

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANDRESSA VIANNA MANSUR

EVOLUÇÃO HISTÓRICA DO APORTE DE
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM
SEDIMENTOS RECENTES DO EIXO LESTE-OESTE DA BAÍA
DE PARANAGUÁ, PR

PONTAL DO PARANÁ
2009

ANDRESSA VIANNA MANSUR

EVOLUÇÃO HISTÓRICA DO APORTE DE
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM
SEDIMENTOS RECENTES DO EIXO LESTE-OESTE DA BAÍA
DE PARANAGUÁ, PR

Monografia apresentada à disciplina de Estágio Supervisionado I como requisito parcial à conclusão do Curso de Oceanografia com Habilitação em Pesquisa Oceanográfica, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. César de Castro Martins

PONTAL DO PARANÁ
2009

**Dedico este trabalho as minhas queridas avós
que sempre apreciaram os estudos**

**Thereza Regina de Camargo Vianna Mansur (in memoriun)
Neuza Beatriz**

AGRADECIMENTOS

Ao longo da minha formação várias pessoas me encorajaram a chegar até aqui, e participaram da conquista deste trabalho, as quais eu agradeço.

A meus pais e irmãos por todo amor que me deram, abrindo mão da minha convivência sempre me apoiando nas minhas decisões e me ensinando a lutar por aquilo que desejo. Obrigada pela casa confortável, que com certeza fez de Pontal mais aconchegante e menos cinzenta.

Ao meu orientador, Prof. Dr. César de Castro Martins, que se aventurou na trabalhosa tarefa de orientar seis mulheres ao mesmo tempo, dando adeus a algumas horas de sono e finais de semana, trabalhando até mesmo seu lado sentimental para entender nossos problemas. Agradeço toda a dedicação, paciência, apoio e as correções tão invejadas pelos outros alunos do CEM. Obrigada por ter nos dado a oportunidade de entrar no laboratório desde quando ainda não existia LaGPoM e dos ensinamentos e as apostilas dedicadas a realização deste trabalho.

A Liziane Marcella M. Ceschim caberia a ela uma premiação pelo tempo dedicado em cada passo deste trabalho. Obrigada por ter compartilhado sua experiência no laboratório, pela paciência, ensinamentos, pela compreensão no desespero em ter feito uma bobeirinha no lab, e principalmente pela amizade, além de se passar por psicóloga muitas vezes. Devo a ela grande parte do que aprendi neste ano de trabalho.

A minha “irmã postiça” Tatiane Combi, que além de amiga e *roommate* é companheira de laboratório. Dividimos a casa, os amigos, o laboratório, os trabalhos, as risadas, as lamentações, até mesmo a quebra de vidrarias no laboratório. Agradeço pelos cinco anos de amizade!

As amigas, Mari Tatsumi, Edna e Sabrina, que enlouqueceram junto comigo neste último ano de faculdade. Agradeço pela agradável convivência no laboratório, sem elas, finalizar este trabalho não teria tanta emoção!

As pessoas que me ajudaram na coleta dos testemunhos, Ronei, Vader Braga, Cassio, e minha grande amiga Mariana Tramujas, depois de algumas tentativas frustradas de tentar sair para coletar. A Thaís de Freitas Guimarães (minha amiga Tatá), que me ajudou a macerar boa parte das amostras, a meu amigo Glauco Matheus Lopes, Glaucolino, que me ajudou com mapa dos pontos de coleta e a meu cunhado Mike, sempre prestativo com o inglês.

Não poderia esquecer dos meus amigos Marília, Hugo, Rods, Magrão, que participavam dos jantares do lab física-química, agitando o marasmo de Pontal, sempre compartilhando as histórias engraçadas que aconteciam em cada laboratório e no CEM.

Aos professores do CEM que contribuíram com grande parte do conhecimento que adquiri durante esses cinco anos em Pontal e aos funcionários do CEM, sempre atenciosos, principalmente a Mari, pelas correções das referências e a secretária de coordenação de Oceanografia, Izís, por toda a paciência e dedicação com os alunos do curso.

Ao professor Dr. Eduardo Marone, que acreditou no nosso trabalho, nos dando a oportunidade de fazer parte do universo científico como futura oceanógrafa, sempre tratando com elogio o trabalho de suas “Maronetes”.

Aos meus colegas da turma de Oceanografia 2005, que chegaram aqui com as mesmas motivações, encararam as mesmas poças e chuvas intermináveis de Pontal, participaram dos mesmos estudos na madrugada, compartilharam as mesmas alegrias e conquistas e agora saem com os mesmos anseios do futuro quase sempre incerto.

Ao Laboratório de Química Orgânica Marinha do IOUSP, especialmente a Dra. Satie Taniguchi e a Profa. Dra. Márcia Bicego pelas análises cromatográficas e por cederem os padrões *surrogates* e ao meu colega Felipe Sales de Freitas pela injeção das amostras no GC-MS.

Ao CNPq pela Bolsa de Iniciação Tecnológica (ITI), Processo: 590006-2005-3, através do projeto “Desenvolvimento de Estratégias para o Manejo Sustentável de Portos Brasileiros (DESPORT)”, coordenado pelo Prof. Dr. Eduardo Marone.

*APRENDER É A ÚNICA COISA QUE A MENTE HUMANA NUNCA SE CANSA,
NUNCA TEM MEDO E NUNCA SE ARREPENDE.*

LEONARDO DA VINCI

RESUMO

Os hidrocarbonetos do petróleo, em particular os policíclicos aromáticos (HPAs), são marcadores de atividades antrópicas associados ao petróleo, a efluentes urbanos, a deposição atmosférica, além de serem produzidos na queima de combustíveis fósseis, carvão e biomassa vegetal. São classificados em petrogênicos, quando associados ao petróleo e seus derivados, ou pirolíticos, quando ligados a processos de combustão. O objetivo desse trabalho foi estudar a evolução das atividades antrópicas no eixo leste-oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), PR, através da análise de HPAs. Juntamente com estas análises, foi analisada a susceptibilidade magnética (SM) que tem sido empregada na verificação de atividades antrópicas, entre elas, a queima de combustíveis fósseis e o aporte de elementos metálicos no ambiente marinho. Estudos prévios têm mostrado que, a SM e os HPAs podem ser trabalhados, em conjunto a fim de fornecer informações relevantes para a avaliação do impacto antrópico, devido a similaridade quanto às possíveis fontes de origem antrópica. Três testemunhos de sedimento foram coletados em pontos distintos do eixo leste-oeste da Baía de Paranaguá. A medida da SM foi feita através de um sensor de SM Bartington MS 2C e a identificação e quantificação dos HPAs foram feitas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS). Os perfis verticais mostraram que não houve variações significativas no valor de SM na maioria dos testemunhos, indicando um comportamento conservativo no aporte de metais magnéticos, sugerindo fontes naturais destes elementos em detrimento as fontes antrópicas. Em geral, as fontes de HPAs que atuam ao longo do eixo leste-oeste do CEP, como a queima de combustíveis fósseis, resíduos industriais e domésticos, introdução de petróleo por embarcações, a queima de carvão e biomassa vegetal, foram evidenciadas nas colunas sedimentares. Os parâmetros envolvendo diferentes HPAs indicaram que as maiores fontes destes compostos no CEP são provenientes de fontes pirolíticas, como as contribuições provenientes da queima de carvão, utilizado em metalúrgicas, e da combustão de biomassa vegetal. No testemunho P3 (Cotinga), os HPAs foram associados a múltiplas fontes, com concentrações relativamente altas de HPAs em seções intermediárias ao longo do perfil vertical, podendo ter ligação com as dragagens realizada em áreas adjacentes ao local amostrado. Fontes naturais de perileno para o ambiente foram verificadas, associado a um aporte terrígeno de precursores. As concentrações de HPAs variaram entre 1,72 e 168,53 ng.g⁻¹, sendo que as concentrações individuais não excederam os limites TEL e PEL, estabelecidos pela EPA e aqueles estabelecidos na Resolução CONAMA 344/04, com exceção apenas do acenafileno, encontrado com valores pouco superiores ao TEL. A comparação dos valores de HPAs totais encontrados neste trabalho, com outros locais no mundo, sugerem que o Complexo Estuarino de Paranaguá, apesar do crescente desenvolvimento urbano e industrial, é um local que ainda não sofreu um impacto tão intenso relacionado ao aporte dos contaminantes orgânicos estudados neste trabalho.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, susceptibilidade magnética, sedimentos, Complexo Estuarino de Paranaguá.

ABSTRACT

The petroleum hydrocarbons, especially the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), are indicators of anthropogenic activities associated to petroleum, the urban effluents, atmospheric deposition, besides of being produce during the fossil fuels combustion, charcoal and biomass. They are classified as petrogenic sources, when associated to petroleum and its derivatives, or pyrolytic, when related to the combustion process. The aim of this work was to study the human activities evolution, through the analysis PAHs, in sediment cores from Paranaguá Bay, Paraná, Brazil. In addition, magnetic susceptibility (MS) was analyzed because it has been successfully used for detecting anthropogenic pollution caused by industrial and urban activities on marine environment. Prior studies have shown that, the MS and the PAHs can be integrated in order to provide relevant information about human impact evaluation. Sediment cores were collected in six different sites of the E-W axis from Paranaguá Bay. In each core, MS measurements were performed using a Bartington MS-2C and it was taken at 1 cm intervals. In the majority cores, the vertical profiles showed that there were no significant variations in the MS, indicating a conservative behavior in magnetic metals input, suggesting natural sources of these elements compared to anthropogenic sources. In general, the sources of PAHs acting in the study area, are fossil fuels combustion, industrial and domestic residues, introduction of petroleum by boats and ships, charcoal and biomass combustion. The parameters involving different PAHs isomers indicated that the majority sources of PAHs as related to pyrolytic processes. In the site P3 (Cotinga), the PAHs were associated to multiples sources, with high concentration of PAHs in intermediate sections of the vertical profile, related with the dredging activities realized in adjacent areas of this site. Natural sources of perylene for the environment were verified, associated to input by terrigenous precursors. The concentration of PAHs varied between 1,72 and 168,53 ng.g⁻¹, however the individual's concentration did not exceed the limits TEL and PEL, established by EPA and those established in CONAMA 344/04 Resolution, with an exception of acenaphthylene, found with values slightly higher compared to TEL. The comparison of total PAHs values found in this project, with another studies in different locations around the world, suggest that the Paranaguá Estuary Complex, even though the urban and industrial development have been increased, it is still a local area that has not yet suffered a relative significant impact related to input of organic contaminants studied in this project.

Key-words: Polycyclic aromatic hydrocarbons, Magnetic Susceptibility, sediments, Paranaguá Estuary Complex.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - CICLO DOS HIDROCARBONETOS NO AMBIENTE MARINHO. | 5 |
| Figura 2 – ESTRUTURA DOS HPAs (2 – 3 ANÉIS) NÃO SUBSTITUÍDOS ANALISADOS NESTE TRABALHO. FONTE: MARTINS (2005). | 6 |
| Figura 3 - ESTRUTURA DE ALGUNS ALQUIL-HPAs ANALISADOS NESTE TRABALHO. | 6 |
| Figura 4 - ESTRUTURA DE ALGUNS HPAs (4 – 6 ANÉIS) ANALISADOS NESTE TRABALHO. | 7 |
| Figura 5 – IMAGEM DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ. | 11 |
| Figura 6 - MAPA GEOREFERENCIADO COM LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS AMOSTRADOS PARA A ANÁLISE DA SM (P1, P2, P3, C1, C2 e C3) E PARA A ANÁLISE DOS HPAs (P1, P2 e P3). | 18 |
| Figura 7 – FLUXOGRAMA DO MÉTODO UTILIZADO NA ANÁLISE DE HPAs, SENDO QUE 1 CORRESPONDE A EXTRAÇÃO, 2 AO <i>CLEAN-UP</i> , E 3 A CROMATOGRAFIA. | 21 |
| Figura 8 - PERFIS DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA (em 10^{-5} SI) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (em mm), NOS TESTEMUNHOS P1 ANTONINA, P2 PARANAGUÁ, P3 COTINGA E C1, C2 E C3 COTINGA. | 28 |
| Figura 9 - PERFIL VERTICAL DE PARÂMETROS ENVOLVENDO A SOMA DE HPAs TOTAIS (A), PERILENO (B), ALQUIL-HPAs (D), HPAs (2-3 ANÉIS) (E), HPAs (4-6 ANÉIS) (F), em ng.g^{-1} DE SEDIMENTO SECO E A PORCENTAGEM DE PERILENO EM RELAÇÃO AOS HPAs CONTENDO 4 A 6 ANÉIS (C), EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (em cm), PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO P1 – ANTONINA. | 36 |
| Figura 10 - GRÁFICOS DAS RAZÕES ENVOLVENDO DIFERENTES HPAs (A: ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 178 (Ant/ Σ -178), B: FLUORANTENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 202 (Fl/ Σ -202), C: BENZO(A)ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 228 (BzA/ Σ -228), D: INDENO [1,2,3-c,d]PIRENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 276 (Ind/ Σ -276), E: FENANTRENO PELA SOMA DO FENANTRENO E METIL-FENANTRENOS (C_0 -fen/ Σ -(C_0 + C_1)-fens) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (em cm), PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO P1 – ANTONINA. | 40 |
| Figura 11 - PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DE HPAs TOTAIS em ng.g^{-1} DE SEDIMENTO SECO, EM FUNÇÃO DA DATA ESTIMADA DAS SEÇÕES CALCULADAS A PARTIR DA TAXA DE SEDIMENTAÇÃO OBTIDAS POR SÁ (2008), PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO P1 - ANTONINA. | 42 |
| Figura 12 - PERFIL VERTICAL DE PARÂMETROS ENVOLVENDO A SOMA DE HPAs TOTAIS (A), PERILENO (B), ALQUIL-HPAs (D), HPAs (2-3 ANÉIS) (E), HPAs (4-6 ANÉIS) (F), em ng.g^{-1} DE SEDIMENTO SECO E A PORCENTAGEM DE PERILENO EM RELAÇÃO AOS HPAs CONTENDO 4 A 6 ANÉIS (C), EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (em cm), PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO P2 - PARANAGUÁ. | 47 |
| Figura 13 - GRÁFICOS DAS RAZÕES ENVOLVENDO DIFERENTES HPAs (A: ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 178 (Ant/ Σ -178), B: FLUORANTENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 202 (Fl/ Σ -202), C: BENZO(A)ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 228 (BzA/ Σ -228), D: INDENO [1,2,3-c,d]PIRENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 276 (Ind/ Σ -276), E: FENANTRENO PELA SOMA DO FENANTRENO E METIL-FENANTRENOS (C_0 -fen/ Σ -(C_0 + C_1)-fens) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (em cm), PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO P2 – PARANAGUÁ. | 50 |
| Figura 14 - PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DE HPAs TOTAIS em ng.g^{-1} DE SEDIMENTO SECO, EM FUNÇÃO DA DATA ESTIMADA DAS SEÇÕES CALCULADAS A PARTIR DA TAXA DE | |

SEDIMENTAÇÃO OBTIDAS POR SÁ (2008), PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO DE PARANAGUÁ..... 51

Figura 15 - PERFIL VERTICAL DE PARÂMETROS ENVOLVENDO A SOMA HPAs TOTAIS (A), PERILENO (B), ALQUIL-HPAs (D), HPAs (2-3 ANÉIS) (E), HPAs (4-6 ANÉIS) (F), em ng.g^{-1} DE SEDIMENTO SECO E A PORCENTAGEM DE PERILENO EM RELAÇÃO AOS HPAs CONTENDO 4 A 6 ANÉIS (C), EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (em cm), PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO COLETADO P3 – COTINGA..... 56

Figura 16 - GRÁFICOS DAS RAZÕES ENVOLVENDO DIFERENTES HPAs (A: ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 178 (Ant/ Σ -178), B: FLUORANTENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 202 (Fl/ Σ -202), C: BENZO(A)ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 228 (BzA/ Σ -228), D: INDENO [1,2,3-c,d]PIRENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 276 (Ind/ Σ -276), E: FENANTRENO PELA SOMA DO FENANTRENO E METIL-FENANTRENOS ($C_0\text{-fen}/\Sigma\text{-(}C_0\text{+}C_1\text{)-fens}$) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (em cm), PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO P3 - COTINGA. 58

Figura 17 - PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DE HPAs TOTAIS em ng.g^{-1} DE SEDIMENTO SECO, EM FUNÇÃO DA DATA ESTIMADA DAS SEÇÕES CALCULADAS A PARTIR DA TAXA DE SEDIMENTAÇÃO OBTIDAS POR COSTA (2009), PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO DA COTINGA..... 60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – CARACTERÍSTICAS E LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DOS PONTOS DE COLETA NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PR (COORDENADAS EM UTM). 19

Tabela 2 - AVALIAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS ATRAVÉS DA MÉDIA DE RECUPERAÇÃO (RECUPERAÇÃO % MÉDIA) DOS *SURROGATES* PARA AS AMOSTRAS ANALISADAS, SENDO QUE N CORRESPONDE AO NÚMERO DE AMOSTRAS DOS TESTEMUNHOS COLETADOS. 24

Tabela 3 - VALORES DE SM (em 10^5 SI), EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (mm), PARA AMOSTRAS DOS TESTEMUNHOS COLETADOS (P1, P2, P3, C1, C2 E C3). * CORRESPONDE AO FINAL DO TESTEMUNHO..... 26

Tabela 4 - PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO QUANTO A ORIGEM DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS. 32

Tabela 5 - CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DE HPAs PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO COLETADO EM ANTONINA (P1), em ng.g^{-1} DE SEDIMENTO SECO.
< LDM: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO (< $1,0 \text{ ng.g}^{-1}$). A DATA ESTIMADA FOI OBTIDA DE ACORDO COM DADOS DE TAXA DE SEDIMENTAÇÃO APRESENTADOS POR SÁ (2008)..... 34

Tabela 6 - SOMA DE HPAs TOTAIS, ALQUIL-HPAs, HPAs NÃO SUBSTITUÍDOS CONTENDO 2 A 3 ANÉIS, HPAs CONTENDO 4 A 6 ANÉIS; DADOS DE RAZÕES ENTRE DIFERENTES HPAs (ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 178 (Ant/ Σ -178), FLUORANTENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 202 (Fl/ Σ -202), BENZO(A)ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 228 (BzA/ Σ -228), INDENO [1,2,3-c,d]PIRENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 276 (Ind/ Σ -276) E FENANTRENO PELA SOMA DO FENANTRENO E METIL-FENANTRENOS (C_0 -fen/ Σ -(C_0 + C_1)-fens)) E PORCENTAGEM DE PERILENO EM RELAÇÃO AO TOTAL DE HPAs NÃO-SUBSTITUÍDOS (% PER / HPAs (4-6 ANÉIS) PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO COLETADO EM ANTONINA. 35

Tabela 7 - CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DE HPAs PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO COLETADO EM PARANAGUÁ (P2), em ng.g^{-1} DE SEDIMENTO SECO. <
LDM: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO (< $1,0 \text{ ng.g}^{-1}$). A DATA ESTIMADA FOI OBTIDA DE ACORDO COM DADOS DE TAXA DE SEDIMENTAÇÃO APRESENTADOS POR SÁ (2008)..... 45

Tabela 8 - SOMA DE HPAs TOTAIS, ALQUIL-HPAs, HPAs NÃO SUBSTITUÍDOS CONTENDO 2 A 3 ANÉIS, HPAs CONTENDO 4 A 6 ANÉIS; DADOS DE RAZÕES ENTRE DIFERENTES HPAs (ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 178 (Ant/ Σ -178), FLUORANTENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 202 (Fl/ Σ -202), BENZO(A)ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 228 (BzA/ Σ -228), INDENO [1,2,3-c,d]PIRENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 276 (Ind/ Σ -276) E FENANTRENO PELA SOMA DO FENANTRENO E METIL-FENANTRENOS (C_0 -fen/ Σ -(C_0 + C_1)-fens)) E PORCENTAGEM DE PERILENO EM RELAÇÃO AO TOTAL DE HPAs NÃO-SUBSTITUÍDOS (% PER / HPAs (4-6 ANÉIS) PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO COLETADO EM PARANAGUÁ. 46

Tabela 9 - CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DE HPAs PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO COLETADO NA COTINGA (P3), em ng.g^{-1} DE SEDIMENTO SECO.
< LDM: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO (< $1,0 \text{ ng.g}^{-1}$). A DATA ESTIMADA FOI OBTIDA DE ACORDO COM DADOS DE TAXA DE SEDIMENTAÇÃO APRESENTADOS POR COSTA (2009)..... 54

Tabela 10 - SOMA DE HPAs TOTAIS, ALQUIL-HPAs, HPAs NÃO SUBSTITUÍDOS CONTENDO 2 A 3 ANÉIS, HPAs CONTENDO 4 A 6 ANÉIS; DADOS DE RAZÕES ENTRE DIFERENTES HPAs

(ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 178 (Ant/ Σ -178), FLUORANTENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 202 (Fl/ Σ -202), BENZO(A)ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 228 (BzA/ Σ -228), INDENO [1,2,3-C,D]PIRENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 276 (Ind/ Σ -276) E FENANTRENO PELA SOMA DO FENANTRENO E METIL-FENANTRENOS (C_0 -fen/ Σ -(C_0 + C_1)-fens)) E PORCENTAGEM DE PERILENO EM RELAÇÃO AO TOTAL DE HPAs NÃO-SUBSTITUÍDOS (% PER / HPAs (4-6 ANÉIS) PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO COLETADO NA COTINGA..... 55

Tabela 11 - CONCENTRAÇÕES DE HPAs TOTAIS (em $ng.g^{-1}$) EM DIFERENTES ÁREAS DO BRASIL E AO REDOR DO MUNDO..... 63

Tabela 12 - CONCENTRAÇÕES DOS HPAs (em $ng.g^{-1}$) CONTEMPLADOS PELA LEGISLAÇÃO CONAMA 344/04 E PELA EPA, PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO DE ANTONINA, E OS LIMITES ESTABELECIDOS POR ESTA RESOLUÇÃO. EM NEGRITO, OS VALORES QUE ULTRAPASSARAM O LIMITE TEL. 65

