

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
CENTRO DE ESTUDOS DO MAR
PÓS –GRADUAÇÃO EM SISTEMAS COSTEIROS E OCEÂNICOS**

CARLOS ALBERTO CAZATI

**FRACIONAMENTO DO FÓSFORO EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO
COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.**

PONTAL DO PARANÁ

2010

CARLOS ALBERTO CAZATI

**FRACIONAMENTO DO FÓSFORO EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO
COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Oceanografia, Área de Concentração: Biogeoquímica Marinha.

Orientadora: Dra. Eunice da Costa Machado.

Co-orientador: Dr. Fabian Sá

PONTAL DO PARANÁ

2010

C386 Cazati, Carlos Alberto., 1981-
Fracionamento do fósforo em sedimentos superficiais do Complexo Estuarino de Paranaguá / Carlos Alberto Cazati - Pontal do Paraná, 2010.
95 f.: il. (algumas color.); 29 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Eunice da Costa Machado.
Co-orientador: Dr. Fabian Sá.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

1. Oceanografia química. 2. Biogeoquímica. 3. Sedimentos Estuarinos. 4. Fósforo. I. Título. II. Eunice da Costa machado. III. Fabian Sá. IV. Universidade Federal do Paraná.

CDD 551.4601



CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SISTEMAS COSTEIROS E OCEÂNICOS

Centro de Estudos do Mar - Setor Ciências da Terra - UFPR
Avn. Beira-mar, s/nº - Pontal do Sul - Pontal do Paraná - Paraná - Brasil
Tel. (41)3455-3620 - Fax (41)3455-3623 - www.cem.ufpr.br/pgsisco - E-mail: pgsisco@ufpr.br

TERMO DE APROVAÇÃO

Carlos Alberto Cazati

“Fracionamento do fósforo em sedimentos superficiais do complexo estuarino de Paranaguá”.

Dissertação aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Sistemas Costeiros e Oceânicos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Dr^a. Eunice da Costa Machado (UFPR/CEM)
Orientadora e Presidente

Dr. Rodolfo José Angulo (UFPR)
Membro Examinador

Dr^a. Rozane Valente Marins (UFC)
Membro Examinador

Pontal do Paraná, 19 de março de 2010.

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Eunice da Costa Machado, pelo convite e privilégio de tê-la como orientadora, sempre me incentivando na busca do conhecimento científico e muitas vezes trazendo meus pés ao chão.

Ao meu grande amigo e co-orientador, Dr. Fabian Sá, sempre me incentivando, discutindo e refutando minhas mirabolantes idéias.

Aos membros da banca examinadora, Dra. Rozane Valente Marins e o Dr. Rodolfo Angulo, que muito contribuíram com suas críticas e sugestões para a finalização desse trabalho.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa DTI, processo 59000/2005-3.

Ao professor Dr. Marcelo Lamour, além de disponibilizar o LoGeo e todos seus colaboradores nessa empreitada, contribui com várias discussões, trabalhando junto para a concretização desse trabalho.

Ao professor Dr. Maurício Noernberg, por disponibilizar a embarcação, além de algumas boas conversas metodológicas nos corredores.

Ao professor Dr. César de Castro Martins, que disponibilizou o laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição (LaGPoM), além de alguns conselhos valiosos.

Ao professor Dr. Eduardo Marone, pelos ensinamentos, paciência, além de ser o responsável pela concessão da bolsa.

Ao SCIRM e a Capitania dos Portos de Paranaguá, pelo fornecimento do combustível utilizado nesse projeto.

À trupe que participou das saídas de campo e alguns que também fizeram análises granulométricas, sem os quais esse trabalho não seria realizado: Pâmela Cattani, Diogênes (Catarina), João Regis (Carioca), Moisés Mota, Larissa Alves, Juliane Castro, Tuan, Rafael, Ana Lúcia, Glauco, Bruna, Mariana Gutierrez, Suzimara, Wilson, Felipe, Marília, Fabian, Rodrigo, Magrão, Liziane, Ghisi, Rafa Zem. Muito Obrigado!

À “almost” Phd Byanka Mizerkowski, dando aquela “forcinha” nas traduções.

Ao pessoal do Laboratório de Biogeoquímica, Msc. Rodrigo Rosa, Oceanógrafa Marília Rocha, a técnica Liciane Siqueira, sempre com sorrisos largos e prontos para ajudar.

À professora Dra. Hedda Kolm, por disponibilizar toda a água destilada necessária para a realização das análises granulométricas.

Ao querido professor Dr. Henry Spach, pelas boas conversas, amizade, ensinamentos e a concessão do freezer.

Ao “quase” Dr. Maik Domenico e ao professor Dr. Maurício Camargo, por toda a ajuda na parte estatística.

Aos bons amigos pontalenses que sempre apoiaram essa empreitada: Clécio, Netão, Fernando Veiga, Alessandro Wood, Zé Claro, Alemão, Orlei, Tikhino, Guigo, Bruno, Lily, Dê, entre outros.

Ao professor Dr. Paulo Lana e a equipe do laboratório de Bentos, Verônica, Kalina, Leo Sandrini, Carlos Sueli, Tice, pelo empréstimo de materiais, amizade e alguns cafezinhos.

À Turma de Mestrado do PGSISCO onde fiz novos amigos e reencontrei alguns antigos, valeu.

Aos marinheiros e amigos Ronei, Abrão e Josias, sempre dispostos e alertas, garantido nossa segurança no mar, além de seus grandiosos ensinamentos empíricos sobre fenômenos naturais.

Aos motoristas Júnior Caires e Seu João, tão pontuais quanto os britânicos, sempre nos ajudando no que era possível.

À bibliotecária Mariluci Zanela, sempre de bom humor, nos ajudando em todos os momentos do curso.

Ao seu Raul Serafim e Moisés Mota, responsáveis pela manutenção, pela amizade, companheirismo e por quebrar alguns galhos. Valeu!

Ao secretário do PGSISCO, Cleiton Noga, com toda sua paciência, nos fornecendo informações precisas.

Ao técnico de informática Conrado Braga, dando um “help” sempre que era solicitado.

À telefonista Ruth Mota, com sua gentileza de sempre, agilizando nossa vida.

Aos meus queridos pais, Lina e Maurício, que sempre fomentaram meus sonhos, me incentivando nas minhas conquistas.

Aos meus irmãos Luiz, Maurício e Denise, pelos incentivos e companheirismo.

Ao meu querido Denis Sol, pelo seu companheirismo e afeto, bons momentos de descontração e riso, me ensinando a ter paciência e dando conselhos valiosos.

À minha amada companheira Lícia, que me incentivou a entrar no curso de mestrado e me deu todo o apoio para que o terminasse o mais breve possível. Através de seus questionamentos, compreensão, carinhos foi possível concluir mais essa etapa da vida acadêmica.

RESUMO

No presente estudo, avaliamos a distribuição e o fracionamento do fósforo (Total (P-total), inorgânico (P-inorg) e orgânico (P-org)), nos sedimentos superficiais, utilizando a fração granulométrica total, em 320 pontos amostrais dentro do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), Estado do Paraná, Brasil. As concentrações de fósforo foram correlacionadas significativamente com os sedimentos finos (silte + argila). No eixo Leste-Oeste (baías de Paranaguá e Antonina) ocorreram teores de sedimentos finos próximos a 100%, exceto na foz dos rios, onde há uma maior contribuição relativa de sedimentos grossos. No eixo Norte-Sul, a contribuição dos sedimentos finos é menor, com predominância de areia. As maiores concentrações de sedimentos finos nesse eixo foram encontradas na enseada do Benito e na desembocadura da baía de Guaraqueçaba. As maiores concentrações de P-total foram registradas no eixo Leste-Oeste, onde ocorre a maioria das fontes potencialmente poluidoras. Utilizando concentrações de P-total maiores que $700 \mu\text{g.g}^{-1}$, como indicativo de influência antrópica, grandes áreas de sedimentos nas baías de Antonina e Paranaguá podem ser consideradas como moderadamente poluídos por fósforo ($500 - 1300 \mu\text{g.g}^{-1}$). As maiores concentrações foram encontradas na região central da baía de Paranaguá e nas margens portuárias. No eixo Norte-Sul, sedimentos moderadamente poluídos por fósforo também foram registrados, principalmente na enseada do Benito, sul da baía de Guaraqueçaba e no setor Mistura. A fração inorgânica do fósforo foi predominante em todo o CEP, com exceção de alguns pontos isolados. Os teores de fósforo verificados no CEP se encontram dentro da faixa reportadas para outros ambientes estuarinos em escala global, variando de $19 - 1049 \mu\text{g.g}^{-1}$, $15 - 630 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $0 - 737 \mu\text{g.g}^{-1}$, para fósforo total, inorgânico e orgânico, respectivamente.

Palavras-chave: Fracionamento do fósforo. Sedimentos estuarinos. Impactos ambientais.

ABSTRACT

This study evaluates the distribution and fractionation of phosphorus (Total -PT, inorganic-PI and organic -PO), in sediments, in total fraction granulometric, from 320 sample points within the Paranaguá Estuarine Complex (PEC), Paraná State, Brazil. Concentrations of phosphorus were significantly correlated with fine sediments (silt + clay). The East-West axis (bays of Paranaguá and Antonina) presented fine sediments levels close to 100%, except at the mouths of rivers where there is a greater relative contribution of coarse sediments. In the north-south axis, the contribution of fine sediments is lower, with a predominance of sand. Highest concentrations of fine sediments in this axis were observed in the inlet of Benito and in the mouth of Guaraqueçaba bay. The highest levels of total phosphorus were registered in the E-W axis, where most polluting sources are observed. Using concentrations of total P greater than $700 \mu\text{g.g}^{-1}$ as an indicator of anthropogenic influence, large areas of sediments in Paranaguá and Antonina bays can be considered as moderately polluted by phosphorus (500 to $1300 \mu\text{g.g}^{-1}$). Highest concentrations were found in the central region of Paranaguá bay and in the harbour's vicinity. In the north-south axis, moderately polluted sediments for phosphorus were also registered, mainly in the inlet of Benito, on the south of Guaraqueçaba bay and in the mixture section. The inorganic fraction of phosphorus was prevalent throughout the PEC, with the exception of some isolated points. The phosphorus observed in PEC are within the range reported for other estuarine environments on a global scale, ranging from 19 to $1049 \mu\text{g.g}^{-1}$, 15 - $630 \mu\text{g.g}^{-1}$ and 0 to $737 \mu\text{g.g}^{-1}$, for total phosphorus, inorganic and organic, respectively.

Key words: Fractionation of phosphorus. Estuarine sediments. Environmental impacts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa de localização do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP).	21
Figura 2: Setores e sub-estuários do Complexo Estuarino de Paranaguá. (Fonte: NOERNBERG et al., 2006).	22
Figura 3: Rede Hidrográfica do Complexo Estuarino de Paranaguá. (Fonte: Grupo de Física Marinha - Centro de Estudos do Mar/UFPR).	24
Figura 4: Carta das correntes de maré de sizígia do Complexo Estuarino de Paranaguá. (MARONE <i>et al.</i> , 1997).	26
Figura 5: Mapa de distribuição das porcentagens de sedimentos grossos do Complexo Estuarino de Paranaguá. (Fonte: LAMOUR et al., 2004).	31
Figura 6: Mapa de distribuição dos teores de matéria orgânica nos sedimentos superficiais do Complexo Estuarino de Paranaguá. (Fonte: LAMOUR et al., 2004).	33
Figura 7: Distribuição dos pontos amostrais no CEP.	35
Figura 8: Esquema do fracionamento do fósforo (ASPILA <i>et al.</i> , 1976).	37
Figura 9: Curva de calibração das concentrações de fósforo inorgânico dissolvido (PID).	41
Figura 10: Distribuição espacial da transparência da coluna d'água no CEP.	45
Figura 11: Distribuição da temperatura da água de fundo no CEP.	47
Figura 12: Distribuição espacial da salinidade no CEP.	49
Figura 13: Distribuição espacial da porcentagem de saturação de oxigênio da água de fundo.	51
Figura 14: Mapa batimétrico do CEP.	53
Figura 15: Distribuição espacial do potencial hidrogeniônico nos sedimentos superficiais do CEP.	55
Figura 16: Distribuição espacial dos teores de sedimentos finos no CEP.	58
Figura 17: Distribuição espacial dos teores de carbonato nos sedimentos superficiais do CEP.	60
Figura 18: Distribuição espacial de porcentagem de matéria orgânica nos sedimentos superficiais do CEP.	63
Figura 19: Distribuição espacial das concentrações de fósforo total nos sedimentos superficiais do CEP.	66
Figura 20: Distribuição espacial da fração inorgânica de fósforo nos sedimentos superficiais do CEP.	69
Figura 21: Distribuição espacial da fração orgânica de fósforo nos sedimentos superficiais do CEP.	72
Figura 22: Relação entre as frações inorgânicas e orgânicas do fósforo.	74
Figura 23: Mapa de distribuição do P-total no CEP de acordo com os limites de poluição proposto por ZHANG et al. (2008).	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Importância relativa das frações de fósforo como sumidouro (FÖLLMI, 1996).	14
Tabela 2: Resultados das concentrações obtidas para a construção da curva de calibração.	41
Tabela 3: Resultados do teste de replicabilidade do método.	42
Tabela 4: Valores do coeficiente de correlação (r) entre as frações de fósforo e as variáveis ambientais.	76
Tabela 5: Comparação das frações de fósforo (P-total, P-inorg e P-org) nas áreas estudadas com os valores obtidos em outras regiões do Brasil e do mundo.	85

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1. O CICLO DO FÓSFORO	12
1.2. IMPACTOS ANTRÓPICOS NA CICLAGEM DO FÓSFORO	16
2. OBJETIVO GERAL	19
Objetivos Específicos	19
3. ÁREA DE ESTUDO	20
3.1. LOCALIZAÇÃO	20
3.2. CLIMA E HIDROGRAFIA	23
3.3. ASPECTOS SOCIOECONÔMICOS	27
3.4. PASSIVOS AMBIENTAIS E ATIVIDADES ANTRÓPICAS	29
3.5. CARACTERÍSTICAS SEDIMENTOLÓGICAS	30
4. MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1. AMOSTRAGEM DE SEDIMENTOS	34
4.2. AMOSTRAGEM DA COLUNA D' ÁGUA	36
4.3. FRACIONAMENTO DO FÓSFORO NO SEDIMENTO	36
4.4. GRANULOMETRIA, MATÉRIA ORGÂNICA E CARBONATOS	39
4.5. CONFECÇÃO DE MAPAS	40
4.6. ANÁLISES ESTATÍSTICAS	40
4.7. ÍNDICE DE POLUIÇÃO POR FÓSFORO	40
5. RESULTADOS	41
5.1. VALIDAÇÃO DOS DADOS DE FÓSFORO	41
5.1.1. Curva de Calibração	41
5.1.2. Teste de replicabilidade	42
5.2. DESCRITORES AMBIENTAIS DA ÁGUA	44
5.2.1. Transparência da coluna d' água	44
5.2.2. Temperatura da água de fundo	46
5.2.3. Distribuição espacial da salinidade no CEP	48
5.2.4. Saturação de oxigênio na água de fundo	50
5.2.5. Batimetria	52
5.3. VARIÁVEIS SEDIMENTOLÓGICAS	54
5.3.1. Distribuição espacial do potencial hidrogeniônico (pH) nos sedimentos superficiais	54
5.3.2. Relação de Sedimentos Grossos/Finos	56
5.3.3. Distribuição espacial dos teores de carbonatos nos sedimentos superficiais	59
5.3.4. Distribuição espacial da matéria orgânica nos sedimentos superficiais ...	61
5.3.5. Distribuição espacial de fósforo total	64
5.3.6. Distribuição espacial do fósforo inorgânico	67
5.3.7. Distribuição espacial do fósforo orgânico	70
5.3.8. Relação fósforo inorgânico/fósforo orgânico	73
5.3.9. Matriz de correlação entre as frações de fósforo e parâmetros ambientais	75
5.3.10. Índice de poluição	77
6. DISCUSSÃO:	79
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS:	88
8. REFERÊNCIAS:	90

1. INTRODUÇÃO

1.1. O CICLO DO FÓSFORO

Fósforo (P) é um nutriente essencial para todas as formas de vida na Terra. Esta importância deve-se à participação deste elemento em processos fundamentais do metabolismo dos seres vivos, envolvendo material genético (DNA, RNA), transferência de energia (ATP), e no suporte estrutural de organismos providos de membranas (fosfolipídios) e ossos (biomineral hidroxiapatita) (RUTTENBERG, 2005).

Organismos fotossintéticos utilizam fósforo dissolvido, carbono e outros nutrientes essenciais para formar seus tecidos usando energia solar. A produtividade biológica é dependente da disponibilidade de fósforo para esses organismos simples, os quais constituem a base da cadeia alimentar em sistemas terrestres e aquáticos (RUTTENBERG, 2005).

O fósforo presente no substrato (bedrocks), solos e sedimentos, não está diretamente disponível para os organismos. A conversão de formas não-disponíveis para ortofosfato dissolvido, o qual pode ser diretamente assimilado, ocorre através de reações geoquímicas e bioquímicas em vários estágios do ciclo global do fósforo. A produção de biomassa depende da biodisponibilidade de fósforo e resulta na deposição de matéria orgânica em solos e sedimentos, onde ela atua como uma fonte de energia e nutrientes para comunidades microbianas. A atividade microbiana em solos e sedimentos, por sua vez, influencia fortemente a concentração e forma química do fósforo incorporado no registro geológico (RUTTENBERG, 2005).

O ciclo global do fósforo possui quatro componentes principais:

- Soerguimento tectônico e exposição de rochas fosfatadas às forças de intemperismo;
- Erosão e intemperismo físico-químico de rochas produtoras de solos, fornecendo fósforo particulado e dissolvido a rios;
- Transporte fluvial de fósforo para lagos e oceanos;
- Sedimentação do fósforo associado com material orgânico e mineral e o seu enterramento nos sedimentos.

A disponibilidade de P no ambiente natural é essencial para a formação de moléculas biologicamente importantes, e subsequente, vida na Terra primitiva. O fósforo tem uma abundância aproximada de 0,12% na crosta terrestre; contudo, quase todo P na Terra se encontra na forma de minerais.

A Apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3[\text{F}, \text{OH} \text{ or } \text{Cl}]$) é o mineral fosfatado mais abundante na crosta terrestre, representando mais que 95% de todo fósforo da crosta. Porém este mineral é relativamente insolúvel em água (HANRAHAN *et al.*, 2005; BIANCHI, 2007). A eficácia dos processos de intemperismo na remoção do fósforo irá variar dependendo do tipo de rocha. Os teores de fósforo são geralmente baixos em granitos (0,13 – 0,27%), superiores em folhelhos (0,15 – 0,40%) e maiores em basaltos (0,4 – 0,8%) (KORNITNIG, 1978; BIANCHI, 2007).

O fósforo é transferido dos reservatórios continentais para os oceânicos primariamente pelos rios, sendo a deposição atmosférica um fluxo minoritário; a infiltração de água subterrânea é potencialmente importante, mas seu fluxo é pouco documentado. O fósforo fluvial é derivado do intemperismo de rochas e erosão de solos e ocorre, na maioria das vezes, associada com a matéria orgânica. Cerca de 90% do P provenientes de rios está presente na forma particulada e não está biologicamente acessível, limitando a produção primária (RUTTENBERG, 2005; HANRAHAN *et al.*, 2005).

A produtividade primária marinha é governada pela disponibilidade de nutrientes na zona fótica. Diferente do nitrogênio (N), as formas de fósforo (P) na fase gasosa, nos ambientes naturais, não são significativas, conseqüentemente, o balanço de P marinho é controlado por aportes de fontes terrestres e enterramento nos sedimentos (FROELICH *et al.*, 1982; HANRAHAN *et al.*, 2005). A reciclagem e remoção do fósforo no ambiente marinho são importantes controles da produção primária, em escalas geológicas e de curta escala (VAN DER ZEE *et al.*, 2002).

Os processos biogeoquímicos nos estuários alteram os fluxos de nutrientes da terra para o mar. O material particulado transportado através dos estuários pode agir com uma fonte ou sumidouro de fósforo dissolvido reativo (VINK *et al.*, 1997). Os processos hidrológicos influenciam a distribuição do material particulado em suspensão, que traz efeitos na disponibilidade de luz e deste modo na produção primária.

O fósforo é um dos elementos mais eficazmente seqüestrado em ambientes óxicos, por intermédio da formação de complexos com óxidos e hidróxidos de ferro

(KROM & BERNER, 1981; INGALL & JAHNKE, 1997; VAN DER ZEE *et al.*, 2002). Óxidos de ferro possuem grande afinidade com o fosfato e conseqüentemente, podem agir como uma armadilha para o P nas camadas óxicas do sedimento (KROM & BERNER, 1980). Quando os óxidos de Fe são reduzidos nas camadas anóxicas do sedimento, o fosfato adsorvido é liberado, em adição com o P produzido durante a degradação da matéria orgânica (KROM & BERNER, 1981). Os baixios, que são encontrados em estuários, têm grande capacidade de sorção de fosfato, pois eles ficam expostos ao contato com o ar (LILLEBO *et al.*, 2004; BIANCHI, 2007).

Os processos de enterramento do P nos sedimentos são controlados principalmente por 3 mecanismos: (1) matéria orgânica associada com P, (2) sorção e precipitação com (oxi) hidróxidos de ferro, e (3) formação de mineral autigênico rico em P (FROELICH *et al.*, 1982; VIRTASALO *et al.*, 2005). As reações de desorção, dissolução e decomposição da matéria orgânica, liberam fosfato para a coluna d'água, ao passo que adsorção, precipitação autigênica e assimilação biótica removem fósforo dissolvido da coluna d'água (VINK *et al.*, 1997). FÖLLMI (1996), descreveu a importância relativa das frações de fósforo sedimentar (Tabela 1), percebendo diferenças entre autores e metodologias utilizadas.

Tabela 1: Importância relativa das frações de fósforo como sumidouro (FÖLLMI, 1996).

Sumidouros P		Froelich <i>et al.</i> , 1982	Mach <i>et al.</i> , 1987	Berner <i>et al.</i> , 1993	Ruttenberg, 1993
Fósforo Orgânico	Matéria Orgânica	40%	40%	27 - 48%	22%
	Detritos de peixe	<2%		22 - 49%	
Fósforo inorgânico	PO ₄ Autigênico	<10%	40%	0 - 49%	22%
	CaCO ₃	40%	-		
	Oxi-hidróxidos de Ferro e Manganês	11%	20%	7%	
	Fracamente ligado	-	-		

O fosfato pode estar presente na forma de (óxi) hidróxidos de ferro, alumínio e cálcio ou adsorvido na superfície de minerais e matéria orgânica. A variação das condições de salinidade, pH e potencial redox, em sistemas estuarinos, determinam a importância relativa de cada fração (COELHO *et al.*, 2004).

As formas inorgânicas de fósforo associados ao material argilo-orgânico apresentam um interesse evidente na medida em que estes atuam como uma

reserva tampão de nutrientes para a coluna d'água: de um lado, amortecem os aumentos de nutrientes no meio, oriundos dos aportes direto e/ou da decomposição da matéria orgânica, seqüestrando uma parte deles e, de outro lado, compensam os déficits em nutrientes em períodos de alta demanda biológica, liberando parte destas formas seqüestradas (CARMOUZE, 1994).

Porém, as concentrações e fluxos de fósforo inorgânico dissolvido por difusão molecular da água intersticial para a coluna d' água adjacente são tamponados pela sua forte afinidade com oxi-hidróxidos de Fe e Mn presentes nos sedimentos óxicos que se acumulam na interface água-sedimento (SULLIVAN & ALLER, 1996). A remobilização do P após a redução e dissolução dos óxidos de Fe (III) e Mn, durante a diagênese recente, tem sido bem documentada (CANFIELD, 1993; KROM & BERNER, 1981).

Portanto, as condições redox na-, ou próximo da, interface água-sedimento freqüentemente determinam se os sedimentos irão atuar como fonte ou como sumidouro para estes elementos (KLUMP & MARTENS, 1981).

Além das variações nas condições redox, a difusão molecular na interface água-sedimento é suscetível de ser profundamente alterada, pela ocorrência de corrente de fundo que provoca a ressuspensão e o transporte do material nefelóide do sedimento superficial. Mesmo quando este material fino não é removido, sua presença representa uma camada que reduz a migração dos solutos na interface sedimento-água. Além disto, o sedimento é turbado pela atividade biológica. Certos organismos, como os caranguejos e os moluscos gastrópodos, misturam a camada superficial por simples movimentação e outros, como os poliquetos, escavam dentro do sedimento e ingerem partículas sólidas. Estas transformações contínuas do sedimento superficial, chamadas de bioturbação, criam um estado de difusão turbulenta que pode aumentar consideravelmente o fluxo de difusão (CARMOUZE, 1994; MACHADO, 1989).

1.2. IMPACTOS ANTRÓPICOS NA CICLAGEM DO FÓSFORO

A primeira descrição da ocorrência de fosforitas marinhas data do século XVIII, e o primeiro trabalho que mensurou detalhadamente sedimentos ricos em fósforo foi publicado por W. Buckland em 1835 (FÖLLMI *et al.*, 1996). Por volta de 1838 e 1839, W. Buckland apresentou a ocorrência de fosforitas ao sul da Inglaterra, para o químico alemão J. Liebig, que sugeriu que as fosforitas poderiam ser utilizadas como fertilizante. Em 1842, J. Lawes desenvolveu um método para produção de fertilizante através da dissolução da fosforita em ácido sulfúrico (H_2SO_4), método que é usado até hoje na indústria de exploração do fosfato (FÖLLMI *et al.*, 1996).

