (8,72 ng.g⁻¹), sendo estes últimos no Canal do Anhaia, próximo aos terminais marítimos da Petrobrás e Cattalini. FILLMAN *et al.* (2007) encontraram concentrações de Cri de até 112 ng.g⁻¹ e de DahA de até 12 ng.g⁻¹ para o canal de entrada ao Porto de Paranaguá. Neste estudo também foi identificadas concentrações na ordem de 7 ng.g⁻¹ para a região do entorno do terminal da Petrobrás.

A seguir, estão descritas estudos de identificação de HPAs individuais em algumas regiões do Brasil. Em estudo realizado na Baía de Guanabara (Rio de Janeiro), as maiores concentrações de HPAs individuais encontradas foram de BbF (279 ng.g⁻¹), Cri (516 ng.g⁻¹) e principalmente BaA (2.887 ng.g⁻¹) (AZEVEDO *et al.*, 2007). Estas concentrações mais acentuadas foram encontradas em pontos de amostragem bastante próximos da Refinaria de Óleo REDUC. Os compostos com menores concentrações foram o Naf (2 ng.g⁻¹), Aci (11 ng.g⁻¹), Ace (7 ng.g⁻¹), Fen (12 ng.g⁻¹) e Ant (14 ng.g⁻¹). Na Lagoa dos Patos (Rio Grande do Sul), foram identificados HPAs de alta massa molar (4 à 6 anéis aromáticos) com concentrações acentuadas variáveis de 4.000 à 9.000 ng.g⁻¹ em locais próximas a região portuária e de grande concentração de atividade industrial (GARCIA *et al.*, 2009). Já HPAs com baixa massa molar (2 à 3 anéis) com concentrações mais significativas (300 à 600 ng.g⁻¹) foram encontradas em regiões próximas aos terminais de petróleo locais. Na Baía de Santos, as maiores concentrações encontradas de HPAs individuais foram de Fl (5.393 ng.g⁻¹), BaA (5.320 ng.g⁻¹), Flr (7.157 ng.g⁻¹) e Fen (7.232 ng.g⁻¹) para a região da Cosipa e de Fen (1.161 ng.g⁻¹) e Flr (1.496 ng.g⁻¹) para região de Piaçaguera. A região com os maiores níveis de HPAs individuais estavam localizadas nas proximidades do complexo industrial de Cubatão, enquanto que os locais com menores concentrações destes hidrocarbonetos estavam situadas a montante deste complexo industrial (BÍCEGO *et al.*, 2006).

Na Tabela 9 estão definidos os limites de concentração de HPAs individuais e totais, segundo CONAMA 344/2004. De acordo com os limites estabelecidos pela legislação, o ponto P1 ultrapassou o nível 1 para Fl (maio de 2009) e DahA (junho de 2008 e março de 2009). O ponto P2 ultrapassou o nível 1 para o DahA (outubro de 2008). O ponto P5

ultrapassou o nível 1 para o DahA (junho de 2008 e março de 2009). Os pontos P3, P4 e P6 não ultrapassaram os níveis estabelecidos pelo CONAMA 344/2004 para nenhum dos HPAs individuais analisados.

Tabela 9: Níveis estabelecidos pelo CONAMA 344/2004 para concentrações de HPAs individuais e totais. Obs: Ace, BbF, BkF, BghiP, IncdP não apresentam níveis definidos pela legislação.

HPAs($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	Naf	Aci	Fl	Fen	Ant	Flr	Pir	BaA	Cri	BaP	DahA	Σ HPAs
Nível 1	160	44	19	240	85,3	600	665	74,9	108	88,8	6,22	3000
Nível 2	2100	640	540	1500	1100	5100	2600	693	846	763	135	-

Afim de se identificar a possível fonte de HPAs podem ser utilizadas algumas relações entre HPAs isômeros, devido as suas características termodinâmicas. Em isômeros com diferenças altas de calor de formação, ocorre uma distinção bastante clara entre o isômero mais estável e o mais instável. Desta forma, torna-se possível a diferenciação de fontes. Já para isômeros com baixa diferença de calor de formação esta distinção torna-se dificultada (YUNKER *et al.*, 2002). Isto ocorre, pois no caso de isômeros com alta diferença de calor de formação, quando ocorre a formação de um isômero mais estável ou, então, quando não há energia envolvida e, conseqüentemente, não ocorre este processo de formação, a diferença termodinâmica entre os dois isômeros torna possível a distinção de fontes devido a relação entre a concentração dos dois isômeros envolvidos. No caso de isômeros com baixa diferença de calor de formação, não é possível distinguir de forma objetiva se houve a formação de um determinado isômero ou se a transformação não ocorreu, pois os dois compostos apresentam as mesmas características termodinâmicas, não possibilitando a diferenciação entre isômero mais estável e isômero mais instável. Assim sendo, segundo YUNKER *et al.* (2002), as fontes pirolíticas estão associadas a maiores valores da relação entre isômeros mais estáveis por isômeros mais instáveis devido a transformação de um isômero para o outro oriundo da energia liberada ao sistema pelo processo de combustão. Já as fontes petrogênicas não estão relacionadas a energia dos processos de combustão para transformação dos isômeros, caracterizando em valores mais baixos entre a relação de isômeros mais estáveis e mais instáveis devido a não transformação química de um isômero para o outro. Dentre os diferentes isômeros, podem ser citados os seguintes: Fen e Ant (P.M. = 178 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), BaA e Cri (P.M. = 228 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), Flr e Pir (P.M. = 202 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e IncdP e BghiP (P.M. = 276 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Para estes isômeros, cabe as seguintes relações: $\text{Ant}/\sum(\text{Ant}+\text{Fen})$ – valores inferiores à 0,10 desta razão indicam fontes petrogênicas, enquanto que valores superiores à 0,10 indicam processos de combustão de carvão, biomassa e óleos crus; $\text{Flr}/\sum(\text{Flr}+\text{Pir})$ – valores inferiores à 0,50 indicam presença de derivados de petróleo e combustão de diesel, gasolina e petróleo bruto, enquanto que valores superiores à 0,50 indicam a combustão de biomassa vegetal e carvão; $\text{BaA}/\sum(\text{BaA}+\text{Cri})$ – valores desta razão inferiores à 0,20 indicam fontes de petróleo enquanto que valores superiores à 0,35 indicam fontes de combustão de petróleo e biomassa, sendo que para valores entre 0,20 e 0,35 não há uma distinção bem definida de fonte; $\text{IncdP}/\sum(\text{IncdP}+\text{BghiP})$ – valores menores que 0,20 desta razão indicam fontes petrogênicas, para valores entre 0,20 e 0,50 a fonte é de combustão de gasolina, diesel e óleos crus, já para valores acima de 0,50 a fonte advém de combustão de biomassa (YUNKER *et al.*, 2002). A seguir, são mostrados os resultados para as relações descritas anteriormente (Tabela 10) e o gráfico de fontes (Figuras 20). As relações dos isômeros 178 e 202 não foram apresentadas, pois as concentrações dos HPAs necessários para o cálculo destas relações não foram detectadas neste estudo.

Tabela 10: Relações entre os HPAs isômeros 228 e 276 para distinção de fontes. Obs: (-) refere-se as razões não calculadas devido a não detecção da concentração de algum HPA componente da razão.

Relação de isômeros	P1	P2	P3	P4	P5	P6
$\text{BaA}/\sum(\text{BaA}+\text{Cri})$	0,18	0,20	0,50	0,40	-	-
$\text{IncdP}/\sum(\text{IncdP}+\text{BghiP})$	-	0,92	0,81	-	-	0,94

De acordo com o resultado obtido para distinção de fontes, percebeu-se que, segundo Tabela 10 e Figura 18, os pontos P3, P4 e P6 indicam a presença de HPAs devido a fontes pirolíticas. Já o ponto P1, segundo a razão $\text{BaA}/\sum(\text{BaA}+\text{Cri})$, apresentou características de introdução de HPAs no local de origem petrogênica. O ponto P2, para a razão $\text{BaA}/\sum(\text{BaA}+\text{Cri})$, apresentou características de introdução de HPAs no local de origem pirolítica. Já para a razão $\text{IncdP}/\sum(\text{IncdP}+\text{BghiP})$ deste ponto, ocorreu a indicação de uma mistura de introdução de HPAs tanto de origem pirolítica como de origem petrogênica. Vale ressaltar que, devido a não detecção de alguns tipos de HPAs, o cálculo das razões destes hidrocarbonetos para identificação de fontes tornou-se limitado, impossibilitando uma avaliação mais concreta e precisa das possíveis fontes de HPAs na região do CEP.

IGNÁCIO (2007), encontrou razões de $\text{IncdP}/\sum(\text{IncdP}+\text{BghiP})$ de 0,59 para regiões próximas ao Porto de Antonina e de 0,42 à 0,48 para as regiões do Porto de Paranaguá. Para a razão $\text{Flr}/\sum(\text{Flr}+\text{Pir})$, os valores variaram de 0,48 à 0,58. Segundo o estudo, as fontes principais de introdução de HPAs nas regiões do canal de navegação entre os Portos de Paranaguá e Antonina foram de origem pirolítica, com variações entre HPAs de combustão de gasolina, diesel e óleos crus e de combustão de biomassa. DAVINO DE MORAIS (2009) encontrou valores para a razão de $\text{Ant}/\sum(\text{Ant}+\text{Fen})$ entre 0,72 e 1,14 para as regiões do canal navegável entre as cidades de Paranaguá e Antonina. Já para a razão $\text{Flr}/\sum(\text{Flr}+\text{Pir})$ os valores variaram entre 0,87 e 0,98, e para a razão $\text{BaA}/\sum(\text{BaA}+\text{Cri})$ os valores variaram de 1,15 à 1,25. Segundo o estudo, para a região do canal navegável entre os Portos de Paranaguá e Antonina, a principal fonte de introdução de HPAs foi de origem pirolítica, principalmente, devido a fontes de combustão de biomassa.

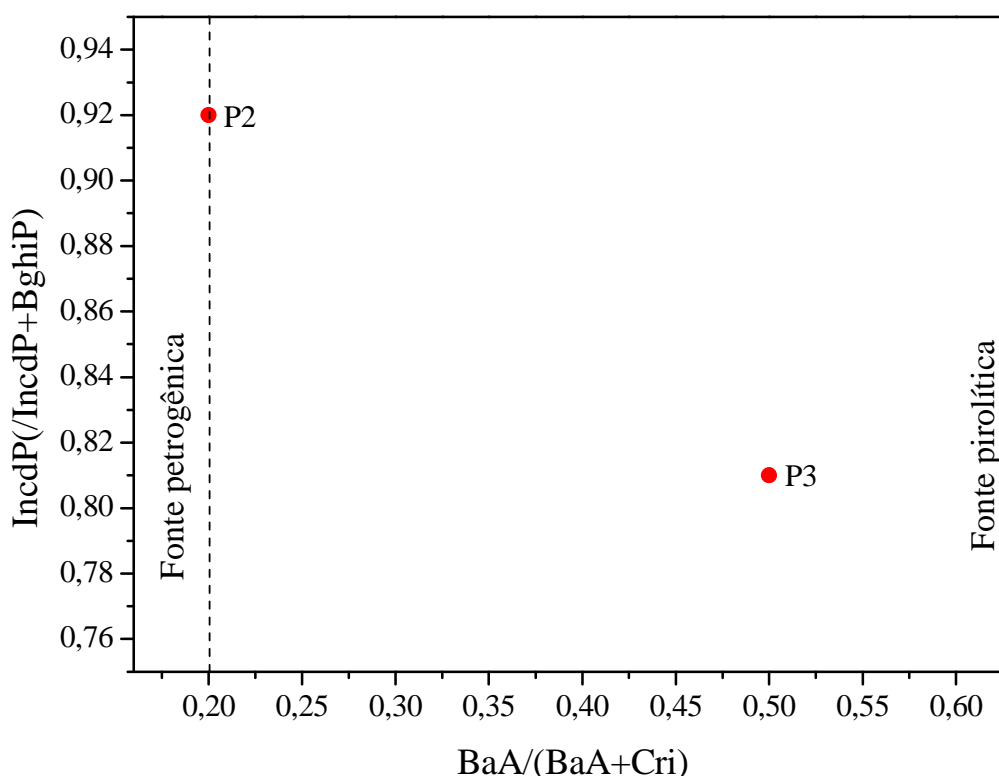


Figura 20: Distinção de fontes petrogênicas e pirolíticas para os pontos P2 e P3. Obs: Os outros pontos de amostragem não foram representados no gráfico devido ausência de alguma das duas relações utilizadas.