Tabela 13 - CONCENTRAÇÕES DOS HPAs (em $ng.g^{-1}$) CONTEMPLADOS PELA LEGISLAÇÃO CONAMA 344/04 E PELA EPA, PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO DE PARANAGUÁ, E OS LIMITES ESTABELECIDOS POR ESTA RESOLUÇÃO. EM NEGRITO, OS VALORES QUE ULTRAPASSARAM O LIMITE TEL. 66

Tabela 14 - CONCENTRAÇÕES DOS HPAs (em $ng.g^{-1}$) CONTEMPLADOS PELA LEGISLAÇÃO CONAMA 344/04 E PELA EPA, PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO DA COTINGA, E OS LIMITES ESTABELECIDOS POR ESTA RESOLUÇÃO. EM NEGRITO, OS VALORES QUE ULTRAPASSARAM O LIMITE TEL. 67

Tabela 15 - COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (r) ENTRE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA (SM) EM RELAÇÃO AOS HPAs TOTAIS E HPAs (4-6 ANÉIS) ANALISADOS NESTE TRABALHO..... 70

SUMÁRIO

| | |
|---|-------------|
| LISTA DE FIGURAS | VIII |
| LISTA DE TABELAS..... | X |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1. HIDROCARBONETOS NO AMBIENTE MARINHO | 3 |
| 1.3. SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA..... | 8 |
| 2.1. OBJETIVO GERAL..... | 10 |
| 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 10 |
| 3. ÁREA DE ESTUDO..... | 11 |
| 3.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO: | 11 |
| 3.2. HISTÓRICO DE OCUPAÇÃO DA BAÍA DE PARANAGUÁ | 14 |
| 4. MATERIAL E MÉTODOS..... | 18 |
| 4.1. PONTOS DE COLETA E AMOSTRAGEM | 18 |
| 4.2. MÉTODO ANALÍTICO..... | 20 |
| 4.2.1 <i>Susceptibilidade Magnética</i> | 20 |
| 4.2.2 <i>Análise de HPAs</i> | 20 |
| 4.3. AVALIAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA HPAs | 23 |
| 4.3.1. <i>Branco de extração</i> | 23 |
| 4.3.2. <i>Recuperação dos padrões surrogates</i> | 23 |
| 4.4. ANÁLISES ESTÁTISTICAS | 25 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 26 |
| 5.1. SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA..... | 26 |
| 5.2. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS | 30 |
| 5.2.1. <i>Testemunho P1- Antonina</i> | 33 |
| 5.2.2. <i>Testemunho P2 - Paranaguá</i> | 44 |
| 5.2.3. <i>Testemunho P3 - Cotinga</i> | 53 |
| 5.3. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE HPAs COM OUTRAS REGIÕES DO BRASIL E DO MUNDO..... | 62 |
| 5.4. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE HPAs COM VALORES LIMITES, INDICATIVOS DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS | 65 |
| 5.5. CORRELAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA EM RELAÇÃO AOS HPAs..... | 69 |
| 6. CONCLUSÃO..... | 71 |
| 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 73 |
| REFERÊNCIAS | 74 |

1. INTRODUÇÃO

As regiões costeiras tendem a sofrer uma significativa alteração de sua dinâmica e estrutura natural, por serem sistemas receptores de matéria orgânica natural e antropogênica, advinda de processos ocorridos no continente, na atmosfera e nos rios que alcançam estas áreas. Nas regiões costeiras, destacam-se os estuários, que são ecossistemas com alta produção biológica, e por esta característica tem sido intensamente ocupados direta ou indiretamente por diversas atividades antrópicas (CETEC, 2001). Estes locais abrigam a maioria dos portos, onde o impacto tende a ser maior, sendo os grandes responsáveis por uma intensa degradação no ambiente costeiro.

Os compostos orgânicos têm sido introduzidos no meio-ambiente desde o começo da revolução industrial (HARTMANN *et al.*, 2005). Com o posterior desenvolvimento de atividades humanas, de forma cada vez mais intensa, tem aumentado a quantidade de contaminantes que entram no ambiente, causando impacto no ecossistema.

Uma das formas de avaliar a entrada de contaminantes no ambiente marinho é através dos marcadores orgânicos geoquímicos, que se caracterizam pela natureza específica, resistência aos processos de degradação e estabilidade química, mantendo o registro de sua origem. Estas substâncias são utilizadas como indicadores de eventos e processos ocorrentes na natureza, pelo fato de apresentarem uma estrutura molecular estável, sofrendo pouca ou nenhuma alteração em uma determinada escala de tempo (COLOMBO *et al.*, 1989).

A avaliação dos níveis desses marcadores pode nos fornecer a origem e intensidade das atividades antrópicas em uma região, já que a origem dos marcadores pode ser associada com fontes conhecidas de poluição.

Existe uma vasta gama de contaminantes orgânicos que chegam ao ambiente marinho de diversas formas. Os hidrocarbonetos do petróleo são alguns dos poluentes orgânicos persistentes que são amplamente conhecidos e investigados em estudos ambientais, devido a suas propriedades tóxicas. Esses compostos são traçadores de poluição por petróleo, efluentes urbanos, deposição atmosférica, além

de serem oriundos da queima de combustíveis fósseis, carvão e biomassa vegetal, entre outras fontes (SIMPSON *et al.*, 1995; VOLKMAN *et al.*, 1992).

Em estudos ambientais, a determinação de contaminantes orgânicos pode ser realizada em quatro tipos de compartimentos: o ar, o sedimento, a água e os organismos. A escolha da matriz a ser analisada depende, basicamente, do tipo de informação que se deseja obter e da natureza química do marcador geoquímico associado a esta informação.

Contudo, é no sedimento que todos esses compostos vão se depositar e por fim permanecer, sendo assim, os sedimentos estuarinos atuam como sumidouro de hidrocarbonetos (HOSTETTLER *et al.*, 1999), constituindo um importante receptor de contaminantes, e sendo, por muitas vezes, escolhido como a matriz a ser analisada em estudos de avaliação da poluição orgânica.

Por sua capacidade de acumular compostos químicos ao longo do tempo e pela sua importância ecológica, os sedimentos têm sido utilizados como indicadores da saúde dos ecossistemas aquáticos, podendo ser empregados na obtenção de uma série de informações associadas ao início, aumento ou diminuição do aporte dessas substâncias (MARTINS, 2005).

Atualmente, o estudo sobre contaminantes orgânicos em sedimentos marinhos tem considerado não apenas a camada superficial, mas também o material depositado em períodos anteriores, sendo amplamente utilizados em diversos locais para reconstruir a história geoquímica de ambientes estuarinos ou deltáicos (HOSTETTLER *et al.*, 1999).

A obtenção de registros históricos relacionados com a contaminação do sedimento tem sido obtida através do estudo de colunas sedimentares. Nos testemunhos, se encontra o registro, com grande resolução temporal, das variações e das oscilações climáticas, bem como dos impactos das atividades ocorridas no decorrer de períodos históricos, os quais induziram grandes modificações nos ecossistemas. O seu estudo, designadamente no que se refere aos diferentes componentes (químico, físico, geológico e biológico), permite deduzir as modificações a que os ambientes foram sujeitos, entender as formas de resposta a estas alterações e prever a situação no futuro (MARTINS & FIGUEIRA, 2008).

Neste trabalho, os indicadores de atividades humanas e, portanto, marcadores orgânicos escolhidos para serem estudados foram os hidrocarbonetos

policíclicos aromáticos (HPAs). Os resultados serão trabalhados em conjunto com a susceptibilidade magnética (SM), já que trabalhos prévios mostram uma possível relação direta entre estes dois indicadores em ambientes sob intensa atividade antrópica (MORRIS *et al.*, 1994; MARTINS *et al.*, 2007).

1.1. HIDROCARBONETOS NO AMBIENTE MARINHO

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos de origem vegetal e animal, estando presentes na composição do petróleo e derivados, além de serem subprodutos da queima de combustíveis fósseis, podendo ser associados à introdução antrópica. São amplamente usados como indicadores de poluição, sendo provenientes de ampla variedade de fontes autóctones e alóctones e exibem grandes diferenças na estrutura, reatividade e refração (HOSTETTLER *et al.*, 1999).

Os hidrocarbonetos do petróleo mais estudados são divididos em duas classes, sendo elas os hidrocarbonetos alifáticos que incluem os n-alcanos, alcanos isoprenóides, podendo ser de origem natural e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, associados principalmente a atividades antrópicas.

Com o início da revolução industrial no século XIX, aumentaram as introduções de hidrocarbonetos do petróleo (HCs) no ambiente, principalmente devido ao amplo uso de combustíveis fósseis no mundo inteiro (YUNKER *et al.*, 2002; WU *et al.*, 2001; VOLKMAN *et al.*, 1992). A crescente urbanização e industrialização da área próxima ao Complexo Estuarino de Paranaguá, PR, atua significativamente no que se diz respeito ao aporte de HCs, podendo também ocorrer contribuições biogênicas.

Os HCs podem ser introduzidos no ambiente estuarino a partir de fontes pirolíticas, como emissões de veículos, queima de biomassa, carvão, petróleo e derivados, e de fontes petrogênicas, tais como efluentes de refinarias de petróleo, provenientes do tráfego de navios, e também a partir de transformações pós-deposicionais de precursores biogênicos (OREN *et al.*, 2006).

Os efluentes urbanos são a principal fonte contínua de introdução antrópica de HCs, podendo ser os esgotos domésticos e os industriais, e se caracterizam por

apresentarem resíduos sólidos característicos dos processos de queima da matéria orgânica, dejetos alimentares, dejetos de incineradores municipais, óleos e graxas que são descartados junto com o material fecal (MARTINS, 2005).

As atividades interligadas ao Porto de Paranaguá, como por exemplo, o tráfego constante de navios e a carga e descarga de petróleo e derivados; a introdução crônica de óleo pelo intenso fluxo de embarcações (principalmente no verão), ou introdução aguda de óleo por acidentes de derrame de petróleo (como ocorrido com o navio Vicunã); os processos de combustão, que envolvem a combustão incompleta da biomassa vegetal, durante as queimadas e a combustão parcial do gás, carvão mineral, óleo e madeira que são utilizados na geração de energia, são outras fontes importantes de HCs.

As fontes de origem natural podem ser a combustão espontânea da biomassa vegetal e/ou as emanações naturais do petróleo no fundo do oceano (LAW & BISCAYA, 1994), porém essas fontes são responsáveis por apenas 7% da introdução dos HCs e não ocorrem significativamente na região da Baía de Paranaguá.

Antes de serem depositados no sedimento, os HCs estão sujeitos a vários processos (Figura 1). Ao se espalhar pela superfície oceânica, podem evaporar ou sofrer processos como dissolução, solubilização, foto-oxidação e dispersão, quando presentes na coluna d'água. Além destes, os HCs podem sofrer processos bioquímicos, quando se bioacumulam em organismos vivos, principalmente em animais bentônicos, que estão em constante interação com o substrato sedimentar (UNEP, 1991).

Os HCs tendem a se adsorver no material particulado presente na água por serem hidrofóbicos, tendendo a precipitar no sedimento sub-superficial (OREN *et al.*, 2006).

No sedimento, os HCs preservam-se por longos períodos, sofrendo pouca ou nenhuma degradação. A pequena degradação que sofrem deve-se ao consumo desse material por microorganismos degradadores, que se encontram no sedimento de superfície.

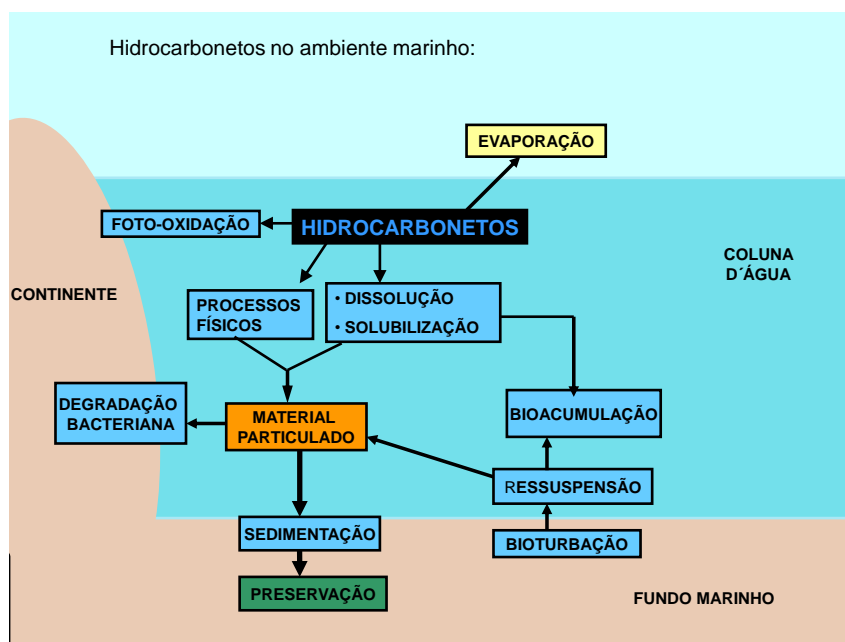


Figura 1 - CICLO DOS HIDROCARBONETOS NO AMBIENTE MARINHO.
 FONTE: O autor (2009), adaptado de BÍCEGO (1988).

Ainda, quando depositados no fundo marinho, estes compostos ficam sujeitos as eventuais perturbações naturais, como a diagênese, difusão e a ressuspensão de sedimentos pelo vento ou tormentas, e antrópicas, que são provocadas pelo homem, como as atividades de dragagem, podendo disponibilizar estes compostos, ora imobilizados, para a coluna d'água (FRONZA, 2006).

1.2. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Neste trabalho, os hidrocarbonetos estudados foram os policíclicos aromáticos (HPAs). Os HPAs são uma importante classe de compostos que se destacam nos sedimentos recentes de estuários, sendo constituintes onipresentes nesses ambientes (PEREIRA *et al.*, 1999; HOSTETTLER *et al.*, 1999).

Estas substâncias surgem mais comumente a partir de processos industriais que envolvem a combustão incompleta, incluindo a fundição de alumínio ou derrames de combustíveis fósseis (SIMPSON *et al.*, 1995).

São compostos químicos que apresentam em sua estrutura química pelo menos dois anéis aromáticos, sendo o naftaleno, o composto mais simples deste grupo. Os anéis aromáticos podem estar ou não substituídos por cadeias alifáticas, como por exemplo, os derivados metílicos do naftaleno e fenantreno (MUNOZ *et al.*, 1997).

Os HPAs são divididos em dois grupos principais, conforme a origem antrópica:

(a) HPAs de origem petrogênica: estes compostos geralmente apresentam de 2 a 3 anéis aromáticos em sua estrutura (Figura 2), sendo comum à presença de homólogos alquilados (Figura 3). O naftaleno e seus derivados alquilados são os principais HPAs presentes no petróleo bruto, que pode apresentar ainda fenantreno e seus derivados alquilados (YUNKER *et al.*, 2002).

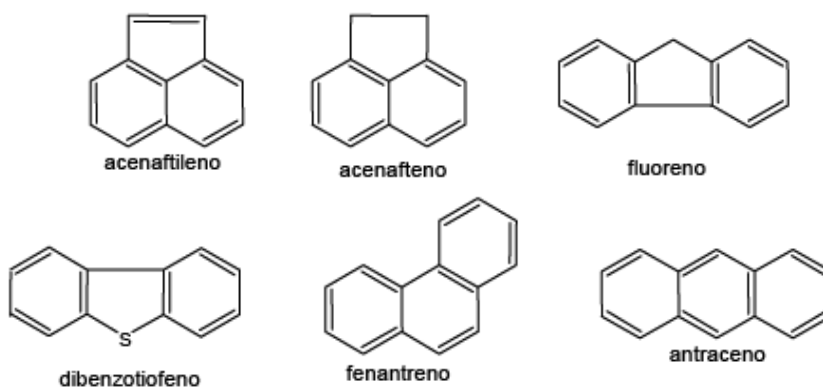


Figura 2 – ESTRUTURA DOS HPAs (2 – 3 ANÉIS) NÃO SUBSTITUÍDOS ANALISADOS NESTE TRABALHO. FONTE: MARTINS (2005).

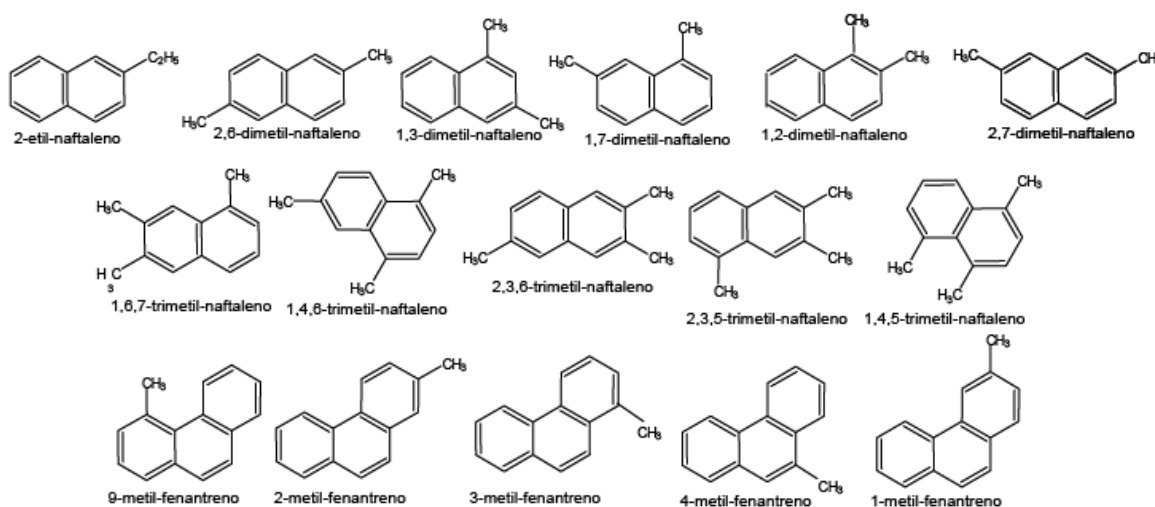


Figura 3 - ESTRUTURA DE ALGUNS ALQUIL-HPAs ANALISADOS NESTE TRABALHO. FONTE: MARTINS (2005).

(b) HPAs de origem pirolítica: apresentam mais que 3 ciclos aromáticos e um baixo grau de alquilação, se comparados aos HPAs petrogênicos (Figura 4). Estes compostos são mais resistentes a fotoxidação e a biodegradação do que os HPAs petrogênicos, devido à forte interação com o material particulado consolidado, que funciona como uma proteção ao ataque microbiano (YUNKER *et al.*, 2002).

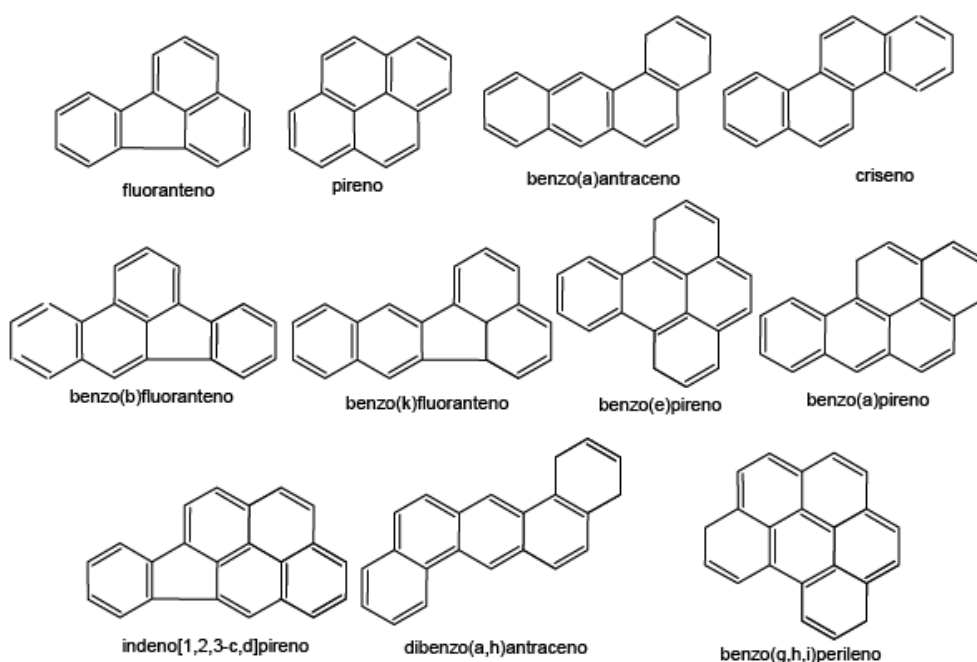


Figura 4 - ESTRUTURA DE ALGUNS HPAs (4 – 6 ANÉIS) ANALISADOS NESTE TRABALHO. FONTE: MARTINS (2005).

A presença de HPAs no ambiente marinho é preocupante porque, muitos desses compostos são potenciais agentes cancerígenos. A baixa solubilidade na água, volatilidade limitada e baixa taxa de degradação permitem que esses compostos se acumulem no sedimento (SIMPSON *et al.*, 1995). Ainda, a persistência deles no fundo marinho, irá representar uma ameaça para a saúde humana devido a bioacumulação e biomagnificação, chegando ao homem através da cadeia alimentar (KE *et al.*, 2005).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency* - EPA) incluiu 16 HPAs não-substituídos na lista dos 129 poluentes prioritários (SIMPSON *et al.*, 1995). Alguns deles, como o benzo[a]pireno,

e benzo[a]fenantreno, mostraram-se cancerígenos para os mamíferos (HARTMANN *et al.*, 2005), conferindo características perigosas para a saúde humana (SISINNO *et al.*, 2003).