A mineração de rocha fosfatada para uso como fertilizante na agricultura aumentou dramaticamente a partir da última metade do século passado. Em adição ao uso de fertilizantes, o desmatamento, o aumento de áreas de cultivo, a disposição de esgotos domésticos e industriais, têm aumentado o fluxo de fósforo do sistema terrestre para o sistema aquático, geralmente ocasionando efeitos deletérios (RUTTENBERG, 2005).

No intuito de diminuir o aporte de fósforo de origem antrópica o Ministério do Meio Ambiente do Brasil, regulamentou o teor de fósforo em detergentes em pó para uso em território nacional, através da Resolução CONAMA nº 359 de 2005, visto que esses saponáceos são integrantes da composição de esgotos domésticos.

O excessivo aporte de nutrientes para sistemas costeiros tem como consequência o incremento da produção de matéria orgânica, resultando em um subsequente decaimento de oxigênio na água, principalmente na camada de fundo (BONSDORFF *et al.*, 1997). Durante a depleção de oxigênio nas águas de fundo, a remoção do P do compartimento bêntico é eficiente, resultando em um aumento no suprimento de fosfato para a coluna d'água, promovendo a produtividade marinha (INGALL & JAHNKE, 1997; ROZAN *et al.*, 2002). Esta retroalimentação positiva entre o aumento do aporte de nutriente, deficiência da oxigenação de fundo e aumento da regeneração do P tem como consequência a amplificação da produtividade marinha e anoxia em algumas áreas costeiras (VIRTASALO *et al.*, 2005).

BORGES *et al.* (2009) estimaram o histórico de eutrofização da baía de Guanabara, registrado pelo fluxo de fósforo nos sedimentos de um manguezal degradado. Esses autores observaram baixas concentrações de fósforo total ($195 \pm 23 \mu\text{g.g}^{-1}$) entre os anos de 1810 a 1870, sendo que a contribuição média do fósforo inorgânico (P-inorg) na composição do fósforo total (P-total) era aproximadamente $47 \pm 4\%$. Até o início do ano de 1900 ocorreu um ligeiro aumento nas concentrações de fósforo total ($291 \pm 30 \mu\text{g.g}^{-1}$), com um teor médio de fósforo inorgânico de $63 \pm 3\%$. Esta fase corresponde a um período de intervenção humana na bacia da Baía de Guanabara, antes da revolução industrial, que ocorreu em meados de 1900. Em terceiro lugar, houve um período de forte enriquecimento, após meados de 1900, com concentrações de fósforo total próximas a $1196 \pm 355 \mu\text{g.g}^{-1}$, explicado por um aumento na entrada de substâncias inorgânicas fosfatadas, média de $90 \pm 3\%$.

Estuários exibem uma clara evidência de eutrofização, como resultado do aporte de nutrientes de origem antropogênica. Em geral, duas fontes principais contribuem com a condição e provisão de nutrientes para o estuário: (a) aporte por fontes pontuais ou difusas; e (b) aporte interno originado dos sedimentos (COELHO *et al.*, 2004).

No município de Paranaguá coexistem atividades urbanas, portuárias, industriais (fertilizantes, estocagem de grãos e produtos químicos), atividades de dragagem (para a manutenção do canal que dá acesso ao Porto de Paranaguá), atividades pesqueiras, agrícolas e outros impactos como aterros, desmatamento, emissão de esgoto doméstico e industrial e uma área em crescente expansão sem planejamento e infra-estrutura (SÁ, 2003; LAUTERT, 1999; LAUTERT *et al.*, 2006).

MIZERKOWSKI *et al.* (2009) avaliaram as principais fontes de nutrientes para a baía de Paranaguá e sua importância, incluindo as cargas de nutrientes inorgânicos provindos do Porto, da cidade de Paranaguá, rios e atmosfera. Os autores estimam que a entrada total de fósforo inorgânico dissolvido (PID) seja de 90 toneladas por ano. Entre essas fontes, o aporte ocasionado pelas perdas nas atividades portuárias representa 45% do PID, o aporte urbano e a falta de tratamento de esgoto constituem 16%. A entrada de PID através de rios e deposição atmosférica compreende 36% e 4%, respectivamente.

CAZATI (2006), trabalhando com testemunhos sedimentares de 30 cm de profundidade, observou o aumento das concentrações de fósforo da base para o topo, o que considerou como um indicativo da influência antrópica na região. Porém

esse autor não obteve datação das camadas sedimentares e, portanto, não pôde inferir quando as atividades humanas começaram a interferir na deposição de fósforo no Complexo Estuarino de Paranaguá.

No intuito de mensurar a magnitude do reservatório sedimentar do fósforo no Complexo Estuarino de Paranaguá e estimar a influência antropogênica na distribuição espacial do fósforo nos sedimentos superficiais, realizou-se o presente estudo.

2. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho investigou a distribuição espacial do fósforo (P) nos sedimentos do Complexo Estuarino de Paranaguá, comparando áreas com impactos antrópicos (urbanização, indústrias e portos), na região do município de Paranaguá, e com baixo impacto antrópico, Baía das Laranjeiras.

Objetivos Específicos

- Determinar a variação espacial do fósforo, orgânico e inorgânico, nos sedimentos superficiais para avaliar possíveis diferenças entre as regiões do Complexo Estuarino de Paranaguá;
- Verificar a influência dos parâmetros ambientais (temperatura, salinidade, pH, profundidade, granulometria) no fracionamento do fósforo, buscando determinar qual é o principal fator regulador de sua mobilidade;
- Relacionar a distribuição e o fracionamento do P com as atividades humanas e processos ambientais das diferentes áreas investigadas.

3. ÁREA DE ESTUDO

3.1. LOCALIZAÇÃO

O litoral paranaense, situado na costa sul do Brasil, localiza-se entre as latitudes de 25°19'S e 25°58'30"S e as longitudes 48°06'W e 48°35'30"W. Esta região litorânea caracteriza-se por apresentar extensas planícies arenosas, formadas durante o Quaternário, quando o mar apresentava níveis relativos mais altos que o atual. As planícies se estendem desde o sopé da Serra do Mar até o oceano, atingindo na região de Antonina-Paranaguá uma largura aproximada de 50 Km. As praias arenosas estendem-se ao longo de todo o litoral de mar aberto, interrompidas apenas por alguns pontais rochosos e pela desembocadura das baías (ANGULO, 1993).

O Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) (Figura 1), presente no litoral paranaense, entre 25°16' e 25°34' S e 48°17' e 48°42' W. NOERNBERG *et al.* (2006) estimaram que o CEP apresenta uma superfície líquida de 551,8 km², sendo que em 136 km² são encontrados baixios, representando 24,6% da área do corpo de água, as áreas de terras úmidas (manguezais, marismas) contemplam 286,6 km². O CEP é constituído por dois eixos principais: o eixo Leste-Oeste (L-O), representado pelas baías de Paranaguá e Antonina, com cerca de 56 km de comprimento e o eixo Norte - Sul (S-N, mais precisamente>NNL-SSO), representado pelas baías das Laranjeiras, Guaraqueçaba e Pinheiros, com comprimento aproximado de 30 km e largura máxima, em torno de 13 km, conectadas por canais de maré. Existe uma grande diversidade de ambientes presentes no CEP, como planícies de maré, manguezais, marismas, baixios, canais de maré, praias arenosas e costões rochosos (NOERNBERG, 2001).

A Baía de Paranaguá comunica-se com o mar por três canais localizados entre Pontal do Sul e Ilha do Mel (canal do Sul), entre as ilhas do Mel e das Peças (canal do Norte) e entre as ilhas de Superagüi e das Peças (ANGULO, 1993).

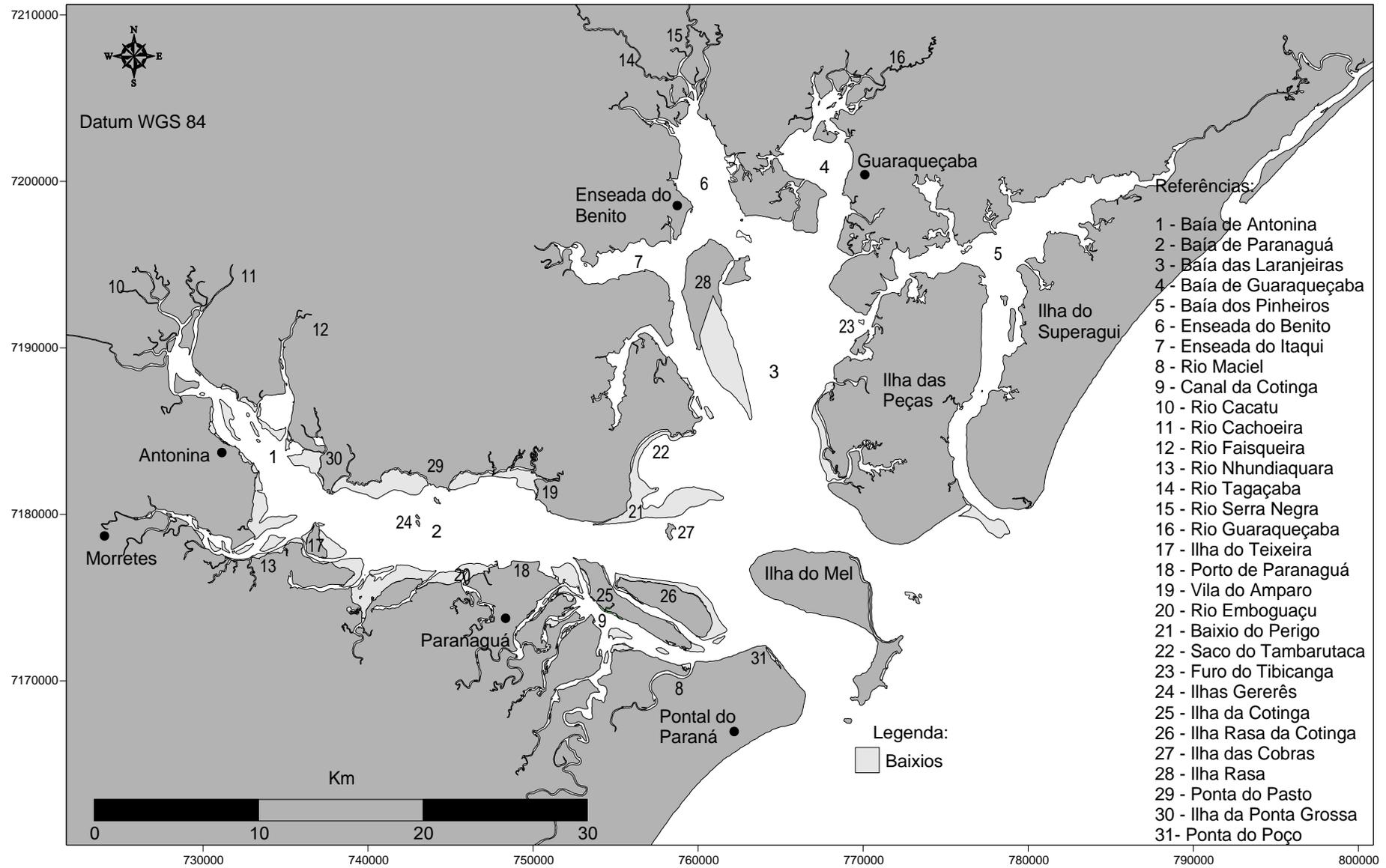


Figura 1: Mapa de localização do Complexo Estuarino de Paranaíba (CEP).

Baseado em características hidrográficas e morfológicas do CEP, NOERNBERG *et al.* (2006) propôs uma classificação com três níveis hierárquicos. O primeiro nível compreende o próprio CEP, o segundo consiste nos setores de Antonina, Paranaguá, Laranjeiras, Pinheiros e Zona de mistura, o terceiro nível encontra-se a delimitação de sete sub-estuários: Cotinga, Nhundiaquara, Cachoeira, Medeiros, Itaqui, Benito e Guaraqueçaba (Figura 2).

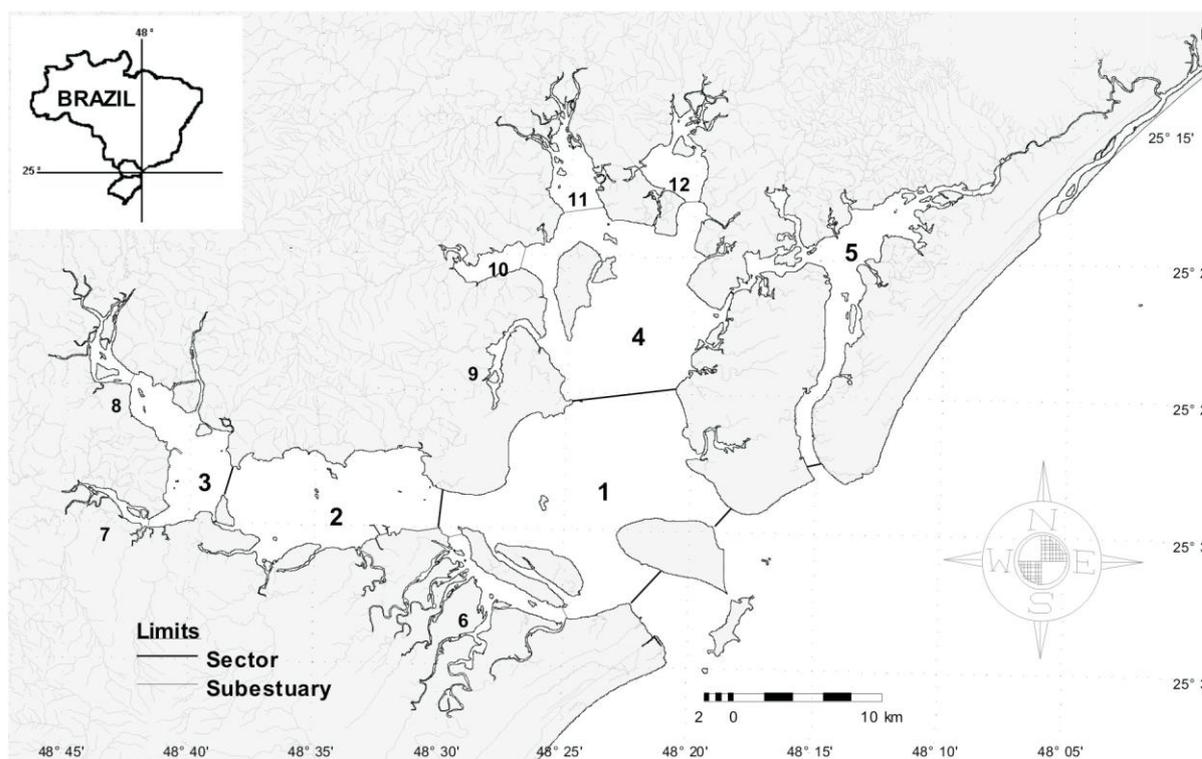


Figura 2: Setores e sub-estuários do Complexo Estuarino de Paranaguá. (Fonte: NOERNBERG *et al.*, 2006).

Legenda: Complexo Estuarino de Paranaguá dividido em setores (1, 2, 3, 4 e 5) e sub-estuários (6,7,8,9,10,11 e 12). 1- Mistura; 2- Paranaguá; 3- Antonina; 4- Laranjeiras; 5- Pinheiros; 6-Cotinga; 7- Nhundiaquaa; 8- Cachoeira; 9- Medeiros; 10- Itaqui; 11- Benito e 12- Guaraqueçaba.

3.2. CLIMA E HIDROGRAFIA

Segundo a classificação de Köppen, a parte de baixa altitude do litoral paranaense, até aproximadamente a cota de 700m, corresponde ao tipo climático Cfa (IAPAR, 2000). A letra “C” indica clima pluvial temperado “f” indica clima sempre úmido com chuva em todos os meses do ano e “a” indica temperatura média do mês mais quente acima de 22°C (BIGARELLA *et al.*, 1978).

As brisas marítimas de E e SE são predominantes ao meio dia. A seguir sopra uma brisa continental proveniente de SW e S e mais raramente de NW (MAACK, 1968). O mês mais quente é janeiro (média de 25°C) e o mais frio é julho (média de 17°C). Os meses mais chuvosos são os de verão sendo que fevereiro apresenta os maiores índices pluviométricos acumulados (SOARES, 1990). A precipitação, na Serra do Mar e na planície costeira, possui média acumulada variando entre 1800 – 3500 mm por ano (IAPAR, 2000).

O Complexo Estuarino de Paranaguá recebe a drenagem de aproximadamente 70% da área da bacia hidrográfica litorânea do Estado do Paraná (MANTOVANELLI, 1999). O Rio Cachoeira apresenta-se como a maior fonte de água doce e material particulado em suspensão para o estuário. Em estudos realizados por MANTOVANELLI (1999), nos anos de 1997 e 1998, os rios Cachoeira e o Nhundiaquara somaram 82% do total de aporte no sistema estuarino, sendo que o Rio Cachoeira contribuiu com 88% da carga de material particulado em suspensão, com uma carga de 355 ton/dia no verão e 88 ton/dia no inverno.

A construção da usina hidrelétrica Parigot de Souza (COPEL), no final dos anos 60, localizada na zona rural do município de Antonina, promoveu a interligação da Bacia hidrográfica do rio Capivari ao rio Cachoeira, incrementando 50% a sua vazão. ODRSKI *et al.* (2003) comparando perfis batimétricos da Baía de Antonina relatou que o aumento da vazão do rio Cachoeira é uma das variáveis que está contribuindo significativamente na aceleração do processo de colmatção dessa baía.

MANTOVANELLI (1999) observou nas baías de Paranaguá e Antonina uma descarga de água doce de aproximadamente de 178 m³ s⁻¹ no período chuvoso e de 47 m³ s⁻¹ no período seco. Estima-se que o aporte médio de água doce para estas

NOERNBERG (2001) observou que a zona de máxima turbidez está diretamente relacionada à intensidade das correntes e, conseqüentemente, às marés de sizígia, e ainda, com menor importância, à estratificação da coluna d'água. Esta região de maior turbidez concentra-se entre as Ilhas Gererês e o Porto de Paranaguá no eixo L-O. No eixo S-N, esta se situa na altura do Furo Tibicanga (baía das Laranjeiras).

A circulação das águas da baía é regida pelas correntes de maré, principalmente as de refluxo, que controlam a erosão e a sedimentação tanto nas baías como nos canais de maré, sofrendo influência sazonal do aporte fluvial (ANGULO, 1993; KNOPPERS *et al.*, 1987).

O Complexo Estuarino de Paranaguá é classificado como parcialmente misturado do tipo B. Estes estuários são normalmente rasos e a salinidade aumenta de montante para jusante em todas as profundidades (MARONE *et al.*, 1997). A maré apresenta regime semi-diurno. A variação média da altura da maré é de 2,7 m na sizígia e 2,0 m na quadratura na porção inferior do estuário (Baía de Antonina); de 2,09 m na sizígia e 1,70 m na quadratura na porção mediana do estuário (Baía de Paranaguá); e de 1,74 m na sizígia e 1,30 m na quadratura na região da desembocadura (Ilha da Galheta) (MARONE e JAMIYANAA, 1997). A onda de maré percorre a distância entre a Ilha da Galheta e Antonina em 2,2 - 2,5 horas durante a quadratura e entre 1,67 a 1,83 horas durante a sizígia (MARONE e JAMIYANAA, 1997).

As correntes de maré vazante são mais intensas do que as de maré enchente (MARONE *et al.*, 1997) (Figura 4). Na baía de Antonina, as velocidades máximas de enchente são de $0,5 \text{ ms}^{-1}$ (direção NNO) e de $0,8 \text{ ms}^{-1}$ (direção SSE) na vazante. Na região entre as Ilhas do Teixeira e dos Gererês a velocidade máxima das correntes na enchente e vazante são $0,5 \text{ ms}^{-1}$ (direção NNO) e $0,9 \text{ ms}^{-1}$ (direção SSE), respectivamente. Na região frontal ao Porto de Paranaguá a velocidade máxima das correntes de maré enchente é de 1 ms^{-1} (direção OSO) e, de $1,1 \text{ ms}^{-1}$ na maré vazante (direção ENE). Das proximidades do Porto de Paranaguá até a região da desembocadura do CEP, a velocidade máxima das correntes na maré enchente é de $0,6 \text{ ms}^{-1}$ (direção NNO) e de 1 ms^{-1} na maré vazante (direção SSE) (MARONE *et al.*, 1997). As velocidades máximas das correntes de maré em superfície, na região próxima à desembocadura, são de $0,32 \text{ ms}^{-1}$ na enchente (direção ONO) e $0,87 \text{ ms}^{-1}$ na vazante (direção ESE) (MARONE *et al.*, 1997).



Figura 4: Carta das correntes de maré de sizígia do Complexo Estuarino de Paranaguá. (MARONE *et al.*, 1997).

3.3. ASPECTOS SOCIOECONÔMICOS

O CEP abrange cinco municípios: Antonina, Morretes, Paranaguá, Guaraqueçaba e Pontal do Paraná, com uma população estimada de 200.000 habitantes, sendo que a maioria reside em Paranaguá, com 139.796 habitantes, segundo a estimativa do censo do IBGE (2009).

A maioria das cidades brasileiras tem um problema em comum, a precariedade dos serviços de saneamento básico. O litoral paranaense não difere dos demais nesse quesito, conforme dados obtidos de alguns dos municípios do CEP que mostram que a porcentagem de coleta e tratamento de esgoto varia entre 16 – 28% (IPARDES, 2009). No município de Antonina a situação é ainda mais crítica. Esse município não conta com o serviço de tratamento de esgoto. Muitas residências desse município contam com fossas sépticas, mas grande parte despeja seus efluentes na superfície do solo ou então, o esgoto é destinado para o corpo receptor mais próximo, o manguezal (ADEMADAN, 2006).

Reflexo da ineficiência deste serviço pode ser visto nos trabalhos de KOLM *et al.* (2002), através de análises de coliformes fecais realizadas nas águas ao redor da cidade de Paranaguá, que demonstraram poluição por esgotos, e no estudo de BRAUN (2006) que utilizou esteróis como marcadores de poluição por esgotos no CEP, constatando contaminação apenas no eixo Leste-Oeste, mais precisamente nos sedimentos que margeiam a cidade de Paranaguá.

O produto interno bruto (PIB) do litoral paranaense tem como principal atividade a prestação de serviços (66,6%), seguida da indústria (32,1%) e por último a agropecuária (1,2%) (IBGE, 2009). LAUTERT *et al.* (2006) relatam a importância da atividade pesqueira, não apenas como fonte de alimento para as famílias dos pescadores, mas também na geração de empregos, já que apenas no município de Paranaguá existem mais de 2.000 pescadores associados, que vivem da pesca de peixe, camarão e cultivo de ostra.

A vocação portuária da Baía de Paranaguá data do século XVI, onde se encontrava o último porto mais austral da colônia portuguesa, o atracadouro de Paranaguá. Ainda neste século foram fundadas as primeiras vilas na baía, a ocupação era motivada pela exploração de minérios (ouro) e produtos primários como a farinha de mandioca, açúcar e pau-brasil (SOARES & LAMOUR, 2008).

Com a construção da ferrovia que ligava Curitiba à Paranaguá, na década de 1930, ocorreram grandes investimentos no município, juntamente com a construção de um novo porto, nas margens da baía, facilitando o acesso de navios. No entanto, o porto de Antonina situado ao extremo oeste da baía de Paranaguá, que tinha intenso movimento no início do século passado, sendo o quarto maior porto brasileiro, foi reduzindo suas atividades, chegando quase à sua extinção devido a dificuldades de navegação (lajes submersas) e aos investimentos e modernização do porto de Paranaguá. Tais reveses fizeram com que o porto de Antonina perdesse importância, sendo reativado na década de 90 com um terminal portuário especializado em cargas frigorificadas (SOARES & LAMOUR, 2008).

O município de Guaraqueçaba, situado ao norte do Complexo Estuarino de Paranaguá, teve importância portuária no final do século XIX e início do século XX, com rota regular de barcos a vapor, onde o principal produto de exportação era a banana. No entanto, Guaraqueçaba cessou sua atividade portuária ao longo do século, perdendo importância graças ao crescimento dos portos de Antonina e Paranaguá, praga sobre os bananais e a transformação da região em diversos tipos de unidades de conservação (SOARES & LAMOUR, 2008).

A Baía das Laranjeiras é circundada por várias unidades de conservação; embora esse sistema sofra influência da cidade de Guaraqueçaba, ele apresenta um reduzido grau de perturbação antrópica, principalmente por causa do seu difícil acesso, quando comparado às Baías de Paranaguá e Antonina. A pesca e o turismo são as principais atividades econômicas, tendo uma pequena contribuição da agricultura e do extrativismo (ostra, caranguejo e outros).

3.4. PASSIVOS AMBIENTAIS E ATIVIDADES ANTRÓPICAS

Dentro do Complexo Estuarino de Paranaguá, o eixo Leste – Oeste concentra as principais atividades potencialmente poluidoras para esse sistema. O Programa CAD III (Contaminantes, assoreamento e dragagem) (ADEMADAN, 2006) realizou o levantamento de passivos ambientais presentes na bacia de drenagem das baías de Paranaguá e Antonina.

As principais fontes potencialmente poluidoras no município de Antonina são os cinco lixões (apenas um ativo), uma fábrica de papel, uma indústria de ferro desativada e o Porto Barão do Tefé, que possui um antigo pátio para depósito de carvão.