Apesar da identificação de HPAs ao longo do CEP, as concentrações encontradas foram bastante reduzidas quando comparadas com as concentrações de HPAs em outros estudos nas regiões portuárias de Santos, Rio Grande do Sul e Rio de Janeiro. De acordo com

a identificação de fontes, a principal contribuição de HPAs no CEP ocorre devido a fontes pirolíticas. Segundo descrição de áreas contaminadas por HPAs por NOTAR *et al.* (2001), o CEP apresenta concentrações de HPAs totais abaixo dos níveis definidos para áreas consideradas como moderadamente contaminadas. Apesar disso, alguns HPAs individuais, tal como o DahA, ultrapassaram os limites de nível 1 definidos pelo CONAMA 344/2004 sugerindo um alerta devido a introdução de HPAs no estuário.

5.3. CADEIA TRÓFICA

Através do levantamento das espécies da comunidade aquática presente na região do CEP foi possível realizar a montagem de uma cadeia trófica para aplicação no modelo de ARNOT E GOBAS (2004).

O esboço inicial da teia trófica foi obtido através da base alimentar utilizada pelo modelo matemático. Dessa forma, foi possível determinar que a cadeia trófica a ser obtida agruparia uma espécie de fitoplâncton, uma espécie de zooplâncton, uma espécie do bento e três espécies de peixes.

O primeiro representante selecionado para integrar a cadeia foi o *Skeletonema costatum* (fitoplâncton). Em seguida, foram selecionados o zooplâncton, representado pela espécie *Acartia tonsa*, e a espécie bentônica *Nereis oligohalina*. Por fim, foram determinadas as espécies de peixe. O peixe 1 foi o *Atherinella brasiliensis* (peixe-rei), o peixe 2 foi o *Cathorops spixii* (bagre amarelo) e o peixe 3 foi o *Cynoscion acoupa* (pescada amarela), sendo este último o representante do topo da cadeia trófica.

As espécies de fitoplâncton, zooplâncton e bento selecionadas para a teia alimentar seguiram o critério de quantidade na região de estudo, sendo que todas elas apresentavam uma concentração de organismos predominante na área do cais oeste (REZENDE E BRANDINI, 1997; VALE, 1999). As três espécies de peixe foram selecionadas por um critério semelhante ao anterior, complementado pelo fator de importância econômica dos peixes. Os três exemplares de peixes apresentavam um valor econômico considerável no comércio de peixes da região (FALCÃO, 2004; QUEIROZ, 2005).

As relações de consumo entre os organismos (dada em porcentagem) da cadeia alimentar foram determinadas pela característica alimentar de cada animal, segundo o FISHBASE (2007) (Figura 21). Estas relações de consumo obtidas possibilitam dar uma noção geral da dinâmica alimentar desses animais. Apesar de a cadeia selecionada ser limitada por um número reduzido de espécies, pode-se perceber que os organismos

selecionados para compô-la apresentam-se como bons representantes, pois eles se distribuem em abundância na região de estudo.

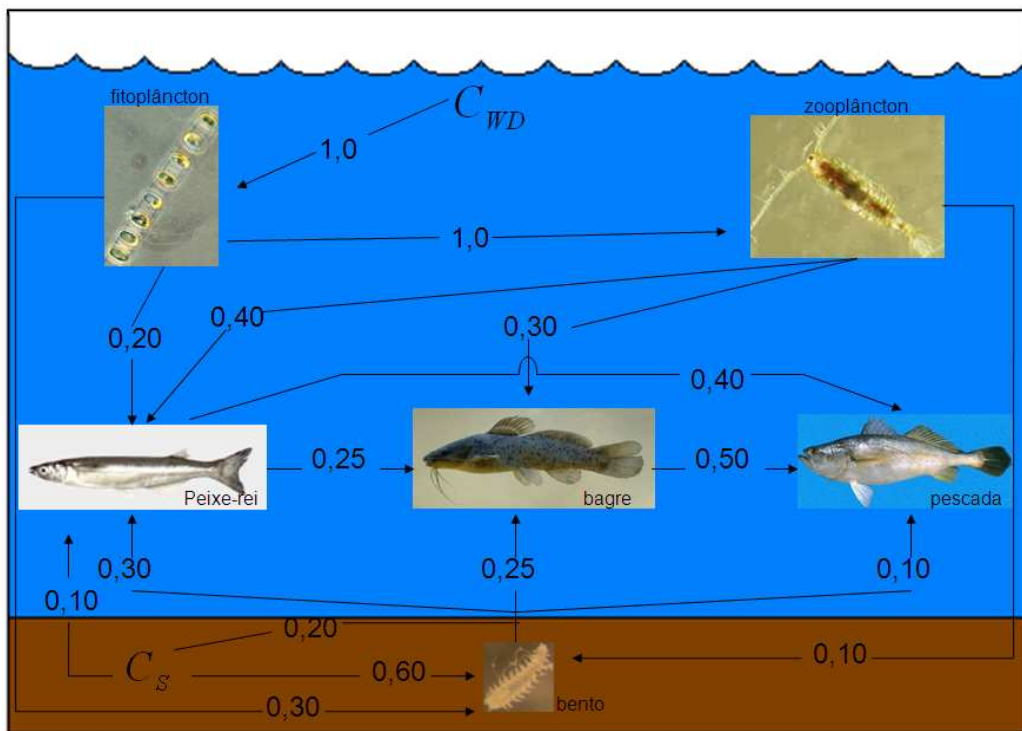


Figura 21: Relações tróficas entre os organismos componentes da cadeia alimentar modelada.

5.4. MODELO DE BIOACUMULAÇÃO

5.4.1. Parâmetros de Entrada

Após a seleção das espécies componentes da cadeia trófica, foram organizados os parâmetros de entrada do modelo. As propriedades ambientais, as quais se referem aos parâmetros físico-químicos da água e sedimento, estão dispostos na Tabela 11. Os dados de densidade do sedimento e densidade do COT utilizados na modelagem foram de 1,5 kg/L e 0,9 kg/L, respectivamente (ARNOT E GOBAS, 2004). As concentrações de HPAs totais utilizadas nas diferentes simulações matemáticas estão presentes na Tabela 12. Por fim, as características de cada espécie são apresentadas na Tabela 13. Os resultados obtidos para os parâmetros de qualidade da água para todas as campanhas estão dispostos no Anexo II.

Tabela 11: Propriedades ambientais utilizada no modelo de bioacumulação para as diferentes simulações.

- PROPRIEDADES AMBIENTAIS			
- Parâmetros	P1+P2+P3	P5+P6	Todos os pontos
- Temperatura da água	28,6 °C	30 °C	29 °C
- COD da água	$7,5 \cdot 10^{-6}$ kg/L	$5,7 \cdot 10^{-6}$ kg/L	$6,5 \cdot 10^{-6}$ kg/L
- COP da água	$5,0 \cdot 10^{-6}$ kg/L	$4,9 \cdot 10^{-6}$ kg/L	$4,4 \cdot 10^{-6}$ kg/L
- SST	$1,0 \cdot 10^{-4}$ kg/L	$1,71 \cdot 10^{-4}$ kg/L	$1,20 \cdot 10^{-4}$ kg/L
- COT no sedimento	5,03 %	2,9 %	3,68 %
- OD	4,98 mg/L	4,29 mg/L	4,47 mg/L

Tabela 12: Concentrações de HPAs utilizadas na modelagem matemática.

- CONCENTRAÇÃO DE HPAs			
	P1+P2+P3	P5+P6	Todos os pontos
- HPAs totais água	383,9 ng/L	51,2 ng/L	266,1 ng/L
- HPAs totais no sedimento	120,3 ng/g	72,7 ng/g	85,5 ng/g

Tabela 13: Características das espécies como dados de entrada para o modelo.

- CARACTERÍSTICAS DAS ESPÉCIES	Referências	
- Fitoplâncton (<i>S. costatum</i>)		
- Lipídios	2%	APPA (2006)
- Zooplâncton (<i>A. tonsa</i>)		
- Lipídios	3%	APPA (2006)
- Peso do organismo	$5,7 \times 10^{-8}$ kg	APPA (2006)
- Dieta		
- <i>S. costatum</i>	100%	Adotado
- Bento (<i>N. oligohalina</i>)		
- Lipídios	5%	APPA (2006)
- Peso do organismo	0,00011 kg	APPA (2006)
- Dieta		
- <i>S. costatum</i>	60%	APPA (2006)
- Detritos/sedimento	30%	APPA (2006)
- <i>A. tonsa</i>	10%	APPA (2006)

Continuação da Tabela 13 (Características das espécies como dados de entrada do modelo).

- Peixe 1 (<i>A. brasiliensis</i>)		
- Lipídios	4%	FISHBASE (2007)
- Peso do organismo	0,001kg	FISHBASE (2007)
- Dieta		
- <i>S. costatum</i>	20%	FISHBASE (2007)
- Detritos/sedimento	10%	FISHBASE (2007)
- <i>A. tonsa</i>	40%	FISHBASE (2007)
- <i>N. oligohalina</i>	30%	FISHBASE (2007)
- Peixe 2 (<i>C. spixii</i>)		
- Lipídios	4%	FISHBASE (2007)
- Peso do organismo	0,07kg	FISHBASE (2007)
- Dieta		
- <i>S. costatum</i>	0%	FISHBASE (2007)
- Detritos/sedimentos	20%	FISHBASE (2007)
- <i>A. tonsa</i>	30%	FISHBASE (2007)
- <i>N. oligohalina</i>	25%	FISHBASE (2007)
- <i>A. brasiliensis</i>	25%	FISHBASE (2007)
- Peixe 3 (<i>C. acoupa</i>)		
- Lipídios	6%	FISHBASE (2007)
- Peso do organismo	0,3kg	FISHBASE (2007)
- Dieta		
- <i>S. costatum</i>	0%	FISHBASE (2007)
- Detritos/sedimento	0%	FISHBASE (2007)
- <i>A. tonsa</i>	0%	FISHBASE (2007)
- <i>N. oligohalina</i>	10%	FISHBASE (2007)
- <i>A. brasiliensis</i>	40%	FISHBASE (2007)
- <i>C. spixii</i>	50%	FISHBASE (2007)

5.4.2. Aquaweb v1.1

O modelo de bioacumulação de ARNOT E GOBAS (2004) teve como objetivo avaliar a possível concentração de HPAs totais nas espécies que compõe a cadeia trófica

representante do CEP. Os coeficientes de partição octanol-água para os diferentes HPAs estão no Anexo III. O modelo em excel utilizado para a simulação matemática está no Anexo IV. Todas as simulações foram realizadas com os dados obtidos para a amostragem de verão (março de 2009). A definição da amostragem de março para a simulação matemática ocorreu devido a maior identificação de HPAs com características mais persistentes (maior coeficiente de partição octanol-água) quando comparado com as outras amostragens. A Figura 22 mostra as diferentes concentrações de HPAs totais obtidas para os diversos níveis tróficos da cadeia alimentar na modelagem dos pontos P1+P2+P3. Nesta simulação, as concentrações do início ao fim da cadeia alimentar variaram de 10 à 330 $\mu\text{g.g}^{-1}$ do organismo. O resultado da modelagem de P5+P6 está representado na Figura 23. Para esta simulação, as concentrações nos organismos variaram de 2 a 50 $\mu\text{g.g}^{-1}$ do organismo. Por fim, a simulação que integrava todos os pontos de amostragem está descrita na Figura 24, onde os resultados de HPAs totais nos organismos variaram de 10 a 220 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de organismo. Nos gráficos de acumulação na cadeia alimentar está representado a linha de tendência de acumulação.