Dentro dos HPAs analisados neste trabalho, o perileno é o principal hidrocarboneto policíclico aromático natural associado a processos de diagênese de precursores, provenientes do *runoff* continental contendo derivados naturais (plantas) e sendo formados em sedimentos anóxicos (VENKATESAN, 1998 e SILLIMAN *et al.*, 1998). Porém, a origem natural mais provável do perileno ainda não é conhecida. Suas fontes antrópicas incluem os materiais emitidos em fornos na produção de coque, no refino e resíduos de recuperação do petróleo, resíduo de incineradores municipais, combustão petroquímica e de carvão de alcatrão, ou ligadas a processos naturais (PERREIRA *et al.*, 1999; WILCOCK *et al.*, 1995).

1.3 SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

A análise dos hidrocarbonetos pode fornecer informações detalhadas das fontes de poluição, porém, elas empregam equipamentos sofisticados além de envolver altos custos e elevado tempo de análise. Para uma exploração inicial do ambiente onde se faz necessária a coleta de múltiplos pontos antes de uma avaliação precisa da área de estudo, a susceptibilidade magnética (SM) surge como alternativa rápida e econômica para se conhecer a extensão do impacto antrópico em sedimentos marinhos (MARTINS *et al.*, 2007).

Embora metais magnéticos e hidrocarbonetos tenham uma natureza química distinta, uma possível similaridade quanto às fontes de origem, mostram que a SM pode, de forma indireta, fornecer informações sobre o histórico da queima de combustíveis fósseis, que é uma das principais atividades antrópicas (MORRIS *et al.*, 1994).

Uma forte correlação positiva foi verificada entre dados de susceptibilidade magnética e a concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de alta massa molecular (associados a processos de queima de combustíveis fósseis) em testemunhos de sedimento do Estuário de Santos, SP, indicando a aplicabilidade da

susceptibilidade magnética como ferramenta de avaliação da poluição (MARTINS *et al.*, 2007).

Sendo assim, neste trabalho a SM foi empregada com o propósito de se obter informações quanto ao aporte de metais magnéticos no estuário, e verificar se existe uma relação entre as fontes desses elementos com as principais fontes antrópicas de HPAs na região.

Embora, uma série de estudos envolvendo marcadores orgânicos de contaminação ambiental tenham sido desenvolvidos (FILLMANN *et al.*, 2007), ou estão em fase final de conclusão (FILLMANN, 2008), eles não cobrem uniformemente a extensa área referente ao Complexo Estuarino de Paranaguá. Ainda, estes estudos não dispõem de dados sobre a susceptibilidade magnética ou uma avaliação mais detalhada relacionadas às fontes de HPAs no CEP.

A importância em estudar essa área está no fato de ser uma região ecológica e economicamente importante no país. Estudos de impactos ambientais podem servir como prova legal, além de conhecer as condições da qualidade do ecossistema. Logo, uma avaliação da qualidade dos sedimentos é de grande relevância para a região.

O presente trabalho encontra-se atrelado ao projeto temático “Evolução histórica das atividades antrópicas e do aporte de contaminantes no Complexo Estuarino de Paranaguá, PR (Fundação Araucária / CNPq 10826)”, sendo importante integrar os resultados desse trabalho com outros parâmetros que serão obtidos no projeto principal, como a concentração de outros contaminantes como compostos organoclorados (pesticidas e PCBs).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar a evolução histórica do aporte de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no eixo leste-oeste da baía de Paranaguá, PR.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e dos níveis de susceptibilidade magnética, a fim de conhecer a distribuição temporal destes indicadores no Complexo Estuarino de Paranaguá.
- Caracterizar as principais fontes de origem dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no eixo leste-oeste da baía de Paranaguá, sendo elas petrogênicas ou pirolíticas.
- Associar as principais variações nos perfis verticais da concentração de HPAs com o incremento das atividades humanas na região do CEP.
- Comparar os resultados de HPAs com valores limites indicativos da qualidade dos sedimentos.
- Verificar a existência de correlação entre susceptibilidade magnética e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, a fim de ratificar a aplicabilidade deste parâmetro em estudos de contaminação de sedimentos.

3. ÁREA DE ESTUDO

3.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO:

Uma das áreas com destacado papel na economia brasileira é Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), que se localiza na porção Centro-Norte da planície costeira paranaense, tendo como limite Oeste a Serra do Mar e a Leste o Oceano Atlântico. O CEP está situado na costa paranaense entre 25°16' e 25°34' S e 48°17' e 48°42' W e apresenta uma área total de 612 km² (NOERNBERG, 2001), fazendo parte da grande interconexão do sistema estuarino subtropical que inclui o Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape no sudeste do Estado de São Paulo (Figura 5).



Figura 5 – IMAGEM DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.

FONTE: LABORATÓRIO DE OCEANOGRAFIA FÍSICA COSTEIRA E GEOPROCESSAMENTO (2008).

Este complexo estuarino é formado por dois corpos d'água majoritários: A baía de Paranaguá e Antonina (com cerca de 260 Km²), orientada em um eixo Leste/Oeste e a baía de Laranjeiras e dos Pinheiros (com cerca de 200 Km²), orientada em um eixo Norte/Sul (ÂNGULO, 1992).

Segundo a classificação climática de *Koepfen*, a região apresenta um clima tropical superúmido, sem estação seca, sendo o mês mais frio com temperaturas compreendidas entre 13 e 18 °C. A média de dias de sol no ano é de no máximo 166 dias e no mínimo 133 dias e a pluviosidade média anual é de 3250mm (máximo) e 1750mm (mínimo).

O litoral do Paraná, onde o CEP está situado, contempla a maior área contínua de floresta pluvial Atlântica ainda preservada, integrando a reserva da Biosfera da Mata Atlântica formalizada pela UNESCO (LIMA *et al.*, 1998). Muitos locais ao redor do CEP possuem mais de 90% de sua área total como área de preservação ambiental, abrigando espécies com risco de extinção da flora e da fauna. Os mangues margeiam uma extensa área continental dos estuários, protegendo a qualidade das águas e assegurando a manutenção da vida marinha.

A área geográfica onde o Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) está inserido é uma área de relevante importância para o ecossistema marinho e costeiro, e para as atividades turísticas. Dentro do CEP, encontram-se vários ambientes frágeis incluindo enseadas e muitas ilhas, algumas de matas nativas ainda preservadas, dunas, planícies de maré e baixios, costões rochosos, marismas, rios de maré (gamboas) e manguezais (NOERNBERG, 2000). Além disso, segundo Athayde & Britez (2005), as áreas de dunas, marismas e mangues são consideradas de preservação permanente pela legislação.

Entre tantos ambientes, encontram-se algumas Unidades de Conservação estabelecidas pelo poder público, como a Ilha do Mel, situada na desembocadura do CEP, e que se destaca por ser o segundo lugar mais visitado no estado do Paraná por turistas estrangeiros, além de ser um Patrimônio Artístico e Histórico do Paraná. Tornou-se Estação Ecológica em 1982 e possui um Parque Estadual criado em 2002 (ATHAYDE & BRITTEZ, 2005). O Parque Nacional da Ilha de Superagui e a Área de Proteção Ambiental de Guaraqueçaba são outras regiões ecologicamente importantes dentro do estuário e que recebem influência das atividades antrópicas desenvolvidas no CEP.

O CEP possui enorme importância, seja pelo ponto de vista ecológico, quanto econômico. O interesse nesta região se dá devido à localização estratégica, principalmente ao desenvolvimento das atividades portuárias (SOUSA, 2005). A região de influência do CEP conta com diversas vilas de pescadores e pequenos municípios com menos de 20.000 habitantes, além da cidade de Paranaguá, com a maior influência no estuário e situada no eixo leste-oeste do CEP.

É neste eixo que se desenvolvem os portos nas cidades de Paranaguá e Antonina, sendo que as atividades portuárias e o processo de urbanização, são os maiores motivos de intervenção do homem no meio-ambiente, causando um impacto relevante na região.

A conexão do complexo estuarino com o oceano se processa através de 3 canais principais: o da Galheta e o Norte, separados pela Ilha do Mel e o canal de Superagui, entre a ilha das Peças e a ilha de Superagui (NOERNBERG, 2001). Atualmente o acesso marítimo é realizado pelo canal da Galheta (SOARES; LAMOUR, 2008), que por diversas vezes precisa ser dragado para manutenção, sendo um ponto negativo para o ambiente. O material que estava depositado no sedimento, juntamente a este substrato é ressuspensionado, movimentando as substâncias, ora imobilizadas, para outros locais.

A pluviosidade distribuída durante todo ano nessa região, induziu uma densa rede de drenagem composta basicamente pelos rios Guaraqueçaba, Serra Negra, Tagaçaba, Cachoeira, Nhundiaquara, Guaraguaçu, Pedras, Imbocuí, Emboguaçu, Itiberê, Correias, Almeidas e Maciel, todos afluentes na Baía de Paranaguá (BITTENCOURT *et al.*, 1998; COSTA *et al.*, 1995). O CEP recebe a drenagem de aproximadamente 70% da área da bacia hidrográfica litorânea do Estado do Paraná (MANTOVANELLI, 1999).

O grande crescimento da cidade de Paranaguá, do parque industrial e dos balneários tem exercido uma forte intervenção antrópica nos rios, comprometendo a sua qualidade. A maioria dos hidrocarbonetos adsorvidos no material particulado dos rios não ultrapassa a região estuarina, uma vez que as alterações bruscas nas condições físico-químicas dos estuários ocorrem devido à influência da água oceânica (CAVALCANTE *et al.*, 2008).

O destino final de toda essa drenagem é o estuário, recebendo toda a poluição advinda da contaminação das águas continentais. Sendo assim, o CEP

funciona como um sumidouro de partículas transportadas pelos rios, incluindo os poluentes nocivos, causando um desequilíbrio na biota local.

3. 2. HISTÓRICO DE OCUPAÇÃO DA BAÍA DE PARANAGUÁ

A Baía de Paranaguá foi descoberta por deportados e náufragos de expedições exploradoras que partiram de Cananéia, rumo ao Sul, em 1501. Mas foi em 1531 que os portugueses se instalaram na Baía, primeiramente na Ilha da Cotinga, iniciando-se, aí, o processo de conquista do Paraná (MAACK, 1981).

A partir da descoberta do ouro na Baía de Paranaguá, por volta do século XVI, começa a colonização da região do CEP.

Na década de 60, cresce a população de Paranaguá, principalmente a ocupação espacial em direção as áreas costeiras. Nos anos 80, os processos de expansão portuária e urbanização do município aceleraram, mas foi na década de 90 que se intensificou a ocupação irregular e desordenada das áreas de proteção permanente, ou seja, nas margens e afluentes dos rios Itiberê e Emboguaçu e nos mangues. Em 1990, segundo o senso do Instituto Brasileiro de Geociências e Estatística (IBGE), 88% da população desse município estava fixado na zona urbana (COSTA *et al.*, 1995).

Segundo as Águas de Paranaguá (2009), o primeiro sistema de esgoto de Paranaguá foi inaugurado em 1914, o qual foi construído pela prefeitura. O material coletado na rede de esgoto é lançado *in natura* nos rios Itiberê, Emboguaçu e na Baía, e nas áreas que não são servidas por redes exclusivas, os esgotos são lançados nas galerias de águas pluviais ou em céu aberto (COSTA *et al.*, 1995). Ainda, nas margens do rio Emboguaçu encontra-se um lixão sem convenção sanitária legal enquanto nas margens do rio Imbocuí existe um lixão que opera há mais de 30 anos. A deficiência no sistema de captação e ausência de tratamento de esgoto doméstico é uma realidade não somente desta área, mas de todo o Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá.

As obras para construção do Porto de Paranaguá começaram em 24 de novembro de 1926, e a inauguração oficial foi em 17 de março de 1935. Até a década de 50, o movimento de cargas era relativamente constante, havendo pouco

crescimento da exportação de erva-mate e de madeira, entre outros produtos. A principal alteração no movimento do mercado de exportação ocorre nessa década com a expansão da produção e exportação do café. No final dos anos 60, o Paraná tornou-se o maior produtor de café do Brasil e, o porto, o maior exportador. Na década de 70, a lavoura de café foi substituída pela de soja, mudando o perfil de carga do porto (APPA, 1994).

Os recentes investimentos para modernização do porto tornaram-no o maior porto do sul do país e o maior complexo portuário para embarque de granéis sólidos da América Latina, com sua área de influência compreendendo o Estado do Paraná e parte dos Estados de Mato Grosso do Sul, São Paulo, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Esta área de influência abrange também o Paraguai, que possui um entreposto franco no porto (SOUSA, 2005).

O surgimento de Antonina se dá por volta do século XVI, impulsionado pelo garimpo de ouro nas encostas da Serra do Mar. A atividade portuária desta localidade esta ligada ao próprio surgimento de Antonina (SOUSA, 2005).

No início do século passado, as instalações portuárias eram privadas, pertencentes a empresas e famílias que dominavam as terras que margeavam a Baía de Antonina (SOARES, 2009). Em 1920, o porto de Antonina chegou a ser o quarto porto exportador brasileiro. Isso aconteceu pela conclusão da estrada da Graciosa e do terminal ferroviário no final do século XIX (APPA, 1994).

A partir de 1964, o governo do estado do Paraná passou a exercer, efetivamente, o papel de operador concessionário do Porto de Antonina, hoje denominado Barão de Teffé, ficando posteriormente subordinado pela APPA (Administração dos Portos de Paranaguá e Antonina) (SOARES, 2009).

Atualmente, o município de Antonina conta com três recintos operacionais distintos: os Terminais Portuários da Ponta do Félix (privados), Terminal Matarazzo (privado) e o Terminal Barão do Teffé (estadual) (SOARES & LAMOUR, 2008). Apesar dos três possuírem uma capacidade menor do que o Porto de Paranaguá para receber navios, contribuem significativamente para a movimentação de navios e cargas e, portanto, também com o aporte de contaminantes no CEP.

Nos anos 80, a atividade industrial próxima à região do CEP já era bem desenvolvida, porém menos intensa que em outros estuários do Brasil. Em 1984, a indústria de metalurgia cresceu principalmente em Antonina, devido à presença de

uma empresa que produzia ferro e gusa, e outra que operava o desmonte de navios sucateados, ambas com objetivo de suprir a demanda siderúrgica de Curitiba. Nesta data, houve um aumento da produção de papel e papelão, numa fábrica em situação irregular, em Morretes e da atividade industrial em geral em Guaraqueçaba, ambas cidades situadas no litoral do Paraná. Na mesma época houve um aproveitamento das instalações remanescentes do porto de Antonina, como terminal carvoeiro (ZAINKO; SCHIMIDT JÚNIOR, 1989).

Em Paranaguá, os anos 80 foram marcados pela indústria química, que cuidava da parte de esmagamento da soja e da produção de fertilizantes, e pela indústria de produtos alimentares, principalmente de refino de sal (ZAINKO; SCHIMIDT JÚNIOR, 1989).

Nesta década, foram feitas pesquisas pelo Centro de Desenvolvimento Industrial (CENDI), que teve como resultado os gêneros de maior representatividade nas atividades industriais, sendo esses: metalúrgica, mecânica, papel e papelão, química, produtos alimentares e bebidas. Outro resultado divulgado pela CENDI foi que de oito indústrias potencialmente poluidoras, apenas três apresentaram um tratamento para seus efluentes, as demais descartavam os dejetos industriais diretamente na Baía de Paranaguá, sem um tratamento prévio (ZAINKO; SCHIMIDT JÚNIOR, 1989).

O número de indústrias e empresas que estão ligadas às atividades portuárias cresceu muito nos últimos anos. Alguns exemplos de indústrias localizadas nas proximidades do porto de Paranaguá são: (i) A Empresa de Fertilizantes Fosfatados do Paraná, FOSPAR S.A, que opera o terminal de movimentação de granéis no Porto de Paranaguá. Inaugurado em fevereiro de 2001, esse terminal tem capacidade para estocar 65 mil toneladas de produtos, prioritariamente fertilizantes (MOSAIC, 2008); (ii) A Ipiranga, que operava no porto desde 1963, transportando petróleo para o interior do Paraná (KIRSCHNER, 2008), sendo que atualmente a União Vopak exerce atividades nesta área (SOARES, 2009); (iii) A Cattalini que em 1987 construiu dois terminais para armazenagem de granéis líquidos, hoje conta com 85 tanques com capacidade para 278 mil m³ e tem um píer próprio (CATTALINI, 2008);

Existe ainda, no Porto de Paranaguá, um Terminal operado pela Transpetro, fundado em 1977 e que atua no transporte e armazenagem de petróleo, derivados e

gás, por meio de dutos, navios e operação de terminais terrestres e aquaviários, sendo interligado por oleoduto a refinaria Getúlio Vargas em Araucária (SOARES & LAMOUR, 2008; PETROBRAS, 2006).

Com a criação do Distrito Industrial do Imbocuí, próximo de Paranaguá, outras fábricas se instalaram nessa região, como a Indústria de Alimentos Sadia, inaugurada em 1991, com a primeira fábrica de margarinas do município.

No ano de 1984, três empresas, relacionadas à indústria mecânica pesada, se instalaram em Pontal do Sul promovendo o desmonte de navios sucateados. Dois anos depois essas empresas iniciaram a construção de plataformas para prospecção de petróleo (ZAINKO; SCHIMIDT JÚNIOR, 1989).

Alguns acidentes marítimos graves podem ser citados como de grande impacto para a região. Em outubro de 2001, o navio-tanque Norma chocou-se contra as pedras submersas próximas ao porto de Paranaguá, vazando 400 mil litros de nafta nas águas da baía. Em 2004, o navio Vicunã que descarregava metanol, explodiu três vezes e afundou, liberando sua carga, que além de 11 milhões de litros de metanol, contava com 4 mil toneladas de óleo Bunker, que era o combustível do navio e outros 150 mil litros de óleo diesel. O resultado foram algumas vítimas e mais de 30 quilômetros de áreas contaminadas (SOARES; LAMOUR, 2006).

Todas essas atividades mostram como a região do CEP é uma área vulnerável as atividades humanas, devendo ser estudada relacionando os fatos históricos com o aporte de contaminantes.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. PONTOS DE COLETA E AMOSTRAGEM

Para a coleta dos testemunhos, foram amostrados seis pontos dentro do eixo leste-oeste do CEP, sendo todos utilizados na análise de SM. Para a análise de HPAs foram escolhidos três dos seis testemunhos coletados (Figura 6).

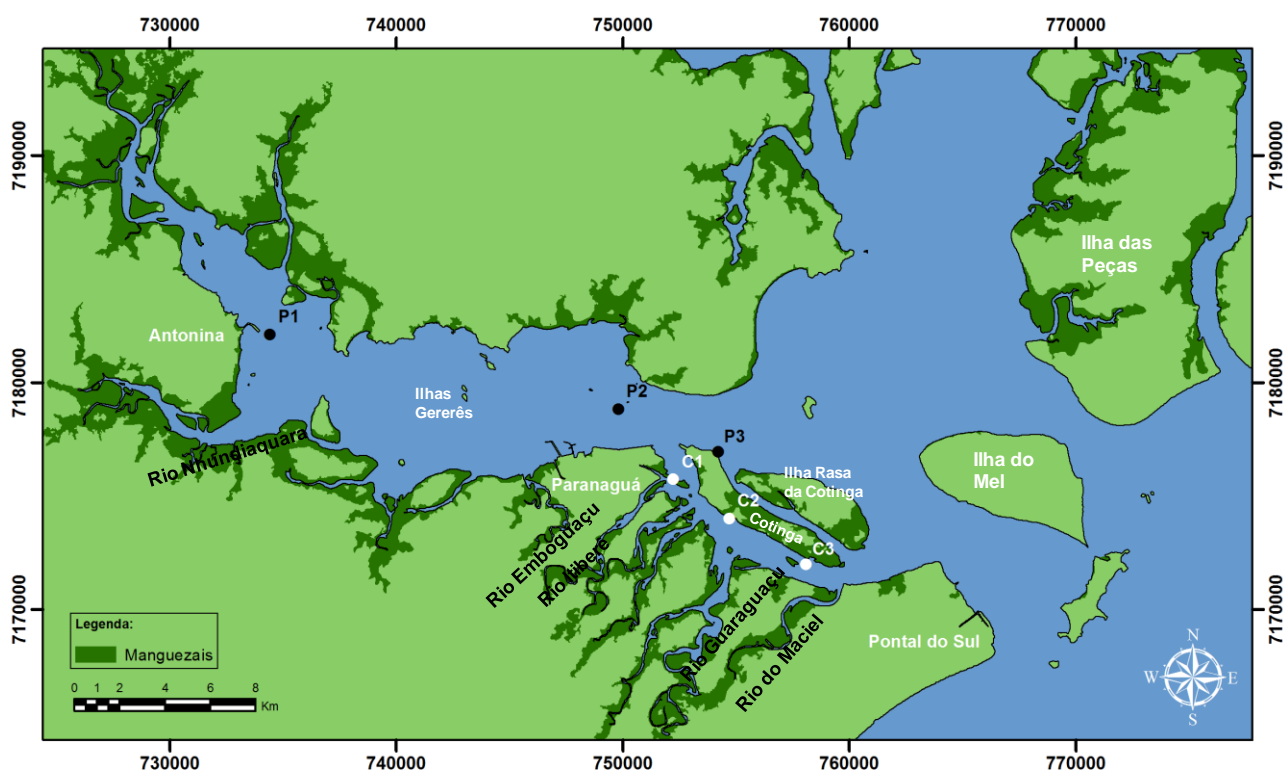


Figura 6 - MAPA GEOREFERENCIADO COM LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS AMOSTRADOS PARA A ANÁLISE DA SM (P1, P2, P3, C1, C2 e C3) E PARA A ANÁLISE DOS HPAs (P1, P2 e P3). FONTE: LABORATÓRIO DE OCEANOGRAFIA FÍSICA COSTEIRA GEOPROCESSAMENTO (2008).

A escolha de todos os pontos se deu devido aos seguintes fatores:

- Locais que não apresentam intervenção antrópica direta na distribuição dos sedimentos, como áreas que sofreram interferência direta pelas atividades de dragagem. Esses locais não são bons pontos de amostragem, pelo sedimento já ter sido revolvido, perdendo a estratificação original do substrato, impossibilitando a veracidade do registro histórico.

- Locais que sejam indicativos de fontes potenciais de poluição, como por exemplo, onde se sabe da descarga de efluentes ou próximos das atividades portuárias.