No município de Morretes os passivos ambientais são dois lixões, sendo apenas um ativo e três fábricas de papel.

Em Paranaguá os principais passivos ambientais são decorrentes da indústria de fertilizantes. Entre produção e depósito existem 15 (quinze) indústrias no ramo de fertilizantes nesse município. Os passivos gerados por indústrias não se restringem apenas à de fertilizantes, já que também há nesse município armazéns de grãos, terminais petroquímicos e o lixão do Imbocuí, em funcionamento há cerca de 30 anos.

SÁ (2008) investigou a geoquímica do arsênio nos sedimentos superficiais da baía de Paranaguá. Ele sugere que o enriquecimento das concentrações de arsênio no sedimento superficial esteja associado com as fontes antrópicas situadas nesse município. Entre as diferentes fontes existentes ele ressalta as atividades portuárias e industriais, sendo a produção de fertilizantes fosfatados a fonte mais provável.

3.5. CARACTERÍSTICAS SEDIMENTOLÓGICAS

LAMOUR *et al.* (2004) evidenciaram uma nítida diferenciação entre os dois eixos principais do CEP na distribuição dos valores do diâmetro médio dos sedimentos de fundo (Figura 5). No eixo Leste - Oeste os sedimentos apresentam o diâmetro médio menor do que os do Norte - Sul, com exceção da foz dos rios Nhundiaquara, Faisqueira e Cachoeira, onde variam de areia muito grossa a grossa. Os sedimentos superficiais do eixo Norte - Sul possuem o diâmetro médio maior do que em Paranaguá, exceto na Baía de Guaraqueçaba e Enseada do Benito, onde os sedimentos são mais finos. CAZATI (2006) e SÁ (2008), em estudos pontuais, utilizando testemunhadores, encontraram sedimentos finos na Enseada do Benito, variando de silte muito fino à silte grosso.

SOARES (1990) e SOARES & BARCELOS (1995), observaram uma independência entre as Baías de Paranaguá e Laranjeiras quanto ao recebimento de sedimentos por parte das áreas fontes, relatando ainda, pequena troca de sedimentos de fundo entre os dois eixos principais.

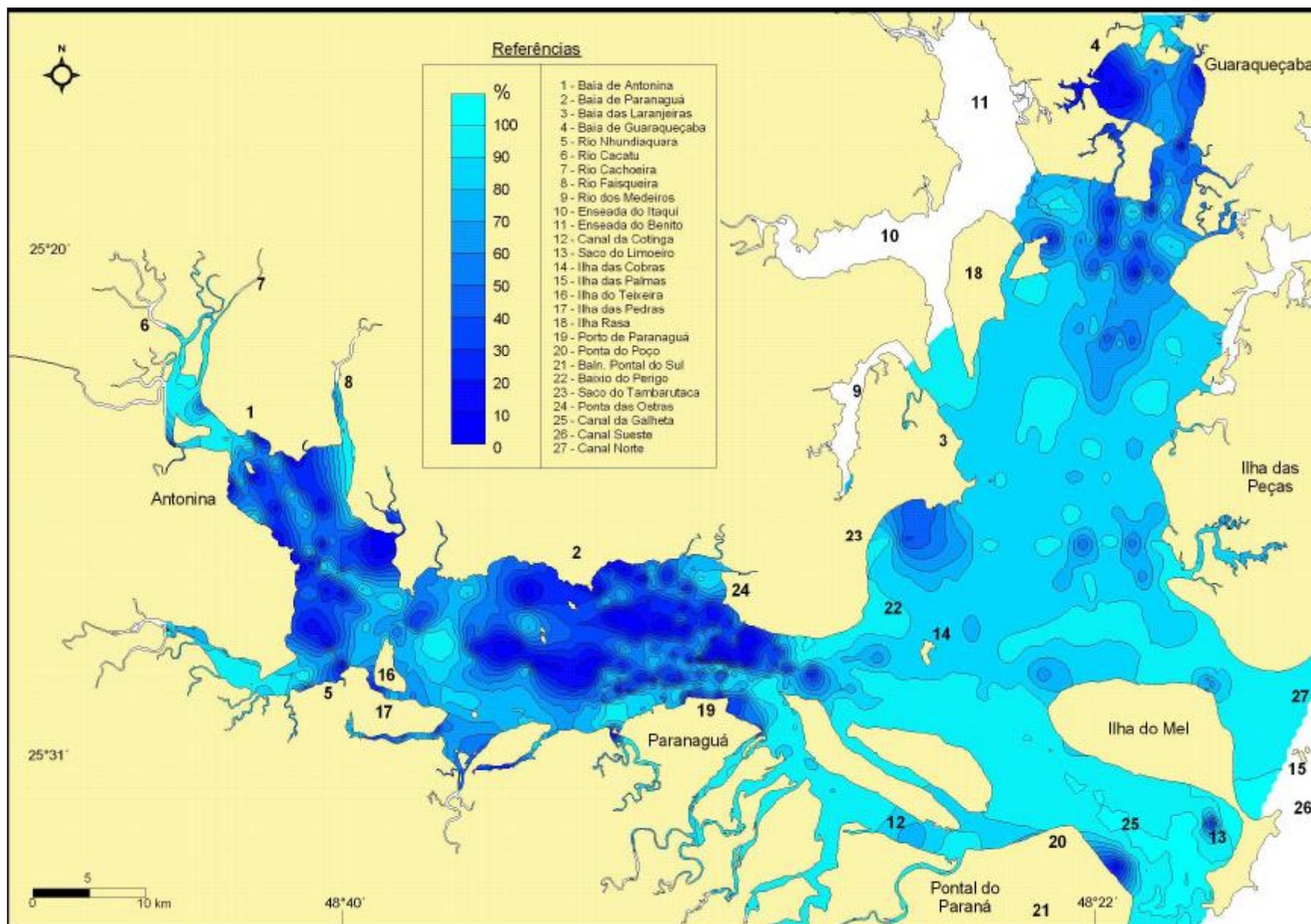


Figura 5: Mapa de distribuição das porcentagens de sedimentos grossos do Complexo Estuarino de Paranaguá. (Fonte: LAMOUR et al., 2004).

As porcentagens de matéria orgânica (MO) variam junto com a distribuição granulométrica. Nas proximidades do município de Antonina, são encontrados os maiores teores de MO, chegando até 35%, seguidos da margem norte da baía de Paranaguá, com valores que chegam a 25%. Na baía das Laranjeiras predominam porcentagens entre 0 e 5%, com valores próximos a 10% na baía de Guaraqueçaba (LAMOUR *et al.*, 2004), como pode ser visto na Figura 6.

CAZATI (2006) encontrou teores de fósforo total no sedimento variando de 21,8 – 653,9 $\mu\text{g.g}^{-1}$, sendo que as maiores concentrações foram encontradas na Enseada do Benito e os menores teores nas cercanias da Ilha do Mel. Nos sedimentos das baías de Paranaguá e Laranjeiras, a concentração de P-total foi similar, porém próximo ao município de Paranaguá foi verificado uma predominância da forma inorgânica, enquanto que nos sedimentos da baía de Laranjeiras as frações orgânicas e inorgânicas se equivaleram.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. AMOSTRAGEM DE SEDIMENTOS

O desenho amostral estabelecido para o mapeamento das concentrações e fracionamento do Fósforo no Complexo Estuarino de Paranaguá contemplou 320 pontos de coleta, cobrindo seus dois eixos principais, além de desembocaduras de alguns rios e canais de maré. Todos os pontos foram georreferenciados, utilizando o datum WGS 84 (Figura 7).

As campanhas de amostragem ocorreram nos meses de junho e julho de 2009, com um total de sete saídas de campo. Os sedimentos foram coletados com o auxílio de um amostrador de fundo, tipo *Petite Ponar*. Após a retirada da draga da água, mediu-se o pH dos sedimentos com o auxílio de um pH-metro da marca Analion modelo PM-602, inserido cuidadosamente na camada superficial. Infelizmente, durante a campanha amostral, o eletrodo que utilizávamos na medição do pH dos sedimentos sofreu avarias e foi possível apenas realizar medidas no eixo Leste-Oeste do CEP.

Em seguida, com auxílio de uma espátula plástica retirou-se uma alíquota da amostra (2 cm superficiais), a qual foi acondicionada em saco plástico, hermeticamente fechada e colocada sob refrigeração até a chegada em laboratório, onde foi congelada até posterior análise das frações de fósforo. Uma fração residual da amostra (~150 g) foi separada, ainda na embarcação, e levada para o Laboratório de Oceanografia Geológica (LOGEO) do Centro de Estudos do Mar (CEM), onde foi congelada até a realização das análises sedimentológicas (granulometria, carbonatos e matéria orgânica).

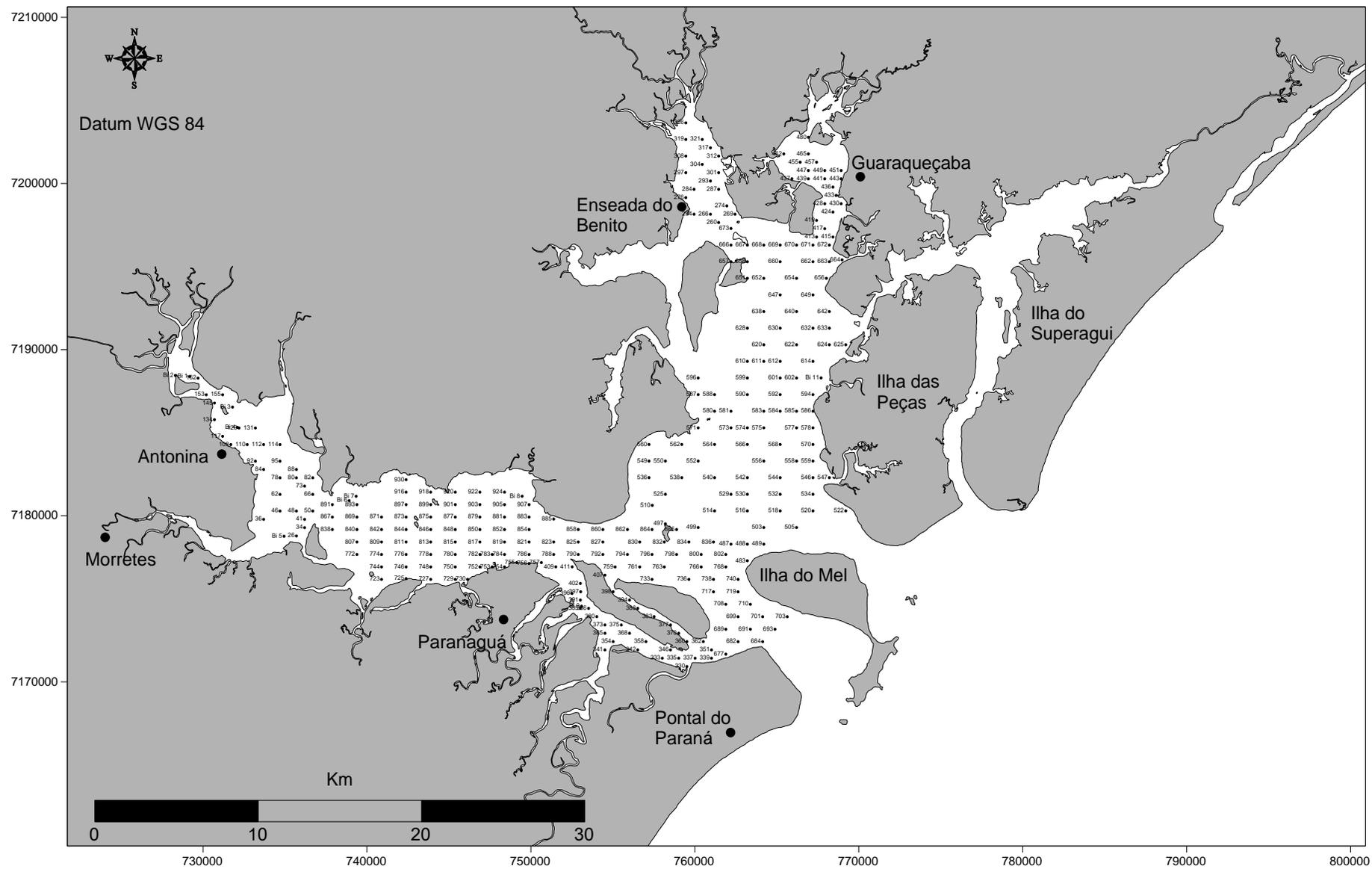


Figura 7: Distribuição dos pontos amostrais no CEP.

4.2. AMOSTRAGEM DA COLUNA D' ÁGUA

In situ também foram mensurados os seguintes parâmetros para a água de fundo: temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido e pH, todos esses utilizando-se da multi-sonda YSI, além da transparência da água, medida com o disco de Secchi, e a profundidade com o ecobatímetro acoplado no GPS Garmin.

O mapa batimétrico do Complexo Estuarino de Paranaguá foi gerado a partir das profundidades dos pontos amostrais, não levando em conta os efeitos da maré, servindo assim somente como uma estimativa aproximada de profundidade do CEP.

4.3. FRACIONAMENTO DO FÓSFORO NO SEDIMENTO

As análises de fósforo no sedimento seguiram a metodologia descrita por ASPILA *et al.* (1976) (Figura 8). As amostras foram descongeladas em temperatura ambiente e levadas à estufa com temperatura máxima de 60°C até peso constante, em seguida foram maceradas e guardadas em tubos plásticos previamente descontaminados em solução de HCl 10%.

Para a análise de P-total (orgânico + inorgânico), uma alíquota de aproximadamente 0,2 g de sedimento seco foi calcinada em mufla com temperatura de 450°C por 2 horas e 30 minutos, utilizando cadinhos de porcelana. As amostras foram transferidas para tubos de centrifugação aos quais foram adicionados 10 ml de ácido clorídrico (HCl) 1N, em seguida colocadas em mesa agitadora por 16 horas à 180 rotações por minuto e centrifugadas à 2500 rotações por minuto pelo período de 15 minutos. Uma alíquota de 1 ml do extrato acidificado foi retirada e diluída em água deionizada, completando um volume final de 20 ml (fator de diluição 1:20), seguida de análise colorimétrica como fósforo inorgânico dissolvido (GRASSHOFF *et al.*, 1983), adicionando 0,4 ml de ácido ascórbico e 0,4 ml de reagente de mistura para fosfato, em baterias de 10 amostras. A reação é completa após 10 minutos e o composto formado é estável por algumas horas. A leitura das amostras foi realizada no intervalo de 10 a 15 minutos, após a adição dos reagentes, a fim de minimizar possíveis interferências com o silicato.

A absorbância foi mensurada utilizando um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-1601PC, em um comprimento de onda de 880 nm.

O fósforo inorgânico (P-inorg) foi determinado seguindo o mesmo procedimento para o P-total, porém, em alíquota de sedimento seco não calcinado em mufla. As concentrações de fósforo orgânico (P-org) foram determinadas de forma indireta, pela diferença entre os teores de fósforo total e inorgânico:

$$\text{P-org} = \text{P-total} - \text{P-inorg}$$

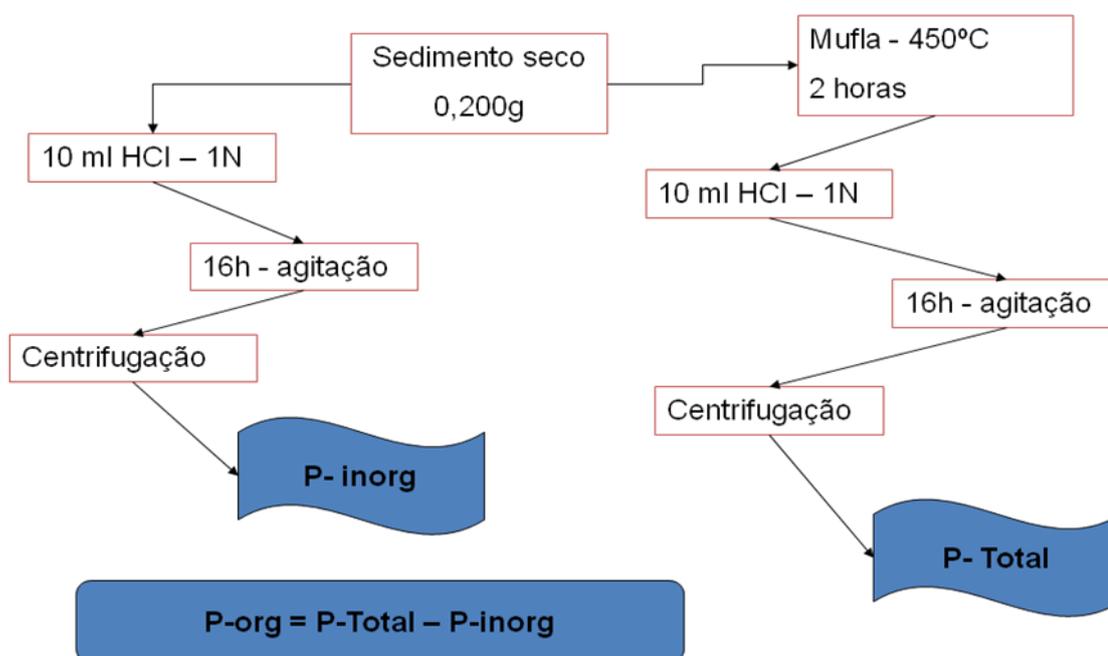


Figura 8: Esquema do fracionamento do fósforo (ASPILA *et al.*,1976).

Os teores de fósforo no sedimento foram determinados por intermédio de uma curva de calibração, com fator de diluição de 1: 20, construídas a partir da solução estoque de KH_2PO_4 de $10.000 \mu\text{mol L}^{-1}$. Mediante sucessivas diluições, em balões volumétricos de 100 ml, obtiveram-se as seguintes concentrações: 25; 20; 10; 5; 2,5 e $1 \mu\text{mol L}^{-1}$. Para a determinação do “Branco” utilizou-se apenas água deionizada. Em todas as soluções foi adicionado 5 ml de HCL 1N.

No intuito de reduzir possíveis erros, realizaram-se análises da qualidade dos reagentes. O reagente mais sensível a alterações é o ácido ascórbico, que em boas condições é incolor. Para testar sua eficácia foram efetuados testes dos reagentes antes de realizar as baterias de amostras. O teste é realizado em réplicas e consiste

da leitura de um “Branco” (água deionizada) e um “Padrão” (0,5 µM de KH₂PO₄), tratados como amostras. Após a leitura é calculado um fator de calibração, o qual deve estar entre 8 – 12, para uma cubeta de 5 cm de percurso ótico, como na equação abaixo:

$$F = \frac{1}{(a - b)}$$

Onde:

a = média do padrão;

b = média do branco;

F = Fator

A replicabilidade do método foi avaliada mediante a extração de sete réplicas de uma mesma amostra para fósforo total, estimando-se a média e o desvio padrão das análises.

4.4. GRANULOMETRIA, MATÉRIA ORGÂNICA E CARBONATOS

As análises granulométricas foram realizadas no laboratório de oceanografia geológica (LOGEO – CEM/UFPR), seguindo as metodologias descritas por SUGUIO (1973). As frações grossas foram determinadas por peneiramento e a fração fina por pipetagem.

A metodologia adotada para a obtenção da percentagem de carbonato de cálcio presente nas amostras foi descrita por GROSS (1971). Esse valor é obtido pela diferença entre os pesos inicial (cerca de 10g de sedimento) e final, após o ataque com ácido clorídrico (HCl 10%).

A matéria orgânica foi determinada pelo método de oxidação com peróxido de hidrogênio (H₂O₂), descrito por GROSS (1971). O teor de MO é obtido pela diferença de peso da amostra antes e depois da oxidação, como na equação a seguir:

$$P_{MO} = (P_I - P_F) - P_{filtro}$$

Onde:

P_{MO} = Peso da MO

P_I = Peso inicial da amostra (sedimento + MO)

P_F = Peso final (sedimento + filtro)

P_{filtro} = Peso do filtro (desumidificado)

A transformação do peso da matéria orgânica em porcentagem (T_{MO}) se dá pela seguinte equação:

$$T_{MO} = \frac{P_{MO} \times 100}{P_I}$$

4.5. CONFECÇÃO DE MAPAS

Os mapas de distribuição superficial das frações de fósforo e dos parâmetros ambientais e sedimentológicos foram gerados no programa Surfer 8.0 (Golden Software Surfer), mediante a metodologia de estimação espacial por triangulação com interpolação linear, que conecta os pontos amostrais através de triângulos e interpola os valores entre eles. É considerado um método de estimação direto, onde os contornos derivam do padrão original dos dados, não permitindo a extrapolação e limitando as estimativas somente dentro da área amostrada (SURFER 8.0, 2002).

4.6. ANÁLISES ESTATÍSTICAS

A fim de estimar o grau de significância realizou-se o cálculo dos coeficientes de correlação linear de Pearson. Foram considerados significativos os coeficientes de correlação linear com nível de significância $p < 0,001$, devido ao elevado grau de liberdade ($gl=242$) que permite que baixas correlações tenham significância para $p < 0,05$. As análises de correlação e a estatística descritiva (média, desvio padrão) foram efetuadas no programa “Statística 7.0”.

4.7. ÍNDICE DE POLUIÇÃO POR FÓSFORO

Para avaliar o grau de contaminação por fósforo nos sedimentos superficiais do CEP, utilizou-se um índice proposto por ZHANG *et al.* (2008), inicialmente para ambientes lacustres. Segundo a classificação sugerida por estes autores, os ambientes que apresentam concentrações de P-total $< 500 \mu\text{g.g}^{-1}$ são considerados não poluídos, entre $500 < \text{P-total} < 1300 \mu\text{g.g}^{-1}$ são moderadamente poluídos; e acima de $1300 \mu\text{g.g}^{-1}$ são considerados altamente poluídos.

5. RESULTADOS

5.1. VALIDAÇÃO DOS DADOS DE FÓSFORO

5.1.1. Curva de Calibração

Os resultados das absorbâncias obtidas das diversas diluições realizadas a partir da solução estoque de KH_2PO_4 de $10.000 \mu\text{mol L}^{-1}$ para construção da curva de calibração, são apresentados a seguir, na Tabela 2 e na Figura 9:

Tabela 2: Resultados das concentrações obtidas para a construção da curva de calibração.

[PID] ($\mu\text{mol/L}$)	0	1	2,5	5	10	20	25
Abs.	0,0076	0,0946	0,2817	0,5623	1,1257	2,2507	2,8721
	0,0038	0,1165	0,2836	0,5665	1,1387	2,2802	2,9138
	0,0028	0,1168	0,2842	0,5686	1,1379	2,2904	2,9138

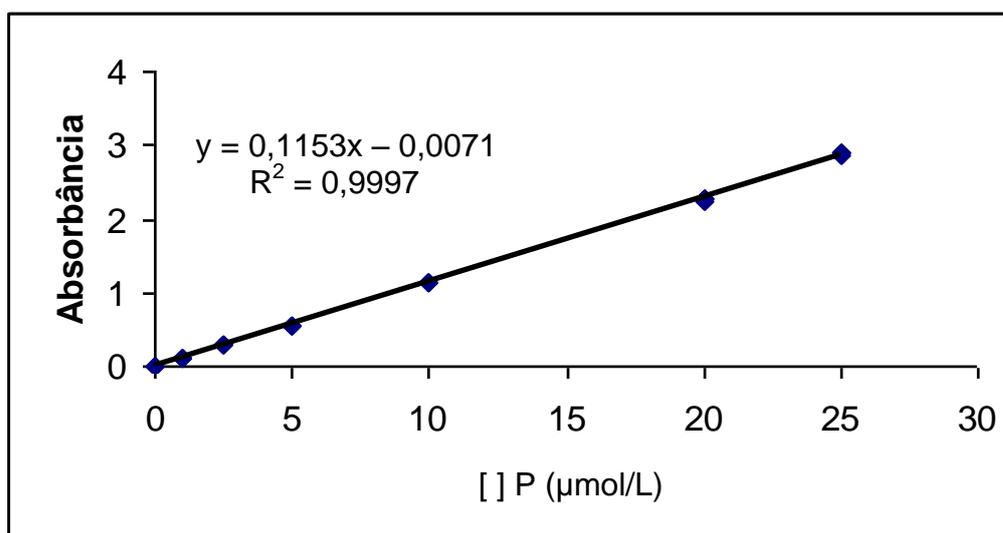


Figura 9: Curva de calibração das concentrações de fósforo inorgânico dissolvido (PID).

Mediante a construção da curva de calibração, foi possível determinar a equação da linha de tendência, que permitiu calcular as concentrações efetivas de fósforo no sedimento. A equação é expressa por:

$$X = (Y + 0,0071)/0,1153$$

Onde:

“X” é a concentração efetiva de fósforo e

“Y” é a absorbância obtida nas análises.

As absorbâncias obtidas durante a construção da curva se mostram coerentes, uma vez que o coeficiente de correlação linear desta equação encontrou-se muito próximo a 1 ($R^2 = 0,9997$).

5.1.2. Teste de replicabilidade

No intuito de avaliar a eficácia e a reprodutibilidade do método, replicamos uma amostra sete vezes, utilizando os procedimentos para a extração de fósforo total e com isso obtivemos o desvio padrão das análises. A amostra escolhida para esse teste foi a de número 360, que parecia ser homogênea. Os resultados deste teste são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados do teste de replicabilidade do método.