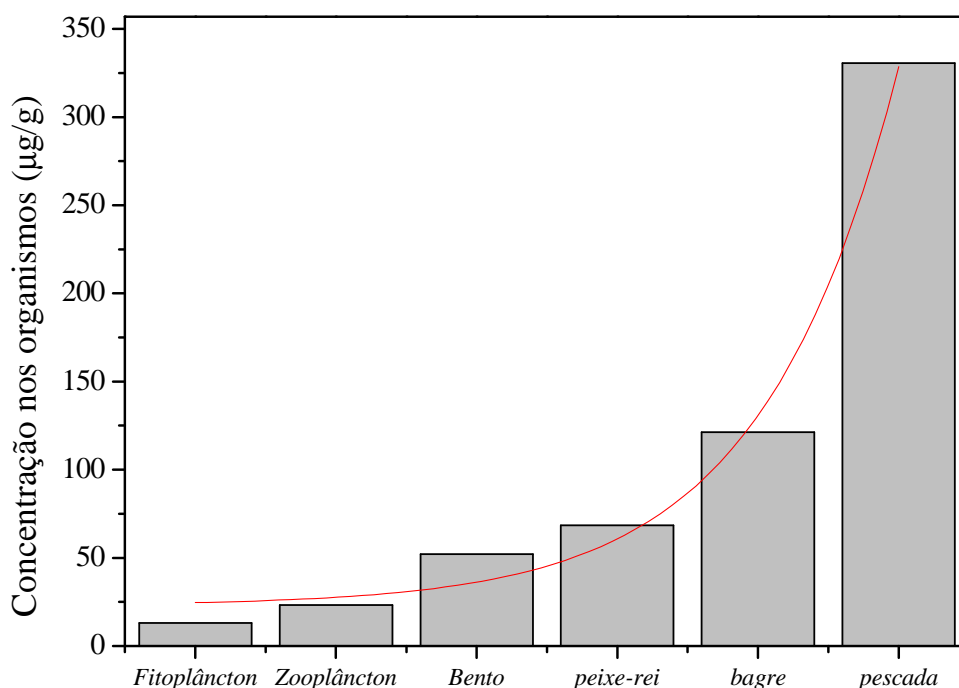


Figura 22: Concentrações dos HPAs totais da simulação dos pontos P1+P2+P3 para os diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar.

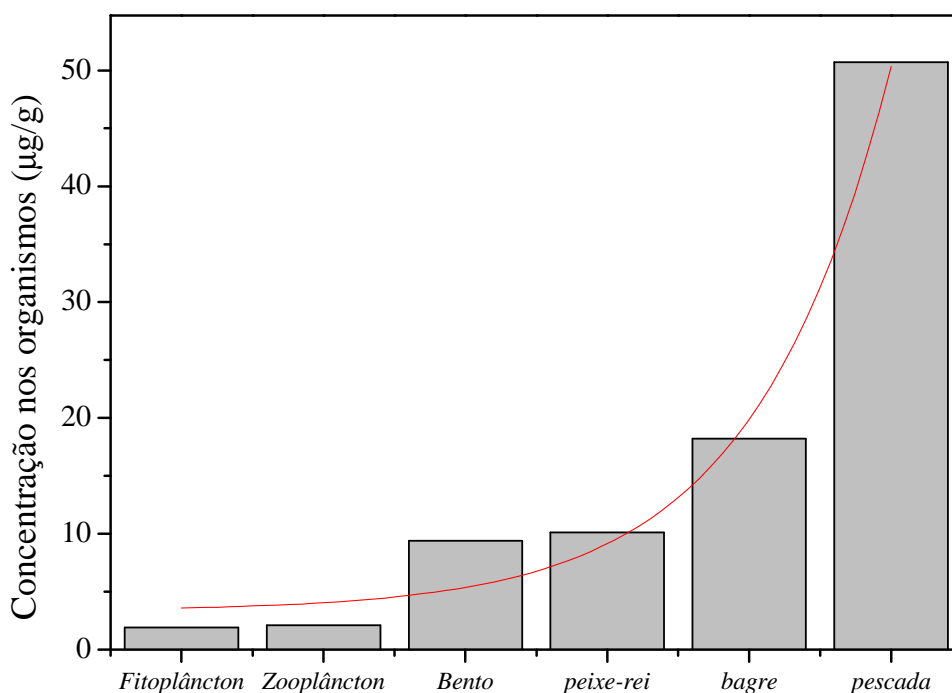


Figura 23: Concentrações dos HPAs totais da simulação dos pontos P5+P6 para os diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar.

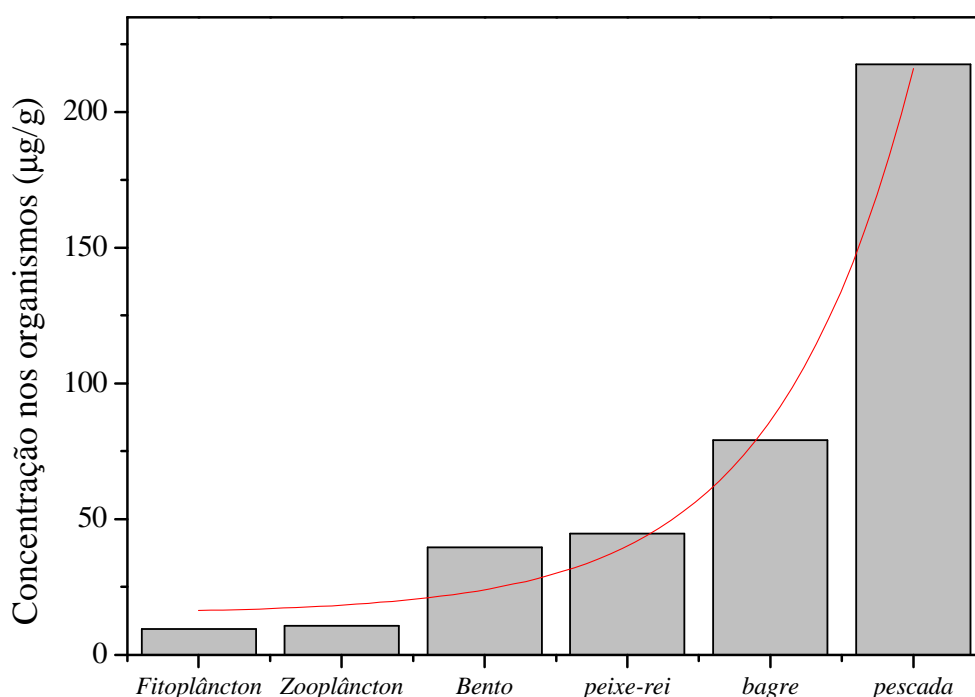


Figura 24: Concentrações dos HPAs totais de todos os pontos em conjunto para os diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar.

De acordo com os dados modelados, percebeu-se que o local com maior concentração de HPAs, no caso a simulação P1+P2+P3, foi a que apresentou maior potencial de acumulação destes compostos ao longo da cadeia trófica. No caso da simulação para os

pontos com menores concentrações de HPAs (P5 e P6) o potencial de acumulação reduziu-se de forma acentuada. A concentração no topo da cadeia alimentar (pescada amarela) reduziu de $330 \mu\text{g.g}^{-1}$ para aproximadamente $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ na simulação do gradiente de concentração dos HPAs. Com relação ao sedimento, a simulação P1+P2+P3 foi cerca de 2.000 vezes maior no peixe do topo da cadeia alimentar modelada quando comparada com a concentração de HPAs totais presente no sedimento. Para a simulação P5+P6 essa relação foi de cerca de 700 vezes maior a concentração de HPAs totais na pescada amarela com relação ao sedimento, Por fim, na simulação de todos os pontos integrados, a relação foi de cerca de 1.000 vezes maior a concentração de HPAs totais na pescada amarela quando comparada com a concentração no sedimento. Vale ressaltar que, para estas simulações, a concentração de HPAs totais presente na água foi, na média, cerca de 600 vezes menor do que a concentração de HPAs presente no sedimento.

GOBAS (1993) estudou a bioacumulação da soma de PCBs no Lago Ontario (América do Norte) através do modelo Bio v1.1 e obteve um nível de acumulação cerca de dez vezes maior no salmão (último peixe representante da cadeia alimentar), quando comparado com as concentrações do sedimento. Vale ressaltar que neste estudo, mesmo com o $\log K_{OW}$ do PCB na ordem de 6,6, as concentrações presentes na água eram bastante baixas (cem mil vezes menor na água do que a concentração no sedimento), dificultando o processo de acumulação nos níveis iniciais da cadeia alimentar. ARNOT E GOBAS (2004) encontraram concentrações dos PCBs 146, 151 e 156, de dez a quinze vezes maiores no peixe Walleye (*Stizostedion vitreum*) do ápice da cadeia, quando comparadas com as concentrações presentes no sedimento do Lago Erie (América do Norte). Neste estudo, as concentrações dos PCBs presentes na água eram cerca de cem mil vezes menor do que no sedimento. Com relação as análises de presença de PCBs 146, 151 e 156 nos organismos do Lago Erie, as concentrações destas bifenilas foram relativamente inferiores as concentrações de predição do modelo, principalmente no componente do ápice da cadeia alimentar (peixe Walleye). Segundo ARNOT E GOBAS (2004), isto pode ter ocorrido devido a dificuldade de representação da cadeia alimentar de um ambiente nestes modelos e também os processos de biotransformação nos organismos superiores (peixes), não considerados no Aquaweb v1.1. As concentrações destes PCBs encontradas para o peixe Walleye coletados ao longo do Lago Erie foram de cinco a oito vezes maior que as concentrações presentes no sedimento desta região. Para este estudo, o modelo matemático Aquaweb v1.1 apresentou maior precisão entre dados modelados e observados para os organismos componentes da base da cadeia alimentar.