- Pontos de amostragem já citados na literatura como locais sob influência antrópica.

A Tabela 1 descreve os pontos de coleta juntamente com as coordenadas.

Tabela 1 – CARACTERÍSTICAS E LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DOS PONTOS DE COLETA NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PR (COORDENADAS EM UTM).

| TESTEMUNHO | LATITUDE | LONGITUDE | CARACTERÍSTICAS |
|--------------------------|----------|-----------|--|
| COTINGA (C1) | 752239 | 7175724 | Localizado na desembocadura do Rio Itiberê, que margeia a Ilha dos Valadares e a cidade de Paranaguá, região de mangue, onde ocorre lançamento de efluente urbano não tratado e intenso movimento de embarcações |
| COTINGA (C2) | 754715 | 7173993 | Próximo as áreas de mangue e a desembocadura do Rio Guaraguaçu. Área com maior movimento de embarcações de pesca e turismo |
| COTINGA (C3) | 758117 | 7171963 | Próximo as áreas de mangue e a desembocadura do Rio Maciel, região que abriga uma vila de pescadores |
| P1 ANTONINA (P1) | 734446 | 7182104 | Área em frente aos terminais portuários de Antonina e próxima a desembocadura do Rio Nhundiaquara, que recebe influência do intenso turismo da cidade de Morretes |
| P2 PARANAGUÁ (P2) | 754232 | 7176927 | Área na margem oposta ao Porto de Paranaguá, próxima aos terminais de movimentação de cargas e das atividades urbanas e industriais da cidade de Paranaguá |
| P3 COTINGA (P3) | 749821 | 7178811 | Área situada na margem oeste da Ilha da Cotinga, no canal do Sucuriú, próxima a bacia de evolução do canal da Cotinga |

Em seguida, os testemunhos foram congelados para posterior abertura. Os tubos de PVC foram submetidos ao ensaio de SM para verificar a variação de elementos magnéticos ao longo da coluna sedimentar. Para a análise de HPAs, foram escolhidos três testemunhos (P1, P2 e P3), que foram espacialmente mais representativos de toda extensão do eixo leste-oeste do CEP.

As colunas sedimentares foram sub-amostradas em seções de 2 cm de espessura. Através da análise visual qualitativa do sedimento foi possível atestar que a maioria das amostras era constituída de sedimento fino, variando de silte fino a areias finas.

Para inibir a atividade biológica, foto-oxidação ou evaporação dos compostos presentes nas amostras, os sedimentos foram dispostos em bandeja de alumínio, previamente calcinadas em mufla a 400 °C por 4 horas. Uma pequena parcela da amostra foi alocada em frascos de vidro, para a análise de clorofila-*a*. Ao término da sub-amostragem, as amostras foram congeladas até o início dos tratamentos.

4.2. MÉTODO ANALÍTICO

4.2.1 Susceptibilidade Magnética

A SM foi analisada nos testemunhos coletados em todos os pontos amostrados. A medida foi feita em intervalos de 1 cm, através de um sensor de SM Bartington MS 2C do Laboratório de Sedimentologia e Estratigrafia do IOUSP.

4.2.2 Análise de HPAs

O método utilizado nesse trabalho está descrito em UNEP (1991) e Martins *et al.* (2004) (Figura 7). A primeira etapa foi o tratamento prévio do sedimento. Após a secagem em estufa semi-aberta a 60 °C por 60 horas e maceração das amostras, cerca de 20 gramas do sedimento foram extraídos em Soxhlet com uma mistura de 50% em volume de n-hexano e diclorometano por 8 horas. A cada frasco de extração foi acondicionado cobre e uma solução de padrões *surrogates* de HPAs deuterados contendo naftaleno-d₈, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e perileno-d₁₂.

O extrato foi concentrado em um evaporador rotativo á vácuo até 2 mL, em banho-maria de 50 °C. Depois, os extratos concentrados foram submetidos à cromatografia de adsorção em uma coluna contendo sílica, alumina e sulfato de sódio. Para a análise dos HPAs, a coluna foi eluída com 15 mL de uma mistura de 30% diclorometano em n-hexano, após a eluição da fração 1, contendo os hidrocarbonetos alifáticos.

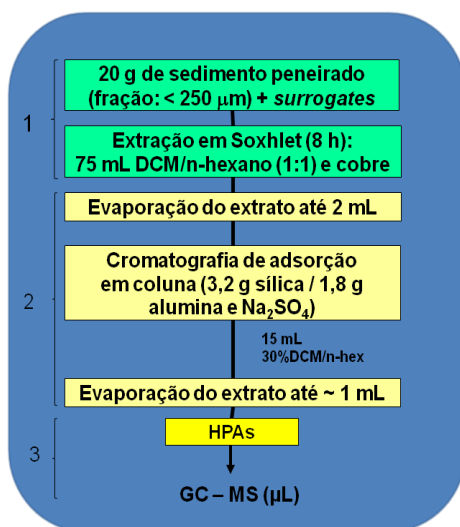


Figura 7 – FLUXOGRAMA DO MÉTODO UTILIZADO NA ANÁLISE DE HPAs, SENDO QUE 1 CORRESPONDE A EXTRAÇÃO, 2 AO *CLEAN-UP*, E 3 A CROMATOLOGRAFIA. FONTE: O autor (2009).

Para a análise cromatográfica, a fração foi concentrada, até 0,5 mL, e posteriormente, 2 μL de extrato foi injetado num cromatógrafo a gás (Agilent GC System 6890 Series) acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS Agilent Mass Selective Detector 5973 Network), no modo SIM (System Ion Monitoring), sendo registrados apenas os picos relacionados aos dois principais fragmentos (m/z), característicos de cada um dos compostos analisados.

A coluna capilar utilizada possuía as seguintes características: Agilent Ultra 2 com fase estacionária de 5% fenil-metil-siloxano, 50 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,17 μm de espessura do filme.

Os HPAs foram quantificados através da injeção de soluções de padrões externos de massas conhecidas. Os picos obtidos no GC-MS foram integrados por um sistema de aquisição de dados (HP Enhanced Chemstation G1701 CA), determinando o fator de resposta, os tempos de retenção e a curva de calibração.

A identificação dos HPAs foi baseada nos tempos de retenção dos padrões externos e nos fragmentos de massa de cada composto. A quantificação foi realizada contra padrões externos através das curvas analíticas de cada composto e pelo método de cálculo por padronização interna utilizando-se os padrões *surrogates* de HPAs deuterados.

A curva de calibração para cada composto foi obtida a partir de seis concentrações diferentes (0,10; 0,25; 0,50; 0,80; 1,20 e 1,50 ng.µL⁻¹), incluindo a origem do gráfico. O índice de correlação linear de Pearson foi igual ou superior a 99,5% ($r^2 = 0,995$) para todos os compostos analisados.

A primeira etapa foi realizada no Laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha do CEM/UFPR, enquanto a cromatografia ficou a cargo do Laboratório de Química Orgânica Marinha do IOUSP.

Os HPAs analisados neste trabalho foram agrupados em 4 grupos principais, sendo a composição dos grupos, apresentada abaixo:

(i) HPAs (2-3 anéis): acenaftileno, acenafteno, fluoreno, dibenzotiofeno, fenantreno e antraceno;

(ii) HPAs (4-6 anéis): fluoranteno, pireno, benzo(c)fenantreno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b+j+k)fluoranteno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, indeno [1,2,3-c,d]pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(b)criseno e benzo(g,h,i)perileno;

(iii) Alquil-HPAs: Σ -C₂-naftaleno (2-etil-naftaleno, 1-etil-naftaleno, (2,6+2,7)-dimetilnaftaleno, (1,3+1,7)-dimetilnaftaleno, 1,6-dimetilnaftaleno, (1,4+2,3)-dimetilnaftaleno, 1,5-dimetilnaftaleno, 1,2-dimetilnaftaleno e 2,3-dimetilnaftaleno), Σ -C₃-naftaleno (1,6,7-trimetilnaftaleno, 1,4,6-trimetilnaftaleno, 2,3,6-trimetilnaftaleno, 1,5,7-trimetilnaftaleno, 2,3,5 trimetilnaftaleno, 3,4,5 trimetilnaftaleno, 1,3,7 trimetilnaftaleno e 1,4,5-trimetilnaftaleno), Σ -C₁-fenantreno (9-metilfenantreno + 1-metil-antraceno, 2-metilfenantreno, 3-metilfenantreno, 4-metilfenantreno e 1-metilfenantreno), metilfluoranteno e metilpireno;

(iv) outros: reteno e perileno.

4.3. AVALIAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA HPAs

O método analítico foi avaliado através de brancos de extração e pela recuperação dos padrões *surrogates*. O procedimento para esta avaliação é feito simultaneamente ao processo de extração e *clean-up* das amostras reais.

4.3.1. Brancos de extração

As análises dos brancos de extração, correspondente 20,00g de sulfato de sódio, indicam a ausência ou presença de interferentes relacionados aos solventes orgânicos (n-hexano e DCM) e aos reagentes inorgânicos, corroborando a importância dos cuidados analíticos. Um branco de extração foi feito para cada grupo de 9 amostras extraídas, totalizando 5 brancos de extração. Traços de contaminação foram encontrados nos brancos para os compostos naftaleno, 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno e bifenil, que não foram considerados na discussão dos resultados. Traços de contaminação referentes ao acenaftileno e antraceno foram descontados das amostras analisadas.

Essa avaliação permitiu determinar o limite de detecção (LDM), que é a menor concentração de analito que pode ser determinada como sendo estatisticamente diferente do branco. É recomendado que este valor seja três vezes o desvio padrão das replicatas dos brancos. Em geral, os limites de detecção variaram entre 0,5 e 1,0 ng.g⁻¹, de modo que valores de concentração inferior a 1,0 ng.g⁻¹ não foram considerados.

4.3.2. Recuperação dos padrões *surrogates*

A recuperação dos padrões *surrogates* é uma forma de controle metodológico na qual é possível estimar perdas ou ganhos durante o procedimento analítico. Ela

relaciona a quantidade de padrão adicionado no início com a quantidade obtida ao término do processo (BURNS, 2001).

O cálculo da recuperação dos *surrogates* é feito através da adição de um padrão interno cromatográfico (PICG - benzo(b)fluoranteno-d₁₂) que é adicionado ao final do processo. A relação da quantidade de PICG e *surrogates* permite calcular a recuperação do processo (MARTINS, 2005).

A Tabela 2 mostra a média dos valores de porcentagem de recuperação dos padrões *surrogates* para as amostras das três colunas sedimentares coletadas, juntamente com o desvio padrão.

Tabela 2 - AVALIAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS ATRAVÉS DA MÉDIA DE RECUPERAÇÃO (RECUPERAÇÃO % MÉDIA) DOS *SURROGATES* PARA AS AMOSTRAS ANALISADAS, SENDO QUE N CORRESPONDE AO NÚMERO DE AMOSTRAS DOS TESTEMUNHOS COLETADOS.

| 1) Antonina (N= 8) | Recuperação | Desvio |
|----------------------------|--------------------|---------------|
| | % Média | Padrão |
| acenafteno-d10 | 50,3 | 7,4 |
| fenantreno-d10 | 58,7 | 15,6 |
| criseno-d12 | 62,8 | 6,1 |
| perileno-d12 | 49,5 | 6,3 |
| 2) Paranaguá (N=14) | Recuperação | Desvio |
| | % Média | Padrão |
| acenafteno-d10 | 43,0 | 9,2 |
| fenantreno-d10 | 58,0 | 12,5 |
| criseno-d12 | 61,1 | 15,4 |
| perileno-d12 | 47,8 | 12,9 |
| 3) Cottinga (N = 9) | Recuperação | Desvio |
| | % Média | Padrão |
| acenafteno-d10 | 53,1 | 15,8 |
| fenantreno-d10 | 54,5 | 25,3 |
| criseno-d12 | 66,1 | 17,2 |
| perileno-d12 | 53,5 | 20,1 |

A faixa de recuperação do naftaleno-d₈ previsto para ser utilizado na quantificação do naftaleno e seus derivados monometilados (2-metil-naftaleno, 1-metil-naftaleno) e bifenil, apresentou valores de recuperação inferiores a 30 %, e, portanto, não foram considerados na discussão dos dados.

Apesar dos cuidados adotados durante o processo analítico, estes compostos ou são perdidos durante a extração em Soxlet e/ou a rotoevaporação, ou pela exposição dos extratos ao ambiente. A característica química do naftaleno, como a facilidade de volatilização (P.E = 82 °C; p = 1atm), motiva o arraste desse composto junto com o solvente durante as múltiplas etapas do processo (VENKATESAN & KAPLAN, 1982, *apud* MARTINS, 2005).

As porcentagens de recuperação dos *surrogates* nas amostras variaram entre 33,7 e 86,4 % (acenafteno-d₁₀), 23,9 e 111,7 % (fenantreno-d₁₀), 44,5 e 110,8 % (criseno-d₁₂), 26,5 e 105 % (perileno-d₁₂), sendo que estiveram dentro do limite aceitável.

Embora valores de recuperação menores que 30 % sejam reportados, estes estiveram restritos a apenas duas amostras, sendo que todas as médias gerais foram superiores a esse limite. Ainda, algumas amostras quantificadas (< 20 % do total analisado) alcançaram uma porcentagem de recuperação muito baixa (< 20%), sendo, portanto excluídas dos resultados.

A reprodutibilidade do método quanto à recuperação dos *surrogates* pode ser avaliada pelo desvio padrão entre os valores de recuperação das amostras. O desvio padrão encontrado foi inferior a 25 %, mostrando a reprodutibilidade do método quanto à recuperação dos *surrogates*.

4.4. ANÁLISES ESTÁTISTICAS

Foram realizadas análises dos coeficientes de correlação de Pearson (r e $p < 0,05$) entre os valores de SM, HPAs Totais e HPAs (4-6) anéis, encontrados nos perfis de Antonina, Paranaguá e Cotinga, através do Software *Statistica* 6.0.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

Os valores de SM para as seis colunas sedimentares analisadas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - VALORES DE SM (em 10^{-5} SI), EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (mm), PARA AMOSTRAS DOS TESTEMUNHOS COLETADOS (P1, P2, P3, C1, C2 E C3). * CORRESPONDE AO FINAL DO TESTEMUNHO.

| Profundidade (mm) | TESTEMUNHOS | | | | | |
|----------------------|----------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | ANTONINA P1 | PARANAGUÁ P2 | COTINGA P3 | COTINGA C1 | COTINGA C2 | COTINGA C3 |
| 0 | 67,0 | 43,0 | 146,4 | 1,6 | 32,7 | 34,7 |
| 10 | 161,0 | 77,0 | 149,5 | 3,0 | 57,5 | 36,9 |
| 20 | 153,2 | 82,0 | 156,8 | 7,0 | 65,4 | 37,4 |
| 30 | 153,5 | 87,0 | 145,8 | 7,4 | 70,2 | 39,5 |
| 40 | 160,2 | 90,0 | 153,3 | 8,6 | 76,5 | 38,7 |
| 50 | 156,8 | 86,0 | 157,3 | 17,5 | 77,5 | 39,8 |
| 60 | 156,9 | 84,0 | 123,0 | 17,6 | 78,0 | 40,2 |
| 70 | 156,4 | 79,0 | 151,3 | 16,5 | 67,3 | 40,1 |
| 80 | 152,8 | 78,0 | 150,2 | 16,9 | 68,9 | 35,7 |
| 90 | 153,7 | 75,0 | 151,6 | 35,4 | 68,5 | 36,6 |
| 100 | 170,6 | 72,0 | 154,4 | 35,3 | 65,9 | 37,8 |
| 110 | 176,9 | 68,0 | 153,6 | 36,7 | 72,9 | 37,6 |
| 120 | 175,7 | 64,0 | 155,5 | 43,4 | 72,9 | 36,4 |
| 130 | 168,5 | 62,0 | 148,9 | 46,8 | 65,3 | 36,8 |
| 140 | 170,0 | 61,0 | 153,2 | 61,6 | 70,1 | 36,8 |
| 150 | 170,5 | 60,0 | 153,2 | 70,6 | 63,0 | 35,9 |
| 160 | 168,8 | 55,0 | 136,8 | 78,5 | 71,0 | 35,7 |
| 170 | 171,9 | 49,0 | 138,1 | 77,0 | 67,0 | 34,6 |
| 180 | 172,3 | 52,0 | 135,4 | 76,7 | 70,3 | 36,8 |
| 190 | 160,0 | 49,0 | 132,0 | 77,5 | 69,9 | 36,3 |
| 200 | 167,3 | 48,0 | 134,0 | 82,6 | 68,8 | 35,8 |
| 210 | 168,4 | 47,0 | 133,9 | 81,9 | 68,6 | 36,3 |
| 220 | 163,0 | 46,0 | 133,6 | 83,1 | 64,6 | 36,4 |
| 230 | 161,8 | 46,0 | 130,8 | 83,8 | 73,3 | 36,7 |
| 240 | 160,5 | 48,0 | 131,9 | 82,4 | 67,4 | 36,4 |
| 250 | 160,1 | 47,0 | 129,6 | 83,2 | 69,6 | 36,6 |
| 260 | 165,1 | 44,0 | 126,9 | 82,4 | 67,7 | 38,1 |
| 270 | 163,8 | 47,0 | 132,7 | 81,4 | 70,0 | 36,3 |
| 280 | 164,5 | 48,0 | 129,9 | 81,4 | 71,0 | 37,5 |
| 290 | 161,4 | 47,0 | 127,8 | 82,2 | 68,7 | 37,6 |
| 300 | 164,1 | 49,0 | 133,0 | 76,0 | 70,1 | 35,7 |
| 310 | 159,5 | 49,0 | 132,3 | 75,8 | 71,4 | 35,7 |
| 320 | 160,0 | 46,0 | 133,7 | 73,7 | 69,6 | 33,6 |
| 330 | 159,3 | 43,0 | 129,0 | 73,8 | 67,4 | 30,7 |
| 340 | 159,8 | 41,0 | 121,6 | 73,0 | 65,4 | 25,0 |

CONTINUAÇÃO – **Tabela 3** – VALORES DE SM (em 10^{-5} SI), EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (mm), PARA AMOSTRAS DOS TESTEMUNHOS COLETADOS (P1, P2, P3, C1, C2 E C3).
* CORRESPONDE AO FINAL DO TESTEMUNHO.

| TESTEMUNHOS | | | | | | |
|-------------------|-------------|--------------|------------|------------|------------|------------|
| Profundidade (mm) | ANTONINA P1 | PARANAGUÁ P2 | COTINGA P3 | COTINGA C1 | COTINGA C2 | COTINGA C3 |
| 350 | 164,1 | 40,0 | 122,9 | 67,7 | 65,4 | 17,8* |
| 360 | 156,5 | 35,0 | 118,9 | 49,5 | 68,6 | |
| 370 | 151,3 | 33,0 | 116,6 | 37,9 | 65,2 | |
| 380 | 138,8 | 28,0 * | 104,8 | 22,2 | 62,5 | |
| 390 | 154,2 | | 75,7 | 18,1 | 59,3 | |
| 400 | 148,0 | | 38,4* | 8,6 | 60,2 | |
| 410 | 139,4 | | | 12,9* | 56,5 | |
| 420 | 135,3 | | | | 49,1 | |
| 430 | 101,3 | | | | 39,7 | |
| 440 | 103,7 | | | | 30,9 | |
| 450 | 112,5 | | | | 21,0 | |
| 460 | 116,1* | | | | 14,0 * | |

Os máximos valores de SM encontrados em cada testemunho foram: $176,9 \times 10^{-5}$ SI, em 110 mm (P1/Antonina); $156,8 \times 10^{-5}$ SI, em 20 mm (P3/Cotinga); 90×10^{-5} SI, em 40 mm (P2/Paranaguá); $83,8 \times 10^{-5}$ SI, em 230 mm (C1); $77,5 \times 10^{-5}$ SI, em 50 mm (C2) e $36,9 \times 10^{-5}$ SI (C3), em 10 mm, como pode ser observado na Figura 8.

Os valores de SM foram baixos ($1,6$ a $176,9 \times 10^{-5}$ SI), quando comparados a outros trabalhos realizados em regiões onde o aporte de metais magnéticos foi atribuído a fontes predominantemente antrópicas. No estuário de Santos, SP, onde intensa atividade industrial é exercida, os valores de SM foram de 170 a 470×10^{-5} SI (MARTINS, *et al.*, 2007). Na Baía de Hong Kong, onde foi encontrada contaminação por metais, os valores encontrados no leste ($(1120-2100) \times 10^{-5}$ SI; média = 1370×10^{-5} SI) e oeste ($(2940-10450) \times 10^{-5}$ SI; média = $4970 \cdot 10^{-5}$ SI)) também são maiores que aqueles determinados no CEP (CHAN *et al.*, 2001).

Os testemunhos P1/Antonina e P3/Cotinga apresentam perfis semelhantes quanto à distribuição da SM. Em ambos, os valores de SM apresentam comportamento conservativo, ou seja, não variam significativamente com a profundidade, porém, quando comparados aos outros testemunhos coletados na mesma área, possuem níveis elevados de SM. Pequenas variações na SM podem ser observadas, entretanto, oscila dentro de um valor constante, entre $176,9 \times 10^{-5}$ SI, até os 100 mm e diminui para 156×10^{-5} SI na superfície, no testemunho

P1/Antonina. No testemunho P3/Cotinga, a SM varia entre 130×10^{-5} SI até os 160mm e 156×10^{-5} SI no topo.