Réplica	[] $\mu\text{g.g}^{-1}$	Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
1	139,75	141,94	2,81	1,99
2	140,97			
3	139,53			
4	138,11			
5	145,77			
6	139,60			
7	144,28			

A concentração média obtida nesse teste foi de 141,94 $\mu\text{g/g}$, com o desvio padrão de $\pm 2,81$. Ao relacionarmos o valor do desvio padrão encontrado com a média das amostras obtivemos o desvio padrão relativo de 1,99%.

5.2. DESCRITORES AMBIENTAIS DA ÁGUA

5.2.1. Transparência da coluna d' água

A transparência da coluna d' água variou de 0,5 a 4,2 metros, dentro do CEP. Como esperado, a maior transparência foi encontrada na região perto da desembocadura da baía e no setor Mistura, diminuindo à montante (Figura 10).

No setor correspondente a Baía de Antonina, a menor transparência observada foi de 1,1 metros e a maior 2,1 metros, a média para esse setor foi de $1,4 \pm 0,2$ metros, $n=34$.

Na Baía de Paranaguá foi observado um gradiente de transparência na coluna d' água, com valores entre 2,2 – 0,2 metros, com média de $1,3 \pm 0,5$, $n=67$. Na margem sul a coluna d'água possui uma maior visibilidade do que a margem norte, com exceção de alguns pontos isolados, localizados na desembocadura do rio Emboguaçú e aos redores da área portuária, que possuem transparências próximas às encontradas na margem norte.

No setor correspondente ao sub-estuário da Cotinga foi encontrada a maior transparência da coluna d' água, dentro do CEP (4,2 metros), e também a maior média ($2,1 \pm 0,8$, $n=34$). O setor Mistura obteve a segunda maior média nos valores de transparência da coluna d'água ($1,8 \pm 0,6$, $n=90$). A transparência da água neste setor variou entre 0,4 – 3,1 metros.

No eixo Norte-Sul, a transparência variou entre 0,3 – 1,9 na Baía das Laranjeiras (média de $1,1 \pm 0,3$, $n=65$); de 0,5 à 1,5 metros na Enseada do Benito, média de $0,9 \pm 0,2$ ($n=14$). Na Baía de Guaraqueçaba a transparência da coluna d'água variou entre 0,7 – 1,9, com média de $1,3 \pm 0,3$ ($n=14$).

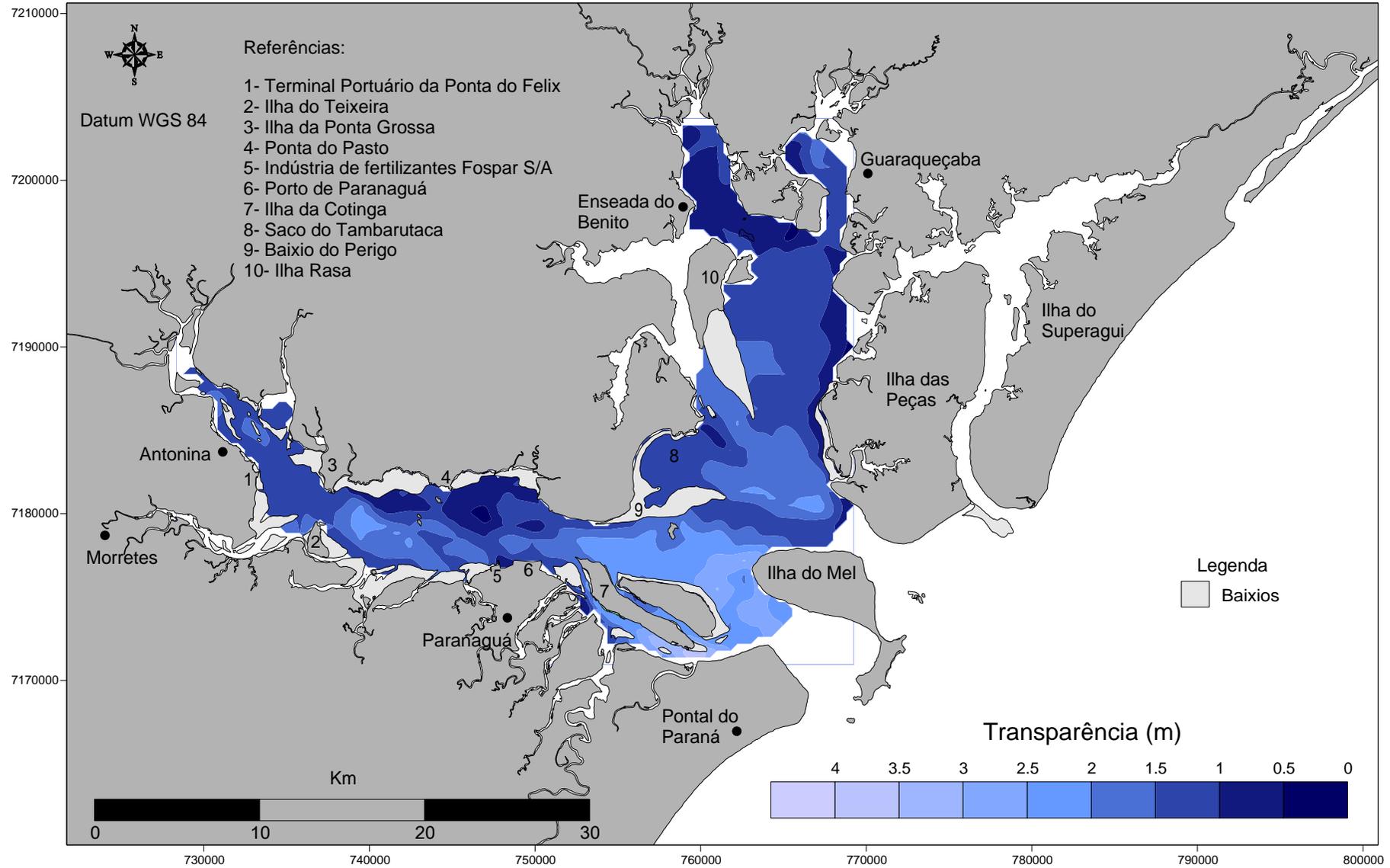


Figura 10: Distribuição espacial da transparência da coluna d'água no CEP.

5.2.2. Temperatura da água de fundo

A temperatura da água de fundo variou entre 17,2 °C (próximo à foz do rio Cachoeira) – 21,6 °C (baixio do Perigo), com temperatura média de 19,5 °C (Figura 11).

No setor Mistura, nas proximidades do Saco do Tambarutaca foram registradas as maiores temperaturas, durante as campanhas amostrais. Essa região é caracterizada por baixa profundidade, e durante a maré seca se forma um imenso baixio (Baixio do Perigo). Na Enseada do Benito, também foram registrados valores de temperatura superiores a 20 °C.

Na Baía de Antonina foram registradas as menores temperaturas de água de fundo, com valores abaixo de 18 °C. Apesar de ser um estuário relativamente raso, esse sistema sofre grande influência fluvial.

As diferenças observadas, além da influência de alguns rios e a profundidade da coluna d' água, podem ser reflexos das distintas condições climatológicas observadas durante a campanha amostral.

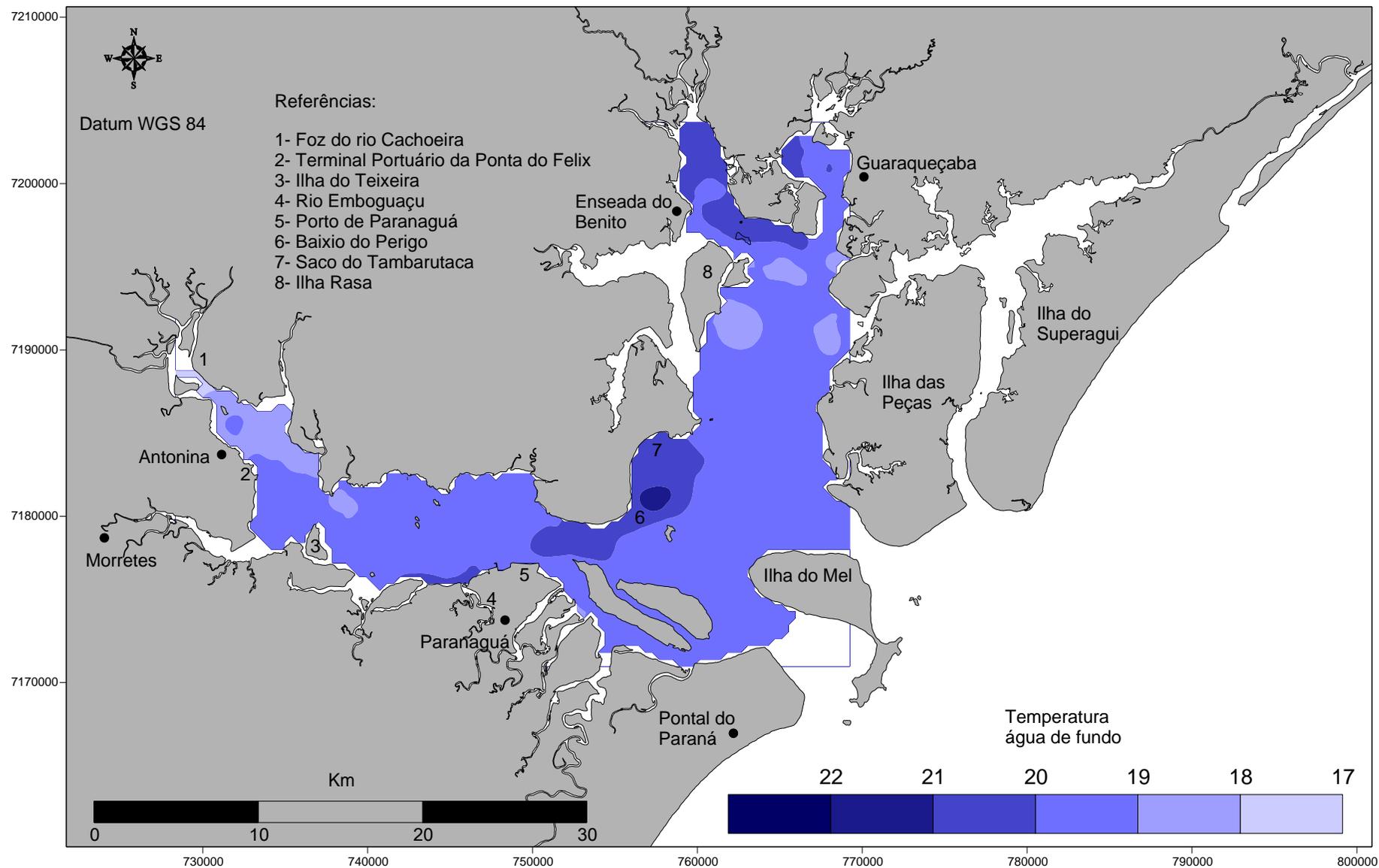


Figura 11: Distribuição da temperatura da água de fundo no CEP.

5.2.3. Distribuição espacial da salinidade no CEP

Os maiores valores de salinidade, na água de fundo, foram encontrados próximos à desembocadura da baía, com um gradiente decrescente em direção ao interior do sistema.

A distribuição espacial da salinidade evidenciou uma setorização halina no Complexo Estuarino de Paranaguá (Figura 12). No setor com maior influência de água oceânica observa-se salinidade acima de 30. Nessa região encontramos o setor Mistura (NOERNBERG *et al.*, 2006) e o sub-estuário da Cotinga.

O segundo setor apresenta salinidade entre 27 a 30, típicas de águas estuarinas. No eixo Leste-Oeste esse setor se encontra entre os limites da vila do Amparo e a Ilha da Ponta Grossa; já no eixo Norte-Sul esse setor se encontra na região Centro-Sul da Baía das Laranjeiras.

O terceiro setor tem salinidade entre 24 a 27, valores estes observados na Enseada do Benito, sul da Baía de Guaraqueçaba e entre os limites das Baías de Paranaguá e Antonina, sistemas com maior influência de águas continentais.

O menor valor de salinidade foi encontrado na região mais à montante da baía de Antonina, com valor próximo a 8,5, onde se encontra a foz do rio Cachoeira. A maior salinidade foi obtida no canal da Cotinga sentido a jusante, com valor de 33,35.

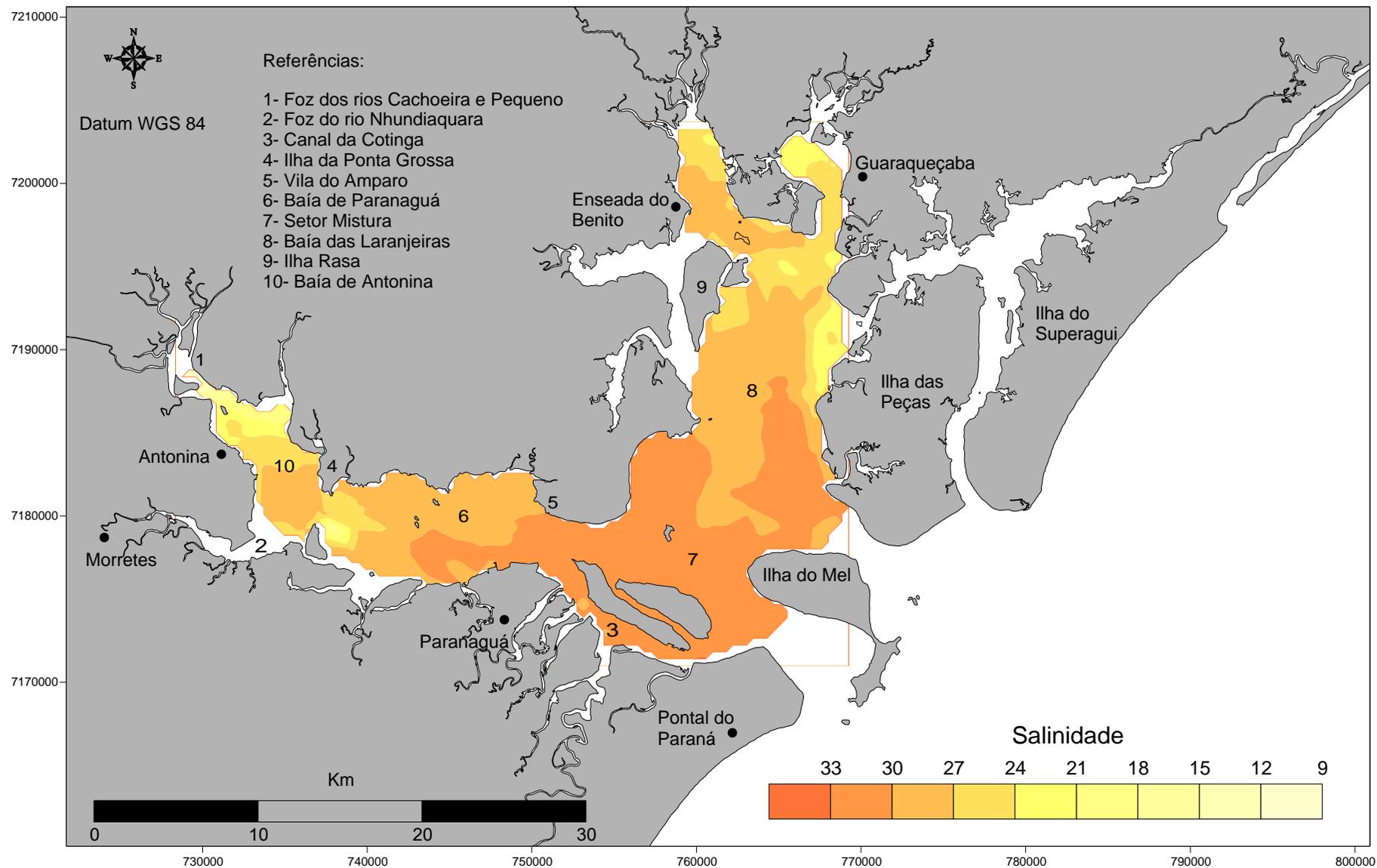


Figura 12: Distribuição espacial da salinidade no CEP.

5.2.4. Saturação de oxigênio na água de fundo

As maiores saturações de oxigênio foram encontradas na zona de mistura (95 – 135%), com seus maiores valores a noroeste da ilha do Mel e no baixio do perigo. Os valores de saturação diminuíram sentido à montante, como podemos observar na figura 13.

Na Baía de Guaraqueçaba encontramos as menores porcentagens de saturação de oxigênio dissolvido, variando entre 72 – 84%. Observam-se também baixos teores na margem norte da Baía de Paranaguá (75 – 85%) e no Centro-Leste da Baía das Laranjeiras.

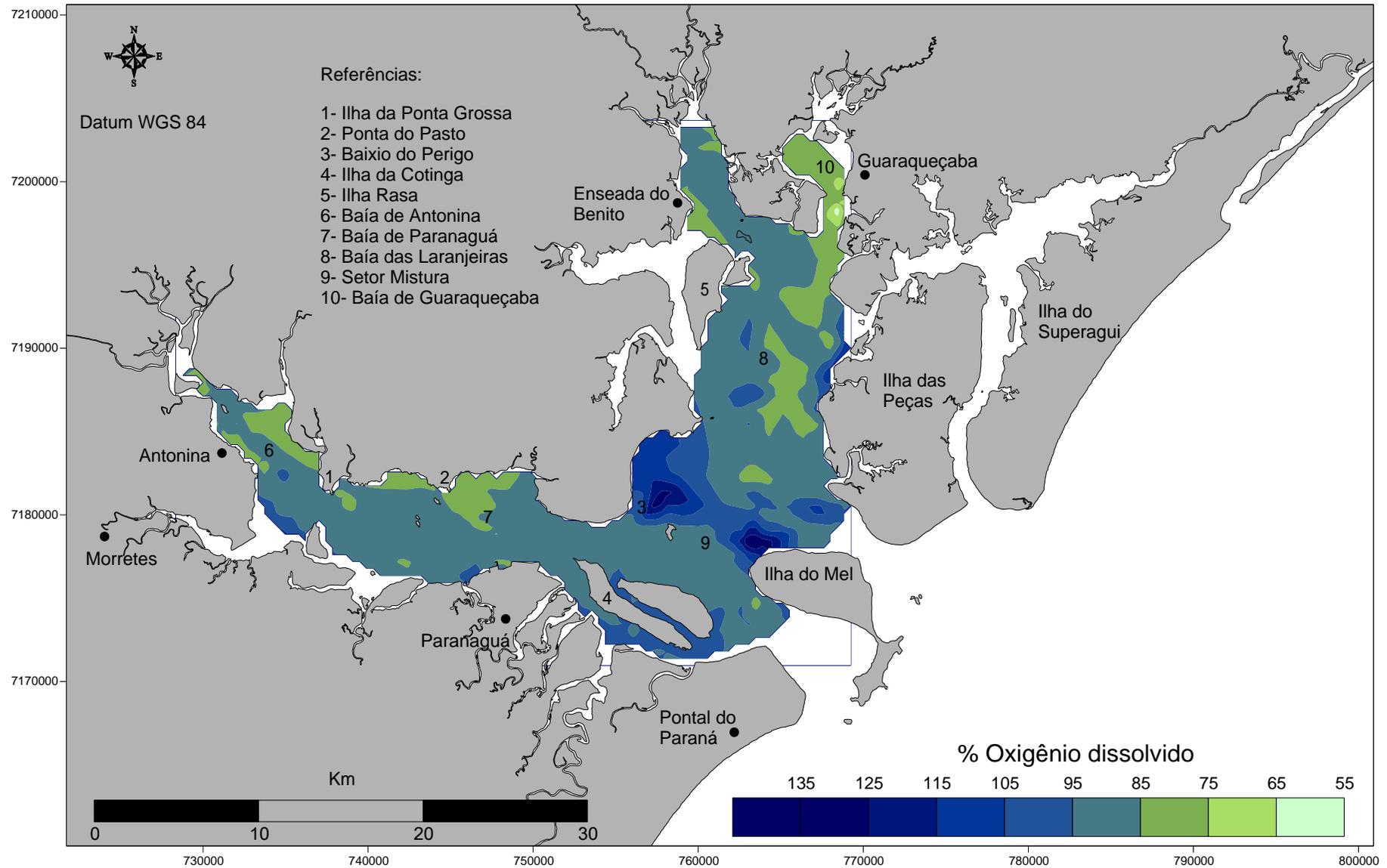


Figura 13: Distribuição espacial da porcentagem de saturação de oxigênio da água de fundo.

5.2.5 .Batimetria

A profundidade média encontrada no CEP foi de 5,9 metros, sendo que a menor profundidade de amostragem foi de 0,5 m e a maior de 25 m (ilha das Cobras).

No eixo Leste – Oeste do CEP, encontramos profundidades superiores a dez metros na margem sul, associadas ao canal de acesso ao porto de Paranaguá (Figura 14). Porém, na margem norte desse setor ocorre formação de baixios. Entre a Ilha da Ponta Grossa até o lado oeste da Ponta do Pasto e da Vila do Amparo até o lado leste da Ponta do Pasto ocorre a formação de baixios. No entanto, entre a Ponta do Pasto e as Ilhas Lamim encontra-se um canal navegável, com profundidade superior a dez metros. Na margem Sul desse setor também ocorre formação de baixios entre a Ilha do Teixeira e o Rio Emboguaçu.

Na Baía de Antonina as maiores profundidades estão associadas ao canal de acesso do Terminal Portuário da Ponta do Felix, com profundidade superior a cinco metros. No interior desse estuário observaram-se regiões rasas, com profundidade inferior a meio metro de lâmina d' água.

No setor Mistura ocorrem as maiores profundidades, pois esta região é rota de acesso aos Terminais Portuários de Paranaguá e de Antonina. Neste setor encontra-se um imenso baixio, conhecido como baixio do Perigo, na região do Saco do Tambarutaca.

Na Baía das Laranjeiras existe a presença de um baixio ao sul da Ilha Rasa. A profundidade decresce a montante, sendo as menores profundidades encontradas no norte desse setor, nas proximidades da Enseada do Benito e da Baía de Guaraqueçaba ocorrem profundidades inferiores a um metro.

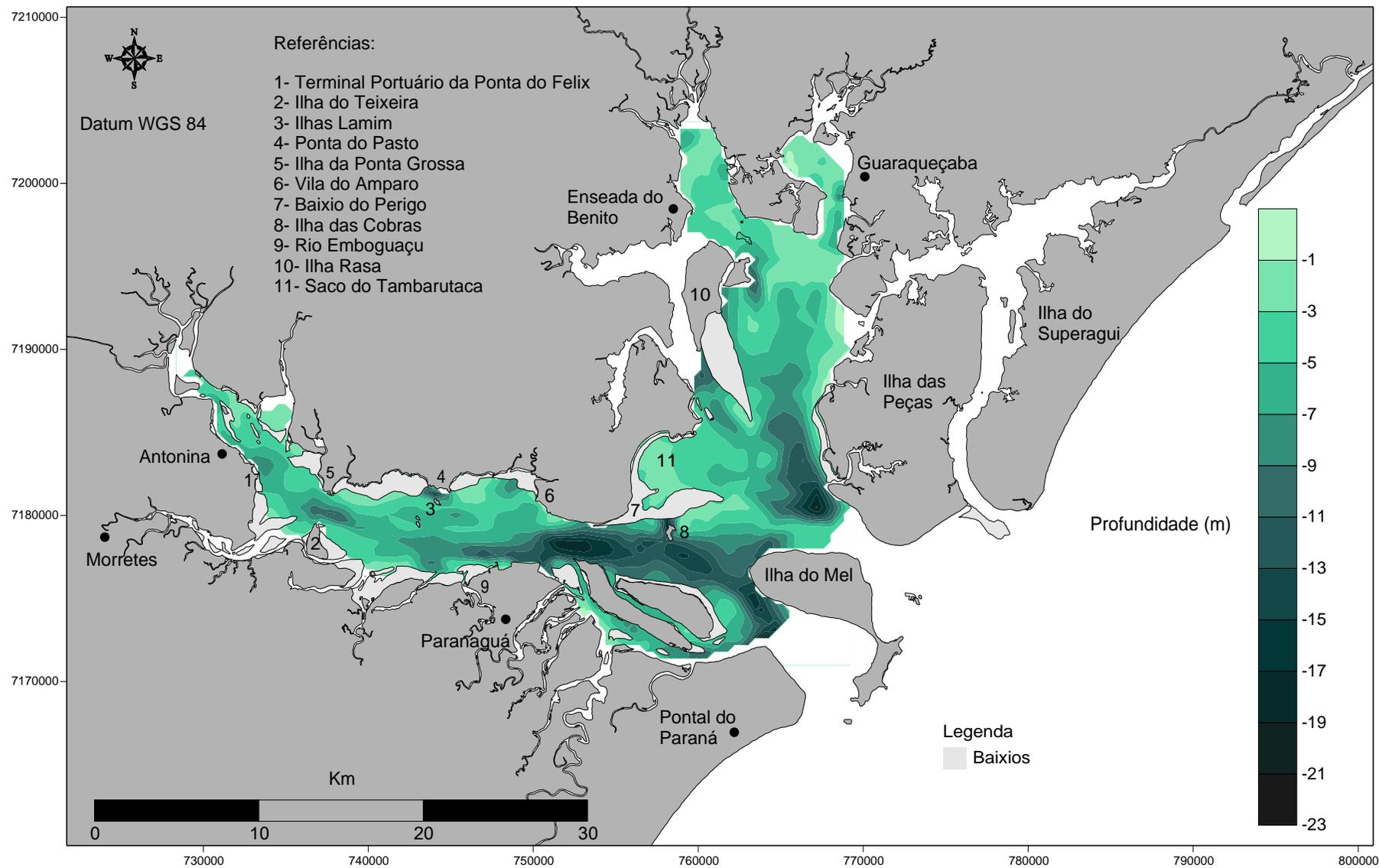


Figura 14: Mapa batimétrico do CEP.