GOBAS (2005) aplicou o modelo Aquaweb v1.1 para diferentes PCBs no estuário da Baía de São Francisco (EUA), encontrando concentrações finais de acumulação no peixe representante do ápice da cadeia alimentar modelada na faixa de quatro à dez vezes maior que as concentrações de PCBs presentes no sedimento dos locais de amostragem. Neste estudo, além das baixas concentrações de PCBs presentes na água (cerca de cem mil vezes menor que a concentração no sedimento), há de se considerar a complexidade do ambiente, no caso o estuário. Este ecossistema pode ocasionar uma maior dispersão do poluente ao longo dos organismos presentes na região e, também, uma redução na concentração nos níveis superiores devido a diversidade de hábitos alimentares dos organismos e a complexidade da cadeia alimentar. Com relação as observações através da análise da presença de PCBs nos organismos, houve, como no estudo anterior, uma concentração um pouco reduzida (concentrações nos organismos de três a seis vezes maior no peixe do ápice da cadeia alimentar quando comparado com as concentrações no sedimento da região) das bifenilas policloradas nestes animais em relação aos dados modelados, possivelmente devido a complexidade deste ambiente, bem como a maior diversidade de espécies e os processos de biotransformação.

Na previsão de bioacumulação de HPAs ao longo da cadeia trófica realizada para a região do CEP, vale ressaltar que as concentrações encontradas nos organismos referem-se a uma cadeia alimentar restrita, sendo que na realidade estes compostos tendem a se espalhar mais ao longo dos organismos e também os organismos superiores (peixes) tendem a biotransformar os produtos de HPAs, propiciando uma desintoxicação destes animais. Apesar disso, como já comprovado pelos estudos realizados por GOBAS (1993) e ARNOT E GOBAS (2004), a predição realizada pelo modelo matemático de bioacumulação possibilitou evidenciar a presença de acumulação de compostos persistentes nos organismos, sendo que este processo foi confirmado através de análises dos POPs nos organismos da região dos estudos. Desta forma, o resultado da modelagem matemática através do modelo Aquaweb v1.1 obtido para o CEP nos dá indícios de uma possível bioacumulação de HPAs nos organismos presentes nesta região, mesmo que provavelmente com concentrações inferiores as predições obtidas pelo modelo, já que o ambiente estuarino, como já dito anteriormente, representa um ecossistema com uma dinâmica bastante complexa e diversificada.

5.5. BIOTESTE

Os resultados obtidos para o bioteste com embriões de *Danio rerio* estão dispostos na Tabela 14.

Tabela 14: Resultado do bioensaio para três pontos do CEP para 96 horas de análise. Obs: n=60 embriões.

96 horas	Controle	DMSO	P2	P3	P6
Bat. Cardíacos (bat/min)	89	90	85	85	86
Circulação sanguínea visível	58	59	57	59	58
Presença de pigmentação	58	59	57	59	58
Cauda e Olhos (deformados)	58	59	57	59	58
Eclosão	58	59	57	59	58
Mortalidade	2	1	3	1	2

Através dos dados obtidos com o bioteste, foi realizada uma análise estatística (ANOVA seguida de teste de Tukey) para avaliação de possíveis diferenças significativas entre o controle e os extratos de HPAs para mortalidade (Figura 25) e batimentos cardíacos no período de 96 horas (Figura 26).

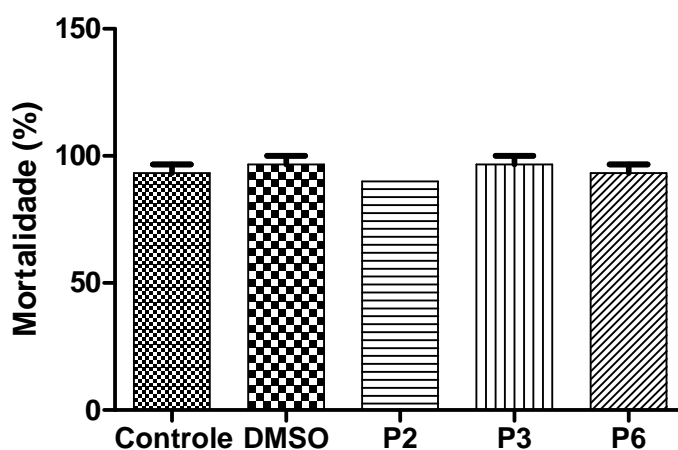


Figura 25: Gráfico da ANOVA seguido do teste de Tukey para a mortalidade após 96 horas de exposição. * $p < 0,05$.

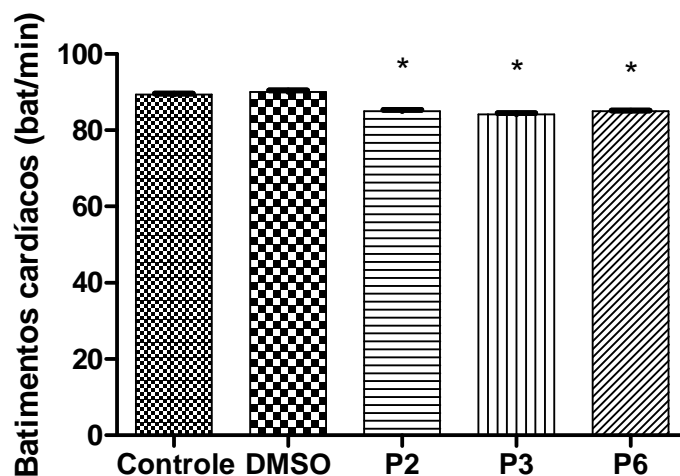


Figura 26: Gráfico da ANOVA seguido do teste de Tukey para os batimentos cardíacos após 96 horas de exposição. * $p < 0,05$.

De acordo com os resultados obtidos, percebeu-se que não houve diferenças significativas para a mortalidade durante o teste, caracterizando resultado negativo para toxicidade deste parâmetro. Os outros parâmetros variaram de forma pouco significativa ao longo do teste. Isto caracterizou-se como um baixo potencial tóxico do extrato de HPAs do sedimento para os embriões de *Danio rerio*. Possivelmente, um ponto importante a se considerar com relação a toxicidade do sedimento analisado é que a contaminação mais significativa (principalmente no P2 através do BghiP) ocorreu com HPAs de maior cadeia orgânica, os quais apresentam menor potencial tóxico que hidrocarbonetos de 2, 3 e 4 anéis aromáticos (NASCIMENTO *et al.*, 2007).

Os batimentos cardíacos dos embriões, após 96 horas de exposição, apresentaram-se estatisticamente diferentes para os extratos de HPAs do sedimento dos três pontos de análise, quando comparados com a amostra controle. Mesmo assim, considerando que a alteração cardíaca é dada como relevante para batimentos cardíacos inferiores a 60 bat/min, no geral, não houve toxicidade para este parâmetro. Na Figura 27 estão dispostas as imagens dos embriões e alevinos de peixe-zebra para o controle e o ponto P2.

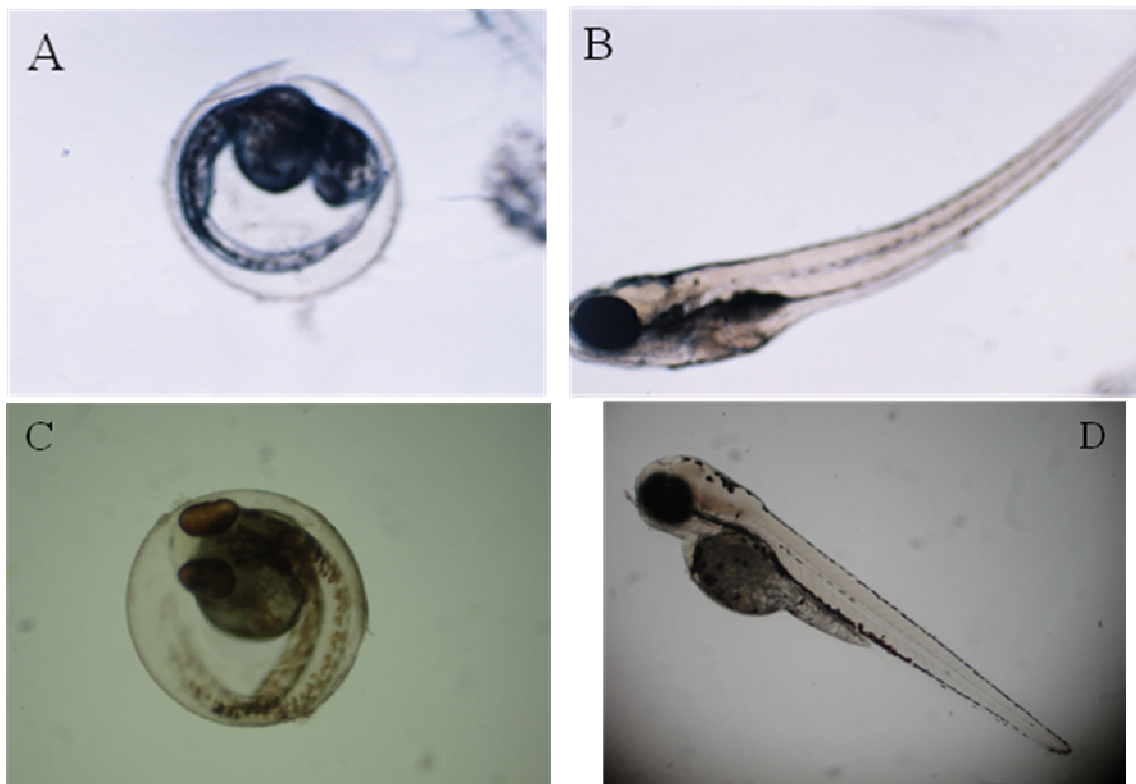


Figura 27: A: Embrião de *Danio rerio* para a exposição controle com 48 horas; B: Alevino de *Danio rerio* para a exposição controle com 72 horas; C: Embrião de *Danio rerio* para a exposição do extrato do ponto P2 com 48 horas; D: Alevino de *Danio rerio* para a exposição do extrato do ponto P2 para 72 horas.

Segundo COULLAIRD (2002), POLLINO E HOLDWAY (2002) e VINES *et al.* (2000), a exposição de embriões de teleósteos a mistura de HPAs pode apresentar efeitos no desenvolvimento e batimentos cardíacos. Além disso, estes estudos também observaram formação de edemas e defeitos no esqueleto, tais como lordoses e escolioses. HEINTZ *et al.* (2000) observou efeitos sub-letais na exposição de embriões de salmão rosa a HPAs. INCARDONA *et al.* (2004) evidenciou redução cardíaca de embriões de *Danio rerio* e efeitos teratogênicos para exposições a diferentes HPAs com concentrações na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e mg.L^{-1} . CARLS *et al.* (2008) verificou a formação de edemas e alterações cardíacas significativas para a exposição a extrato de HPAs com concentrações médias de $500 \mu\text{g.L}^{-1}$.

No estudo em questão, a toxicidade do sedimento do CEP foi nula possivelmente devido a baixa presença de hidrocarbonetos de petróleo e, conseqüentemente, a baixa concentrações de HPAs nos extratos obtidos a partir do sedimento do CEP. Enquanto os estudo citados anteriormente apresentaram toxicidade nos embriões para concentrações na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ de HPAs, o extrato de HPAs do sedimento utilizado para os testes ecotoxicológicos deste estudo apresentaram concentrações na faixa de ng.L^{-1} , ocasionando a ausência de toxicidade dos HPAs presentes no CEP. Isto mostra que, apesar do ambiente

apresentar presença de HPAs, segundo o NOTAR *et al.* (2001) as concentrações encontradas não foram características de um ambiente poluído, sendo evidenciada através da baixa toxicidade do material desta região.