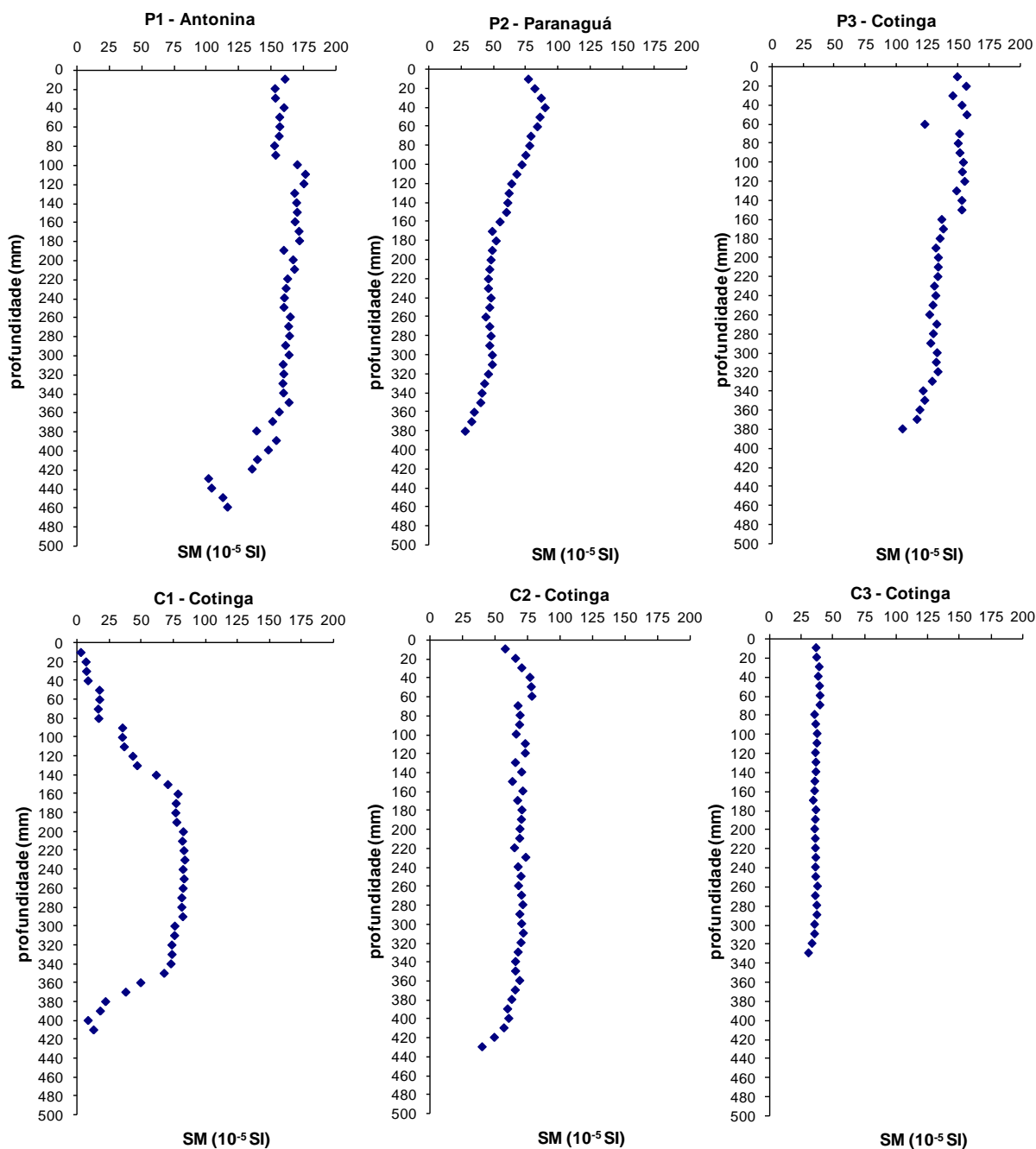


Figura 8 - PERFIS DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA (em 10^{-5} SI) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (em mm), NOS TESTEMUNHOS P1 ANTONINA, P2 PARANAGUÁ, P3 COTINGA E C1, C2 E C3 COTINGA.

No testemunho P2/Paranaguá, há um aumento no valor da SM desde a base até a profundidade de 320mm, seguido de uma certa constância, e depois um novo aumento a partir de 160 mm, ligeiramente mais pronunciado que o verificado no testemunho P3/Cotinga, chegando até os 90×10^{-5} SI. Esse aumento poderia ser atribuído a expansão e urbanização da cidade e modernização e crescimento do Porto de Paranaguá, que atraíram mais pessoas, aumentando o número de navios, crescendo também as atividades industriais, o que pode acentuar o aporte de metais magnéticos na região.

No perfil do testemunho C1 nota-se claramente um aumento nos níveis de SM na parte mediana do testemunho. Entre 360 e 150 mm, os valores foram praticamente constantes, aproximadamente 80×10^{-5} SI. A partir de 150 mm, há uma diminuição brusca da SM, chegando a valores próximos a zero, no topo. Essa variação no perfil vertical pode retratar a influência fluvial, já que o CEP recebe a drenagem de aproximadamente 70% da área da bacia hidrográfica litorânea do Estado do Paraná (MANTOVANELLI, 1999).

O local de coleta deste testemunho é adjacente a desembocadura do Rio Itiberê, que margeia a Ilha dos Valadares. A ocupação dessa ilha deu-se de forma irregular e desorganizada, levando a alterações significativas nas feições geomorfológicas da região (COSTA *et al.*, 1995). Os níveis baixos próximos ao topo podem significar que houve mudanças significativas nos cursos d'água da região, causados por motivos antrópicos ou naturais. Sendo assim, um material magnético que antes era depositado ali, passou a ser distribuído para outras regiões devido a alguma alteração hidrodinâmica, gerada pela ação humana na região.

O testemunho C2, coletado em um ponto mais afastado da cidade de Paranaguá, apresentou um perfil da SM relativamente homogêneo, e os níveis se aproximam de 70×10^{-5} SI, próximo aos valores presentes em C1, porém sem a presença de oscilações ao longo do perfil vertical.

O testemunho C3 apresenta níveis conservativos e próximos de 40×10^{-5} SI, bem inferiores aqueles presentes em C1 e C2. Os baixos valores de SM e o perfil homogêneo mostram que esta região se encontra sob fraca influência de perturbações ou modificações por atividades urbanas ou industriais. Esta área é próxima a desembocadura do Rio Maciel, sendo que a região habitada próxima abriga apenas uma pequena vila de pescadores.

A presença de um gradiente decrescente nos valores relativos de SM entre C1 e C3 sugere uma diminuição da influência dos aportes (antrópicos ou naturais) de metais magnéticos provenientes dos rios que deságuam na região de entorno a cidade de Paranaguá em direção a desembocadura do CEP.

Os perfis de SM na maioria dos testemunhos mostraram a ausência de variações significativas. Uma hipótese seria relacionada ao fato de que os níveis de metais magnéticos estejam associados a aportes predominantemente naturais. Segundo Sá (2003), estes elementos, em particular o ferro, seriam provenientes de rochas e minerais, e seus produtos de alteração, existentes na região de Morretes – Antonina, que são carregados pela drenagem continental para o Complexo Estuarino de Paranaguá.

Materiais magnéticos encontrados em sedimentos marinhos derivam principalmente de aportes terrígenos, relacionados a magnetita detrítica derivada da erosão do solo (HIGGITT *et al.*, 1991).

Assim, a SM mostrou ser um parâmetro mais representativo dos aportes naturais de material continental em detrimento as atividades humanas. Porém, nos testemunhos C1 e P2, é possível que as variações observadas nestes perfis verticais sejam resultados da mobilização de materiais continentais em função da ocupação da região do CEP.

5.2. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Para uma avaliação, descrição e discussão dos HPAs, os resultados foram divididos de acordo com diferentes parâmetros de avaliação relacionados com as concentrações dos HPAs e com os perfis envolvendo a variação destes compostos em função da profundidade, para cada testemunho.

Foram avaliados os seguintes parâmetros:

- Σ -HPAs: corresponde a soma das concentrações dos 48 compostos quantificados e não inclui a concentração do perileno e reteno, visto que estes compostos podem estar associados a fontes naturais.

- Σ -alquil-HPAs: indica a soma das concentrações de HPAs que apresentam grupos alquil (como dimetil e trimetilnaftalenos, metil-fenantrenos metilpireno e

metilfluoranteno) ligados a cadeia aromática, sendo indicadores da introdução de combustíveis fósseis. Corresponde a 28 compostos, dentre os 48 HPAs analisados.

- Σ -HPAs (2 – 3 anéis): Consiste na soma das concentrações dos HPAs de menor massa molecular não-substituídos, contendo de 2 a 3 anéis aromáticos, sendo indicadores da introdução de combustíveis fósseis e processos de combustão. Corresponde a 6 compostos, dentre os 48 HPAs analisados.

- Σ -HPAs (4 – 6 anéis)*: Corresponde a soma dos HPAs de maior massa molecular, com exceção do perileno e reteno, já que estes compostos podem estar relacionados a fontes naturais. São indicadores de queima de combustíveis fósseis, carvão e diversos outros processos de combustão. Corresponde a 12 compostos, dentre os 48 HPAs analisados.

Martins *et al.*, (2007) e Yunker *et al.*, (2002), utilizaram a semelhança qualitativa do perfil de distribuição dos Σ -HPAs (2 - 3 anéis) comparando com os perfis de Σ -alquil-HPAs (indicando fontes petrogênicas) e com Σ -HPAs (4 - 6 anéis)* (indicando fontes pirolíticas), já que este parâmetro pode estar relacionado com as duas fontes (combustão ou petróleo) ou ambas fontes quando o perfil é similar aos dois grupos.

- Perileno: Venkatesan (1988) e Silliman *et al.*, (1998) utilizaram a semelhança qualitativa entre os perfis de distribuição do perileno com HPAs de maior massa molecular (4 - 6 anéis) para avaliar a origem pirolítica do perileno. A ausência de semelhança entre os perfis indica a origem diagenética do perileno, enquanto a coincidência sugere a contribuição de perileno proveniente de processos de combustão (MARTINS, 2005).

- % perileno: indica a porcentagem da concentração de perileno em relação ao total de HPAs não-substituídos, sendo que valores superiores a 10 % sugerem origem natural deste composto (COLOMBO *et al.*, 1989; READMAN, *et al.* 2002).

As concentrações individuais de determinados HPAs, como fenantreno, antraceno (M.M = 178), fluoranteno, pireno (M.M = 202), benzo(a)antraceno, criseno (M.M = 228), indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo(g,h,i) perileno (M.M = 276), tem sido utilizadas na forma de razões entre os compostos de mesma massa molecular e gráficos entre diferentes razões com o objetivo de identificar as possíveis fontes destes HPAs nos sedimentos marinhos, sendo que sua origem está relacionada com a estabilidade termodinâmica de seus isômeros (YUNKER *et al.*, 2002).

Cada fonte gera uma característica padrão de HPAs. A distribuição destes compostos é governada pelas propriedades cinéticas e/ou termodinâmicas, e também pela natureza específica (FROEHNER *et al.*, 2009; YUNKER *et al.*, 2002).

As razões utilizadas para identificar as fontes de HPAs estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO QUANTO A ORIGEM DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.

FONTE: O AUTOR, ADAPTADO DE COLOMBO *et al.*, (1989); YUNKER *et al.*, (2002).

| Parâmetros de Avaliação | Critérios | Fontes |
|--|--|--|
| <p>Razão Ant/ Σ-178</p> <p>Razão entre o antraceno e a soma dos isômeros de massa molecular 178 (fenantreno e antraceno)</p> | <p>0,00 – 0,10</p> <p>0,10 – 0,20</p> <p>> 0,20</p> | <p>- Introduções petrogênicas</p> <p>- Múltiplas fontes (petróleo e combustão)</p> <p>- Combustão (diferentes tipos)</p> |
| <p>Razão Fl/ Σ-202</p> <p>Razão entre o fluoranteno e a soma dos isômeros de massa molecular 202 (fluoranteno e pireno)</p> | <p>0,00 - 0,40</p> <p>0,40 – 0,50</p> <p>> 0,50</p> | <p>- Introduções petrogênicas</p> <p>- Combustão de petróleo e derivados</p> <p>- Combustão de biomassa vegetal e carvão</p> |
| <p>Razão BzA/ Σ-228</p> <p>Razão entre o benzo(a)antraceno e a soma das concentrações dos isômeros de massa molecular 228 (benzo(a)antraceno e criseno)</p> | <p>0,00 – 0,20</p> <p>0,20 – 0,35</p> <p>> 0,35</p> | <p>- Introduções petrogênicas</p> <p>- Múltiplas fontes (petróleo e combustão)</p> <p>- Combustão (diferentes tipos)</p> |
| <p>Razão Ind/ Σ-276</p> <p>Razão entre o indeno[1,2,3-c,d]pireno e a soma dos isômeros de massa molecular 276 (indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo(g,h,i)perileno)</p> | <p>0,00 – 0,20</p> <p>0,20 – 0,50</p> <p>> 0,50</p> | <p>- Introduções petrogênicas</p> <p>- Combustão de petróleo e derivados</p> <p>- Combustão de biomassa vegetal e carvão</p> |
| <p>C_o-fen/ Σ-(C_o+C₁)fens</p> <p>Associa a concentração do fenantreno (C_o) com a soma das concentrações dos metilfenantrenos (C₁) e o isômero não-alkilado (fenantreno)</p> | <p>0,00 – 0,40</p> <p>0,40 – 0,50</p> <p>> 0,50</p> | <p>- Introduções petrogênicas</p> <p>- Combustão de petróleo e derivados</p> <p>- Combustão de biomassa vegetal e carvão</p> |

Os gráficos envolvendo os parâmetros de soma e as razões, bem como os valores de concentração dos compostos analisados são apresentados conforme a discussão de cada um dos testemunhos estudados.

Os perfis de distribuição da concentração dos HPAs, em função da profundidade, têm a finalidade de verificar possíveis coincidências entre os perfis dos compostos e identificar seções onde possam ter ocorrido introduções específicas de cada composto. Os perfis de distribuição dos valores das razões, em função da profundidade, mostram as principais fontes de HPAs no estuário de Paranaguá.

5.2.1. Testemunho P1- Antonina

A Tabela 5 mostra os dados completos dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e a Tabela 6, os valores das razões envolvendo os compostos e os parâmetros analisados. Os perfis verticais dos parâmetros de soma e a porcentagem de perileno em relação a Σ -HPAs não substituídos podem ser visualizados na Figura 9.

Os perfis mostrados na Figura 9 indicam que todos os parâmetros de soma envolvendo os HPAs apresentaram mesma tendência, em relação a Σ -HPAs. Os menores valores estiveram distribuídos entre 35 e 20 cm, ocorrendo um aumento gradual até os 15 cm, seguido de valores constantes de concentração entre os 15 e 5 cm e um novo aumento até o topo do testemunho.

O perfil da porcentagem de perileno em relação a Σ -HPAs não substituídos mostrou uma tendência inversa das concentrações de HPAs encontradas nos outros perfis, indicando as seções onde ocorre um maior aporte de origem natural do perileno.

Tabela 5 - CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DE HPAs PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO COLETADO EM ANTONINA (P1), em ng.g⁻¹ DE SEDIMENTO SECO. < LDM: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO (< 1,0 ng.g⁻¹). A DATA ESTIMADA FOI OBTIDA DE ACORDO COM DADOS DE TAXA DE SEDIMENTAÇÃO APRESENTADOS POR SÁ (2008).

| Profundidade (cm) | 0-2 | 2-4 | 4-6 | 14-16 | 19-21 | 24-26 | 29-31 | 34-36 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Data estimada | 2006 | 2003 | 2000 | 1985 | 1977 | 1970 | 1962 | 1954 |
| HPAs (2-3 anéis) | | | | | | | | |
| acenaftileno | 8,66 | 33,62 | 5,05 | 8,27 | < LDM | < LDM | 9,02 | 9,45 |
| acenafteno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| fluoreno | 1,23 | 3,04 | 1,49 | 1,55 | < LDM | < LDM | 2,00 | 1,20 |
| dibenzotiofeno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| fenantreno | 10,8 | 32,6 | 14,3 | 15,6 | 2,56 | 1,72 | 10,7 | 15,7 |
| antraceno | < LDM | 2,17 | < LDM | 1,01 | < LDM | < LDM | 1,36 | 1,08 |
| HPAs (4-6 anéis) | | | | | | | | |
| fluoranteno | 5,51 | 15,6 | 9,99 | 11,7 | 1,10 | < LDM | 4,81 | 7,69 |
| pireno | 3,07 | 12,67 | 6,97 | 9,89 | < LDM | < LDM | 2,79 | 5,25 |
| benzo(c)fenantreno | < LDM | 1,17 | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| benzo(a)antraceno | 1,33 | 3,53 | 2,35 | 3,78 | < LDM | < LDM | 1,02 | 1,23 |
| criseno | 2,44 | 5,95 | 4,89 | 5,26 | < LDM | < LDM | 2,32 | 2,77 |
| benzo(b +j+ k)fluoranteno | 1,36 | 2,53 | 2,67 | 3,03 | < LDM | < LDM | 1,29 | 1,54 |
| benzo(e)pireno | 1,85 | 3,66 | 3,70 | 3,98 | < LDM | < LDM | 1,10 | 1,73 |
| benzo(a)pireno | 1,50 | 3,67 | 2,32 | 3,22 | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| indeno [1,2,3-c,d]pireno | 2,40 | 4,35 | 5,79 | 7,82 | < LDM | < LDM | 4,18 | 3,04 |
| dibenzo(a,h)antraceno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| benzo(b)criseno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| benzo(g,h,i)perileno | 2,78 | 4,47 | 5,85 | 7,89 | < LDM | < LDM | 3,75 | 2,96 |
| Alquil-HPAs | | | | | | | | |
| ∑-C ₂ -naftaleno | 5,05 | 6,77 | 7,82 | 6,34 | < LDM | < LDM | 1,21 | 2,23 |
| ∑-C ₃ -naftaleno | < LDM | < LDM | 5,33 | 4,86 | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| ∑-C ₁ -fenantreno | < LDM | 2,40 | 6,08 | 6,67 | < LDM | < LDM | < LDM | 1,01 |
| metilfluoranteno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| metilpireno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| Outros | | | | | | | | |
| reteno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| perileno | 19,6 | 24,8 | 49,2 | 59,2 | 4,55 | 4,42 | 26,2 | 21,8 |

Tabela 6 - SOMA DE HPAs TOTAIS, ALQUIL-HPAs, HPAs NÃO SUBSTITUÍDOS CONTENDO 2 A 3 ANÉIS, HPAs CONTENDO 4 A 6 ANÉIS; DADOS DE RAZÕES ENTRE DIFERENTES HPAs (ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 178 (Ant/ Σ -178), FLUORANTENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 202 (Fl/ Σ -202), BENZO(A)ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 228 (BzA/ Σ -228), INDENO [1,2,3-c,d]PIRENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 276 (Ind/ Σ -276) E FENANTRENO PELA SOMA DO FENANTRENO E METIL-FENANTRENOS (C₀-fen/ Σ -(C₀+C₁)-fens)) E PORCENTAGEM DE PERILENO EM RELAÇÃO AO TOTAL DE HPAs NÃO-SUBSTITUÍDOS (% PER / HPAs (4-6 ANÉIS) PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO COLETADO EM ANTONINA.

N.C: NÃO CALCULADO (QUANDO UM DOS COMPOSTOS ENVOLVIDOS ESTEVE ABAIXO DO LDM) (*) SEM PERILENO E RETENO.

| Profundidade (cm) | 0-2 | 2-4 | 4-6 | 14-16 | 19-21 | 24-26 | 29-31 | 34-36 |
|--|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Data estimada | 2006 | 2003 | 2000 | 1985 | 1977 | 1970 | 1962 | 1954 |
| PARÂMETROS DE SOMA | | | | | | | | |
| HPAs Totais (*) | 48,0 | 138,1 | 84,6 | 100,9 | 3,66 | 1,72 | 45,6 | 56,9 |
| Alquil-HPAs | 5,05 | 9,17 | 19,2 | 17,9 | < LDM | < LDM | 1,21 | 3,24 |
| HPAs (2-3 anéis) | 20,7 | 71,4 | 20,8 | 26,4 | 2,56 | 1,72 | 23,1 | 27,5 |
| HPAs (4-6 anéis) (*) | 22,2 | 57,6 | 44,5 | 56,6 | 1,10 | < LDM | 21,3 | 26,2 |
| RAZÕES | | | | | | | | |
| Ant/ Σ -178 | n.c | 0,06 | n.c | 0,06 | n.c | n.c | 0,11 | 0,06 |
| Fl/ Σ -202 | 0,64 | 0,55 | 0,59 | 0,54 | n.c | n.c | 0,63 | 0,59 |
| BzA/ Σ -228 | 0,35 | 0,37 | 0,32 | 0,42 | n.c | n.c | 0,31 | 0,31 |
| Ind/ Σ -276 | 0,46 | 0,49 | 0,50 | 0,50 | n.c | n.c | 0,53 | 0,51 |
| C ₀ -fen/ Σ -(C ₀ +C ₁)-fens) | n.c | 0,93 | 0,70 | 0,70 | n.c | n.c | n.c | 0,94 |
| % PER / HPAs (4-6 anéis) | 46,9 | 30,1 | 52,5 | 51,2 | 80,5 | 100,0 | 55,2 | 45,4 |

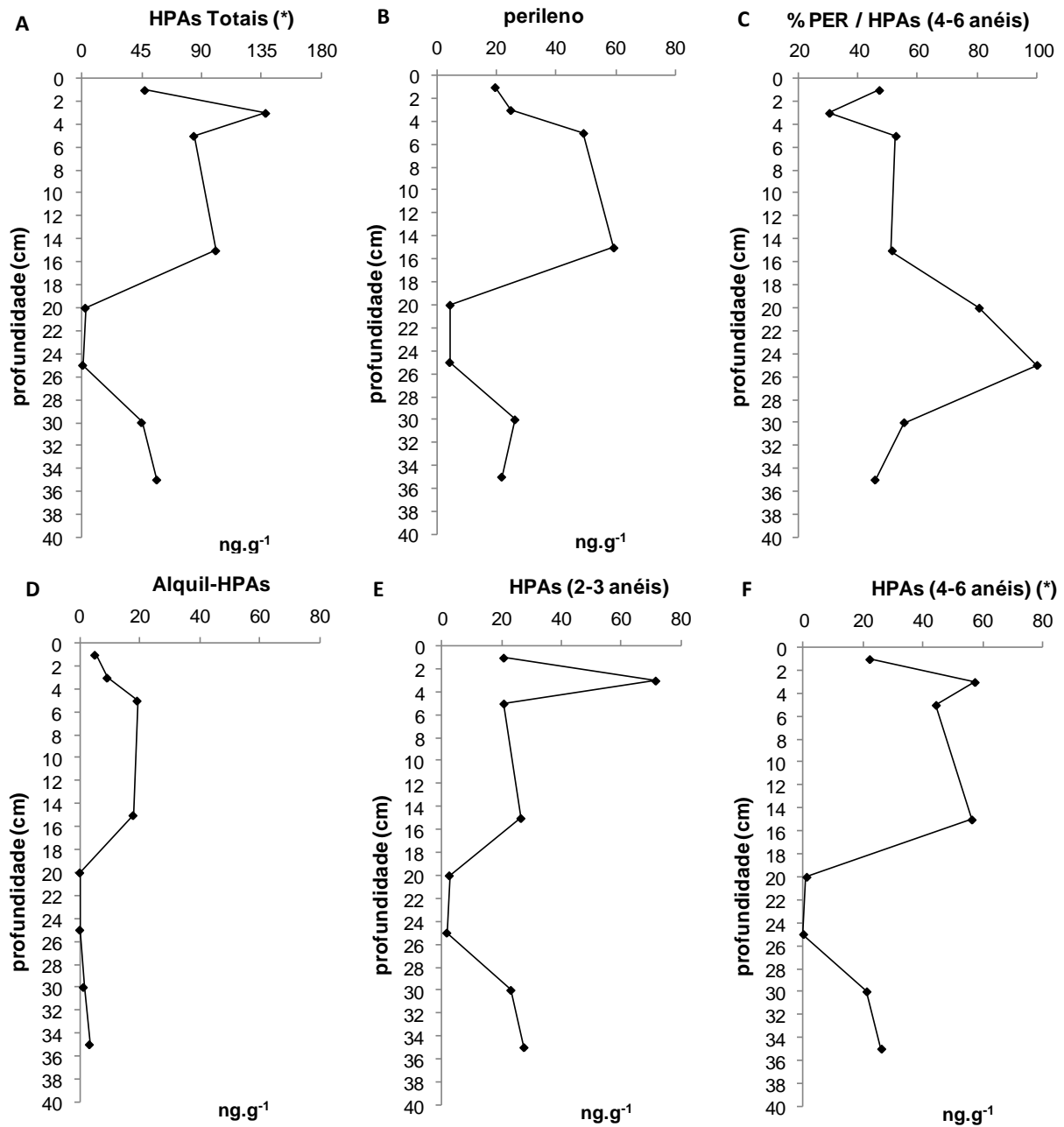


Figura 9 - PERFIL VERTICAL DE PARÂMETROS ENVOLVENDO A SOMA DE HPAs TOTAIS (A), PERILENO (B), ALQUIL-HPAs (D), HPAs (2-3 ANÉIS) (E), HPAs (4-6 ANÉIS) (F), em ng.g⁻¹ DE SEDIMENTO SECO E A PORCENTAGEM DE PERILENO EM RELAÇÃO AOS HPAs CONTENDO 4 A 6 ANÉIS (C), EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (em cm), PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO P1 – ANTONINA.