5.3. VARIÁVEIS SEDIMENTOLÓGICAS

5.3.1. Distribuição espacial do potencial hidrogeniônico (pH) nos sedimentos superficiais

Os valores de pH nos sedimentos variaram entre 6,11 e 7,34, com uma média de 7,29 para o eixo Leste – Oeste do CEP (Figura 15). Esses dados se mostram homogêneos, sem grandes variações. Porém, valores mais altos de pH foram observados na região central da baía de Paranaguá e na margem sul desse setor. Na baía de Antonina e na Zona de Mistura os valores de pH foram geralmente mais baixos.

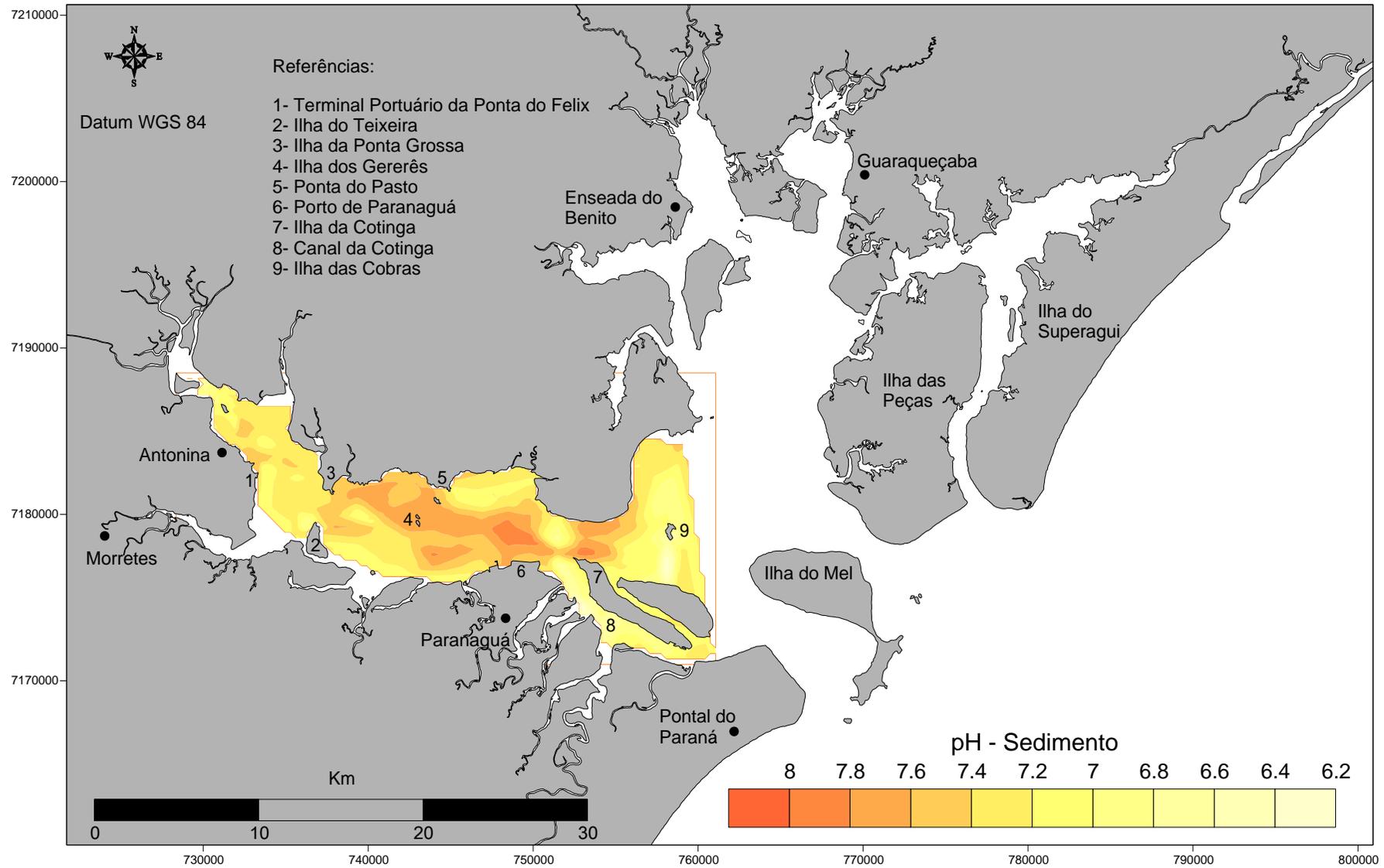


Figura 15: Distribuição espacial do potencial hidrogeniônico nos sedimentos superficiais do CEP.

5.3.2. Relação de Sedimentos Grossos/Finos

No eixo Leste-Oeste ocorrem concentrações de sedimentos finos (silte+argila) próximos a 100%. Observam-se grandes áreas de sedimentos finos na região central da Baía de Paranaguá, entre Antonina e a ilha do Teixeira e na Enseada do Benito (Figura 16).

Na Baía de Antonina observam-se maiores teores de sedimentos grossos no interior do sistema e diminuindo à jusante, sendo predominantemente sedimentos finos entre o terminal Portuário da Ponta do Felix e ilha do Teixeira. Neste setor as porcentagens de finos variaram entre 0,4 – 100%, obtendo uma média de 44,8% \pm 36,3 (n=28).

O setor correspondente à baía de Paranaguá apresentou as maiores concentrações de sedimentos finos na sua região central, margem norte e nas adjacências da área portuária. Os teores de sedimentos finos para esta baía variaram entre 4,6 – 99,5 %, com média de 41% \pm 28,2 (n=62).

A menor porcentagem média de sedimentos finos (11,4% \pm 12,5, n= 34) foi observada no sub-estuário da Cotinga, com valores variando entre 1,78 – 61,8%. O setor de Mistura obteve a segunda menor média de sedimentos finos (15% \pm 19,9, n=75), nesta região ocorrem áreas de sedimentos finos a sudoeste da ilha das Peças, Noroeste da ilha do Mel, ao sul da ilha das Cobras e no saco do Tambarutaca. Os teores de finos neste setor variaram de 0,2 – 88,1 %.

A Baía das Laranjeiras apresenta em quase toda sua totalidade sedimentos grossos (areia). A concentração de finos neste setor variou de 0,5 – 98%, com média de 31% \pm 31,6 (n=33). Nesta baía, os teores de sedimentos finos decresceram de norte para sul.

A Enseada do Benito apresentou a segunda maior média dos teores de finos (48,5% \pm 28,3, n=13) do CEP. Neste sub-estuário observa-se sedimentos mais grossos no seu interior e sedimentos mais finos na região central e ao sul. Os valores de finos variaram entre 1, 8 – 88,7%.

Na Baía de Guaraqueçaba, a concentração de sedimentos finos variou entre 33,7 – 97,8 %. Os sedimentos com maior teor de finos foram encontrados na região central dessa baía e os sedimentos com menores teores de finos foram encontrados

a montante. Esta baía apresentou a maior concentração média de sedimentos finos do CEP ($67,3 \% \pm 22,8$, $n=13$).

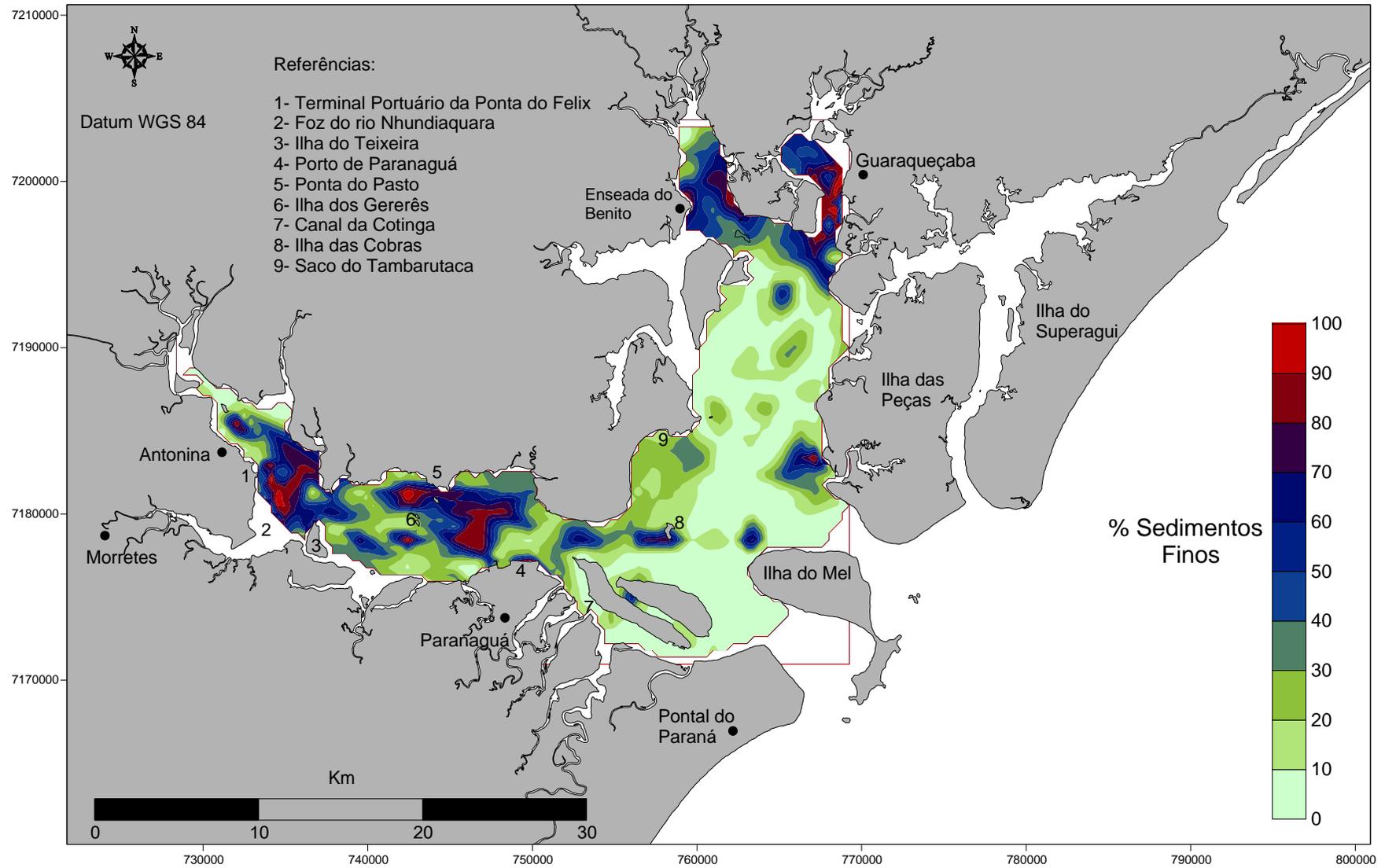


Figura 16: Distribuição espacial dos teores de sedimentos finos no CEP.

5.3.3. Distribuição espacial dos teores de carbonatos nos sedimentos superficiais

Os teores de carbonatos nos sedimentos superficiais do complexo estuarino variaram entre 0,2 – 25,5% (Figura 17). As maiores concentrações ocorreram nas baías de Antonina e Paranaguá.

Na Baía de Antonina os teores de carbonato aumentaram a jusante, variando entre 1,2 – 25,5%, com seu valor máximo encontrado próximo a ilha do Teixeira. Com média de $6,8\% \pm 5,2$ (n=28) para esse setor.

Na Baía de Paranaguá as concentrações variaram entre 0,2 – 24%, com os maiores valores na margem norte desse setor. Este setor obteve média de $7,1\% \pm 4,5$ (n=62) para carbonatos nos sedimentos superficiais.

No setor Mistura, encontramos valores entre 5 – 10% entre a ilha das Cobras e Cotinga, saco do Tambarutaca e sudoeste da ilha das Peças, sendo que no restante desse sistema encontramos valores abaixo de 5%.

Na Baía das Laranjeiras os teores de carbonato variaram entre 1,8 – 11%, sendo que as maiores concentrações ao norte desse setor. Esta baía apresentou um teor médio de carbonato de $5,5\% \pm 2,5$ (n=33).

Na Enseada do Benito os teores de carbonatos variaram entre 2,9 – 12,4 %, com os menores valores encontrados próximos a desembocadura dos rios. Com média de $6,8\% \pm 2,7$ (n=13).

Na Baía de Guaraqueçaba encontramos valores entre 1,4 – 12,6 %, sendo que as menores concentrações foram obtidas na região Centro-Leste. O teor médio de carbonato nesse setor foi de $5,5\% \pm 2,9$ (n=13).

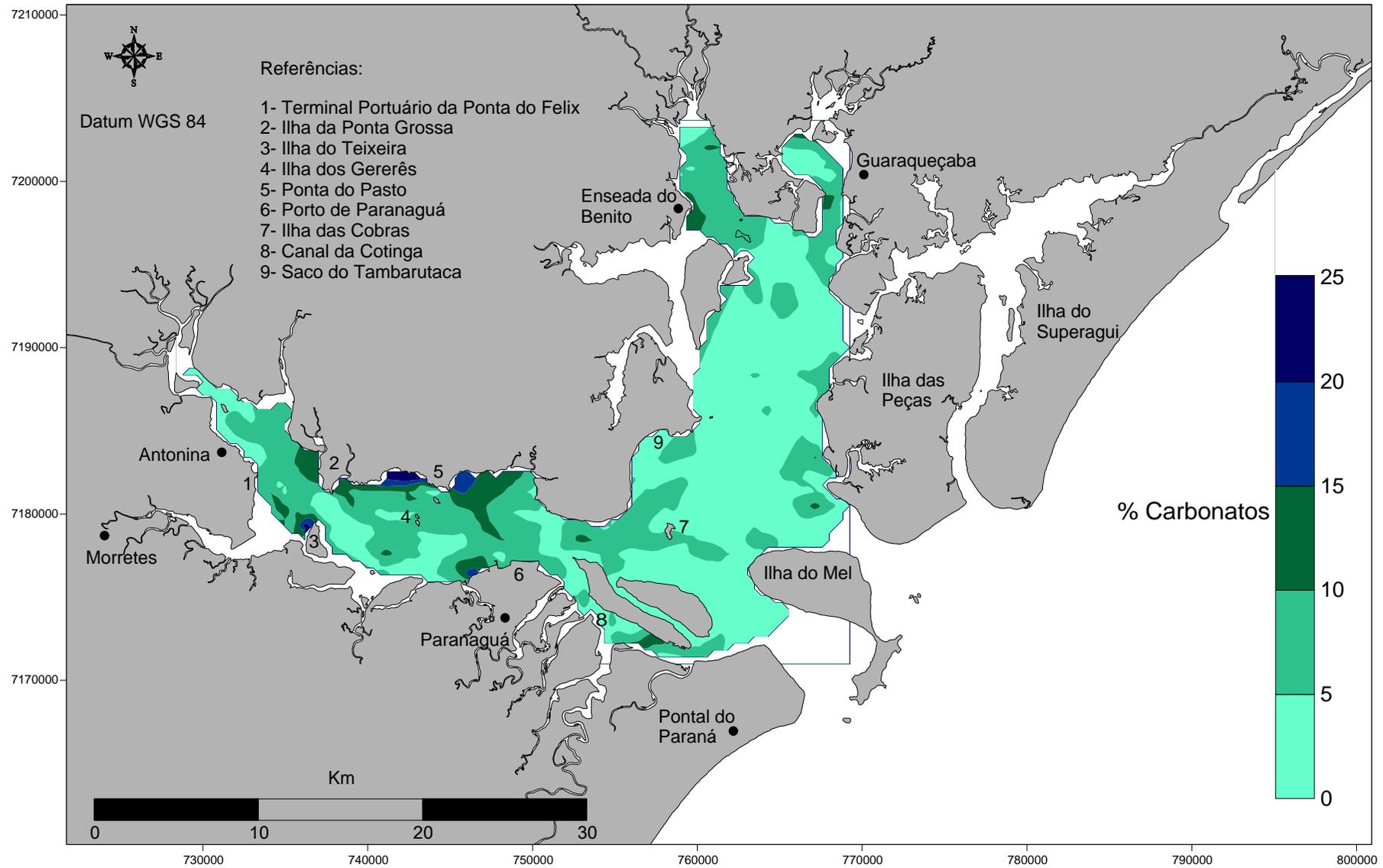


Figura 17: Distribuição espacial dos teores de carbonato nos sedimentos superficiais do CEP.

5.3.4. Distribuição espacial da matéria orgânica nos sedimentos superficiais

A distribuição espacial da matéria orgânica nos sedimentos superficiais do Complexo Estuarino de Paranaguá está ilustrada na figura 18.

Na Baía de Antonina as porcentagens de matéria orgânica aumentaram de montante à jusante. O valor máximo encontrado nesse setor foi de 31,5%, nas adjacências da Ilha do Teixeira, sendo o teor mais elevado observado no CEP. No interior dessa baía observaram-se as menores concentrações de MO nos sedimentos, com o teor mínimo de 1,9%. O teor médio desse setor foi de $9,8\% \pm 7,2$ (n=28).

Os teores mais elevados de matéria orgânica na Baía de Paranaguá foram encontrados na região central e na margem norte, com o valor máximo observado de 21,1%. O menor valor observado de MO nos sedimentos (1%) ocorreu na região sudoeste dessa baía. O teor médio de MO para a Baía de Paranaguá foi de $7,7\% \pm 4,6$, n=63.

O sub-estuário da Cotinga caracterizou-se por apresentar a menor média de MO do CEP ($4,1\% \pm 2,1$, n=34). A maior concentração (12,3 %) ocorreu na região da foz do rio Guaraguaçu. A menor concentração (1,1 %) foi registrada a leste do ponto de maior concentração.

No setor Mistura encontramos teores de MO semelhantes aos encontrados na Baía das Laranjeiras, com porcentagem média de $5,2\% \pm 4$, n=83. O valor máximo encontrado nesse setor foi de 25,2% e o mínimo de 0,1%, sendo as maiores concentrações encontradas no saco do Tambarutaca, proximidades da vila na ilha das Peças e na ilha das Cobras.

A Baía das Laranjeiras apresentou uma concentração média de MO de $6,5\% \pm 3,9\%$, n= 63. Os maiores teores de MO para esse setor foram encontrados nas proximidades da Baía de Guaraqueçaba e Enseada do Benito, com o máximo de 18,8%. A menor concentração de matéria orgânica nesse setor foi de 1%.

Na Baía de Guaraqueçaba e Enseada do Benito foram encontrados os maiores teores médios de MO do eixo Norte – Sul, $9,3\% \pm 2,5$ (n=13) e $9,3\% \pm 4,7$ (n=14), respectivamente. Dentro dessas regiões as maiores concentrações foram encontradas nas margens próximas a ocupações humanas. O valor máximo obtido

em Guaraqueçaba foi de 14,8 % e o mínimo de 5,3 %. Na Enseada do Benito o teor máximo observado foi de 18,2 % e o mínimo de 3,8 %.

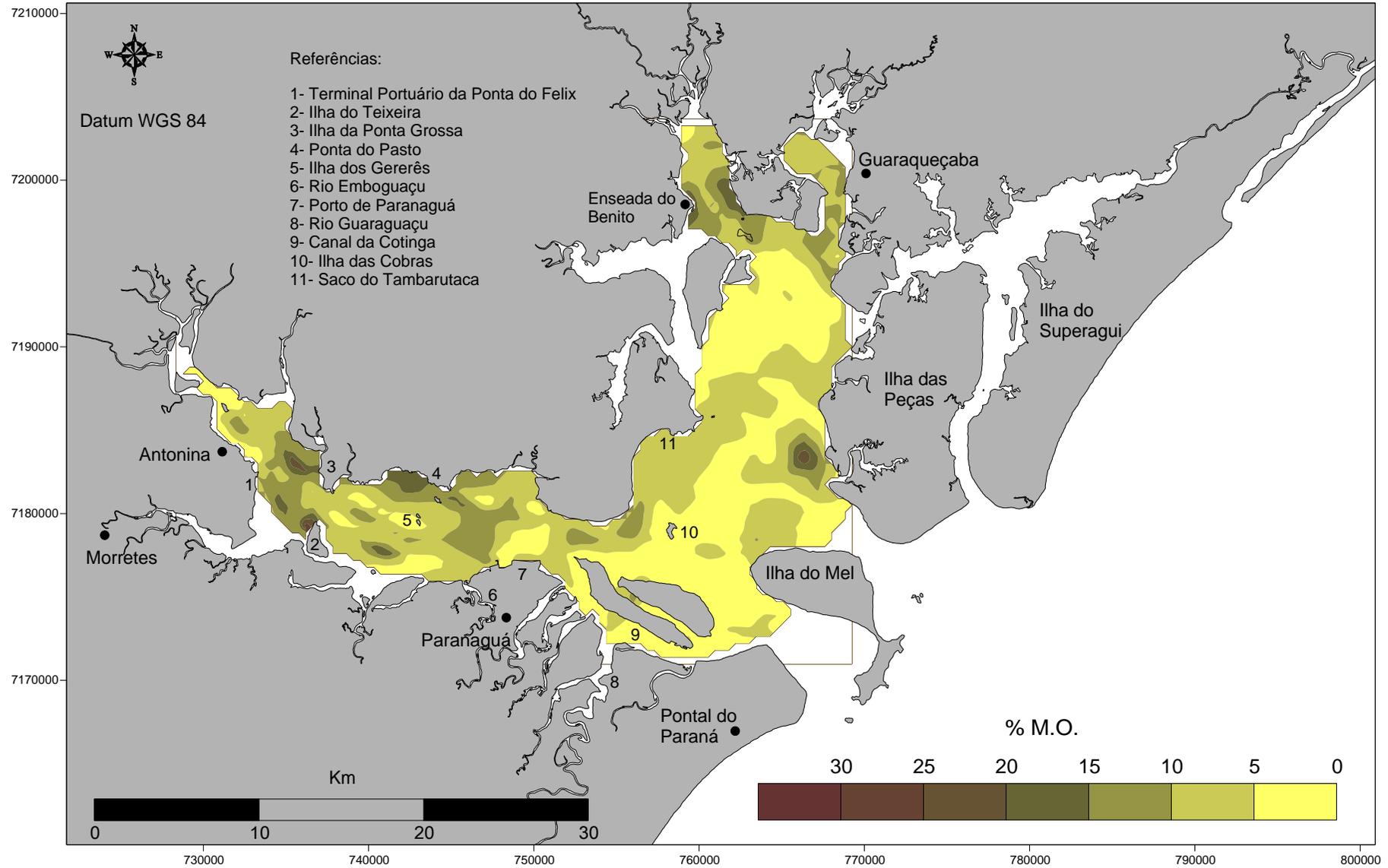


Figura 18: Distribuição espacial de porcentagem de matéria orgânica nos sedimentos superficiais do CEP.

5.3.5. Distribuição espacial de fósforo total

A distribuição espacial do fósforo total nos sedimentos do CEP (Figura 19) foi similar à distribuição da matéria orgânica e dos sedimentos finos. As maiores concentrações de P-total foram encontradas no eixo Leste-Oeste.

O setor correspondente a Baía de Antonina exibiu a maior concentração média de P-total ($420 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 221,1$, $n=34$), variando entre $22,3 - 972,1 \mu\text{g.g}^{-1}$. As menores concentrações foram encontradas à montante do estuário e as maiores na região entre o Terminal portuário da Ponta do Felix e a desembocadura do rio Nhundiaquara.

A Baía de Paranaguá apresentou a segunda maior média de P-total ($415,6 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 180,1$, $n= 67$) bem próximo ao encontrado na Baía de Antonina. Neste setor a concentração de P-total variou entre $91,1 - 1049,3 \mu\text{g.g}^{-1}$. As maiores concentrações ocorreram na região central e nas proximidades da região portuária de Paranaguá. Nas proximidades do terminal de granel do porto Dom Pedro I, situado no município de Paranaguá, foi observada a maior concentração de P-total do CEP ($1049,3 \mu\text{g.g}^{-1}$). A margem norte apresenta-se um pouco mais enriquecida em P-total do que a margem sul.

A menor concentração de P-total ($19,7 \mu\text{g.g}^{-1}$) foi encontrada na região central do canal da Cotinga, próxima a desembocadura do rio Guaraguaçu. Dentro do sub-estuário da Cotinga observam-se também as menores médias por setor ($127,9 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 107,3$, $n=34$), com concentração de P-total variando entre $19,6 - 488,2 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Na zona de mistura dos dois eixos principais do CEP ocorreram concentrações bem próximas às encontradas na Baía das Laranjeiras. Nessa região a média de P-total nos sedimentos foi de $173,3 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 148,9$ ($n=87$), com concentrações variando entre $27,2 - 650,1 \mu\text{g.g}^{-1}$. As maiores concentrações foram encontradas nas proximidades da ilha das Cobras e desembocadura do rio das Peças (sudoeste da Ilha das Peças), onde se encontra uma pequena vila de moradores.

No setor correspondente a Baía das Laranjeiras observou distribuição espacial do P-total homogênea, com as maiores concentrações na região central e nas margens da ilha das Peças. O valor médio encontrado para essa região foi de

257,5 $\mu\text{g.g}^{-1} \pm 176,8$ (n= 65) com concentrações variando entre 57,75 – 709,9 $\mu\text{g.g}^{-1}$. A maior concentração nesta baía ocorreu nas proximidades da baía de Guaraqueçaba.