6. CONCLUSÃO

No estudo realizado foi identificado a presença de HPAs ao longo do CEP. Apesar disso, segundo o CONAMA 344/2004, os níveis não foram alarmantes de um modo geral para o sedimento, permanecendo abaixo dos padrões exigidos para HPAs totais para sedimentos de águas salobras e salinas, e, segundo NOTAR *et al.* (2001), os níveis de HPAs totais permaneceram abaixo das concentrações limites para um ambiente considerado contaminado por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Assim sendo, pode-se dizer que o ambiente do CEP não apresentou contaminação significativa por HPAs no sedimento.

Através da modelagem, percebeu-se a acumulação dos compostos ao longo da cadeia alimentar, caracterizando um possível processo de bioacumulação por HPAs neste ambiente. Apesar disso, os testes iniciais com embriões de peixe-zebra não apresentaram toxicidade significativa para o extrato de HPAs do sedimento.

Neste contexto, percebe-se a necessidade de estudos mais profundos com relação a avaliação de toxicidade, já que o estudo visou apenas a toxicidade do sedimento, sem considerar a toxicidade em cada nível trófico. Por isso, uma avaliação toxicológica das concentrações encontradas pelo modelo em cada nível trófico torna mais real o potencial tóxico dos HPAs presentes na região para os diferentes estados tróficos. Além disso, torna-se importante o estudo das espécies modeladas para avaliação da contaminação delas afim de se evidenciar a eficácia do modelo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÁGUAS DE PARANAGUÁ. 2009. Disponível em:<www.aguasdeparanagua.com.br>, Acesso em: Outubro de 2009.

ALBERS, P.H. **Petroleum and individuals polycyclic aromatic hydrocarbons**. In: Hoffman, D.J.; RATTNER, B.A.; BURTON, G.A.; CAIRNS, *Journal Handbook of Ecotoxicology*. Boca Raton: Lewis publishers, 330-355, 1995.

ANGULO, R.J. **Geologia da planície costeira do Estado do Paraná**. São Paulo. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade de São Paulo. 1992.

APHA, AWWA e WPC. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th. Ed. Washington, DC:APHA, 1999.

- APPA. **Ampliação e Modernização da Estrutura Portuária da APPA**. 2006. Disponível em: <<http://www.pr.gov.br/meioambiente/colit>>, Acesso em: Abril de 2007.
- ARNOT, J.A.; GOBAS, F.A.P.C. **A food web bioaccumulation model for organic chemicals in aquatic ecosystems**. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 23, 10, 2343-2355, 2004.
- AZEVEDO, D.A. **A preliminary investigation of polar lipids in recent tropical sediments from aquatic environments at Campos dos Goytacazes, Brazil**. *Journal Brazilian Chemical Society*. 14, 97-106, 2003.
- AZEVEDO, D.A.; DA SILVA, T.F.; AQUINO NETO, F.R. **Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil**. *Journal Brazilian Chemical Society*. 18, 3, 628-637, 2007.
- BAIRD, C. **Química ambiental**, 2th, Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. **Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea**. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 17, 5, 765-776, 1998b.
- BAZALUK, P.; GODEFROID, R.S.; HOFSTAETTER, M.; SPACH, H.L. **Fauna acompanhante da pesca da manjuba na baía de Paranaguá, Paraná**. *XII Encontro Brasileiro de Ictiologia*. FAPESP/IOUSP. 1997.
- BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática: princípios e aplicações**. São Paulo: Rima – Manual de Orientação. 2006.
- BÍCEGO, M.C.; TANIGUCHI, S.; YOGUI, G.T.; MONTONE, R.C.; MOREIRA DA SILVA, D.A.; LOURENÇO, R.A.; MARTINS, C.C.; SASAKI, S.T.; PELLIZARI, V.H.; WEBER, R.R. **Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil**. *Marine Pollution Bulletin*. 52, 1784-1832, 2006.
- BIGARELLA, J.J.; BECKER, R.D.; MATOS, D.J., WERNER, A. 1978. **A Serra do Mar e a porção oriental do Estado do Paraná...um problema de segurança ambiental e nacional**. Curitiba: Secretaria de Estado de Planejamento/ ADEA, 1978.
- BIGARELLA, J.J. **Problemas de Assoreamento na Baía de Paranaguá (PR)**. Em: Boldrini E.B.; SOARES, C.R.; PAULA, E.V. *Dragagens Portuárias no Brasil – Licenciamento e Monitoramento Ambiental*. Governo do Estado do Paraná/ SEMAPr/ ADEMADAM/ UNIBEM. Antonina, PR, 2007.
- BILLIARD, S.M.; TIMME-LARAGY, A.R.; WASSENBERG, D.M.; COCKMAN, C.; DI GIULIO, R.T. **The role of the aryl hydrocarbon receptor pathway in mediating synergistic development toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbon to zebrafish**. *Toxicology Science*. 92, 2, 526-536, 2006.
- BOLDRINI, E.B.; SOARES, C.R.; VEDOR DE PAULA, E. **Dragagens portuárias no Brasil – licenciamento e monitoramento ambiental**. 1th, Antonina: Governo do Estado do Paraná, 2007.
- BURNETT, W.C.; SCHAEFFER, O.A. **Effect of ocean dumping on ¹³C/¹²C ratios in marine sediments from the New York Bight**. *Estuarine and Coastal Marine Science*. 11, 605-611, 1980.
- BUSETTI, F.; HEITZ, A.; CUOMO, M.; BADOER, S.; TRAVERSO, P. **Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from a Italian wastewater treatment plant**. *Journal of Chromatography A*. 1102, 104-115, 2006.
- CARICCHIA, A.M.; CHIAVARINI, S.; PEZZA, M. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric particulate matter in the city of Naples Italy**. *Atmospheric Environmental*. 33, 3731-3738, 1999.
- CARLS, M.G.; HOLLAND, L.; LARSEN, M.; COLLIER, T.K.; SCHOLZ, N.L.; INCARDONA, J.P. **Fish embryos are damaged by dissolved PAHs, not oil particles**. *Aquatic Toxicology*. 88, 121-127, 2008.

CARMAN, R.; AIGARS, J.; LARSEN, B. **Carbon and nutrient geochemistry of the surface sediments of the Gulf of Riga, Baltic Sea.** *Marine Geology*. 134, 57-76, 1996.

CARRILHO, E.; TOLEDO, M.; LANÇAS, F.M. **Solid-Phase extraction of nitro-PAH from aquatic samples and its separation by reverse-phase capillary liquid chromatography.** *Journal Brazilian Chemical Society*. 18, 5, 1004-1010, 2007.

CASTELLO, J.P.; YAMAGUTI, N.; CORRÊA, M.F.M.; LEDO, B.S. **Oceanografia biológica: Nécton.** *Diagnóstico Ambiental e costeiro das Regiões Sul e sudeste do Brasil*. 5. Petrobrás. 1994.

CELINO, J.J.; CORSEUIL, H.X.; FERNANDES, M.; SÁNCHEZ, G.M. **Distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos entre sedimento e água nos ecossistemas costeiros e estuarinos.** *XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas – Natal (RN)*. 2008.

CÉSAR, A.; CHOUERI, R.B.; TORRES, R.J.; ABESSA, D.M.S.; MORAIS, R.D.; PEREIRA, C.D.S.; NASCIMENTO, M.R.L.; MOZETO, A.A.; RIBA, I.; DELVALLS, T.A. **Integrated Sediment quality assessment in Paranaguá Estuarine System, Southern Brasil.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 72, 1824-1831, 2009.

CHAVES, P.T.C.; CORRÊA, M.F.M. **Composição ictiofaunística da área de manguezal da Baía de Guaratuba, Estado do Paraná, Brasil.** *Revista Brasileira de Zoologia*. 1997.

CONAMA 344 – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 344 de março de 2004.

COUILLARD, C.M. **A microscale test to measure petroleum oil toxicity to mummichog embryos.** *Environmental Toxicology*. 17, 195-202, 2002.

COUNTWAY, R.E.; DICKHUT, R.M.; CANUEL, E.A. **Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary.** *Organic Geochemistry*. 34, 209-224, 2003.

DAVINO DE MORAIS, R. **Avaliação da qualidade dos sedimentos superficiais do complexo estuarino de Paranaguá.** Pontal do Sul - PR. Dissertação (Mestrado em Sistemas Costeiros e Oceânicos) – Universidade Federal do Paraná. 2009.

DISARÓ, S.T. **Associação de foraminíferos da baía das Laranjeiras, Complexo estuarino baía de Paranaguá, Paraná, Brasil.** Curitiba, Dissertação (Mestrado em Zoologia) - Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná. 1995.

ECOWOOD. **Relatório ambiental preliminar das obras de expansão e remodelagem do cais e dragagem da bacia de evolução do porto de Paranaguá – PR.** Curitiba. 2002.

FALCÃO, M.G. **A ictiofauna em planícies de maré nas baías das Laranjeiras e de Paranaguá, Paraná.** Curitiba. Dissertação (Mestrado em Zoologia) – Universidade Federal do Paraná. 2004.

FERNANDES, L.F. **Variação sazonal do fitoplâncton e parâmetros hidrográficos em uma estação costeira de Paranaguá – Paraná.** Curitiba. Dissertação (Mestrado) - Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná. 1992.

FILMANN, G.; MACHADO, E.C.; MARTINS, C.C.; SÁ, F. **Poluentes orgânicos persistentes nos sedimentos dos canais de acesso aos portos de Paranaguá e Antonina, (PR).** Em: Boldrini E.B.; SOARES, C.R.; PAULA, E.V. Dragagens Portuárias no Brasil –Licenciamento e Monitoramento Ambiental. Governo do Estado do Paraná/ SEMAPr/ ADEMADAM/ UNIBEM. Antonina, PR, 2007.

FISHBASE. **Sumário de Espécies.** Disponível em: <<http://www.fishbase.org>>. Acesso: Agosto de 2007.

FROEHNER, S., MACENO, M. **Assessment of bioaccumulation of biphenyls in the trophic chain of a coastal area of Parana, Brazil.** *Environmental Monitoring in Assessment*. 2009. Disponível on line. DOI: 10.1007/s10661-009-0884-y

FROEHNER, S., MARTINS, R. F. **Avaliação da composição química de sedimentos do Rio Barigui na Região Metropolitana de Curitiba.** *Química Nova*. 31, 8, 2020-2026, 2008a.

FROEHNER, S., MARTINS, R. F. **Avaliação do destino e bioacumulação de benzo(a)pireno através de simulação computacional.** *Química Nova*. 31, 5, 1089-1093, 2008b.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. F.; ERRERA, M.R. **Assessment of fecal sterols in Barigui River sediments in Curitiba, Brazil.** *Environmental Monitoring Assessment*. 157, 591-600, 2009.

GARCIA, M.R.; MIRLEAN, N.; BAISCH, P.R.; CAMARÃO, E.B. **Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon influx and sediment contamination in an urbanized estuary.** *Environmental Monitoring Assessment*. 2009.

GEYER, H.J.; POLITZKI, G.; FREITAG, D. **Prediction of ecotoxicological behavior of chemicals: relationship between n-octanol-water partition coefficient and bioaccumulation of organic chemicals by alga *Chlorella*.** *Chemosphere*. 13, 269-284, 1984.

GOBAS, F.A.P.C. **A model for predicting the bioaccumulation of hydrophobic organic chemicals in aquatic food-webs: application to Lake Ontario.** *Ecological Modelling*. 69, 1-17, 1993.

GOBAS, F.A.P.C.; MCNEIL, E.J.; LOVETT-DOUST, L.; HAFFNER, G.D. **Bioconcentration of chlorinated aromatic hydrocarbons in aquatic macrophytes (*Myriophyllum spicatum*).** *Environmental Science Technology*. 25, 924-929, 1991.