(*SEM PERILENO E RETENO).

Entre 26 e 19 cm, os Alquil-HPAs não foram detectados, enquanto os HPAs (4-6 anéis)* não foram encontrados entre 24 e 22 cm. Nestas seções, as concentrações de todos os compostos foram próximas ao limite de detecção, sendo que a contribuição de HPAs associada a origem antrópica foi mínima, o que foi confirmado pelos altos valores de porcentagem de perileno em relação a Σ -PAHs não substituídos nestas camadas (entre 80 e 100 %). Assim, considera-se o aporte natural, a origem mais provável para os HPAs no período correspondente a essa seção.

Os valores da Σ -HPAs, da Σ -alquil-HPAs, da Σ -HPAs (2 – 3 anéis), Σ -HPAs (4 - 6 anéis)* e de perileno aumentaram gradativamente entre 21 e 14 cm, indicando um incremento no aporte de HPAs. Neste intervalo, as concentrações de HPAs totais variaram entre 3,66 (20 cm) até 100,9 ng.g⁻¹ (15 cm). Após esse aumento, observa-se valores constantes até os 5 cm, porém na seção seguinte, entre 5 e 3 cm é reportada as maiores concentrações de HPAs encontradas, a citar: Σ -HPAs (138,1 ng.g⁻¹); da Σ -HPAs (2 - 3 anéis) (71,4 ng.g⁻¹); Σ -HPAs (4 - 6 anéis)* (57,6 ng.g⁻¹), o que provavelmente reflete o aporte recente de contaminantes ocasionado pela crescente interferência humana a que esta região está sujeita.

Nas seções próximas ao topo (3 cm), há uma diminuição nas concentrações de HPAs, conseqüência da maior exposição das camada de topo com a interface água-sedimento ou processos decorrente da bioturbação. Os organismos bentônicos remobilizam o sedimento, podendo ocorrer mudanças nas concentrações em função do retrabalhamento dos sedimentos na coluna vertical (ROSENBERG, 2001). Essa tendência foi observada nos três testemunhos coletados.

A semelhança qualitativa do perfil de distribuição do Σ -HPAs (2 – 3 anéis) em relação ao Alquil-HPAs e HPAs (4 - 6 anéis)* sugere que o aporte de HPAs (2 – 3 anéis) esteja relacionado a processos de combustão. Esta avaliação indica que o desenvolvimento das atividades urbanas nesta região contribui com os HPAs de origem pirolítica.

A diferença entre os perfis de Σ -HPAs (2 – 3 anéis) e os Σ -alquil-HPAs não é discrepante, o que permite inferir que as fontes petrogênicas também contribuem significativamente com o aporte destes HPAs no ambiente em questão. Esta hipótese poderia ser melhor avaliada caso as concentrações de naftaleno e seus derivados

estivessem presentes no somatório deste parâmetro, já que estes compostos são os principais HPAs presentes no petróleo e derivados.

Podemos observar ainda uma semelhança qualitativa no perfil de HPAs de maior massa molecular e perileno, o que segundo Venkatesan (1988) e Silliman *et al.*, (1998) indicaria uma origem pirolítica do perileno. Entretanto, apesar destes perfis evidenciarem uma possível origem de combustão do perileno, os valores encontrados na porcentagem de perileno em relação a Σ -HPAs para este testemunho ficaram entre 30,2 e 100%, evidenciando a maior importância das contribuições naturais para este composto.

A formação do perileno é condicionada pelo aporte de precursores e pela presença de condições anóxicas nos sedimentos (WILCOCK *et al.*, 1995). Desta forma, espera-se que a diagênese deste composto seja favorecida na Baía de Antonina, já que é uma região de águas mais calmas dentro do estuário, favorecendo a deposição do material mais fino. Os maiores teores de matéria orgânica encontram-se nas áreas de águas mais calmas, de correntes de baixa velocidade e de sedimentos finos, e quanto maior o teor de matéria orgânica tanto menor a oxigenação (BIGARELLA, 2007). Segundo LAMOUR (2006), os teores de matéria orgânica variam entre 0 e 20 % na baía de Antonina e de 10 a 25% na baía de Paranaguá.

Segundo BIGARELLA (2008), a floresta pluvial-tropical protegia ao máximo as vertentes dos processos erosivos e de deposição de materiais continentais no CEP. Porém, com a ocupação das encostas para o cultivo de bananeiras e outras atividades agrícolas, bem como extração de madeira, aumentaram as áreas desmatadas adjacentes ao estuário. Nestas áreas, a descarga dos rios se eleva demasiadamente, ampliando a quantidade de precursores terrígenos que chegam à baía, assim como de contaminantes presentes dos corpos d'água continentais.

Perreira *et al.* (1999), em um trabalho no estuário na Baía de São Francisco, nos EUA, constatou a presença de fontes biogênicas de perileno. Neste trabalho, a origem do perileno, foi atribuída a turfa, que é um precursor terrígeno, transportado pelos rios naquele local. No CEP, a turfa também é abundante, porque é encontrada no solo dos manguezais da região. Provavelmente, a turfa também seja o principal precursor do perileno na região, contribuindo com o aporte em todos os testemunhos analisados.

Os gráficos das razões mostraram uma maior predominância de HPAs provenientes de múltiplos processos de combustão e não seguem uma tendência definida. Com exceção da razão $\text{Ant}/\Sigma\text{-178}$, todas as outras evidenciaram fontes pirolíticas de HPAs neste testemunho. A introdução de HPAs procedentes de processos de combustão da biomassa e carvão foi verificada ao longo de toda coluna sedimentar através dos gráficos envolvendo $\text{Fl}/\Sigma\text{-202}$ e $\text{C}_0\text{-fen}/\Sigma\text{-(C}_0\text{+C}_1\text{)fens}$, apresentados na Figura 10.

Nos perfil das razões $\text{BzA}/\Sigma\text{-228}$ foram encontradas múltiplas fontes, podendo ser associado ao petróleo ou a combustão, porém o perfil $\text{Ant}/\Sigma\text{-178}$ evidencia fontes petrogênicas em algumas amostras (entre 34-36 cm, 14-16 cm e 2-4 cm) do testemunho de Antonina, corroborando a afirmação de que as fontes petrogênicas também contribuem com o aporte de HPAs na região, embora não seja a fonte predominante.

As atividades agrícolas, como a queima da cana são caracterizadas como fontes importantes de HPAs em sistemas aquáticos, principalmente por deposição atmosférica (GOMES e AZEVEDO, 2003, *apud* MEIRE *et al.*, 2007). A região agrícola de Morretes é caracterizada pela produção da cana de açúcar e cachaça e segundo TRENTO FILHO *et al.*, (2008), alguns produtores deste local utilizam a queima dos restos culturais, após a colheita, como forma de eliminação das plantas daninhas e redução da palhada que recobre o solo, o que contribui com o aporte dos HPAs oriundos dos processos de combustão da biomassa vegetal no CEP.

A fábrica de papel São Marcos que se localizava em Morretes, apesar de ter sido desativada a mais de 10 anos, também contribuiu com parte do aporte de HPAs pirolíticos no sistema estuarino de Paranaguá. A principal matéria-prima do papel é a polpa de madeira, o restante do material (lignina) sofre combustão servindo de combustível para alimentar a fábrica. Além disso, os incêndios e a queima doméstica de madeira, folhas, galhos e grammas nos arredores do Estuário de Paranaguá, também disponibilizam HPAs para o ambiente.

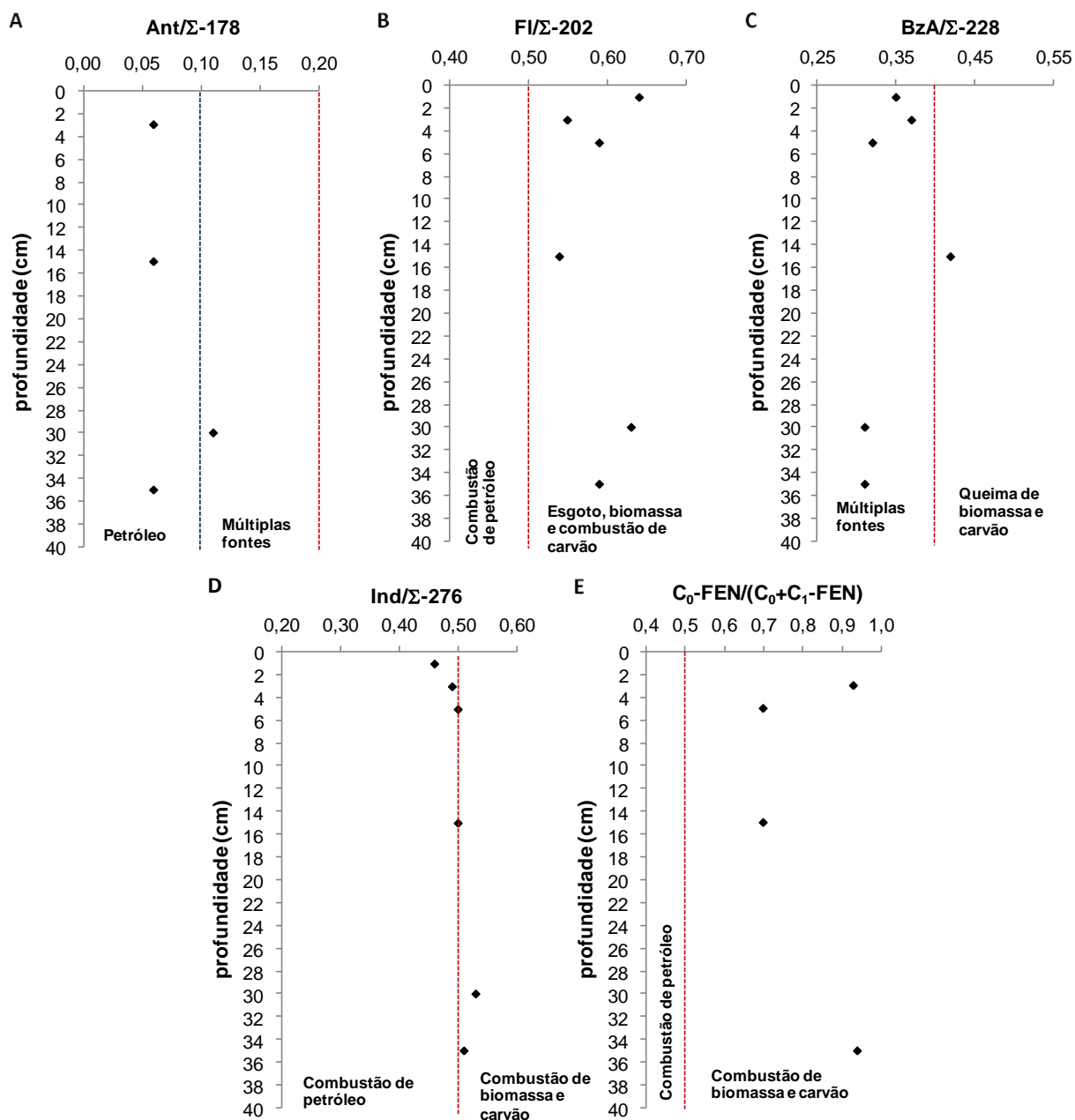


Figura 10 - GRÁFICOS DAS RAZÕES ENVOLVENDO DIFERENTES HPAs (A: ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 178 ($Ant/\Sigma-178$), B: FLUORANTENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 202 ($FI/\Sigma-202$), C: BENZO(A)ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 228 ($BzA/\Sigma-228$), D: INDENO [1,2,3-c,d]PIRENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 276 ($Ind/\Sigma-276$), E: FENANTRENO PELA SOMA DO FENANTRENO E METIL-FENANTRENOS ($C_0-fen/\Sigma-(C_0+C_1)-fens$) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (em cm), PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO P1 – ANTONINA.

Além da deposição atmosférica, o aporte de esgotos nos rios que deságuam no CEP, é responsável por grande parte das deposições de compostos orgânicos no ambiente. A cidade de Morretes detém um turismo relevante no litoral do Paraná, contribuindo com os contaminantes que chegam à baía, através do Rio Nhundiaquara, que margeia a zona urbana deste local, sendo um dos rios com maior influência hidrodinâmica, aporte de sedimentos do corpo d'água e inter relações do ecossistema aquático com a Baía de Antonina (SOMA, 2007).

Lazzari *et al.* (2000) evidenciou concentrações de fluoranteno e pireno como sendo o composto mais abundante nos lodos de esgoto. Segundo GOMES-RICO *et al.* (2007), estes compostos estão presentes no efluente dos esgotos domésticos. Martins *et al.* (2009) encontrou valores das razões de FI/ Σ -202 e de Ind/ Σ -276 entre 0,58 – 0,71 e 0,53 – 0,64, respectivamente, evidenciadas em amostras de lodo de esgoto, da estação brasileira na Antártica. As amostras coletadas no testemunho de Antonina apresentaram valores das razões entre (FI/ Σ -202 = 0,54 – 0,64) e (Ind/ Σ -276 = 0,46 – 0,53), refletindo um possível aporte de esgoto urbano em adição as fontes pirolíticas.

Para associar as variações nas concentrações de HPAs e a data estimada em que ocorreu a deposição destes compostos, tomou-se por base as taxas de sedimentação para região, obtidas em estudos pretéritos. Em um trabalho no CEP, Sá (2008) conferiu as taxas de sedimentação em dois pontos distintos da Baía. O primeiro se localizava em Antonina, bem próxima da região amostrada do testemunho P1 Antonina. A taxa de sedimentação neste ponto foi de $0,65 \text{ cm.ano}^{-1}$, sendo calculada a partir das camadas intermediárias (8-25 cm) de uma coluna sedimentar. Como base neste valor, a data provável de deposição para cada seção do testemunho foi calculada, sendo o perfil da Σ -PAHs em função da data estimada apresentado na Figura 11.

A discussão apresentada sobre o histórico das atividades antrópicas em Antonina segue os dados apresentados no Plano de Desenvolvimento e Zoneamento Portuário de Antonina (2006) e outras informações encontradas na literatura.

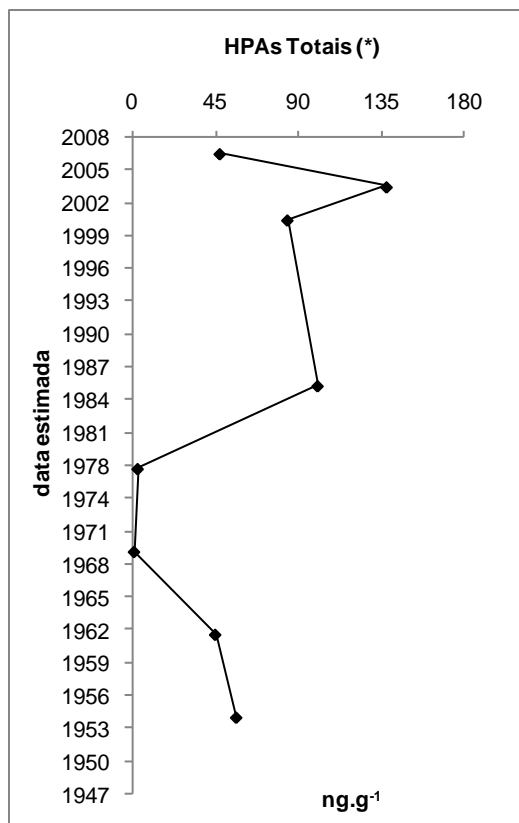


Figura 11 - PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DE HPAs TOTAIS em ng.g⁻¹ DE SEDIMENTO SECO, EM FUNÇÃO DA DATA ESTIMADA DAS SEÇÕES CALCULADAS A PARTIR DA TAXA DE SEDIMENTAÇÃO OBTIDAS POR SÁ (2008), PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO P1 - ANTONINA.

Até o início da II Guerra Mundial, o Porto de Antonina era o quarto maior exportador brasileiro. No período pós-guerra, ocorreram sérias transformações nas atividades portuárias de Antonina, chegando a sofrer paralisação quase que total. Mesmo com o retorno às obras dos terminais da Ponta do Félix em 1953, a década de 50 foi marcada pelo declínio do Porto de Antonina, devido ao crescimento do ciclo de café em Paranaguá, aumento do porte médio dos navios e dos melhoramentos efetuados no Porto de Paranaguá, aliados a ausência de infra-estrutura no Porto de Antonina (SOARES, 2009). Esta evidencia pode ser observada a partir da diminuição nas concentrações de HPAs totais nas seções referentes a década de 60.

Entre os anos 1960 e 1980, verificou-se um enorme decréscimo de movimentação de mercadorias do Porto de Antonina, devido ao encerramento das operações dos principais exportadores e terminais portuários privados da cidade e a

inauguração da BR 277, que liga Curitiba ao porto de Paranaguá, aumentando a preferência das cargas pelo mesmo. Este fato pode ter sido o fator determinante do declínio acentuado no somatório de HPAs, observado entre os anos entre os anos 1969-1978, verificado no perfil vertical de HPAs totais.

Na década de 1980, houve uma evolução histórica das atividades portuárias em Antonina, marcada pela movimentação de carvão no porto, atingindo o ápice no ano de 1984 (aproximadamente 400.000 t), de acordo com o plano diretor de Antonina. Esta carga disponibilizou resíduos de carvão, que podem ter contribuído com o aumento das concentrações de HPAs, já que a data de ocorrência desta atividade coincidiu com o período de aumento destes compostos na região.

Pode ser observado nos perfis dos somatórios das concentrações de HPAs, a partir de 20 cm (1978), um incremento no aporte destes contaminantes em Antonina, que corresponde ao final dos anos 70 até meados dos anos 80 (1985).

Ainda, em 1984 as indústrias metalúrgicas instaladas na região podem ter sido responsáveis por grande parte do aporte de HPAs. Isto porque o resíduo carbônico formado pela destilação do carvão mineral hulha, chamado de coque, é usado na redução dos minérios de ferro nos altos-fornos para a obtenção de metal, e também, é empregado para fundir ferro e outros metais em fornos de capela. A indústria siderúrgica consome cerca de 85% do coque que se produz (MARTINS, 2005; SIEGEL, 1984), representando uma fonte ativa de contaminação na região.

Pouco tempo depois do período de ápice nas exportações de carvão, houve a queda do monopólio da comercialização desta matéria prima, modificando novamente o cenário do Porto de Antonina. Nos anos 90, houve pequenas movimentações portuárias, com operações de produtos florestais, açúcar e outros de menor importância, porém, principalmente no final da década de 90, houve uma reativação da atividade portuária (SOARES, 2009), desencadeada pela inauguração do Terminal Portuário da Ponta do Félix, dando início a um novo ciclo portuário na cidade. Em 2003, houve a reativação do ramal ferroviário de Antonina, abrindo as portas para a entrada de produtos siderúrgicos de exportação pela Ponta do Félix. Estas atividades coincidem com o pico observado no perfil de HPAs totais, no ano de 2000.