A baía de Guaraqueçaba apresentou uma concentração média de P-total de 408,9 $\mu\text{g.g}^{-1} \pm 130,1$ (n=14) sendo a terceira maior média encontrada no CEP. Neste setor, as concentrações de P-total variaram entre 140,9 – 570,7 $\mu\text{g.g}^{-1}$, com os menores teores nos sedimentos centrais e as maiores concentrações nas proximidades do município de Guaraqueçaba.

A Enseada do Benito mostrou uma distribuição parecida com a encontrada na Baía de Guaraqueçaba, com um incremento na concentração de P-total no sentido Norte-Sul. Neste sub-estuário foi observado um valor médio de P-total nos sedimentos igual a 395,8 $\mu\text{g.g}^{-1} \pm 159,4$ (n=14), variando de 121 – 662,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

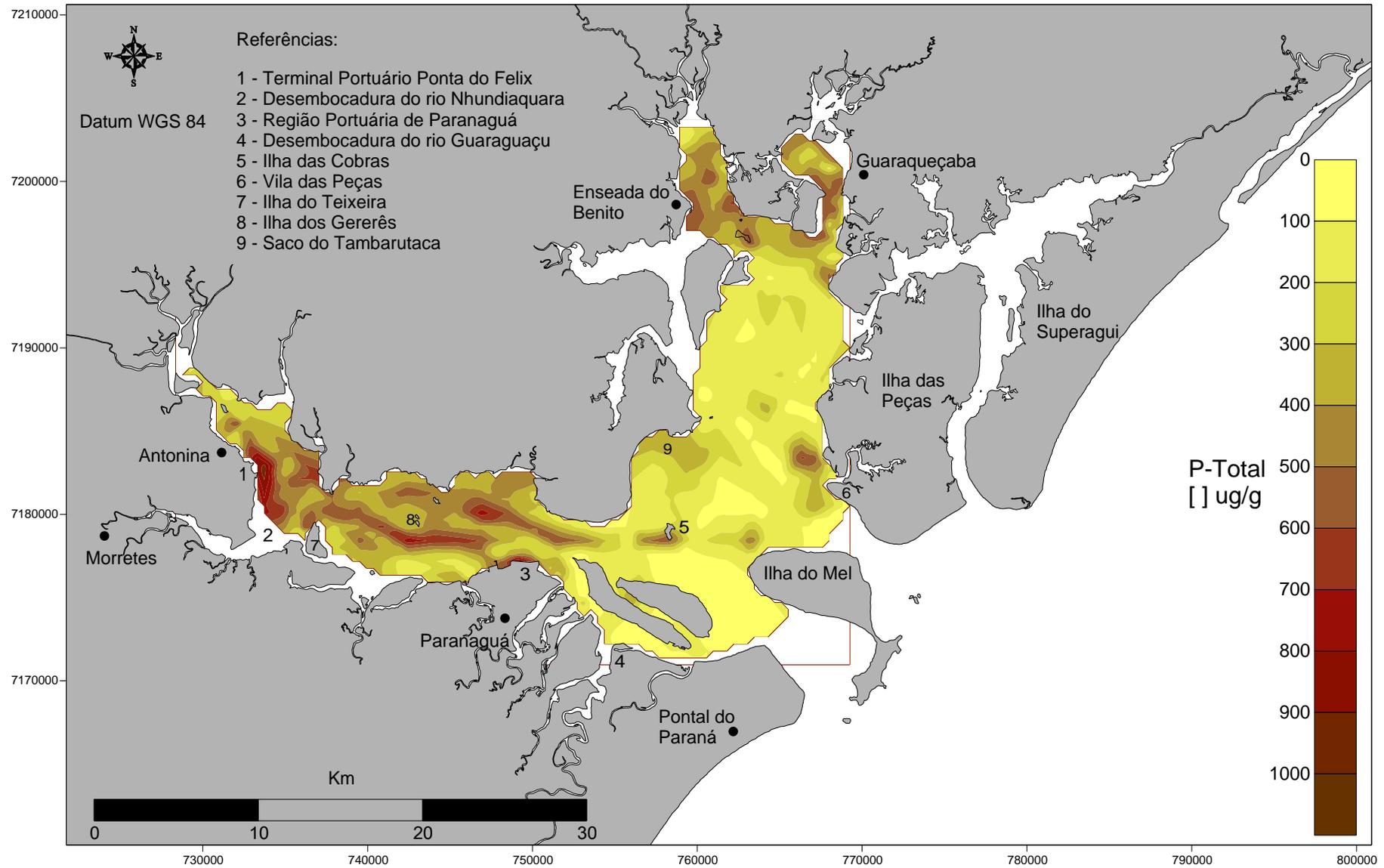


Figura 19: Distribuição espacial das concentrações de fósforo total nos sedimentos superficiais do CEP.

5.3.6. Distribuição espacial do fósforo inorgânico

A distribuição espacial da fração inorgânica de fósforo (Figura 20) foi similar à distribuição espacial dos teores de matéria orgânica e fósforo total. É possível visualizar uma grande diferenciação entre os dois eixos principais do CEP, com concentrações superiores a $250 \mu\text{g.g}^{-1}$ de P-inorg, registradas com maior frequência no eixo Leste-Oeste.

A Baía de Antonina é caracterizada por possuir no interior de seu sistema concentrações bem baixas de P-inorg, chegando a $23,6 \mu\text{g.g}^{-1}$, e aumentando no sentido jusante, com um máximo de $501,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ na região que compreende o terminal da Ponta do Felix e a desembocadura do rio Nhundiaquara. Este setor exibiu concentração média de P-inorg de $273,6 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 221,1$ ($n= 34$) sendo a terceira maior média encontrada por setor do CEP.

A maior concentração média de P-inorg por setor foi encontrada na Baía de Paranaguá ($299,1 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 122,9$ $n=66$). Neste setor as maiores concentrações de P-inorg nos sedimentos se encontram na região central, nas proximidades da área portuária e na margem norte. A maior concentração de P-inorg ($609,7 \mu\text{g.g}^{-1}$) do CEP foi encontrada na margem adjacente ao terminal de granéis do porto de Paranaguá. O menor valor de P-inorg ($68,5 \mu\text{g.g}^{-1}$) verificado neste setor foi na sua margem sul, entre o rio Emboguaçu e a ilha do Teixeira.

A menor média da concentração de fósforo inorgânico ($85,7 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 67,9$ $n=35$) foi encontrado no sub-estuário da Cotinga, com concentrações de P-inorg variando entre $19,8 - 300,4 \mu\text{g.g}^{-1}$. A maior concentração nesse setor ocorreu nos limites entre a Baía de Paranaguá e canal da Cotinga. Na região central do canal da cotinga, especificamente na desembocadura do rio Guaraguaçu, foi observada a menor concentração de P-inorg para este setor.

Na zona de mistura do CEP, entre o canal do Maciel e a Ponta do Poço, próximo a desembocadura do complexo, caracterizou-se pela ocorrência da menor concentração de P-inorg ($15,9 \mu\text{g.g}^{-1}$). A maior concentração de P-inorg ($477 \mu\text{g.g}^{-1}$) desse setor foi encontrada na região de divisa entre a baía de Paranaguá e a zona de mistura. Mas também podemos visualizar regiões com incremento de fósforo inorgânico como o saco do Tambarutaca, adjacências da vila da ilha das Peças e na

ilha das Cobras. No setor de Mistura, a concentração média da fração inorgânica de fósforo foi de $111,3 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 91$ (n=87).

Na região noroeste da Baía das Laranjeiras, especificamente nas proximidades da Baía de Guaraqueçaba, observa-se a maior concentração de P-inorg ($630,5 \mu\text{g.g}^{-1}$) nos sedimentos do CEP. Curiosamente, a menor concentração ($34,3 \mu\text{g.g}^{-1}$) registrada neste setor foi no ponto mais próximo ao que apresentou a maior concentração, gerando a terceira menor média de P-inorg ($177,1 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 128,6$ n= 65) do CEP. Nas margens desta baía encontramos regiões com menos de $100 \mu\text{g.g}^{-1}$, sendo que os maiores valores ocorreram na região norte desse setor.

As maiores concentrações médias no eixo Norte – Sul, foram observadas na Enseada do Benito ($287,1 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 82,5$ n=14) e na Baía de Guaraqueçaba ($265,3 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 76,4$ n= 14). Na Enseada do Benito, as concentrações desta fração de fósforo nos sedimentos variaram de $116,6$ a $662,2 \mu\text{g.g}^{-1}$, com um incremento sentido jusante. Na Baía de Guaraqueçaba, as concentrações de P-inorg variaram entre $115,3$ – $366,3 \mu\text{g.g}^{-1}$, sendo que as menores concentrações foram observadas na área central desse sub-estuário e as maiores nas proximidades do município de Guaraqueçaba.

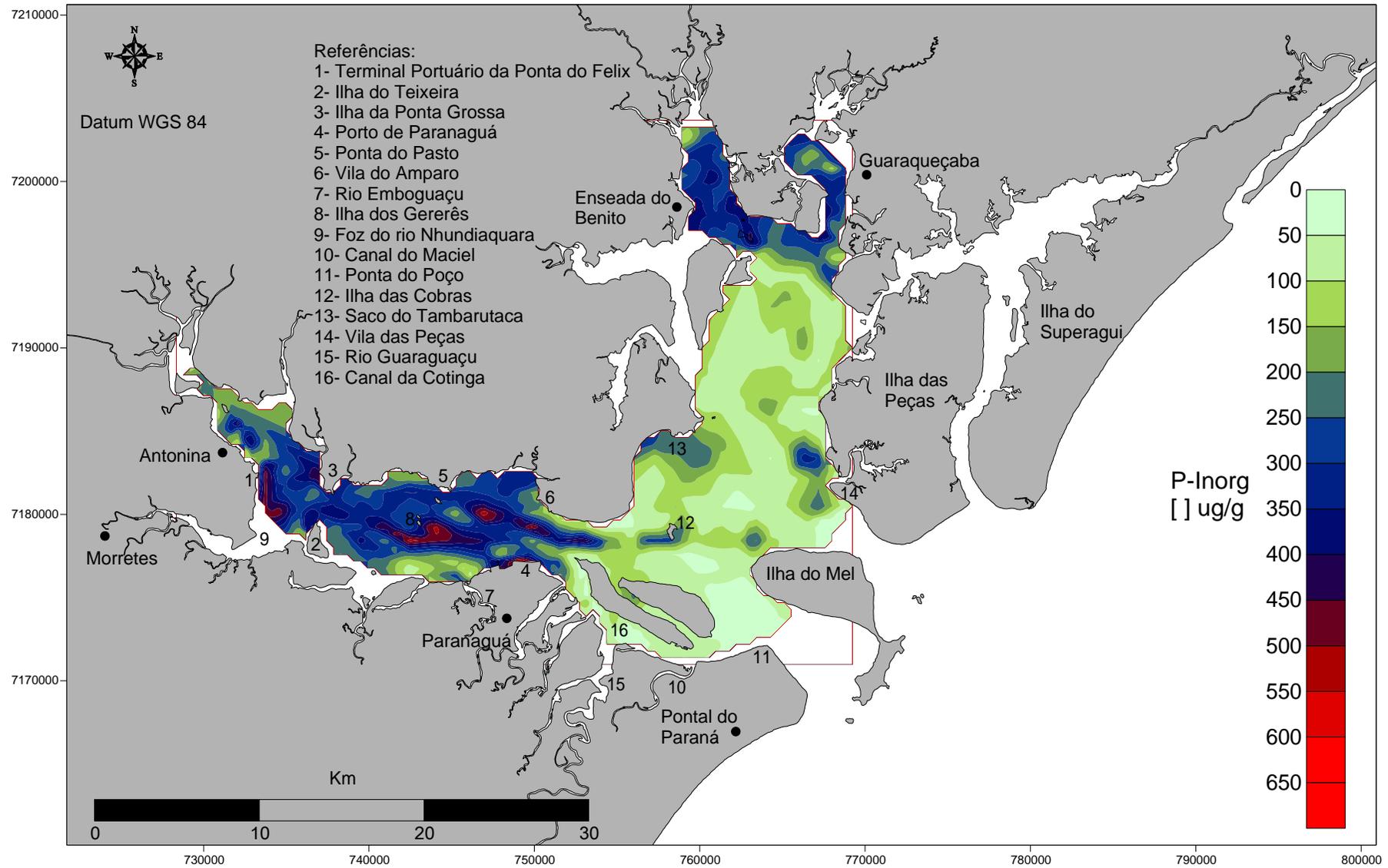


Figura 20: Distribuição espacial da fração inorgânica de fósforo nos sedimentos superficiais do CEP.

5.3.7. Distribuição espacial do fósforo orgânico

A distribuição espacial das concentrações da fração orgânica do elemento fósforo (Figura 21) foi semelhante às distribuições anteriormente descritas (MO, P-total e P-inorg).

As maiores concentrações da fração orgânica de fósforo nos sedimentos superficiais do CEP ($737,36 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $501,5 \mu\text{g.g}^{-1}$) ocorreram na Baía de Antonina, nas proximidades do Terminal portuário da Ponta do Felix. A menor concentração observada nesta baía ($8,9 \mu\text{g.g}^{-1}$) ocorreu próxima a foz do rio Faisqueira. Este setor apresentou a maior concentração média de fósforo orgânico ($147,3 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 141,5$ n=34).

Na Baía de Paranaguá observamos maiores concentrações na parte central, na margem norte e nas proximidades da área portuária. O maior valor de P-org encontrado nesse estuário foi de $439,5 \mu\text{g.g}^{-1}$, sendo o terceiro maior valor obtido no CEP, nas margens do terminal de graneis do porto do município de Paranaguá. O menor valor obtido ($10,6 \mu\text{g.g}^{-1}$) foi encontrado à cerca de 1 km ao norte do ponto que apresentou o maior valor. A concentração média observada neste setor foi de $118,9 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 79,6$ (n= 66).

O setor que exibiu a menor média de concentração de P-org ($47,7 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 45,1$ n=35) foi o sub-estuário da Cotinga, com teor máximo de P-org ($204,9 \mu\text{g.g}^{-1}$) registrado na região central do canal entre a ilha da Cotinga e ilha Rasa da Cotinga. O valor mínimo ($5,8 \mu\text{g.g}^{-1}$) ocorreu na região central do Canal da Cotinga.

Na zona de mistura do CEP observa-se a segunda menor média de P-org ($62,02 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 66,4$ n=87) do CEP. Dentro desse setor a maior concentração verificada foi de $333,1 \mu\text{g.g}^{-1}$, nas proximidades da ilha das Cobras. Dentro dessa região é notável as áreas de deposição da fração orgânica do fósforo, dentre elas estão o saco do Tambarutaca, noroeste da ilha do Mel e adjacências da vila das Peças. O menor valor encontrada ($0,4 \mu\text{g.g}^{-1}$) localiza-se entre as ilhas do Mel e Rasa da Cotinga, próximo a região costeira.

As maiores concentrações de P-org na Baía das Laranjeiras ocorreram na suas margens e na região nordeste. O maior valor obtido nesta área foi de $250,9 \mu\text{g.g}^{-1}$, no ponto localizado no setor nordeste, na proximidades de Guaraqueçaba. No ponto 592, localizado na parte centro-sul da baía, foi observado o menor valor

deste setor ($6,2 \mu\text{g.g}^{-1}$). A média de concentração de fósforo orgânico neste setor foi de $81,2 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 61,6$ ($n= 65$).

As concentrações de P-org nos sedimentos da Baía de Guaraqueçaba variaram entre $25,6 - 222,5 \mu\text{g.g}^{-1}$. A maior concentração média obtida no eixo N-S ($143,6 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 59,1$ $n= 14$) ocorreu nesta região.

Na Enseada do Benito encontramos a maior concentração de P-org do eixo Norte - Sul ($253,2 \mu\text{g.g}^{-1}$). Curiosamente, neste sub-estuário foi observada a menor concentração de P-org ($0,3 \mu\text{g.g}^{-1}$) do complexo estuarino. Dos sete setores estudados, este sub-estuário obteve o quarto maior valor médio de P-org ($108,7 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 84,4$ $n= 14$).

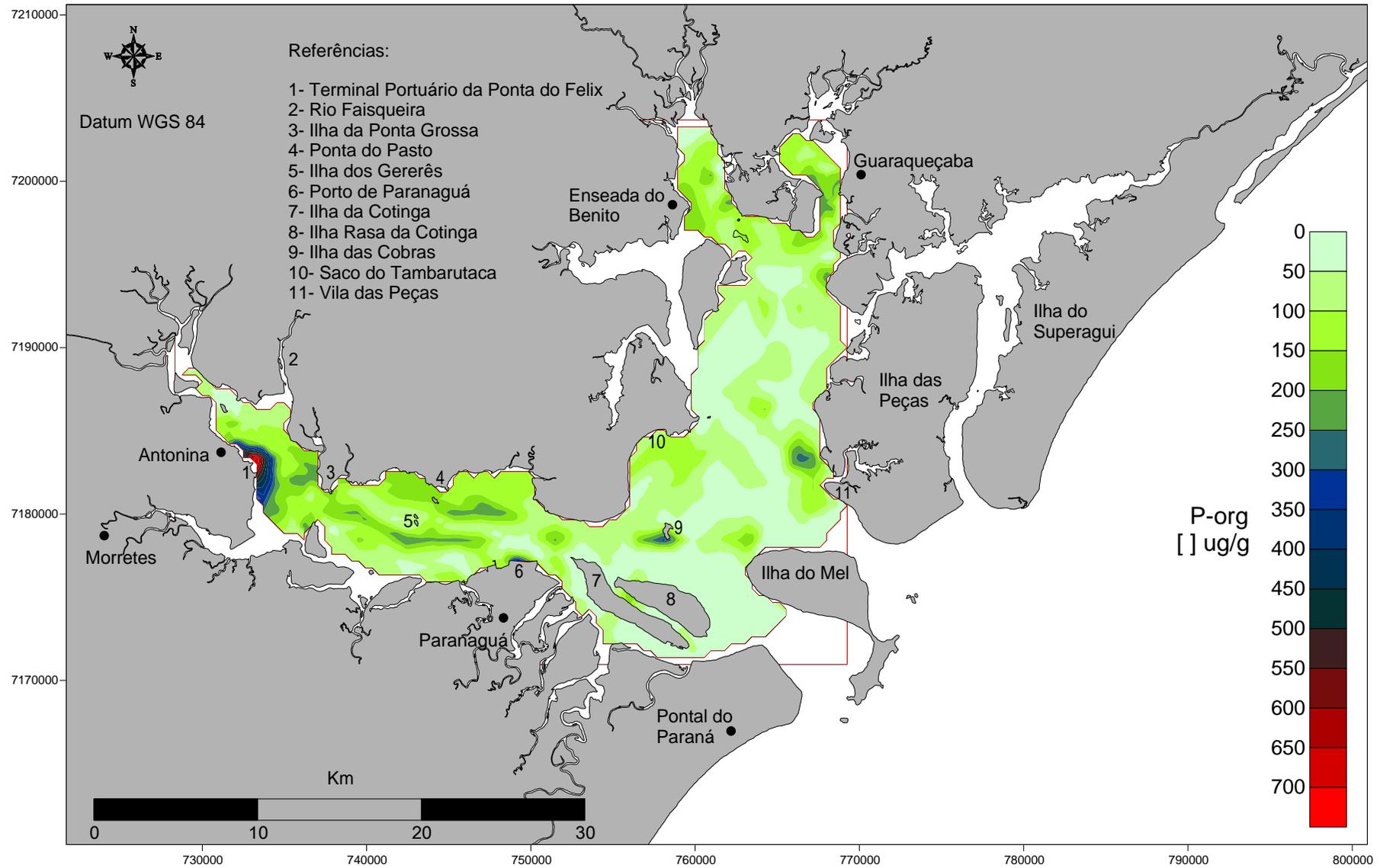


Figura 21: Distribuição espacial da fração orgânica de fósforo nos sedimentos superficiais do CEP.

5.3.8. Relação fósforo inorgânico/fósforo orgânico

A fração inorgânica do fósforo foi predominante nos sedimentos superficiais do Complexo Estuarino de Paranaguá. Em poucas regiões a fração orgânica do fósforo foi superior (Figura 22). Em quase totalidade do complexo verificou-se de 50 – 75% de predominância da fração inorgânica.

Em destaque no mapa observam-se áreas com mais de 75% da fração inorgânica, essas porcentagens mais elevadas são encontradas principalmente no interior do sistema e nas regiões centrais dos dois eixos principais. A fração inorgânica também é predominante nas margens da indústria de fertilizantes Fospar S/A.

A Baía de Antonina registrou porcentagem média da fração orgânica do fósforo de $31\% \pm 13$ (n= 33). A fração inorgânica foi predominante quase na totalidade desse setor, com exceção da área adjacente ao Terminal Portuário da Ponta do Felix, onde foram observados sedimentos com mais de 50% de fósforo orgânico.

Na Baía de Paranaguá a fração inorgânica foi predominante, com exceção da margem norte, à leste da Ponta do Pasto, com média de $72\% \pm 10$ (n= 66). O setor Mistura obteve padrão de distribuição próximo ao encontrado na Baía de Paranaguá, com predominância da fração inorgânica, ocorrendo apenas uma mancha de predomínio da fração orgânica na região do Baixio do Perigo. Os teores de fósforo inorgânico variaram entre 36 – 95% na Baía de Paranaguá e entre 41- 99 % no setor Mistura.

No Canal da Cotinga foi registrada a maior porcentagem média da fração orgânica do fósforo ($35\% \pm 10$, n= 32). Esse valor foi próximo aos encontrados nas Baías de Guaraqueçaba ($33\% \pm 6$, n= 14) e Laranjeiras ($32\% \pm 12$, n=65). Os valores variaram entre 12 – 51% no Canal da Cotinga, de 18 – 42% na Baía de Guaraqueçaba e entre 4 – 58% na Baía das Laranjeiras.

Na Enseada do Benito observou-se a menor porcentagem média de fósforo orgânico ($23\% \pm 13$, n= 14). Nesse setor a dominância da fração orgânica variou entre 0,1 – 39%.

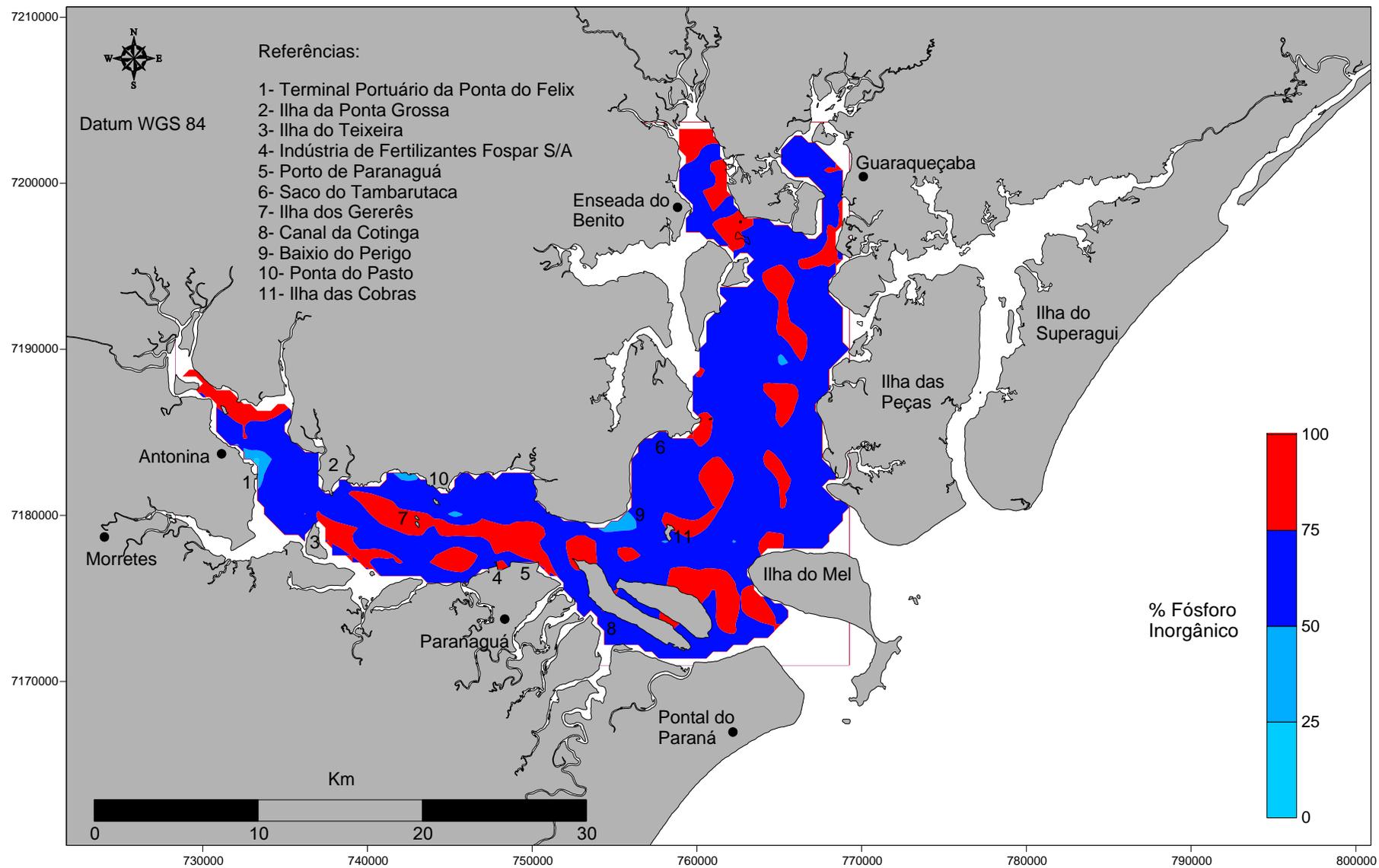


Figura 22: Relação entre as frações inorgânicas e orgânicas do fósforo.