GODEFROID, R. S. 1997. **Estrutura Populacional da Ictiofauna da Zona de Arrebentação da Praia de Pontal do Sul, Paraná.** Curitiba. Dissertação (Mestrado em Zoologia) – Universidade Federal do Paraná. 1997.

GOLDSMITH, P. **Zebrafish as a pharmacological tool: the how, why and when.** *Journal Current Opinion in Pharmacology*. 4, 504-512, 2004.

HALLARE, A.V.; KÖHLER, H.R.; TRIBSKORN, R. **Comparative embryotoxicity and proteotoxicity of three carrier solvents to zebrafish (*Danio rerio*) embryos.** *Ecotoxicology Environmental Safety*. 63, 378-388, 2004.

HALLARE, A.V.; NAGEL, K.; KOHLER, H.; TRIEBSKORN, R. **Comparative embryotoxicity and proteotoxicity of three carrier solvents to zebrafish (*Danio rerio*) embryos.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 63, 378-388, 2006.

HARRISON, R.M.; SMITH, D.J.T.; LUHANA, L. **Source Apportionment of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Collected from an Urban Location in Birmingham, U.K.** *Environmental Science Technology*. 30, 825-832, 1996.

HEEMKEN, O.P.; STACHEL, B.; THEOBALD, N.; WENCLAWIAK, B.W. **Temporal variability of organic micropollutants in suspended particulate matter of the River Elbe at Hamburg and the River Mulde at Dessau, Germany.** *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 38, 11- 31, 2000

HEINTZ, R.A.; RICE, S.D.; WERTHEIMER, A.C.; BRADSHAW, R.F.; THROWER, F.P.; JOYCE, J.E.; SHORT, J.W. **Delayed effects on growth and marine survival of pink salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*) after exposure to crude oil during embryonic development.** *Marine Ecology Progress Series*. 208, 205-216, 2000.

HEINTZ, R.A.; SHORT, J.W.; RICE, S.D. **Sensitivity of fish embryos to weathered crude oil: Part II. Increased mortality of pink salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*) embryos incubating downstream from weathered Exxon Valdez crude oil.** *Environmental Toxicology and Chemistry*. 6, 857-862, 1999.

HELLOU, J.; LEONARD, J.; COLLIER, T.K.; ARIESE, F. **Assessing PAH exposure in feral finfish from the northwest atlantic.** *Marine Pollution Bulletin*. 52, 433-441, 2006.

IBG – Instituto da Baía de Guanabara. Disponível em:<www.portalbaiadeguanabara.org.br>. Acesso em: fevereiro de 2010.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em:<www.ibge.gov.br>. Acesso em: outubro de 2009.

IGNÁCIO, G.M. **Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos em água, sedimento e ostras do complexo estuarino da baía de Paranaguá (Paraná – Brasil)**. Rio Grande. Dissertação (Mestrado em Oceanografia, Física, Química e Geologia) – Universidade Federal do Rio Grande. 2007.

INCARDONA, J.P.; COLLIER, T.K.; SCHOLZ, N.L. **Defects in cardiac function precede morphological abnormalities in fish embryos exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons**. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 196, 191-205, 2004.

ISO 7346-2. 1996. Water quality - Determination of the acute lethal toxicity of substances to a freshwater fish #(Brachydanio rerio Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)).

KAMMANN, U.; BISELLI, S.; HÜHNERFUSS, H.; REINEKE, N.; THEOBALD, N.; VOBACH, M.; WOSNIOK, W. **Genotoxic and teratogenic potencial of marine sediment extracts investigated with comet assay and zebrafish test**. *Environmental Pollution*. 132, 279-287, 2004.

KHILLARE, P.S.; AGARWAL, T.; SHRIDHAR, V. **PAHs contamination in bank sediment of the Yamuna River, Delhi, India**. *Environmental Monitoring and Assessment*. 123, 151-166, 2006.

KOLM, H.E. **Avaliação dos impactos da dragagem do canal navegável que liga o porto de Paranaguá aos Terminais Portuários da Ponta do Félix**. CEM – UFPR. 2 volumes, 2002.

KOWALEWSKA, G.; LUBECKI, L.; FILIPKOWSKA, A. **Polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in different matrices of the marine environment**. *Analytica Chimica Acta*. 547, 243-254, 2005.

KUPSCHUS, S.; TREMAIN, D. **Associations between fish assemblages and environmental factors in nearshore habitats of a subtropical estuary**. *Journal of Fish Biology*. 58, 1383-1403, 2001.

LAMOUR, M.R.; SOARES, C.R.; CARRILHO, J.C. **Mapas dos parâmetros texturais dos sedimentos de fundo do Complexo Estuarino de Paranaguá – Pr**. *Boletim Paranaense de Geociências*. 55, 77-82, 2004.

LAMOUR, M.R. **Morfodinâmica sedimentar da desembocadura do complexo estuarino de Paranaguá – PR**. Curitiba. Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade Federal do Paraná. 2007.

LANA, P.C. **Bentos**. *Diagnóstico Ambiental Oceânico e Costeiro das Regiões Sul e Sudeste do Brasil*. 6. Petrobrás. 1994.

LANA, P.C.; MARONE, E.; LOPES, R.M.; MACHADO, E.C. **The subtropical estuarine complex of Paranaguá Bay, Brazil**. *Ecological Studies, Coastal Marine Ecosystems of Latin America*. 144, 131-145, 2000.

LANA, P.C.; MARONE, E.; LOPES, R.M.; MACHADO, E.C. **The subtropical estuarine complex of Paranaguá Bay, Brazil**. *Coastal Marine Ecosystems of Latin America. Basel*. 2000, 131-145, 2001.

LANDRUM, P.F.; LOTUFO, G.R.; GOSSIAUX, D.C.; GEDEON, M.L.; LEE, J. **Bioaccumulation and critical body residue of PAHs in the amphipod, *Diporeia spp.*: Additional evidence to support toxicity additivity for PAH mixture**. *Chemosphere*. 51, 481-489, 2003.

MACENO, M.; SILVA DE ASSIS, H.C. PAUKA, L. **Avaliação toxicocinética e dos efeitos teratogênicos da fração solúvel do petróleo em embriões de peixe-zebra (*Danio rerio*)**. 15º EVINCI – Evento de Iniciação Científica (UFPR). 2007.

MACHADO, C.G. **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**. Curitiba. Dissertação (Mestrado em Geologia Ambiental) – Universidade Federal do Paraná. 2007.

MALLHOT, H. **Prediction of algal bioaccumulation and uptake rate of nine organic compounds by ten physicochemical properties**. *Environmental Science Technology*. 21, 1009-1013, 1987.

MAR E COSTA. Projeto Gestão Integrada da Zona Costeira do Paraná com Ênfase na Área Marinha. **Programa Nacional de Meio Ambiente – PNMA II**. Governo do Estado do Paraná. Curitiba, 2006.

MARONE, E.; MANTOVANELLI, A.; NOERNBERG, M.A.; KLINGENFUSS, M.S.; LAUTERT, L.F.C.; PRATA JUNIOR, V.P. **Caracterização física do complexo estuarino da Baía de Paranaguá**. Pontal do Sul: UFPR. v. 2. Relatório consolidado do convênio APPA/CEM. 1997.

MATER, L.; MADUREIRA, L. A. S.; ALEXANDRE, M. R.; HANSEL., F. **Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangroves sediments of Santa Catarina Island, SC**. *Journal Brazilian. Chemical. Society*. 15, 5, 725-734, 2004.

MEDEIROS, P.M.; BÍCEGO, M.C.; CASTELAO, R.M.; DEL ROSSO, C.; FILLMAN, G.; ZAMBONI, A.J. **Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil**. *Environmental International*. 31, 77-87, 2005.

NASCIMENTO, R.F.; CAVALCANTE, R.M.; FILHO, N.S.M.; VIANA, R.B.; OLIVEIRA, I.R.N. **Utilização da extração em fase sólida (SPE) na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em matrizes aquosas ambientais**. *Química Nova*. 30, 3, 560-564, 2007.

NOERNBERG, M.A. **Processos morfodinâmicos no complexo estuarino de Paranaguá – Paraná – Brasil: Um estudo a partir de dados in situ e LANDSAT – TM**. Curitiba. Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade Federal do Paraná. 2001.

NOERNBERG, M. A.; LAUTERT L. F. C.; ARAÚJO A. D.; MARONE E.; ANGELOTTI R.; NETTO JR., J. P. B.; KRUG, L. A. **Remote Sensing and GIS Integration for Modelling the Paranaguá Estuarine Complex – Brazil**. *Journal of Coastal Research*. 39, 2004.

NOERNBERG, M.A.; ANGELOTTI, R.; CALDEIRA, G.A.; RIBEIRO DE SOUSA, A.F. **Determinação da sensibilidade do litoral paranaense a contaminação por óleo**. *Brazilian Journal Aquatic Science Technology*. 12, 2, 49-59, 2008.

NOTAR, M.; LESKOVSEK, H.; FAGANELI, J. **Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea**. *Marine Pollution Bulletin*. 42, 36-44, 2001.

ODRESKI, L.L.R. **Evolução sedimentar e batimétrica da baía de Antonina – PR**. Dissertação (Mestrado em Geologia Ambiental) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, 2002.

PAUKA, L.; SILVA DE ASSIS, H.C. **Avaliação dos efeitos embriotóxicos e da biotransformação da fração solúvel do petróleo em água em peixe-zebra (*Danio rerio*)**. *XV Congresso Brasileiro de Toxicologia – Buzios (RJ)*. Revista Brasileira de Toxicologia. 20, 168-168, 2007.

PEDROSO, M.F.M.; BARBOSA, E.M.; CORSEUIL, H.X.; SCHNEIDER, M.R.; LINHARES, M.M. **Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo**. Série Cadernos de referência Ambiental. Volume 12. CRA. Salvador. 2002.

POLLINO, C.A.; HOLDWAY, D.A. **Toxicity testing of crude oil and related compounds using early life stage of the crimson-spotted rainbowfish (*Melanotaenia fluviatilis*)**. *Ecotoxicological Environmental Safety*. 52, 180-189, 2002.

QUEIROZ, G.M.N. **Caracterização da ictiofauna demersal de duas áreas do complexo estuarino de Paranaguá, Paraná**. Curitiba. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Conservação) – Universidade Federal do Paraná. 2005.

REZENDE, K.R.V.; BRANDINI, F.P. **Variação sazonal do fitoplâncton na zona de arrebançamento da praia de Pontal do Sul (Pontal do Paraná – PR)**. *Nerítica*. 1997.

REZENDE, M.O.O.; Del Grande, M.; Rocha, O. **Distribuição de Compostos Organoclorados nas Águas e Sedimentos da Bacia do rio Piracicaba/SP – Brasil**. *Química Nova*, 26, 5, 678-686, 2003.