Além das evidências históricas das atividades de combustão na baía de Antonina, as razões $Fl/\Sigma-202$ e $C_0\text{-fen}/\Sigma-(C_0+C_1)\text{fens}$ indicam que as principais fontes de aporte dos hidrocarbonetos nesta região são a queima de carvão ou biomassa vegetal. Deste modo, os primeiros aumentos graduais nas concentrações de HPAs observadas nos perfis, podem ser reflexos do desenvolvimento das atividades ligadas a queima de carvão, principalmente a metalurgia, e a queima de biomassa vegetal, como a cana, ocorrendo um maior aporte de contaminantes pirolíticos no período correspondente.

5.2.2. Testemunho P2 - Paranaguá

A Tabela 7 mostra os dados completos dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e a Tabela 8, os valores das razões envolvendo os compostos e os parâmetros analisados. Os perfis verticais dos parâmetros de soma e a porcentagem de perileno em relação a Σ -HPAs não substituídos podem ser visualizados na Figura 12.

Os perfis apresentados na Figura 10 indicam que os parâmetros Σ -HPAs, a Σ -HPAs (2 – 3 anéis) e a Σ -HPAs (4 - 6 anéis)* apresentaram a mesma tendência. Nas seções próximas a base do testemunho (35 - 33 cm) ocorre baixos valores, seguido de um aumento de concentração até 31 cm. Após esta seção, estes perfis apresentaram um padrão relativamente homogêneo até os 17 cm, com exceção apenas do Σ -HPAs (2 – 3 anéis), onde há um leve aumento até 25 cm, seguido de valores constantes até 17 cm. Nos três perfis, as concentrações máximas foram atingidas em 11 cm, seguido de diminuição até os 9 cm, e pouca variação até o topo do testemunho.

Tabela 7 - CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DE HPAs PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO COLETADO EM PARANAGUÁ (P2), em ng.g⁻¹ DE SEDIMENTO SECO. < LDM: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO (< 1,0 ng.g⁻¹). A DATA ESTIMADA FOI OBTIDA DE ACORDO COM DADOS DE TAXA DE SEDIMENTAÇÃO APRESENTADOS POR SÁ (2008).

| Profundidade (cm) | 2-4 | 6-8 | 8-10 | 10-12 | 12-14 | 14-16 | 16-18 | 20-22 | 22-24 | 24-26 | 28-30 | 30-32 | 32-34 | 34-36 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Data estimada | 1993 | 1973 | 1963 | 1953 | 1943 | 1933 | 1923 | 1908 | 1907 | 1905 | 1902 | 1901 | 1899 | 1898 |
| HPAs (2-3 anéis) | | | | | | | | | | | | | | |
| acenaftileno | 1,19 | 1,90 | 1,81 | 16,5 | 1,24 | < LDM | 1,19 | < LDM | < LDM | < LDM | 7,57 | 6,71 | < LDM | 9,39 |
| acenafteno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | 1,43 |
| fluoreno | 1,24 | 1,08 | 1,16 | 2,86 | 1,07 | < LDM | < LDM | 1,08 | < LDM | < LDM | 1,22 | 1,51 | 1,05 | 5,09 |
| dibenzotiofeno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| fenantreno | 11,1 | 9,47 | 9,84 | 14,9 | 7,90 | 5,10 | 8,12 | 7,15 | 7,67 | 6,52 | 12,63 | 14,33 | 5,90 | 7,80 |
| antraceno | < LDM | < LDM | < LDM | 1,51 | < LDM | < LDM | 1,04 | < LDM | 1,00 | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | 4,44 |
| HPAs (4-6 anéis) | | | | | | | | | | | | | | |
| fluoranteno | 9,29 | 9,61 | 10,29 | 13,41 | 9,38 | 6,00 | 10,0 | 8,09 | 8,37 | 7,31 | 9,11 | 10,4 | 7,55 | 17,9 |
| pireno | 7,67 | 7,54 | 8,23 | 10,49 | 7,53 | 5,03 | 7,87 | 6,24 | 6,58 | 5,52 | 6,95 | 7,95 | 6,51 | 10,0 |
| benzo(c)fenantreno | < LDM | < LDM | < LDM | 1,05 | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | 1,16 |
| benzo(a)antraceno | 2,52 | 3,13 | 3,09 | 3,80 | 2,51 | 1,31 | 3,04 | 3,00 | 2,70 | 2,82 | 2,26 | 2,92 | 2,72 | 4,23 |
| criseno | 5,44 | 5,52 | 5,57 | 6,30 | 3,87 | 2,72 | 5,09 | 4,91 | 4,79 | 4,75 | 4,33 | 5,28 | 4,61 | 7,10 |
| benzo(b +j+ k)fluoranteno | 6,14 | 6,88 | 7,20 | 7,28 | 6,78 | 4,16 | 7,44 | 6,34 | 6,58 | 6,70 | 5,70 | 7,12 | 6,38 | 6,92 |
| benzo(e)pireno | 4,95 | 4,50 | 4,82 | 4,63 | 4,54 | 2,81 | 4,78 | 4,31 | 3,83 | 4,36 | 3,74 | 4,40 | 4,09 | 4,49 |
| benzo(a)pireno | 3,33 | 3,48 | 3,36 | 4,02 | 4,42 | 2,18 | 3,72 | 3,69 | 3,18 | 3,94 | 2,96 | 3,49 | 3,47 | 3,94 |
| indeno [1,2,3-c,d]pireno | 6,71 | 7,25 | 8,32 | 7,74 | 6,04 | 4,76 | 7,73 | 6,59 | 7,44 | 8,47 | 5,50 | 7,50 | 7,00 | 6,21 |
| dibenzo(a,h)antraceno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| benzo(b)criseno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| benzo(g,h,i)perileno | 7,47 | 7,85 | 9,10 | 8,80 | 9,36 | 5,22 | 9,35 | 7,23 | 7,83 | 8,65 | 6,89 | 7,24 | 7,10 | 6,39 |
| Alquil-HPAs | | | | | | | | | | | | | | |
| Σ-C ₂ -naftaleno | 8,34 | 5,39 | 3,54 | 6,61 | 4,63 | 2,78 | 3,08 | 2,93 | 3,28 | 4,69 | 2,94 | 6,23 | 4,90 | 3,98 |
| Σ-C ₃ -naftaleno | 7,52 | 5,76 | 5,47 | 5,59 | 5,72 | < LDM | 3,64 | 3,88 | 3,82 | 3,50 | < LDM | 2,81 | 5,22 | 1,31 |
| Σ-C ₁ -fenantreno | 9,66 | 5,22 | 7,37 | 5,94 | 6,54 | 2,57 | 5,59 | 6,21 | 6,79 | 4,08 | 1,32 | 4,47 | 3,91 | 6,12 |
| metilfluoranteno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| metilpireno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| Outros | | | | | | | | | | | | | | |
| reteno | 1,42 | 1,18 | 1,14 | 1,15 | < LDM | < LDM | < LDM | 1,07 | 1,30 | 1,02 | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| perileno | 48,5 | 47,5 | 59,5 | 56,3 | 55,6 | 37,0 | 61,3 | 51,9 | 52,2 | 53,5 | 39,6 | 60,7 | 66,2 | 45,8 |

Tabela 8 - SOMA DE HPAs TOTAIS, ALQUIL-HPAs, HPAs NÃO SUBSTITUÍDOS CONTENDO 2 A 3 ANÉIS, HPAs CONTENDO 4 A 6 ANÉIS; DADOS DE RAZÕES ENTRE DIFERENTES HPAs (ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 178 (Ant/ Σ -178), FLUORANTENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 202 (Fl/ Σ -202), BENZO(A)ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 228 (BzA/ Σ -228), INDENO [1,2,3-c,d]PIRENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 276 (Ind/ Σ -276) E FENANTRENO PELA SOMA DO FENANTRENO E METIL-FENANTRENOS (C_0 -fen/ Σ -(C_0 + C_1)-fens)) E PORCENTAGEM DE PERILENO EM RELAÇÃO AO TOTAL DE HPAs NÃO-SUBSTITUÍDOS (% PER / HPAs (4-6 ANÉIS) PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO COLETADO EM PARANAGUÁ.

N.C.: NÃO CALCULADO (QUANDO UM DOS COMPOSTOS ENVOLVIDOS ESTEVE ABAIXO DO LDM). (*) SEM PERILENO E RETENO.

| Profundidade (cm) | 2-4 | 6-8 | 8-10 | 10-12 | 12-14 | 14-16 | 16-18 | 20-22 | 22-24 | 24-26 | 28-30 | 30-32 | 32-34 | 34-36 |
|---|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Data estimada | 1993 | 1973 | 1963 | 1953 | 1943 | 1933 | 1923 | 1908 | 1907 | 1905 | 1902 | 1901 | 1899 | 1898 |
| PARÂMETROS DE SOMA | | | | | | | | | | | | | | |
| HPAs Totais (*) | 92,6 | 84,6 | 89,2 | 121,5 | 81,5 | 44,6 | 81,7 | 71,7 | 73,9 | 71,3 | 73,1 | 92,3 | 70,4 | 108,0 |
| Alquil-HPAs | 25,5 | 16,4 | 16,4 | 18,1 | 16,9 | 5,35 | 12,3 | 13,0 | 13,9 | 12,3 | 4,26 | 13,5 | 14,0 | 11,4 |
| HPAs (2-3 anéis) | 13,5 | 12,5 | 12,8 | 35,8 | 10,2 | 5,10 | 10,4 | 8,23 | 8,67 | 6,52 | 21,4 | 22,6 | 6,95 | 28,2 |
| HPAs (4-6 anéis) (*) | 53,5 | 55,8 | 60,0 | 67,5 | 54,4 | 34,2 | 59,1 | 50,4 | 51,3 | 52,5 | 47,4 | 56,3 | 49,4 | 68,4 |
| RAZÕES | | | | | | | | | | | | | | |
| Ant/ Σ -178 | n.c | n.c | n.c | 0,09 | n.c | n.c | 0,11 | n.c | 0,12 | n.c | n.c | n.c | n.c | 0,36 |
| Fl/ Σ -202 | 0,55 | 0,56 | 0,56 | 0,56 | 0,55 | 0,54 | 0,56 | 0,56 | 0,56 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,54 | 0,64 |
| BzA/ Σ -228 | 0,32 | 0,36 | 0,36 | 0,38 | 0,39 | 0,33 | 0,37 | 0,38 | 0,36 | 0,37 | 0,34 | 0,36 | 0,37 | 0,37 |
| Ind/ Σ -276 | 0,47 | 0,48 | 0,48 | 0,47 | 0,39 | 0,48 | 0,45 | 0,48 | 0,49 | 0,49 | 0,44 | 0,51 | 0,50 | 0,49 |
| C_0 -fen/ Σ -(C_0 + C_1)-fens) | 0,53 | 0,64 | 0,57 | 0,72 | 0,55 | 0,66 | 0,59 | 0,54 | 0,53 | 0,62 | 0,91 | 0,76 | 0,60 | 0,56 |
| % PER / HPAs (4-6 anéis) | 47,5 | 46,0 | 49,8 | 45,5 | 50,5 | 52,0 | 50,9 | 50,7 | 50,4 | 50,5 | 45,5 | 51,9 | 57,2 | 40,1 |

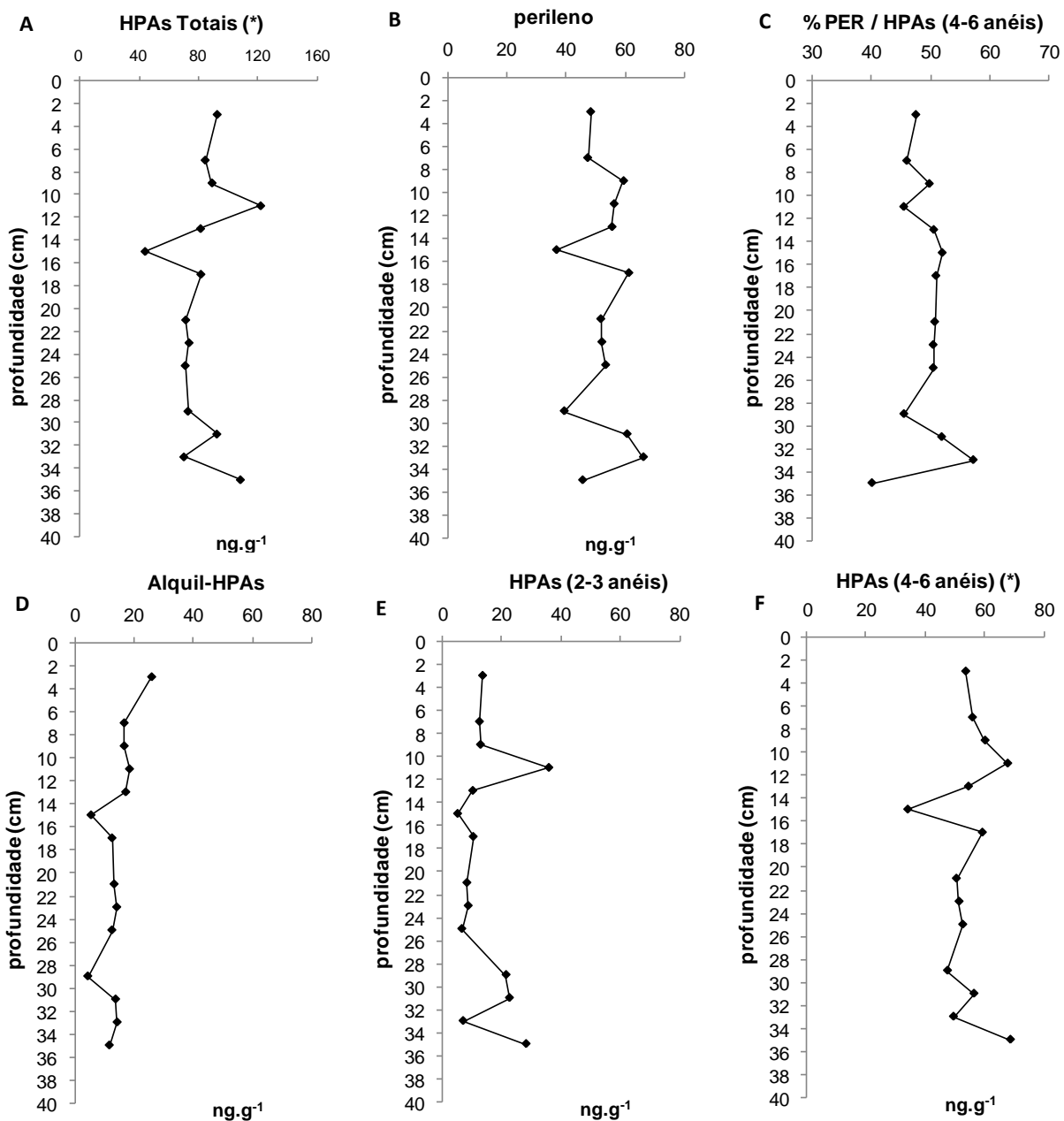


Figura 12 - PERFIL VERTICAL DE PARÂMETROS ENVOLVENDO A SOMA DE HPAs TOTAIS (A), PERILENO (B), ALQUIL-HPAs (D), HPAs (2-3 ANÉIS) (E), HPAs (4-6 ANÉIS) (F), em ng.g⁻¹ DE SEDIMENTO SECO E A PORCENTAGEM DE PERILENO EM RELAÇÃO AOS HPAs CONTENDO 4 A 6 ANÉIS (C), EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (em cm), PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO P2 - PARANAGUÁ.

(*SEM PERILENO E RETENO).

Os perfis Σ -alquil-HPAs e perileno também apresentaram a mesma distribuição, sendo que desde a base até os 33 cm, há um aumento no valor das concentrações, seguida de uma leve diminuição até os 29 cm. Um discreto aumento de concentração seguido de valores relativamente constantes até 17 cm ocorrem neste perfil. A partir dessa profundidade até o topo, Σ -alquil-HPAs e perileno descrevem variações semelhantes aos demais parâmetros citados anteriormente.

Os perfis de Σ -HPAs, Σ -HPAs (2 – 3 anéis) e a Σ -HPAs (4 - 6 anéis)* apresentaram concentrações máximas entre as profundidades de 10-12 cm, sendo igual a 121,5, 38,8 e 67,5 ng.g⁻¹ respectivamente, como resultado de um maior aporte de hidrocarbonetos no período a que remete essa seção.

O perfil de HPAs (2 – 3 anéis) não se assemelhe a Σ -alquil-HPAs e nem a Σ -HPAs (4 - 6 anéis)*, sendo que os valores de concentração dos HPAs (4 - 6 anéis) são relativamente mais elevados (entre 34,2 – 68,4 ng.g⁻¹) do que aqueles encontrados para os Σ -HPAs (2 - 3 anéis) (5,10 – 35,8 ng.g⁻¹) e os Σ -alquil-HPAs (4,26 – 25,5 ng.g⁻¹). Assim, é possível dizer que as maiores contribuições de HPAs são oriundas de fontes de combustão.

Segundo Foehner *et al.*, (2009), o turismo na Baía de Paranaguá é popular, sendo que nos meses de verão a população aumenta consideravelmente, aumentando o tráfego de barcos e *jet ski* na região. A combustão de óleo diesel de embarcações é significativamente relevante na introdução de HPAs, já que este combustível é o mais usado nas atividades náuticas.

Contudo, não foi observada grandes diferenças nas concentrações dos HPAs neste testemunho entre a base e 17 cm, o que pode ser reflexo de um aporte constante ao longo do tempo. As atividades urbanas e portuárias, como o aporte de esgoto doméstico e industrial de Paranaguá e das cidades vizinhas, a entrada e saída de navios no porto de Paranaguá, a deposição atmosférica oriunda da queima de petróleo e derivados, utilizados como combustíveis nos meios de transporte, e os resíduos industriais representam as principais fontes deste aporte, sendo que todas estão ligadas aos processos de combustão.

Nota-se ainda, a partir de 33 cm até o topo, a presença de semelhança nos perfis de Σ -HPAs (4 - 6 anéis)* e perileno, sugerindo fontes pirolíticas para o perileno.

Entretanto, os valores da razão da porcentagem de perileno pela soma de HPAs de maior massa molecular são superiores a 10% (variam entre 40,1 e 57,2%). Os valores dessa razão possibilitam atestar que as maiores contribuições do perileno para essa região também provém de fontes naturais, como o testemunho P1 Antonina.

Com base nos gráficos envolvendo as razões de diferentes HPAs (Figura 13) foi possível associar os hidrocarbonetos encontrados no testemunho P2 com a introdução de múltiplas fontes de combustão, não sendo observado o predomínio de uma determina fonte em trechos específicos da coluna sedimentar, fato também verificado no testemunho P1-Antonina.

Nos gráficos de HPAs totais e HPAs (2 – 3 anéis), valores máximos foram encontrados na seção (10-12 cm). Nesta profundidade, os HPAs, segundo a razão $Ant/\Sigma-178$, estão associados as fontes petrogênicas.

As razões $Fl/\Sigma-202$ e $C_0-fen/\Sigma-(C_0+C_1)fen$ s permitem associar os HPAs relacionados com combustão de biomassa vegetal e carvão, ocorrendo ao longo de toda a coluna sedimentar. Os processos de combustão, responsáveis por esse aporte parecem ser similares aqueles que explicam a presença de HPAs em Antonina.

Além disso, a razão $Fl/\Sigma-202$ sugere a presença de HPAs provenientes de esgotos domésticos, que podem estar associados aos efluentes urbanos descartados sem tratamento prévio nos rios Itiberê e Emboguaçu, sendo que estes corpos d'água deságuam no estuário de Paranaguá.

Sisinno *et al.* (2003) encontrou diferentes HPAs em amostras de resíduos sólidos provenientes de alguns segmentos industriais no estado do Rio de Janeiro. Segundo este autor, os aterros municipais são geralmente representados por aterros controlados ou vazadouros de lixo, cuja infra-estrutura não é adequada para a destinação de resíduos com características perigosas. Assim, a destinação inadequada destes resíduos em lixões na região da cidade de Paranaguá pode gerar uma contaminação ambiental do solo, lençóis freáticos, corpos d'água superficiais, biota e ar, contribuindo com o aporte de hidrocarbonetos para o CEP.