5.3.9. Matriz de correlação entre as frações de fósforo e parâmetros ambientais

Como observado nos resultados apresentados, percebe-se uma acentuada correlação entre as distribuições das frações de fósforo com os teores de matéria orgânica, carbonatos e finos. Na tabela 4 é ilustrada a matriz de correlação das frações de fósforo com as variáveis ambientais analisadas.

O teor de sedimentos finos foi o parâmetro analisado que apresentou maior correlação com as frações de fósforo total ($r=0,81$), inorgânico ($r=0,79$) e orgânico ($0,67$). O teor de matéria orgânica obteve correlação positiva com o teor de finos ($r=0,75$), fósforo total ($r=0,61$), fósforo inorgânico ($r=0,60$) e fósforo orgânico ($r=0,51$).

Os teores de carbonatos apresentaram-se correlacionados principalmente com os teores de matéria orgânica ($r=0,60$). Esta variável também apresentou correlação positiva com o teor de finos ($r=0,46$), fósforo inorgânico ($r=0,46$), fósforo total ($r=0,45$) e fósforo orgânico ($0,33$).

O pH dos sedimentos apresentou correlação positiva apenas com as frações inorgânicas e totais, não sendo significativa para a fração orgânica.

Algumas variáveis ambientais da água exibiram correlações com o fósforo, porém menores do que as obtidas com os parâmetros sedimentológicos. A salinidade apresentou correlação negativa com o fósforo total ($r=-0,22$) e com a fração inorgânica do fósforo ($r=-0,25$). A saturação de oxigênio também mostrou correlação negativa com a fração total do fósforo ($r=-0,23$) e com o fósforo inorgânico ($r=-0,24$).

A transparência da coluna d'água apresentou correlações negativas com o fósforo total ($r=-0,38$), fósforo inorgânico ($r=-0,41$), fósforo orgânico ($r=-0,27$), matéria orgânica ($r=-0,29$) e teor de finos ($r=-0,34$). Esta variável teve correlações positivas com a salinidade ($r=0,36$) e saturação de oxigênio ($r=0,24$).

Tabela 4: Valores do coeficiente de correlação (r) entre as frações de fósforo e as variáveis ambientais.

	Sal.	% od	Transp.	P-total	P-inorg	P-org	MO	CaCO ₃	% Finos	pH sed.
Sal.	X									
% od	0,31	X								
Transp.	0,36	0,24	X							
P-total	-0,22	-0,23	-0,38	X						
P-inorg	-0,25	-0,24	-0,41	0,95	X					
P-org	N/S	N/S	-0,27	0,87	0,66	X				
MO	N/S	N/S	-0,29	0,61	0,60	0,51	X			
CaCO₃	N/S	N/S	N/S	0,45	0,46	0,33	0,60	X		
% Finos	N/S	N/S	-0,34	0,81	0,79	0,67	0,75	0,46	X	
pH sed.	N/S	N/S	N/S	N/S	0,32	N/S	N/S	N/S	N/S	X

Obs.: valores de r para $p < 0,001$; N/S – não significativo; n=243, exceção do pH(n=141).

5.3.10. Índice de poluição

Com base no índice de poluição por fósforo, proposto por ZHANG *et al.* (2008), observamos no CEP áreas potencialmente poluídas (Figura 23). Na cor cinza encontramos as regiões com concentrações menores que $500 \mu\text{g.g}^{-1}$ (não poluídas), na cor azul as áreas moderadamente poluídas ($500 < \text{P-total} < 1300 \mu\text{g.g}^{-1}$). Não foi observada nenhuma região altamente poluída no presente estudo.

No eixo Leste-Oeste do CEP concentra-se a maioria das áreas moderadamente poluídas. Na Baía de Antonina, entre o terminal portuário da Ponta do Felix e a desembocadura do rio Nhundiaquara, nas adjacências da Ponta Grossa e ilha do Teixeira, observaram-se concentrações de P-total entre $500 - 1300 \mu\text{g.g}^{-1}$. Na Baía de Paranaguá também se observa áreas moderadamente poluídas, praticamente em toda extensão central deste setor. Nas margens da região portuária também observamos altas concentrações, com valores acima de $1000 \mu\text{g.g}^{-1}$.

No setor Mistura encontramos níveis acima de $500 \mu\text{g.g}^{-1}$ nas proximidades da vila das Peças e ao redor da ilha da Cobras, com o restante desse setor classificado como não poluído.

No eixo Norte-Sul do complexo, apenas a baía de Guaraqueçaba e enseada do Benito encontram-se moderadamente poluídas.

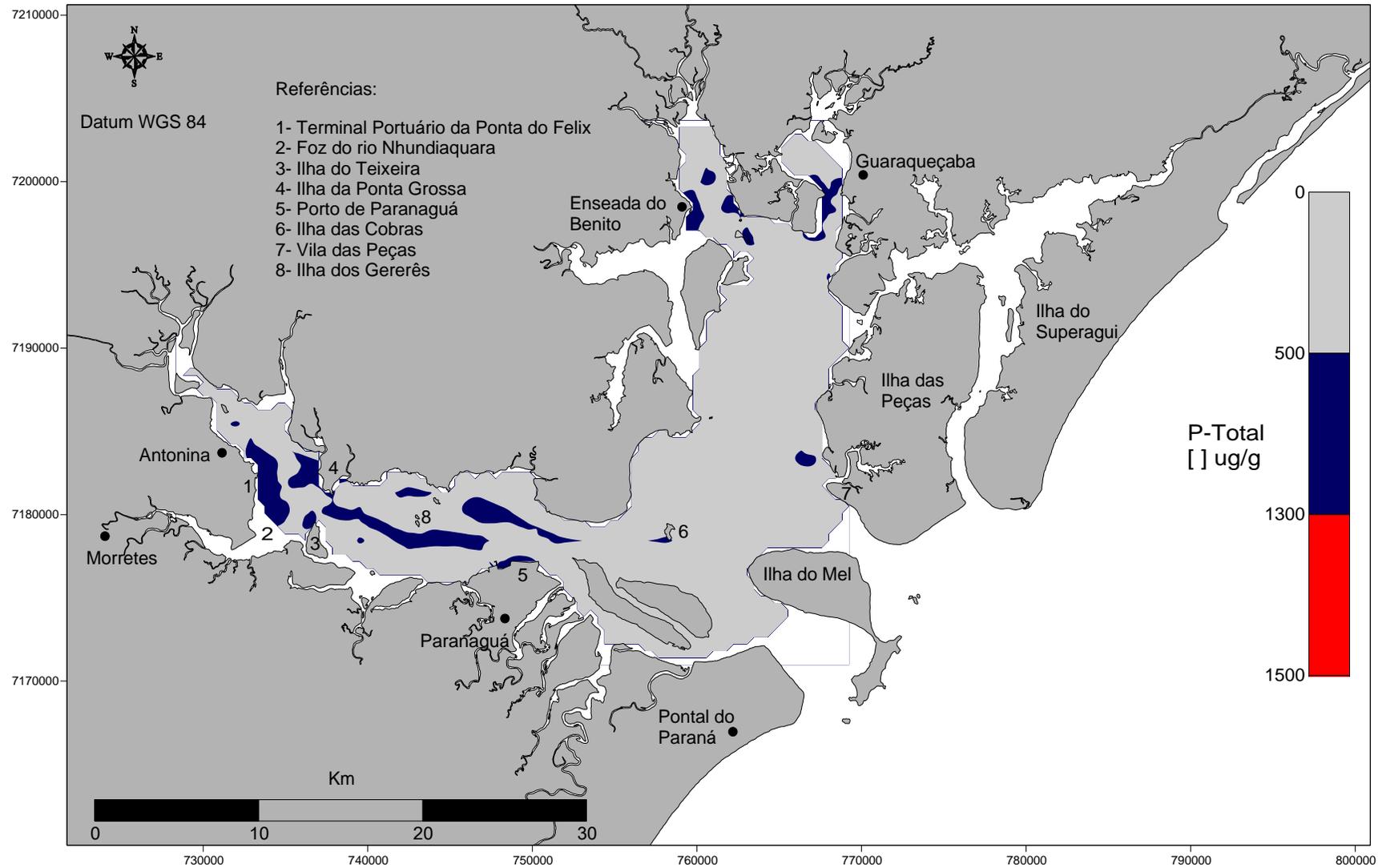


Figura 23: Mapa de distribuição do P-total no CEP de acordo com os limites de poluição proposto por ZHANG et al. (2008).
 Legenda: $< 500 \mu\text{g.g}^{-1}$ = não poluídos; $500 < P\text{-total} < 1300 \mu\text{g.g}^{-1}$ = moderadamente poluídos; $> 1300 \mu\text{g.g}^{-1}$ = altamente poluídos .

6. DISCUSSÃO:

Os padrões de distribuição horizontal verificados para a transparência (Figura 10) e a salinidade (Figura 12) da água de fundo podem ter sido mascarados pela influência da maré em alguns pontos. No CEP ocorre a presença de vários baixios (regiões com menos de 0,5 m de profundidade e expostas durante a baixa-mar), o que torna necessário esperar a maré enchente para poder avançar, favorecendo uma maior influência de água oceânica, mais clara e salina. As regiões que foram amostradas, excepcionalmente durante a maré enchente, foram no norte da Baía das Laranjeiras, Enseada do Benito e no Saco do Tambarutaca (Figura 1).

A distribuição de sedimentos finos no Complexo Estuarino de Paranaguá investigada no presente estudo (Figura 16) foi bastante similar à descrita por LAMOUR *et al.* (2004) (Figura 5). As maiores concentrações de finos ocorreram no eixo Leste-Oeste, exceto nas desembocaduras dos rios Cachoeira e Faisqueira, onde os teores de sedimentos grossos aumentam. Nas proximidades da ilha do Teixeira esses autores observaram predominância de sedimentos grossos, porém neste estudo encontramos a predominância de sedimentos finos para este local, corroborando com SÁ (2008) que observou maiores concentrações de sedimentos finos para esta região.

Na baía de Paranaguá, SÁ (2008) e LAMOUR *et al.* (2004) encontraram maiores concentrações de sedimentos finos na região central deste setor, igualmente verificadas no presente estudo. No entanto, na margem norte LAMOUR *et al.* (2004) encontraram predominância de finos, nas proximidades da Ponta do Pasto e SÁ (2008) observou maiores teores de sedimentos grossos, o que também foi verificado para este trabalho. Dentro desse setor observamos uma faixa de sedimentos grossos na região de estrangulamento do canal, entre os limites dos setores de Paranaguá e Mistura. LAMOUR *et al.* (2004) e SÁ (2008) encontraram predominantemente sedimentos finos nesta região.

No eixo Norte - Sul do CEP os dados obtidos no presente trabalho coincidiram com os observados por LAMOUR *et al.* (2004), com exceção da ilha das Cobras e sudeste da ilha das Peças, onde esses autores observaram menores concentrações de finos.

As diferenças encontradas em relação aos estudos citados acima podem ser devido aos métodos de interpolação distintos e diferenças no tamanho da grade amostral. No estudo de SÁ (2008) e no presente, o método de interpolação escolhido foi o de triangulação, porém esse autor utilizou uma grade amostral menos refinada. LAMOUR *et al.* (2004) utilizou como método de interpolação a krigagem e foram baseados em uma extensa malha amostral, mas com grande defasagem temporal entre as amostragens, com dados compilados de vários trabalhos realizados no CEP.

Ademais, os resultados do teor de finos na Enseada do Benito não são compatíveis com os relatados por ANGULO *et al.* (2006). Esses autores encontraram menores porcentagens de sedimentos grossos no interior do sistema e maiores teores de areia na região mais externa, em contraposição ao presente trabalho, onde maiores teores de areia foram verificados no interior desse sub-estuário e maiores concentrações de finos à jusante.

LAMOUR *et al.* (2004) observaram valores variando entre 80 – 100% de sedimentos finos na Baía de Guaraqueçaba, com maiores concentrações de finos nas margens internas da baía. No presente estudo verificou-se algumas discordâncias com o trabalho anteriormente citado. Nesse setor observamos que as maiores concentrações de finos ocorreram na região mais estreita dessa baía, e nas margens interiores ocorreram concentrações menores de sedimentos finos. Porém, a fração fina do sedimento foi predominante em todo o setor, corroborando com o estudo efetuado por LAMOUR *et al.* (2004).

Como observado na seção dos resultados, os teores de matéria orgânica (Figura 18) exibiram distribuição espacial semelhante aos teores de finos (Figura 16). LAMOUR *et al.* (2004) e SÁ (2008) realizaram mapeamento dos teores de MO para o complexo estuarino, porém no segundo trabalho foi realizada amostragem apenas no eixo Leste-Oeste. A distribuição da MO no presente estudo corroborou, em geral, com a apresentada por LAMOUR *et al.* (2004), com algumas pequenas variações (Figura 6).

A distribuição de carbonatos (Figura 17) apresentou correlação positiva com os teores de matéria orgânica e sedimentos finos. A distribuição espacial de carbonatos foi semelhante à encontrada por LAMOUR *et al.* (2004), com pequenas diferenças. Na ilha do Teixeira observamos as maiores concentrações no seu lado oeste, quanto que esses autores visualizaram maiores concentrações no lado leste

da ilha. Na Baía das Laranjeiras os autores acima citados encontraram teores de carbonatos abaixo de 5% em todo o setor, quando no presente trabalho verificamos concentrações entre 5 – 10%, no norte da baía. Na Baía de Paranaguá SÁ (2008) observou os maiores teores de carbonato ao redor da ilha dos Gererês, enquanto que neste trabalho as maiores concentrações foram encontradas na margem norte da baía. Nesta localidade existe a presença de grandes baixios e foi observado em campo, que esses sedimentos são colonizados com organismos bivalves.

A fração de sedimentos finos (silte + argila) apresentou-se como o principal carreador de fósforo no sistema em estudo. Esta afirmativa é corroborada pela alta correlação obtida entre os teores de finos e as frações de fósforo (Tabela 4).

A adsorção de fósforo na fração fina do sedimento já vem sendo reportada por vários autores (LOPEZ *et al.*, 1996; PAGLIOSA *et al.*, 2005). Para esses autores teores elevados de areia tem menor área de superfície, conseqüentemente menor importância no processo de adsorção.

ANDRIEUX-LOYER & AMINOT (2001) também observaram a correlação do fósforo com a fração de sedimentos finos. Eles reportam que as frações de fósforo ligadas a oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (Fe/Al-P) e a fração de fósforo lábil são as que possuem as maiores correlações com os sedimentos finos. Tal observação comprova a propriedade especial da fração fina na sorção química de fosfato em colóides de óxidos-hidróxidos de ferro, adsorvidos na superfície de partículas finas (SLOMP *et al.*, 1998; ANDRIEUX-LOYER & AMINOT, 2001).

Os teores de carbonato apresentaram alta correlação com as frações de fósforo estudadas, principalmente com a fração inorgânica ($r = 0,46$ $p < 0,001$; $n = 243$). Estudos de especiação química do fósforo (MARINS *et al.*, 2007; ANDRIEUX-LOYER & AMINOT, 2001) evidenciam grande importância da fração inorgânica associada a carbonatos. MARINS *et al.* (2007) no estuário do rio Jaguaribe no nordeste brasileiro encontraram correlação estatisticamente significativa entre as concentrações de fósforo associados a carbonatos (P-Acet.) e carbonatos. No estudo mencionado, a fração de P-Acet. representou 38% da fração inorgânica e 29% do conteúdo total de fósforo nos sedimentos deste estuário. ANDRIEUX-LOYER & AMINOT (2001) encontraram concentrações de fósforo ligado a cálcio perfazendo mais que 50% do P-total na baía de Seine (França). Portanto, os carbonatos apresentam-se como importantes seqüestradores de fósforo em ambientes estuarinos.

No CEP, as frações de fósforo apresentaram forte correlação com os teores de matéria orgânica (Tabela 4). A MO em suspensão possui grande importância como aglutinador de partículas, agregando-as até que elas se depositem nos sedimentos. Os teores de finos também exibiram uma acentuada correlação com a matéria orgânica. As partículas de silte e argila são mais leves que os grãos de areia, com isso tendem a permanecer mais tempo em suspensão, podendo se aglutinar com a matéria orgânica e formar agregados mais pesados, as quais irão por fim sedimentar.

O material particulado em suspensão (MPS) é um dos principais carreadores geoquímicos de fósforo em sistemas estuarinos. Existe uma tendência de agregar partículas pequenas, por intermédio de forças iônicas, formando grandes aglomerados de substâncias (colóides), adquirindo maiores pesos podendo sedimentar.

Baixas transparências da coluna d'água estão normalmente relacionadas a altos valores de MPS. Corroborando com essa hipótese, nas análises estatísticas de correlação linear de Pearson (Tabela 4), obtidas nesse estudo, a variável transparência apresentou correlações negativas com todas as frações de fósforo (P-total, P-inorg e P-org), matéria orgânica e teor de finos. Essas correlações negativas sugerem que as maiores concentrações de sedimentos finos, juntamente com maiores concentrações de matéria orgânica e das frações de fósforo ocorrem nas regiões com menor transparência, ou seja, no interior do sistema nas regiões que sofrem maior influência continental.

Na Baía de Antonina, nas adjacências da cidade de mesmo nome, encontramos as maiores porcentagens de fósforo orgânico do sistema (Figura 21). No ponto 92, observaram-se porcentagens elevadas de P-org (83%), os quais estão provavelmente equivocados. Em campo foram observados, nessa amostra, sedimentos pobremente selecionados, com grandes teores de cascalho e lama, com presença de areia. Na análise de fracionamento do fósforo utiliza-se aproximadamente 0,2 g de sedimento seco. Provavelmente a alíquota destinada à análise da fração inorgânica continha sedimentos mais grossos do que a alíquota utilizada para a determinação da fração total de fósforo. Em outras palavras, provavelmente a amostra não estava devidamente homogeneizada.

Mesmo com esse possível erro na análise, a fração orgânica do fósforo foi importante nessa região, pois em um ponto próximo (amostra 84) encontramos 51%

dessa fração nos sedimentos. A composição dos sedimentos era melhor selecionada, predominantemente lama, com uma pequena contribuição de areia.

Em contraposição aos resultados apresentados na tabela 1, encontramos teores da fração orgânica do fósforo superiores a 50% em alguns pontos amostrados. Esses valores se apresentam plausíveis quando o fósforo orgânico se encontra associado à matéria orgânica e detritos de peixe, concomitantemente (FÖLLMI, 1996).

BAI *et al.* (2009) e REITZEL *et al.* (2007) ressaltam a importância da fração orgânica de fósforo no sedimento. Utilizando da técnica de espectroscopia nuclear de ressonância magnética do fósforo 31, detectaram vários compostos de fósforo orgânico no sedimento, dentre elas o ortofosfato monoéster (*orthophosphate monoesters*), que reagem fortemente com as partículas de sedimento e geralmente são resistentes à degradação.

A fração inorgânica do fósforo nos sedimentos superficiais foi predominante em todo o CEP, com exceção de algumas localidades (Figura 22). Diversos estudos em regiões costeiras do Brasil (BORGES *et al.*, 2009; MARINS *et al.*, 2007; BARCELLOS *et al.* 2005; CARREIRA & WAGENER, 1998) e do mundo (VINK *et al.*, 1997; FRANKOWSKI *et al.*, 2002) demonstraram que a fração inorgânica do fósforo tende a ser predominante em sistemas estuarinos.

BORGES *et al.* (2009), em estudos com testemunhos sedimentares, observou na baía de Guanabara o impacto do crescimento populacional sobre a concentração de fósforo total. Através da datação dos sedimentos os autores conseguiram visualizar que o crescimento populacional incrementou a concentração de fósforo, principalmente na fração inorgânica.

A presença de fósforo em ambientes costeiros pode ocorrer naturalmente ou por indução humana (TEODORO *et al.*, 2009). A fração inorgânica do fósforo é o melhor indicador de atividades antropogênicas (BORGES *et al.*, 2009; TEODORO *et al.*, 2009). A dominância de P-inorg pode ser associada com o uso de fertilizantes e esgotos não tratados, contendo polifosfatos e ortofosfatos (MARINS *et al.*, 2007; TEODORO *et al.*, 2009, BORGES *et al.*, 2009).

No Brasil não existe um índice específico no que tange ao fósforo para avaliar a qualidade dos sedimentos em ambientes estuarinos. Como referência para estudos de contaminação só existe a resolução CONAMA 344/04, que estabelece diretrizes gerais para a avaliação do material a ser dragado. Essa resolução traz

como valor alerta para fósforo total 2.000 mg/kg de sedimento. Embora este estudo não almeje caracterizar sedimentos a serem dragados, os resultados obtidos mostram que não haveria problemas quanto a esta finalidade, pois a maior concentração observada foi de 1045 mg/kg, nas adjacências do terminal portuário de Paranaguá.

Alguns estudos (BATURIN, 2003; TEODORO *et al.*, 2009) tem sugerido que concentrações de P-total superiores à 700 $\mu\text{g.g}^{-1}$ são indicativos de influência antrópica. Neste trabalho encontramos valores de P-total superiores à 700 $\mu\text{g.g}^{-1}$ apenas nos setores Paranaguá, Antonina e Laranjeiras (Figura 19). Tais concentrações foram encontradas com maior frequência nas baías de Paranaguá e Antonina, sendo que nas Laranjeiras ocorreu em um único ponto isolado, nas proximidades de Guaraqueçaba, provavelmente associado ao aporte de esgotos pela cidade de mesmo nome.

O índice de poluição por fósforo proposto por ZHANG *et al.* (2008), inicialmente para ambiente lacustres, foi aplicado no Brasil nos sistemas estuarinos de Santos e Cananéia (BERBEL, 2008). Utilizando-se desse índice, observamos que as baías de Paranaguá e Antonina possuem grandes áreas com sedimentos moderadamente poluídos (Figura 23). Também encontramos sedimentos moderadamente poluídos na Baía de Guaraqueçaba, Enseada do Benito e setor Mistura, porém nessas regiões as concentrações não passaram de 700 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

As concentrações de fósforo total encontradas no Complexo Estuarino de Paranaguá demonstram que os ambientes do sistema podem ser classificados entre prístinos e poluídos, como podemos observar na tabela 5. Apenas em ambientes com histórico de poluição ocorrem concentrações maiores do que as encontradas no CEP. Por exemplo, CARREIRA & WAGENER (1998) trabalhando nas imediações do emissário de Ipanema (Rio de Janeiro) observaram concentrações bem elevadas de P-total (2300 $\mu\text{g.g}^{-1}$), sendo que a fração predominante era a do fósforo inorgânico chegando a 1813 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

O sistema estuarino de Cananéia-Iguape, baía de Tomales (Califórnia), rios Pang e Lambourn (ambos no Reino Unido), tiveram concentrações bem similares às encontradas no presente estudo. A baía de Sepetiba e o sistema estuarino Santos - São Vicente, apresentam concentrações de fósforo maiores do que as obtidas no presente estudo.

Tabela 5: Comparação das frações de fósforo (P-total, P-inorg e P-org) nas áreas estudadas com os valores obtidos em outras regiões do Brasil e do mundo.

Local	P-total ([] $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	P-inorg ([] $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	P-org ([] $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Referência
Lago Taihu (China)	399 - 1830	278 - 1551	64 - 278	BAI <i>et al.</i> (2009)
Região do rio Yangtze (China)	440 - 1691	296 - 1496	145 - 195	ZHANG <i>et al.</i> (2008)
Rio Tern (Reino Unido)	892 - 1698	380 - 1046	472 - 878	BALLANTINE <i>et al.</i> (2009)
Rio Pang (Reino Unido)	509 - 1200	135 - 430	414 - 770	BALLANTINE <i>et al.</i> (2009)
Rio Lambourn (Reino Unido)	840 - 1050	319 - 449	486 - 687	BALLANTINE <i>et al.</i> (2009)
Baía de Pomeranian (Mar Báltico)	100 - 628	88 - 512	0 - 316	FRANKOWSKI <i>et al.</i> (2002)
Baía de Tomales (Califórnia)	331 - 880	238 - 629	50 - 353	VINK <i>et al.</i> (1997)
Estuário de Hooghly (Índia)	258 - 503	258 - 476	5 - 118	VAITHIYANATHAN <i>et al.</i> (1993)
Estuário do rio Jaguaribe (CE)	77 - 157	43 - 125	10 - 58	MARINS <i>et al.</i> (2007)
Imediações do emissário de Ipanema (RJ)	370 - 2300	243 - 1813	27 - 127	CARREIRA E WAGENER (1998)
Baía de Sepetiba	738 - 1239	492 - 945	246 - 294	DIAS 2006
Sistema Estuarino Cananéia-Iguape	44 - 935	26 - 638	16 - 470	BARCELLOS <i>et al.</i> (2005).
Sistema Estuarino Santos-São Vicente	118 - 2297	106 - 2011	11 - 326	BERBEL (2008).
Enseada do Benito	12 - 662	117 - 416	0 - 253	este estudo
Baía de Guaraqueçaba	141 - 570	115 - 366	26 - 223	este estudo
Baía das Laranjeiras	58 - 710	34 - 631	6 - 251	este estudo
Setor Mistura	27 - 650	16 - 477	2 - 333	este estudo
Canal da Cotonga	20 - 488	20 - 300	6 - 205	este estudo
Baía de Paranaguá	91 - 1049	69 - 610	11 - 440	este estudo
Baía de Antonina	22 - 972	24 - 502	9 - 737	este estudo

A resolução CONAMA 344/04, estabelece diretrizes gerais para a avaliação do material a ser dragado, recomendando como valor alerta para o fósforo total a concentração de $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. No presente trabalho a maior concentração de P-total obtida foi de $1049,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, praticamente a metade do valor alerta preconizado na CONAMA 344/04. Baseando-se nessa resolução, apenas nas adjacências do emissário de Ipanema e em alguns locais do sistema estuarino de Santos – São Vicente observa concentrações que ultrapassam o valor alerta dessa resolução. Este valor alerta proposto pelo CONAMA é muito alto, não condizendo com a realidade dos sistemas estuarinos brasileiros.