- ROCHE, H.; VOLLAIRE, Y.; SANCHEZ-CHARDI, A.; RIBEIRO, C.A.O. **Bioaccumulation and the effects of organochlorine pesticides, PAH and heavy metals in the Eel (*Anguilla Anguilla*) at the Camargue Nature Reserve, France.** *Aquatic Toxicology*. 74, 53-69, 2005.
- RUTTENBERG, K.C.; GOÑI, M.A. **Phosphorus distribution, C:N:P ratios, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{oc}}$ in arctic, temperate, and trophic coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter.** *Marine Geology*. 139, 123-145, 1997.
- SÁ, F. **Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no Complexo Estuarino Baía de Paranaguá (PR).** Curitiba. Dissertação (Mestrado em Geologia Ambiental) – Universidade Federal do Paraná. 2003.
- SANTOS, I.R.; BAISCH, P.; LIMA, G.T.N.P.; SILVA FILHO, E.V. **Nutrients in surface sediments of Mirim Lagoon, Brazil-Uruguay border.** *Acta Limnologia Brasileira*. 16, 1, 85-94, 2004.
- SCALZO, F.M.; LEVIN, E.D. **The use of zebrafish (*Danio rerio*) as a model system in neurobehavioral toxicology.** *Journal Neurotoxicology and Teratology*. 24, 707-708, 2004.
- SCHIRMER, K.; DIXON, D.G.; GRENNBERG, B.M.; BOLLS, N.C. **Ability of 16 priority PAHs to be directly cytotoxic to a cell line from the rainbow trout gill.** *Toxicology*. 127, 129-141, 1998.
- SHAILAJA, M.S.; D'SILVA, C. **Evaluation of impact of PAH on the tropical fish. *Oreochromis mossambicus* using multiple biomarkers.** *Chemosphere*. 53, 835-841, 2003.
- SMART, M.M.; RADA, R.G.; DONNERMEYER, G.N. **Determination of total nitrogen in sediments and plants using persulfate digestion. An evaluation and comparison with the Kjeldahl procedure.** *Water Resourch*. 17, 9, 1207-1211, 1983.
- SOARES, C.R.; LESSA, G.C.; GOTTARDI NETO, A.; RIESEMBERG, C.E.; SILVA, C.B. **Caracterização da distribuição dos sedimentos de fundo das Baías de Paranaguá e Antonina, Estado do Paraná.** 39º Congresso Brasileiro de Geologia. Salvador. 3, 390-394, 1996.
- TAO, S.; CAO, H.Y.; LIU, W.X.; LI, B.G.; CAO, J.; XU, F.L.; WANG, X.J.; COVENEY, R.M.; SHEN, W.R.; QIN, B.P.; SUN, R. **Fate modeling of phenanthrene with regional variation in Tianjin, China.** *Environmental Science and Technology*. 37, 2453-2459, 2003.
- THOMANN, R.V.; CONNOLLY, J.P.; PARKERTON, T.F. **An equilibrium model of organic chemical accumulation in aquatic food webs with sediment interaction.** *Environmental Toxicology Chemical*. 11, 615-629, 1992.
- THURMAN, H.V.; TRUJILLO, A.P. **Essentials of oceanography**, New Jersey: Prentice Hall, 1999.
- U.S.EPA Mercury. **Mercury in Schools**. Disponível em: <www.mercuryinschools.uwex.edu/.../hg_in_env.htm>. Acesso em: Setembro de 2007.
- VALE, R. **Variabilidade temporal nas taxas de reprodução de ovos de *Acartia tonsa* (Copepoda:Calonoida) na baía de Paranaguá, Paraná.** Curitiba. Dissertação (Mestrado em Zoologia) - Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná. 1999.
- VAN DER OOST, R.; HEIDA, H.; OPPERHUIZEN, A. **Polychlorinated biphenyl congeners in desiments, plankton, molluscs, crustaceans and eel in a freshwater lake: implications of using reference chemicals and indicator organisms in bioaccumulation studies.** *Archive Environmental Contamination Toxicology*. 17, 721-729, 1988.
- VASCONCELLOS, P.C.; BRUNS, R.E.; MAGALHÃES, D. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana-de-açúcar: uma abordagem estatística.** *Química Nova*. 30, 3, 577-581, 2007.
- VINES, C.A.; ROBBINS, T.; GRIFFIN, F.J.; CHERR, G.N. **The effects of diffusible creosote-derived compounds on development in Pacific hering (*Clupea pallasii*).** *Aquatic Toxicology*. 51, 225-239, 2000.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R. MITCHELL, R.H. GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. **PAHs in Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition.** *Organic Geochemical.* 33, 489-515, 2002.

WANG, S.F.; LIU, B.Z.; SUN, K.J. **Gas chromatographic–mass spectrometric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons formed during the pyrolysis of phenylalanine.** *Journal of Chromatograph A.* 1025, 255-261, 2004.

WESTERFIELD, M. **The Zebrafish Book.** University of Oregon Press, Eugene, OR., 2000.

ZWIRTES, I. R. **Uso da geocronologia e da distribuição de lipídios e fósforo na reconstituição histórica dos sedimentos da Lagoa da Conceição, Florianópolis, SC.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

ANEXO I – CONCENTRAÇÕES DE HPAS NA ÁGUA

Tabela 15: Concentrações de HPAs na água para os diferentes pontos para as amostragens de março e maio. Obs: (-) Concentrações não detectadas.

HPAs (ng/L)	Março/2009					
	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Naf	-	-	-	-	-	-
Aci	1,44	-	-	-	-	-
Ace	-	131,48	-	-	-	-
Fl	203,01	-	-	-	-	129,27
Fen	35,29	87,92	-	50,30	37,05	-
Ant	-	-	-	-	-	-
Flr	-	-	-	-	-	-
Pir	82,33	198,67	-	-	-	-
BaA	61,64	-	241,42	241,42	126,90	48,44
Cri	-	88,59	101,03	101,03	271,35	-
BbF	267,94	105,16	350,18	-	-	43,23
BkF	-	-	-	-	-	-
BaP	-	-	-	-	-	-
DahA	72,05	398,72	-	-	-	-
BghiP	-	-	-	-	-	-
IncdP	-	-	-	-	-	-
HPAs (ng/L)	Maio/2009					
	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Naf	-	-	-	-	-	-
Aci	-	-	-	-	-	-
Ace	-	197,68	101,62	-	1583,45	-
Fl	-	-	-	-	147,23	-
Fen	-	29,09	25,60	25,10	32,66	-
Ant	-	-	-	-	-	-
Flr	-	-	-	-	-	-
Pir	-	-	-	-	53,01	-
BaA	73,05	-	-	198,82	61,16	52,87
Cri	181,99	89,79	63,00	439,06	-	-
BbF	-	19,96	16,95	38,64	37,22	65,14
BkF	-	-	226,37	-	-	-
BaP	-	-	-	-	-	-
DahA	-	199,21	180,90	-	-	-
BghiP	-	65,63	34,84	-	-	-
IncdP	-	-	-	-	-	-

ANEXO II – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA

Tabela 16: Resultados dos parâmetros físico-químicos da água para as diferentes amostragens nos seis pontos de coleta.

Campanha	Pontos	OD (mg/L)	pH	T _{água} (°C)	T _{ar} (°C)	SST (mg/L)	COT (mg/L)
julho/2008	P1	7,05	8,54	23	21	78,5	10,1
julho/2008	P2	7,00	8,53	22	21	56,5	16,0
julho/2008	P3	6,80	7,55	23	23	92	23,0
julho/2008	P4	5,40	7,92	23	21	390	10,5
julho/2008	P5	7,60	8,33	19	24	77,5	12,8
julho/2008	P6	7,40	8,04	19	23	115	14,8
outubro/2008	P1	7,35	8,35	24	24	42,5	36,2
outubro/2008	P2	6,95	8,22	24	24	54	19,2
outubro/2008	P3	7,15	8,28	24	23	90,5	17,0
outubro/2008	P4	3,57	7,49	28	26	45,5	20,4
outubro/2008	P5	7,35	8,23	30	29	36	43,7
outubro/2008	P6	6,45	7,80	30	30	148	29,8
março/2009	P1	5,29	7,80	28	29	123	12,5
março/2009	P2	4,48	7,80	29	33	117	3,6
março/2009	P3	5,20	7,90	29	34	60	6,5
março/2009	P4	3,31	6,90	28	27	81,5	5,0
março/2009	P5	4,00	7,50	30	29	288,5	5,8
março/2009	P6	4,59	7,30	30	29	54	5,7
maio/2009	P1	6,29	7,84	23	21	60	8,1
maio/2009	P2	5,78	7,86	23	21	82,5	4,8
maio/2009	P3	6,03	7,61	23	22	82,5	6,2
maio/2009	P4	5,58	7,15	25	25	108	7,1
maio/2009	P5	6,74	7,68	23	23	32	7,2
maio/2009	P6	8,38	7,94	25	23	84,5	6,9

ANEXO III – CONSTANTES DE PARTIÇÃO OCTANOL-ÁGUA DOS HPAS

Tabela 17: Constantes de partição octanol-água para diferentes HPAs e a média do log k_{ow} para a modelagem matemática.

- CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS		Referências
- Log de k_{ow} – Naf	3,37	PEDROSO <i>et al.</i> (2002)
- Log de k_{ow} – Aci	4,07	PEDROSO <i>et al.</i> (2002)
- Log de k_{ow} – Ace	3,92	PEDROSO <i>et al.</i> (2002)
- Log de k_{ow} – Fl	4,18	SCHWARZENBACH(2003)
- Log de k_{ow} – Fen	4,57	PEDROSO <i>et al.</i> (2002)
- Log de k_{ow} – Ant	4,54	PEDROSO <i>et al.</i> (2002)
- Log de k_{ow} – Flr	5,12	SCHWARZENBACH(2003)
- Log de k_{ow} – Pir	5,18	PEDROSO <i>et al.</i> (2002)
- Log de k_{ow} – BaA	5,91	PEDROSO <i>et al.</i> (2002)
- Log de k_{ow} – Cri	5,79	SCHWARZENBACH(2003)
- Log de k_{ow} – BbF	6,12	PEDROSO <i>et al.</i> (2002)
- Log de k_{ow} – BkF	6,50	PEDROSO <i>et al.</i> (2002)
- Log de k_{ow} – BaP	6,04	SCHWARZENBACH(2003)
- Log de k_{ow} – DahA	6,84	PEDROSO <i>et al.</i> (2002)
- Log de k_{ow} – BghiP	6,50	PEDROSO <i>et al.</i> (2002)
- Log de k_{ow} – IncdP	6,58	PEDROSO <i>et al.</i> (2002)
- Log de k_{ow} – Média (BaA ao IncdP)	6,30	

ANEXO IV – MODELO MATEMÁTICO EM EXCEL

- PARÂMETROS AMBIENTAIS

Tabela 18: Parâmetros físico-químicos de entrada do modelo matemático.

Parâmetro	Entrada	Unidade
T média da água	30	°C
COD água	0,0000057	kg/L
COP água	0,0000049	kg/L
Conc. SST	0,000171	kg/L
% COT sedimento	0,029	%
Sat Oxigênio média da água	0,9	%
OD	4,29	mg/L
OD calculado	4,29	mg/L
Densidade do sedimento e SST	1,5	kg/L
Densidade do COT do sedimento	0,9	kg/L

- PARÂMETROS BIOLÓGICOS

Tabela 19: Parâmetros de entrada dos organismos da cadeia trófica.

Parâmetro	Valor	Unidade
Espécie	Fitoplâncton	
Nome científico	<i>S. Costatum</i>	
Quantidade lipídica	0,02	%
Qtdade de COT não lipídico	0,05	%
Quantidade de água	0,93	%
Soma	1	%
Taxa de crescimento da espécie	0,08	d ⁻¹

- Continuação da Tabela 19 (parâmetros biológicos).

Parâmetro	Valor	Unidade		
Espécie	Zooplâncton	0	Composição da dieta	Fração da dieta
Nome científico	<i>A. Lilljeborgi</i>		Fitoplâncton	1
Peso líquido do organismo	0,000000057	kg		
Quantidade lipídica	0,03	%		
Qtdade de COT não lipídico	0,2	%		
Quantidade de água	0,77	%		
Soma	1	%		
Fração de ventilação (poros no sed)	0	Adimen		
Taxa de ingestão de alimento	9,26075E-08	kg/d		
Taxa de eliminação fecal	4,46831E-08	kg/d		
Taxa constante de crescimento	0,070550281	d ⁻¹		
Taxa de ventilação pelas guelrras	0,006382479	L/d		
Parâmetros de digestão				
Alfa	0,75	%		
Beta	0,75	%		
Chi	0,5	%		
Lgut	0,010362694	%		
NLOMgut	0,025906736	%		
Wcgut	0,96373057	%		
GF/GD	0,4825	%		
Soma dos guts contidos	1	%		

- Continuação da Tabela 19 (parâmetros biológicos).

Parâmetro	Valor	Unidade		
Espécie	Bento	1	Composição da dieta	Fração da dieta
Nome científico	<i>N. Oligohalina</i>		fitoplâncton	0,6
Peso líquido do organismo	0,00011	kg	Detritos/sedimento	0,3
Quantidade lipídica	0,05	%	zooplâncton	0,1
Qtdade de COT não lipídico	0,2	%		
Quantidade de água	0,75	%		
Soma	1	%		
Fração de ventilação (poros no sed)	0,05	Adimen		
Taxa de ingestão de alimento	0,000149132	kg/d		
Taxa de eliminação fecal	7,18185E-05	kg/d		
Taxa constante de crescimento	0,015538002	d ⁻¹		
Taxa de ventilação pelas guelrras	0,872119483	L/d		
Parâmetros de digestão				
Alfa	0,75	%		
Beta	0,75	%		
Chi	0,5	%		
Lgut	0,007786949	%		
NLOM _{gut}	0,030472927	%		
Wc _{gut}	0,961740124	%		
GF/GD	0,481575	%		
Soma dos guts contidos	1	%		

- Continuação da Tabela 19 (parâmetros biológicos).

Parâmetro	Valor	Unidade		
Espécie	Peixe 1	0	Composição da dieta	Fração da dieta
Nome científico	<i>A. Brasiliensis</i>		fitoplâncton	0,2
Peso líquido do organismo	0,001	kg	detritos/sedimento	0,1
Quantidade lipídica	0,04	%	zooplâncton	0,4
Qtdade de COT não lipídico	0,2	%	bento	0,3
Quantidade de água	0,76	%		
Soma	1	%		
Fração de ventilação (poros no sed)	0	Adimen		
Taxa de ingestão de alimento	0,000375105	kg/d		
Taxa de eliminação fecal	0,000170307	kg/d		
Taxa constante de crescimento	0,00999249	d ⁻¹		
Taxa de ventilação pelas guelrras	3,661598685	L/d		
Parâmetros de digestão				
Alfa	0,75	%		
Beta	0,75	%		
Chi	0,5	%		
Lgut	0,017069545	%		
NLOMgut	0,084191399	%		
Wcgut	0,898739056	%		
GF/GD	0,454025	%		
Soma dos guts contidos	1	%		

- Continuação da Tabela 19 (parâmetros biológicos).

Parâmetro	Valor	Unidade		
Espécie	Peixe 2	0	Composição da dieta	Fração da dieta
Nome científico	<i>C. spixii</i>		fitoplâncton	0
Peso líquido do organismo	0,07	kg	detritos/sedimento	0,2
Quantidade lipídica	0,04	%	zooplâncton	0,3
Qtdade de COT não lipídico	0,2	%	bento	0,25
Quantidade de água	0,76	%	peixe 1	0,25
Soma	1	%		
Fração de ventilação (poros no sed)	0	Adimen		
Taxa de ingestão de alimento	0,013883088	kg/d		
Taxa de eliminação fecal	0,006256761	kg/d		
Taxa constante de crescimento	0,004272225	d ⁻¹		
Taxa de ventilação pelas guelrras	57,94079763	L/d		
Parâmetros de digestão				
Alfa	0,75	%		
Beta	0,75	%		
Chi	0,5	%		
Lgut	0,017473789	%		
NLOMgut	0,091973151	%		
Wcgut	0,890553059	%		
GF/GD	0,450675	%		
Soma dos guts contidos	1	%		

- Continuação da Tabela 19 (parâmetros biológicos).

Parâmetro	Valor	Unidade		
Espécie	Peixe 3	0	Composição da dieta	Fração da dieta
Nome científico	<i>C. acoupa</i>		fitoplâncton	0
Peso líquido do organismo	0,3	kg	detritos/sedimento	0
Quantidade lipídica	0,06	%	zooplâncton	0
Qtdade de COT não lipídico	0,2	%	bento	0,1
Quantidade de água	0,74	%	peixe 1	0,4
Soma	1	%	peixe 2	0,5
Fração de ventilação (poros no sed)	0	Adimen		
Taxa de ingestão de alimento	0,047830598	kg/d		
Taxa de eliminação fecal	0,021033506	kg/d		
Taxa constante de crescimento	0,003193372	d ⁻¹		
Taxa de ventilação pelas gueltras	149,2105596	L/d		
Parâmetros de digestão				
Alfa	0,75	%		
Beta	0,75	%		
Chi	0,5	%		
Lgut	0,023308698	%		
NLOMgut	0,113700966	%		
Wcgut	0,862990335	%		
GF/GD	0,43975	%		
Soma dos guts contidos	1	%		

- PARÂMETROS QUÍMICOS

Tabela 20: Parâmetros de entrada dos HPAs e bioavaliação.

Pontos Nome	Log kow adimen	Concentração Água ng/L	Concentração Sedimento ng/g	Bioavaliação Fração de soluto C_{WD}/C_{WT}	Livre dissolvida Conc. Água ng/g	Poros de água Concentração ng/g	Água total Concentração ng/g	k_{oc}
P1+P2+P3	6,3	383,9	120,3	0,687323105	0,26386334	0,005346162	0,3839	69834,18
P5+P6	6,3	51,2	72,7	0,687323105	0,035190943	0,003230806	0,0512	69834,18
Todos os pontos	6,3	266,1	85,5	0,687323105	0,182896678	0,003799641	0,2661	69834,18

- BIOACUMULAÇÃO NOS ORGANISMOS

Tabela 21: Cálculo das taxas de entrada e saída dos HPAs nos organismos e a acumulação química.

Pontos	Fitoplâncton	Fitoplâncton	Fitoplâncton	Fitoplâncton				
Nome	Fator de bioconcentração	k1 - Taxa de consumo (L/kg.d)	k2 - Taxa de eliminação (d^{-1})	Conc. Predizida (ng/g)				
P1+P2+P3	74823,3	15934,6	0,21	14351,8				
P5+P6	74823,3	15934,6	0,21	1914,1				
Todos os pontos	74823,3	15934,6	0,21	9948,0				
Pontos	Zooplâncton	Zooplâncton	Zooplâncton	Zooplâncton	Zooplâncton	Zooplâncton	Zooplâncton	Zooplâncton
Nome	k1 - Taxa de consumo pelas guelrras (L/kg.d)	kd - Taxa de consumo pela dieta (kg/kg.d)	k2 - Taxa de eliminação pelas guelrras (d^{-1})	kE - Taxa de eliminação fecal (d^{-1})	Z - Organismo (mol/Pa.m ³)	Z - gut (mol/Pa.m ³)	Kgb	Conc. Predizida (ng/g)
P1+P2+P3	59242,7	0,63	0,8	0,09	3691,3	1124,3	0,30	25500,0
P5+P6	59242,7	0,63	0,8	0,09	3691,3	1124,3	0,30	2160,6
Todos os pontos	59242,7	0,63	0,8	0,09	3691,3	1124,3	0,30	11229,4

- Continuação da Tabela 21 (Biocumulação nos organismos)

Pontos	Bento	Bento	Bento	Bento	Bento	Bento	Bento	Bento
Nome	k1 - Taxa de consumo pelas guelrras (L/kg.d)	kd - Taxa de consumo pela dieta (kg/kg.d)	k2 - Taxa de eliminação pelas guelrras (d ⁻¹)	kE - Taxa de eliminação fecal (d ⁻¹)	Z - Organismo (mol/Pa.m ³)	Z - gut (mol/Pa.m ³)	Kgb	Conc. Predizida (ng/g)
P1+P2+P3	4194,7	0,52	0,04	0,04	5686,5	883,3	0,16	75392,3
P5+P6	4194,7	0,52	0,04	0,04	5686,5	883,3	0,16	9450,1
Todos os pontos	4194,7	0,52	0,04	0,04	5686,5	883,3	0,16	48584,4
Pontos	Peixe 1	Peixe 1	Peixe 1	Peixe 1	Peixe 1	Peixe 1	Peixe 1	Peixe 1
Nome	k1 - Taxa de consumo pelas guelrras (L/kg.d)	kd - Taxa de consumo pela dieta (kg/kg.d)	k2 - Taxa de eliminação pelas guelrras (d ⁻¹)	kE - Taxa de eliminação fecal (d ⁻¹)	Z - Organismo (mol/Pa.m ³)	Z - gut (mol/Pa.m ³)	Kgb	Conc. Predizida (ng/g)
P1+P2+P3	1937,3	0,14	0,02	0,03	4130,2	1996,9	0,48	86969,1
P5+P6	1937,3	0,14	0,02	0,03	4130,2	1996,9	0,48	10109,8
Todos os pontos	1937,3	0,14	0,02	0,03	4130,2	1996,9	0,48	52126,1
Pontos	Peixe 2	Peixe 2	Peixe 2	Peixe 2	Peixe 2	Peixe 2	Peixe 2	Peixe 2
Nome	k1 - Taxa de consumo pelas guelrras (L/kg.d)	kd - Taxa de consumo pela dieta (kg/kg.d)	k2 - Taxa de eliminação pelas guelrras (d ⁻¹)	kE - Taxa de eliminação fecal (d ⁻¹)	Z - Organismo (mol/Pa.m ³)	Z - gut (mol/Pa.m ³)	Kgb	Conc. Predizida (ng/g)
P1+P2+P3	437,9	0,08	0,005	0,02	4688,9	2064,4	0,44	157733,8
P5+P6	437,9	0,08	0,005	0,02	4688,9	2064,4	0,44	18234,8
Todos os pontos	437,9	0,08	0,005	0,02	4688,9	2064,4	0,44	93835,2

- Continuação da Tabela 19 (Bioacumulação nos organismos)

Pontos	Peixe 3	Peixe 3	Peixe 3	Peixe 3	Peixe 3	Peixe 3	Peixe 3	Peixe 3
Nome	k1 - Taxa de consumo pelas guelrras (L/kg.d)	kd - Taxa de consumo pela dieta (kg/kg.d)	k2 - Taxa de eliminação pelas guelrras (d ⁻¹)	kE - Taxa de eliminação fecal (d ⁻¹)	Z - Organismo (mol/Pa.m ³)	Z - gut (mol/Pa.m ³)	Kgb	Conc. Predizida (ng/g)
P1+P2+P3	263,1	0,06	0,002	0,011	6684,2	2722,4	0,41	435599,9
P5+P6	263,1	0,06	0,002	0,011	6684,2	2722,4	0,41	50770,0
Todos os pontos	263,1	0,06	0,002	0,011	6684,2	2722,4	0,41	261415,8