MARINS *et al.* (2007) encontrou concentrações de P-total variando entre 77 – 157 $\mu\text{g.g}^{-1}$, no estuário do rio Jaguaribe (CE); valores esses bem abaixo do nível alerta da CONAMA 344/04, o que demonstra a importância da determinação dos níveis naturais ou de 'background' a fim de estimar o quanto o ambiente está sofrendo por induções antrópicas. Os valores alertas utilizados pela legislação ambiental deveriam ser estabelecidos a partir desses níveis de "background" regionais.

Visando a utilização de um índice de poluição por fósforo, em ambientes estuarinos, o proposto por ZHANG *et al.* (2008) para ambientes lacustres seria de grande valia, visto que seus critérios abrangem a faixa de concentrações reportadas em vários sistemas estuarinos pelo Brasil e no mundo (Tabela 5).

Concentrações de fósforo total superiores a 700 $\mu\text{g.g}^{-1}$, no eixo Leste – Oeste, podem ser explicada, em grande parte, à quantidade de fontes poluidoras. Estima-se que a entrada de fósforo no sistema, em forma de fosfato ($\text{PO}_4\text{-P}$), no município de Paranaguá, proveniente de esgotos seja na ordem de 34 kg por dia (MARONE & MAYERLE, 2009). Esses mesmos autores reportaram que as indústrias de fertilizantes podem contribuir com uma carga de fósforo de 40 kg por dia, devido a perdas no desembarque da rocha fosfatada. A perda no carregamento de soja também foi investigada por esses autores que estimam que 4 kg de $\text{PO}_4\text{-P}$ e 17 kg de fósforo orgânico dissolvido entrem no estuário por dia.

O CEP é caracterizado pelas fortes correntes de vazante, maiores que as da enchente (Figura 4). Grande quantidade do fósforo que adentra nesse complexo é exportada para fora do sistema por correntes de vazante. Porém, FALKENBERG (2009), utilizando-se da ferramenta de modelagem (Delft3d), fez simulações com derivadores. Esse autor verificou que na maioria das simulações, durante a maré enchente, os derivadores que eram lançados em frente ao Porto de Paranaguá e no rio Emboguaçu, percorriam os interiores da baía de Antonina. Esse autor relata que a pluma referente ao lançamento no rio Emboguaçu se propaga preferencialmente para a parte frontal do Porto de Paranaguá e para o interior, no sentido da baía de Antonina. Tal comportamento de dispersão está em concordância com os dados obtidos no presente estudo. As maiores concentrações de fósforo (P-total, P-inorg, P-org), juntamente com a matéria orgânica e teor de finos, exibiram uma tendência de serem aprisionadas nos sedimentos nas adjacências da área portuária e para o interior do sistema e para norte de Paranaguá.

FALKENBERG (2009) também realizou simulações com derivadores na Baía de Guaraqueçaba. Ele verificou que, na maioria das simulações, o derivador oscilava entre Guaraqueçaba e ilha das Peças, contornando então a ilha das Peças chegando a Baía de Pinheiros. O ponto da Baía das Laranjeiras que obteve a maior concentração de P-total do eixo Norte-Sul ($709,9 \mu\text{g.g}^{-1}$) se encontra bem nessa região onde o derivador oscilava. Provavelmente, nesta região ocorrem processos que favorecem a decantação de material particulado em suspensão associado a elevados teores de fósforo.

No presente estudo, observamos uma tendência de acumulação na margem norte. Porém, as maiores concentrações ocorreram nas adjacências da região portuária de Paranaguá. Entre a Ponta do Pasto e a vila do Amparo observamos concentrações altas de fósforo, mas a região central da baía de Paranaguá se apresenta mais enriquecida por esse elemento.

SÁ (2008) sugere que devido à hidrodinâmica local, que o MPS é transportado e sedimentado na margem Norte do estuário, gerando um gradiente de poluição invertido em relação à fonte poluidora. Esse processo se deve ao balanço entre as marés de vazante e enchente, que gera retrabalhamento e ressuspensão dos sedimentos de fundo. As forças de maré vazante são sempre superiores as de enchente, favorecendo a exportação de materiais em suspensão para a plataforma adjacente, enquanto que as marés de enchente redistribuem este material no interior do sistema.

ZEM (2008) observou que na maioria das vezes as maiores concentrações de MPS estão associadas às correntes de maré enchente, Tal comportamento é provavelmente decorrente dos processos de ressuspensão dos sedimentos superficiais pela corrente de água mais salina e, portanto mais densa, da maré enchente.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS:

Os teores de sedimentos finos e de matéria orgânica são os principais parâmetros ambientais correlacionadas com as frações de fósforo. As maiores concentrações de fósforo encontram-se em regiões de baixa hidrodinâmica, onde ocorre um favorecimento na deposição de sedimentos finos e matéria orgânica.

No Complexo Estuarino de Paranaguá a fração inorgânica do fósforo foi predominante em todo sistema, o que parece ser uma característica comum em sistemas estuarinos. Essa fração é a melhor indicadora de poluição antrópica, visto que a fração orgânica está suscetível à degradação microbiana e é remineralizada, formando compostos inorgânicos.

O índice proposto por ZHANG *et al.* (2008), inicialmente para ambientes lacustres, se mostrou eficaz para apontar as áreas possivelmente poluídas no CEP, como também foi constatado para os sistemas estuarinos de Santos - São Vicente e Cananéia – Iguape (BERBEL, 2008). A aplicação dele em ambientes estuarinos, portanto, parece ser bastante plausível.

Os dois eixos principais do CEP apresentam regiões moderadamente poluídas por fósforo. Porém no eixo Leste – Oeste ocorreram concentrações superiores a $700 \mu\text{g.g}^{-1}$, comprovando a maior influência antrópica sobre esse eixo. A principal fonte potencialmente poluidora são, provavelmente, as indústrias de fertilizantes situadas no município de Paranaguá, cerca de 15, que produzem ou armazenam fertilizantes fosfatados. A segunda maior fonte de fósforo para o sistema estuarino é o lançamento de esgoto. Essas fontes atuam de forma pontual e crônica para o sistema. Iniciativas de diminuição das perdas nas indústrias de fertilizantes e a ampliação do serviço de tratamento de esgoto poderiam minimizar a entrada de fosfato no sistema e, conseqüentemente, reduzir as concentrações de fósforo nos sedimentos.

Os poluentes gerados nos municípios, principalmente em Paranaguá, não estão se depositando nas adjacências das fontes. O fosfato que entra no sistema associado ao material particulado em suspensão, não é incorporado ao sedimento nas imediações de suas fontes. Processos hidrodinâmicos transportam esse constituinte para outras regiões e, provavelmente, a maior parte do fosfato que adentra no sistema está sendo exportado para região oceânica, por intermédio das

plumas estuarinas. Na baía de Paranaguá propriamente dita, o fósforo está se depositando preferencialmente na região central e margem norte. Porém as maiores concentrações são encontradas nas margens portuárias. Esse fato demonstra a importância de estudos de mapeamento, já que a partir dos mesmos podemos perceber zonas preferenciais de deposição.

O valor alerta da resolução CONAMA 344/04 é muito elevado e não condiz com a realidade dos sistemas estuarinos brasileiros. O valor alerta deveria se basear nos níveis naturais ou de “background” regionais, visto que cada região é particular e pode ou não ser enriquecida por fósforo. Ademais, os resultados do presente estudo e de outros trabalhos apontam que para concentrações maiores que $700 \mu\text{g.g}^{-1}$ existe influência antrópica.

Os resultados aqui reportados comprovam a importância de estudos de especiação do fósforo, tanto com o intuito de mensurar a fração biodisponível no estoque sedimentar, quanto para elucidar possíveis relações de causa e efeito do processo de eutrofização. Estudos com material particulado em suspensão também são necessários para estimar a quantidade de fósforo, provindo das fontes, que está sendo retida através da deposição nos sedimentos do CEP, e a que está sendo exportada para a área costeira adjacente.

8. REFERÊNCIAS:

- ADEMADAN (2006). **Programa CAD**: contaminantes, assoreamento e dragagem. Antonina: Convênio Técnico-Científico entre os Terminais Portuários da Ponta do Félix, Terminais Marítimos da Cattalini e Terminais de Contêineres de Paranaguá.
- ANDRIEUX-LOYER, F.; AMINOT, A. (2001). Phosphorus Forms Related to Sediment Grain Size and Geochemical Characteristics in French Coastal Areas. **Estuar Coast Shelf Sci.**, London, v. 52, p. 617–629.
- ANGULO, R. J. (1993). Variações na configuração da linha de costa no Paraná nas últimas quatro décadas. **Bol Parana Geocienc.**, Curitiba, v. 41, p. 52-72.
- ANGULO, R. J.; SOUZA, M. C.; LAMOUR, M. R. (2006). Coastal Erosion Problems Induced by Dredging Activities in the Navigation Channel of Paranaguá and São Francisco do Sul Harbor, Southern Brazil. **J Coast Res.**, Lawrence, Special Issue 39.
- ASPILA, K. I.; AGEMIAN, H.; CHAU, A. S. Y. (1976). A semi-automated method for determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. **Analyst**, [S.I.], v. 101, p 187-197.
- BAI, X. DING, S.; FAN, C. *et al.* (2009). Organic phosphorus species in surface sediments of a large, shallow, eutrophic lake, Lake Taihu, China. **Environ Pollut.**, Barking, Essex, v. 157, p. 2507–2513.
- BALLANTINE, D. J. *et al.* (2009). The content and storage of phosphorus in fine-grained channel bed sediment in contrasting lowland agricultural catchments in the UK. **Geoderma**, Amsterdam, v. 151, p. 141–149.
- BARCELLOS, R. L. *et al.* (2005). Distribuição e características do fósforo sedimentar no sistema estuarino lagunar de Cananéia – Iguape, Estado de São Paulo, Brasil. **Geochim. Brasil.**, [S.I.], v. 19, n. 1, p. 22-36.
- BATURIN, G. N. (2003). Phosphorus cycle in the ocean. **Lithol Miner Resour.**, New York, v. 38, p. 101–119.
- BERBEL, G. B. B. (2008). **Estudo do fósforo sedimentar e de suas especiações químicas em dois sistemas costeiros e Plataforma Continental Sudeste (Brasil) e Baía do Almirantado (região antártica) considerando suas relações biogeoquímicas**. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- BIANCHI, T. S. (2007). **Biogeochemistry of Estuaries**. Oxford: Oxford University Press.
- BIGARELLA, J. J.; BECKER, R. D.; MATOS, D. J.; WERNER, A. (1978). **A Serra do Mar e a Porção Oriental do Estado do Paraná**. Curitiba: Secretaria de Estado do Planejamento, Governo do Paraná.
- BONSDORFF, E.; BLOMQUIST, E.M.; MATTILA, J.; NORKKO, A. (1997). Coastal eutrophication: causes, consequences and perspectives in the archipelago areas of the northern Baltic Sea. **Estuar Coast Shelf Sci.**, London, v. 44, supplement A, p. 63– 72.

BORGES, A. C.; SANDERS, C.J.; SANTOS, H.L.R. *et al.* (2009). Eutrophication history of Guanabara Bay (SE Brazil) recorded by phosphorus flux to sediments from a degraded mangrove area Baseline. **Mar Pollut Bull.**, Kindlington, v. 58, p. 1739–1765.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n° 344, de 25 de março de 2004. Estabelece as diretrizes gerais e procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, n. 84, p. 56 – 57, 7 maio. 2004. Seção 1.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n° 359, de 29 de abril de 2005. Dispõe sobre a regulamentação do teor de fósforo em detergentes em pó para uso em todo o território nacional e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, n. 83, p. 63 - 64, 3 mar. 2005. Seção 1.

BRAUN, J. A. F. (2006). **Uso de esteróides na avaliação de aportes antrópicos e naturais da matéria orgânica no Complexo Estuarino de Paranaguá.** Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica) - Fundação Universidade do Rio Grande, Rio Grande.

CANFIELD D. E. (1993). Organic matter oxidation in marine sediments. In: WOLLAST, R.; MACKENZIE, F. T.; CHOU, L. (Eds). **Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change.** Berlin: Springer- Verlag, p. 333-363.

CARMOUZE, J. P. (1994). **O metabolismo dos ecossistemas aquáticos:** fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas. São Paulo: Edgard Blücher.

CARREIRA, R. S., WAGENER, A. L. R., (1998). Speciation of sewage derived phosphorus in coastal sediments from Rio de Janeiro. Brazil. **Mar. Pollut. Bull.** Kindlington, v. 36, p. 818–827.

CAZATI, C. A. (2006). **Comportamento geoquímico do fósforo nos sedimentos do complexo estuarino de Paranaguá, PR – Brasil.** 47 f. Monografia (Bacharelado em Oceanografia) – Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná.

COELHO, J. P. *et al.* (2004). Phosphorus speciation and availability in intertidal sediments of a temperate estuary: relation to eutrophication and annual P-fluxes. **Estuar Coast Shelf Sci.**, London, v. 61, p. 583–590.

DIAS, J. C. (2006). **Diagênese e acumulação de fósforo em sedimentos de áreas distintas na Baía de Sapetiba.** 75 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense. Niterói.

FÖLLMI K. B. (1996). The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. **Earth-Sci. Rev.**, Amsterdam, v. 40, p. 55-124.

FOLK, R.; WARD, W. (1957). Brazos river bar: A study in the significance of grain size parameters. **J Sediment Petrol.**, Tulsa, v. 27, p. 3-27.

FROELICH, P. N. *et al.* (1982). The marine phosphorus cycle. **Am J Sci.**, [S.I.], v. 282, p. 474-511.

FALKENBERG, A. V. (2009). **Estudo da dispersão, mistura e qualidade da água do Complexo Estuarino de Paranaguá com uso de modelagem numérica**. 137 f. Dissertação (Mestrado em Sistemas Costeiros e Oceânicos) – Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná.

FRANKOWSKI, L.; BOLAŁEK, J.; SZOSTEK, A. (2002). Phosphorus in Bottom Sediments of Pomeranian Bay (Southern Baltic—Poland). **Estuar Coast Shelf Sci.**, London, v. 54, p. 1027–1038.

GRASSHOFF, K., EHRHARDT, M., KREMLING, K. (1983). **Methods of Seawater Analysis**, 2. Ed., Weinheim : VCH.

GROSS, M. G. (1971). Carbon Determination. In: CARVER, R. E. (Ed). **Procedures in sedimentary Petrology**. New York: Wiley, p. 573 – 596.

HANRAHAN, G.; SALMASSI, T. M.; KHACHIKIAN C. S.; FOSTER K. L. 2005. Reduced inorganic phosphorus in the natural environment: significance, speciation and determination. **Talanta**, Amsterdam, v. 66, p. 435–444.

IAPAR. (2000). **Cartas climáticas do Paraná**. Londrina.

IBGE. (2009). **Estimativas das populações residentes, em 1º de Julho de 2009, segundo os municípios**. Rio de Janeiro.

INGALL, E., JAHNKE, R. (1997). Influence of water-column anoxia on the elemental fractionation of carbon and phosphorus during sediment diagenesis. **Mar Geol.**, [S.I.], v. 139, p. 219–229.

IPARDES. (1990). **Macrozoneamento da APA de Guaraqueçaba**. Curitiba, v. 2.

KLUMP, J. V.; MARTENS, C. S. (1981). Biochemical cycling in an organic-rich coastline marine basin 2. Nutrient sediment-water exchanges processes. **Geochim. Cosmochim. Acta**, Kidlington, v. 45, p. 101-121.

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

KOLM, H. E. *et al.* (2002). Spatial Variation of Bacteria in Surface Waters of Paranaguá and Antonina Bays, Paraná, **Brazil. Braz Arch Biol Tecnol.**, Curitiba, v. 35, p. 27-34.

KORNITNIG, S. (1978). **Phosphorus in Handbook of Geochemistry**. New York: Springer-Verlag, v. 2.

KROM, M. D.; BERNER, R. A. (1980). Adsorption of phosphate in anoxic marine sediments. **Limnol Oceanogr.**, Waco, v. 25, p. 797-806.

KROM, M. D.; BERNER, R. A. 1981. The diagenesis of phosphorus in a nearshore marine sediment. **Geochim. Cosmochim. Acta**, Kidlington, v. 45, p. 207-216.

LAMOUR, M. R.; SOARES, C. R.; CARRILHO, J. C. (2004). Mapa da distribuição dos valores de diâmetro médio no Complexo Estuarino de Paranaguá. **Bol Parana Geocienc.**, Curitiba, v. 55, p. 77-82.

LAUTERT, L. F. C. (1999). **Diagnóstico sócio-natural da porção sul do Município de Paranaguá – PR**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, São Paulo.

LAUTERT, L. F.; SÁ, F.; MACHADO, E.; BRANDINI, N.; MARONE, E.; NOERNBERG, M.A.; MAURO, C. (2006). Diagnosis And Environmental Planning For Paranaguá - Pr – Brazil. **J Coast Res.**, Lawrence, v. 39, p. 967 – 970.

LILLEBØ A. I. *et al.* (2004). Phosphorous dynamics in a temperate intertidal estuary. **Estuar Coast Shelf Sci.**, London, v. 61, p. 101-109.

LOPEZ, P.; LLUCH, X.; VIDAL, M.; MORGUI, J. A. (1996). Adsorption of phosphorus on sediments of the Balearic Islands (Spain) related to their composition. **Estuar Coast Shelf Sci.**, London, v. 42, p. 185–196.

MAACK, R. (1968). **Geografia Física do Estado do Paraná**. Curitiba: BDP/UFPR/ IBPT.

MACHADO, E. C. (1989). **Desoxigenação e regeneração de nutrientes pelo sedimento na Lagoa de Guarapina, R.J**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense. Niterói, Rio de Janeiro.

MANTOVANELLI, A. (1999). **Caracterização da dinâmica hídrica e do material particulado em suspensão na Baía de Paranaguá e em sua bacia de drenagem**. 146 f. Dissertação (Mestrado em Geologia Ambiental) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

MARINS, R. V.; PAULA FILHO, F. J.; ROCHA, C. A. S. (2007). Geoquímica de fósforo como indicadora de qualidade ambiental e dos processos estuarinos do Rio Jaguaribe, Costa Nordeste Oriental Brasileira. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1208-1214.

MARONE, E.; JAMIYANAA, D. (1997). Tidal characteristics and a numerical model for the M2 tide at the Estuarine Complex of Paranaguá Bay, Paraná, Brazil. **Nerítica**, Curitiba, v.11, p. 95-107, 1997.

MARONE, E.; *et al.* (1997). **Caracterização física do complexo estuarino da Baía de Paranaguá**. Pontal do Sul: UFPR-CEM. Relatório consolidado do convênio APPA/CEM.

MARONE, E.; MAYERLE, R. (2009). **Development of Strategies for the Sustainable Environmental Management of Harbours – DESPORT**. Marine Science Program. *Technical Report*.

MIZERKOWSKI, B. *et al* (2009). Sources of nutrients in Paranaguá Bay – Southern Brazil. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE CIÊNCIAS DO MAR: ciências marinhas integração para o desenvolvimento, 12.,Havana, Cuba. Resumos. Havana, Cuba: [s.n.], 1 CD-ROM.

NOERNBERG, M. A. (2001). **Processos morfodinâmicos no Complexo Estuarino de Paranaguá – Paraná – Brasil: um estudo a partir de dados in situ e LANDSAT-TM**. Tese (Doutorado em Geologia) - Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

NOERNBERG, M. A.; LAUTERT L.F.; ARAÚJO, A.D.; MARONE, E.; ANGELOTTI, R.; NETTO Jr.,J.P.B.; KRUG, L.A. (2006). Remote Sensing and GIS Integration for Modelling the Paranaguá Estuarine Complex –Brazil. **J Coast Res.**, Lawrence, v. 39, p. 1627 -1631.

ODRESKI, L.L.R.; SOARES, C.R.; ÂNGULO, R.J.; ZEM, R.C. (2003). Taxas de assoreamento e a influência antrópica no controle da sedimentação da Baía de Antonina – Paraná. **Bol Parana Geocienc.**, Curitiba, v. 53, p. 7- 12.

PAGLIOSA, P. R. *et al.* (2005). Phosphorus dynamics in water and sediments in urbanized and non-urbanized rivers in Southern Brazil. **Mar Pollut Bull.**, Kidlington, v. 50, p. 965–974.

REITZEL, K. *et al.* (2007). Degradation rates of organic phosphorus in lake sediment. **Biogeochemistry**, Washington, v. 82, p. 15–28.

ROZAN, T. F. *et al.* (2002). Iron–sulfur–phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: implications for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms. **Limnol Oceanogr.**, Waco, v. 47, p. 1346– 1354.

RUTTENBERG, K. C. (2005). The global phosphorus cycle. In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K.K. (Eds.). **Treatise on geochemistry**. Amsterdam: Elsevier Publishers, v. 8, p. 585-643.

SÁ, F. (2003). **Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no complexo estuarino da Baía de Paranaguá (PR)**. Dissertação (Mestrado em Geologia Ambiental) - Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SÁ, F. (2008). **Geoquímica do arsênio no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá**. 114 f. Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro.

SLOMP, C. P.; MALSCHAERT, J. F. P.; VAN RAAPHORST, W. (1998) The role of adsorption in sediment-water exchange of phosphate in North Sea continental margin sediments. **Limnol Oceanogr.**, Waco, v. 43, p. 832–846.

SOARES, C. R. (1990). **Natureza dos sedimentos de fundo das Baías das Laranjeiras e Guaraqueçaba – Complexo estuarino de Paranaguá (PR)**. Dissertação (Mestrado em análise ambiental) - . Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, São Paulo.

SOARES, C. R.; BARCELOS, J. H. (1995). Considerações sobre os sedimentos de fundo das baías de Laranjeiras e de Guaraqueçaba, Complexo estuarino da Baía de Paranaguá (Paraná, Brasil). **Bol Parana Geocienc.**, Curitiba, v. 43, p: 41- 60.

SOARES, C. R.; LAMOUR, M. R. (2008). Atividade portuária na Baía de Paranaguá (PR): histórico e características da navegação, canais de acesso, berços de atracação, bacias de evolução e áreas de fundeio. In: BOLDRINI, E. B.; SOARES, C. R. (Orgs). **Dragagens Portuárias no Brasil: engenharia, tecnologia e meio ambiente**. Antonina, PR: MCT: ADEMADAN: UNIBEM.

SUGUIO, K. (1973). **Introdução à sedimentologia**. São Paulo: Edgard Blucher.

SULLIVAN, K. A.; ALLER, R. C. (1996). Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. **Geochim. Cosmochim. Act.**, Kidlington, v. 60, p. 1465–1477.

SURFER 8.0, (2002). **User's guide. Surface Mapping System**. Golden Software, Inc.

TEODORO, A. C. *et al.* (2009). Analysis of foraminifera assemblages and sediment geochemical properties to characterise the environment near Araçá and Saco da Capela

domestic sewage submarine outfalls of São Sebastião Channel, São Paulo State, Brazil. **Mar Pollut Bull.**, Kidlington, v. 60, p. 536 – 553.

VAITHIYANATHAN, P.; JHA, P. K.; SUBRAMANIAN, V. (1993). Phosphorus distribution in the sediments of the Hoogly (Ganges) estuary, India. **Estuar Coast Shelf Sci.**, London, v. 37, p. 603 – 614.

VAN DER ZEE, C., SLOMP, C. P., VAN RAAPHORST, W. (2002). Authigenic P formation and reactive P burial in sediments of the Nazaré canyon on the Iberian margin (NE Atlantic). **Mar Geol.**, [S.I.], v. 185, p. 379-392.

VINK, S.; CHAMBERS, R. M.; SMITH, S. V. (1997). Distribution of phosphorus in sediments from Tomales Bay, Califórnia. **Mar Geol.**, [S.I.], v. 139, p. 157-179.

VIRTASALO, J. J. (2005). Sea bottom anoxia in the Archipelago Sea, northern Baltic Sea— Implications for phosphorus remineralization at the sediment surface. **Mar Geol.**, [S.I.], v. 224, p. 103– 122.

ZEM, R. C. (2008). **Hidrodinâmica e fluxo de material particulado em suspensão na região estuarina da Baía de Paranaguá – PR.** 153 f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geofísica Marinha) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro.

ZHANG, R. Y. *et al.* (2008). Characteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River region and Southwestern Plateau, China. **Environ Pollut.**, Kidlington, v. 152, p. 366–372.