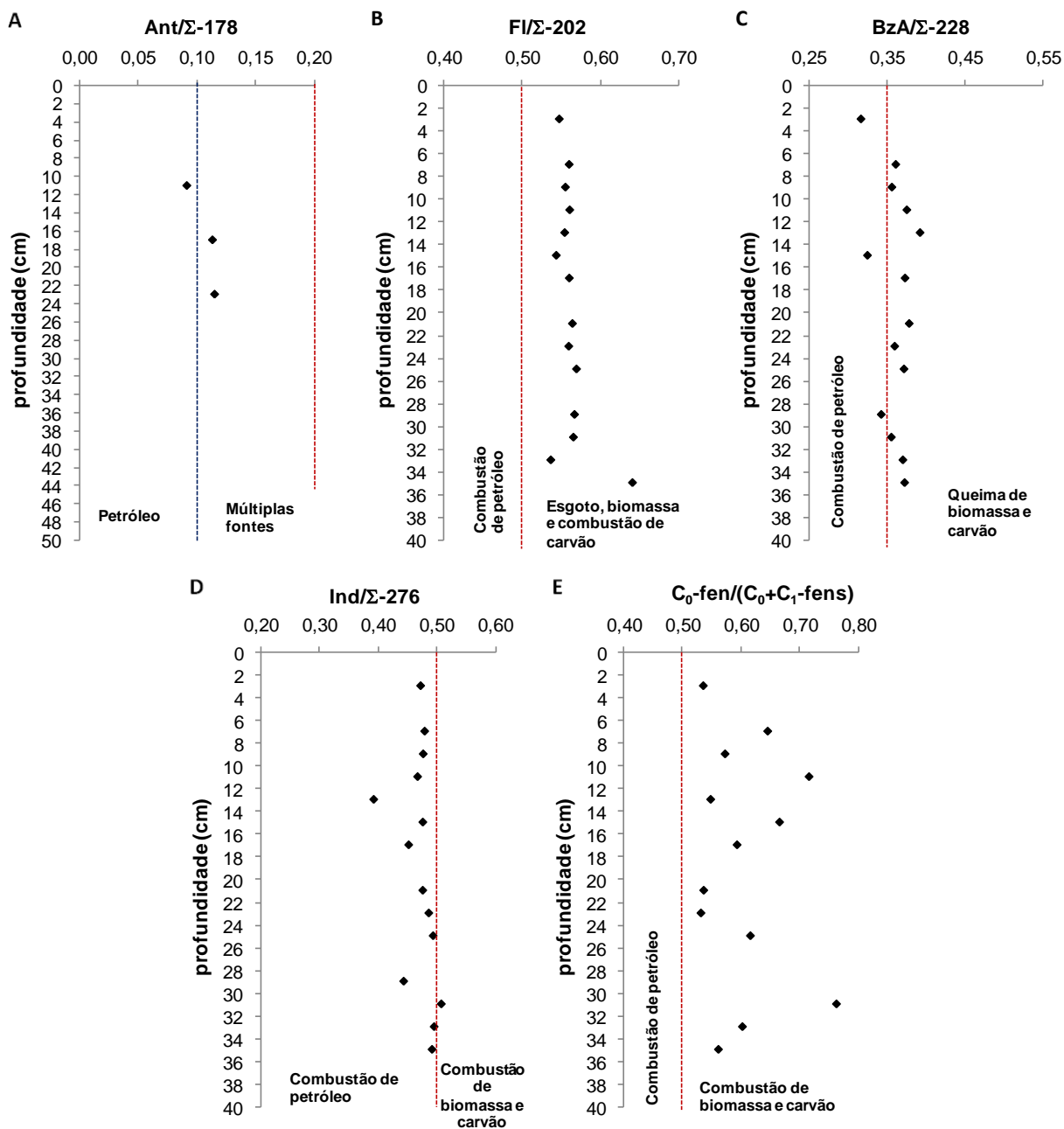


Figura 13 - GRÁFICOS DAS RAZÕES ENVOLVENDO DIFERENTES HPAs (A: ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 178 (Ant/ Σ -178), B: FLUORANTENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 202 (Fl/ Σ -202), C: BENZO(A)ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 228 (BzA/ Σ -228), D: INDENO [1,2,3-c,d]PIRENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 276 (Ind/ Σ -276), E: FENANTRENO PELA SOMA DO FENANTRENO E METIL-FENANTRENOS (C₀-fen/ Σ -(C₀+C₁)-fens) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (em cm), PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO P2 – PARANAGUÁ.

Não existem dados consolidados de taxa de sedimentação para a região de coleta do testemunho P2. Porém, Sá (2008) trabalhou com outro testemunho coletado na adjacência das Ilhas Gererês, localizada entre Antonina e Paranaguá, relativamente próximo ao local onde o testemunho P2 foi obtido. Nesta região, o autor dividiu a coluna sedimentar em duas partes, com taxas sedimentares diferentes de acordo com a profundidade, sendo de aproximadamente $0,2 \text{ cm.ano}^{-1}$ para as camadas superiores (12 a 23 cm) e $1,4 \text{ cm.ano}^{-1}$, nas camadas mais inferiores (27 a 56 cm).

Confrontando esta informação com os dados de SM, nota-se que apenas a partir de 170 mm, ocorre uma variação crescente em relação à constância apresentada desde a base até esta profundidade. Assim, é plausível dividir o testemunho P2 em duas partes: (i) base - 18 cm; (ii) 17 cm – topo, atribuindo as taxas de sedimentação obtidas por SÁ (2008) aos dois setores de P2 (Figura 14).

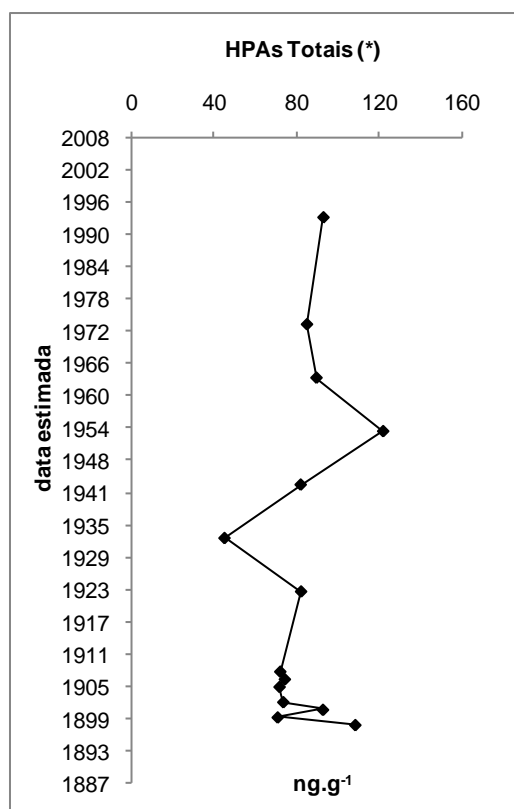


Figura 14 - PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DE HPAs TOTAIS em ng.g^{-1} DE SEDIMENTO SECO, EM FUNÇÃO DA DATA ESTIMADA DAS SEÇÕES CALCULADAS A PARTIR DA TAXA DE SEDIMENTAÇÃO OBTIDAS POR SÁ (2008), PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO DE PARANAGUÁ.

Através das razões $FI/\Sigma-202$ e $C_0\text{-fen}/\Sigma-(C_0+C_1)\text{fens}$ foi possível atribuir as concentrações de HPAs totais entre a base do testemunho e o ano de 1923, a queima de biomassa vegetal e carvão. Neste período, os HPAs apresentaram concentrações praticamente constantes ($70 - 85 \text{ ng.g}^{-1}$, salvo em 1901 e a base, onde foram levemente maiores).

Neste intervalo (entre a base e o ano de 1923), os valores de HPAs podem ser atribuídos a ocupação da baía, final do século XIX, onde as atividades portuárias, ocorridas próximas ao local onde o testemunho P2 foi coletado, se restringiam a um pequeno atracadouro nas margens do Rio Itiberê, na parte leste da cidade de Paranaguá. Nesta época, a economia da cidade era baseada na exploração de erva-mate e exportação de madeira. Em 1900, o porto de Paranaguá passou das margens do Rio Itiberê, para as margens da Baía de Paranaguá, onde foram construídos trapiches de madeira para atender os barcos a vapor, que não entravam mais no antigo porto por causa do calado. Em 1927, se iniciaram as obras do Porto D. Pedro II, com cais de concreto (SOARES, 2009).

A inauguração oficial do Porto de Paranaguá foi somente no ano de 1935, período coincidente ao aumento gradual nas concentrações de HPAs totais do ano de 1933 até 1953. Da década de 1930 para a de 1940, a área urbana de Paranaguá praticamente quadruplicou, e a partir do ano de 1950 o aumento passou a ser contínuo, sendo a expansão da ocupação mais evidente nas áreas próximas da baía, avançando sobre as regiões de manguezais (SOARES, 2009).

Com os melhoramentos efetuados no porto de Paranaguá, atrelados a expansão da produção e exportação do café nos anos 50, o Paraná se tornou o maior exportador de café do Brasil, o que contribuiu com o maior movimento de navios dentro da baía (SOARES, 2009). Nesta data, houve um aumento no aporte de hidrocarbonetos, principalmente no meio desta década, podendo ser observado no pico do perfil de HPAs totais, com data estimada de 1953.

Segundo Soares (2009), o ciclo do café continua até o final dos anos 60, quando é substituído pelo ciclo da soja entre os anos 1970 e 1980, a partir da década de 60, as atividades portuárias permaneceram constantes, contribuindo da mesma forma com o aporte de HPAs na região, já que, a partir desta data, Σ -HPAs apresenta um perfil

vertical homogêneo. Da década de 1990 em diante, o porto passe por uma fase de diversificação, abrangendo todos os tipos de cargas.

Ainda, em 1984 é evidenciada a instalação de uma indústria mecânica pesada nas proximidades de Paranaguá, como já citado, sendo que o resíduo produzido por essa atividade metalúrgica está ligado com a queima de carvão, contribuindo com a introdução de HPAs de origem pirolítica na Baía de Paranaguá.

Embora tenha sido possível fazer uma avaliação prévia da evolução histórica do aporte de HPAs nesta região, uma descrição mais precisa será possível com o cruzamento dos dados de HPAs com outros marcadores antrópicos, como os PCBs, a qual se conhece a data de início de introdução destes compostos no ambiente, e com dados de taxa de sedimentação referentes ao local amostrado.

5.2.3. Testemunho P3 - Cotinga

A Tabela 9 mostra os dados completos dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e a Tabela 10, os valores das razões envolvendo os compostos e os parâmetros analisados. Os perfis verticais dos parâmetros de soma e a porcentagem de perileno em relação a Σ -HPAs não substituídos podem ser visualizados na Figura 15.

Em todos os perfis de parâmetros de soma (Figura 11), percebe-se nitidamente um aumento nas concentrações dos HPAs entre 30 e 15 cm, assim como no perfil de perileno, porém, em menor intensidade. Entre 15 e 7 cm, os valores foram praticamente constantes e próximos do limite de detecção, variando de 1,06 a 5,39 ng.g⁻¹. Em geral, a partir de 7 cm até o topo, há um aumento gradual ou valores constantes nas concentrações de HPAs, verificado através dos perfis de Σ -HPAs, Σ -alquil-HPAs e de Σ -HPAs (4 - 6 anéis)*. A partir de 7 cm, ocorrem os maiores valores de Σ -HPAs (2 – 3 anéis), porém, os valores tendem a diminuir em direção ao topo do testemunho.

Tabela 9 - CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DE HPAs PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO COLETADO NA COTINGA (P3), em ng.g⁻¹ DE SEDIMENTO SECO. < LDM: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO (< 1,0 ng.g⁻¹). A DATA ESTIMADA FOI OBTIDA DE ACORDO COM DADOS DE TAXA DE SEDIMENTAÇÃO APRESENTADOS POR COSTA (2009).

| Profundidade (cm) | 0-2 | 4-6 | 6-8 | 8-10 | 14-16 | 19-21 | 24-26 | 29-31 | 34-36 |
|------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Data Estimada | 2005 | 1991 | 1985 | 1978 | 1958 | 1941 | 1925 | 1908 | 1891 |
| HPAs (2-3 anéis) | | | | | | | | | |
| acenaftileno | < LDM | 17,35 | < LDM | < LDM | < LDM | 27,1 | 30,9 | 3,07 | 20,8 |
| acenafteno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | 1,11 | 1,24 | < LDM | < LDM |
| fluoreno | < LDM | 1,94 | < LDM | < LDM | < LDM | 3,51 | 3,79 | < LDM | < LDM |
| dibenzotiofeno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| fenantreno | 6,33 | 24,2 | 1,16 | 1,07 | 2,39 | 44,6 | 48,9 | 5,41 | 1,86 |
| antraceno | < LDM | 1,64 | < LDM | < LDM | < LDM | 4,18 | 4,24 | < LDM | < LDM |
| HPAs (4-6 anéis) | | | | | | | | | |
| fluoranteno | 6,81 | 10,2 | 1,07 | 1,06 | 1,71 | 20,1 | 22,5 | 2,23 | < LDM |
| pireno | 6,36 | 8,42 | < LDM | < LDM | 1,29 | 17,2 | 17,4 | < LDM | < LDM |
| benzo(c)fenantreno | 2,22 | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | 1,77 | 1,76 | < LDM | < LDM |
| benzo(a)antraceno | 4,83 | 1,71 | < LDM | < LDM | < LDM | 4,21 | 3,89 | < LDM | < LDM |
| criseno | 6,77 | 3,12 | < LDM | < LDM | < LDM | 7,59 | 7,52 | < LDM | < LDM |
| benzo(b +j+ k)fluoranteno | < LDM | 1,11 | < LDM | < LDM | < LDM | 3,31 | 3,31 | < LDM | < LDM |
| benzo(e)pireno | 2,77 | 1,84 | < LDM | < LDM | < LDM | 5,20 | 4,43 | < LDM | < LDM |
| benzo(a)pireno | 2,05 | 1,68 | < LDM | < LDM | < LDM | 4,19 | 3,78 | < LDM | < LDM |
| indeno [1,2,3-c,d]pireno | 2,01 | 1,47 | < LDM | < LDM | < LDM | 7,24 | 6,24 | < LDM | < LDM |
| dibenzo(a,h)antraceno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| benzo(b)criseno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| benzo(g,h,i)perileno | 16,8 | 1,65 | < LDM | < LDM | < LDM | 7,56 | 5,94 | < LDM | < LDM |
| Alquil-HPAs | | | | | | | | | |
| S-C ₂ -naftaleno | 4,92 | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | 3,71 | 1,30 | < LDM | 1,06 |
| S-C ₃ -naftaleno | 4,96 | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| S-C ₁ -fenantreno | 8,50 | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | 3,22 | 1,44 | < LDM | < LDM |
| metilfluoranteno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| metilpireno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| Outros | | | | | | | | | |
| reteno | 1,22 | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM |
| perileno | 329,8 | 2,26 | 3,50 | 4,32 | 3,87 | 32,01 | 29,3 | 5,07 | 1,82 |

Tabela 10 - SOMA DE HPAs TOTAIS, ALQUIL-HPAs, HPAs NÃO SUBSTITUÍDOS CONTENDO 2 A 3 ANÉIS, HPAs CONTENDO 4 A 6 ANÉIS; DADOS DE RAZÕES ENTRE DIFERENTES HPAs (ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 178 (Ant/ Σ -178), FLUORANTENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 202 (Fl/ Σ -202), BENZO(A)ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 228 (BzA/ Σ -228), INDENO [1,2,3-C,D]PIRENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 276 (Ind/ Σ -276) E FENANTRENO PELA SOMA DO FENANTRENO E METIL-FENANTRENOS (C_0 -fen/ Σ -(C_0 + C_1)-fens)) E PORCENTAGEM DE PERILENO EM RELAÇÃO AO TOTAL DE HPAs NÃO-SUBSTITUÍDOS (% PER / HPAs (4-6 ANÉIS)) PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO COLETADO NA COTINGA. N.C.: NÃO CALCULADO (QUANDO UM DOS COMPOSTOS ENVOLVIDOS ESTEVE ABAIXO DO LDM). (*) SEM PERILENO E RETENO.

| Profundidade (cm) | 0-2 | 4-6 | 6-8 | 8-10 | 14-16 | 19-21 | 24-26 | 29-31 | 34-36 |
|----------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Data Estimada | 2005 | 1991 | 1985 | 1978 | 1958 | 1941 | 1925 | 1908 | 1891 |
| PARÂMETROS DE SOMA | | | | | | | | | |
| HPAs Totais (*) | 75,3 | 76,3 | 2,23 | 2,13 | 5,39 | 165,9 | 168,5 | 10,7 | 23,7 |
| Alquil-HPAs | 18,4 | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | 6,93 | 2,74 | < LDM | 1,06 |
| HPAs (2-3 anéis) | 6,33 | 45,1 | 1,16 | 1,07 | 2,39 | 80,5 | 89,0 | 8,48 | 22,6 |
| HPAs (4-6 anéis) | 50,6 | 31,2 | 1,07 | 1,06 | 3,00 | 78,4 | 76,8 | 2,23 | < LDM |
| RAZÕES | | | | | | | | | |
| Ant/ Σ -178 | n.c | 0,06 | n.c | n.c | n.c | 0,09 | 0,08 | n.c | n.c |
| Fl/ Σ -202 | 0,52 | 0,55 | n.c | n.c | 0,57 | 0,54 | 0,57 | n.c | n.c |
| BzA/ Σ -228 | 0,42 | 0,35 | n.c | n.c | n.c | 0,36 | 0,34 | n.c | n.c |
| Ind/ Σ -276 | 0,11 | 0,47 | n.c | n.c | n.c | 0,49 | 0,51 | n.c | n.c |
| C_0 -FEN/(C_0 + C_1 -FEN) | 0,43 | n.c | n.c | n.c | n.c | 0,93 | 0,97 | n.c | n.c |
| % PER / HPAs (4-6 anéis) | 86,7 | 6,8 | 76,6 | 80,3 | 56,3 | 29,0 | 27,6 | 69,5 | 100,0 |

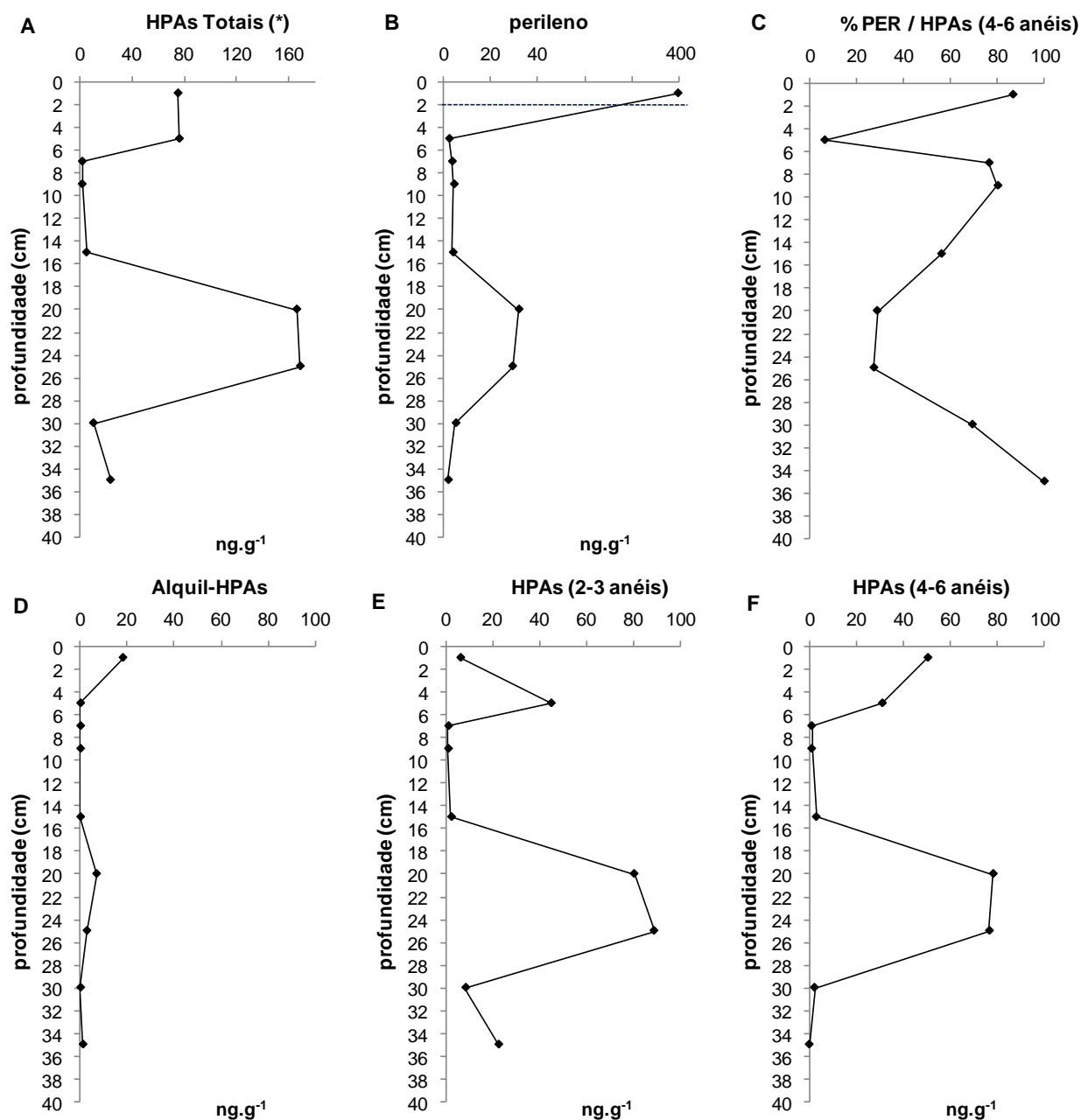


Figura 15 - PERFIL VERTICAL DE PARÂMETROS ENVOLVENDO A SOMA HPAs TOTAIS (A), PERILENO (B), ALQUIL-HPAs (D), HPAs (2-3 ANÉIS) (E), HPAs (4-6 ANÉIS) (F), em ng.g⁻¹ DE SEDIMENTO SECO E A PORCENTAGEM DE PERILENO EM RELAÇÃO AOS HPAs CONTENDO 4 A 6 ANÉIS (C), EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (em cm), PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO COLETADO P3 – COTINGA.

(*SEM PERILENO E RETENO).

Pode-se notar que o aumento de concentração encontrado entre a base e a porção mediana dos quatro perfis de parâmetros de soma indica um significativo aporte de HPAs. Neste intervalo as concentrações de HPAs totais variaram entre 5,39 e 168,5 ng.g^{-1} , sendo esta última, o maior valor encontrado no perfil todo. Ainda, as maiores concentrações de HPAs de menor e maior massa molecular também foram encontradas nessa profundidade, sendo 89,0 e 78,4 ng.g^{-1} , respectivamente.

Pode-se visualizar que o perfil de HPAs (2 – 3 anéis) assemelha-se ao de HPAs (4 - 6 anéis). Deste modo, podemos deduzir através dessa comparação qualitativa, que a origem de HPAs (2 – 3 anéis) é pirolítica. O valor máximo de Σ -alquil-HPAs foi 18,4 ng.g^{-1} enquanto para Σ -HPAs (4 - 6 anéis)* foi de 78,4 ng.g^{-1} . Diante destes resultados podemos sugerir que a maior fonte de aporte dos HPAs neste local são os processos de combustão, como a combustão da biomassa, petróleo e derivados, já que a concentração de HPAs de maior massa molecular é mais elevada.

A maior parte dos valores da porcentagem do perileno em razão dos HPAs (4-6 anéis) são superiores a 10%, exceção apenas a seção entre (4 – 6) cm (6,8%). Conclui-se que as fontes mais representativas desse composto, nesta área, advêm de origem natural.

No testemunho da Cotinga, as fontes encontradas de HPAs que atuam na região foram múltiplas, confirmada através dos gráficos envolvendo razões (Figura 16). Nas profundidades entre 25 - 19 cm, 5 cm e topo, onde ocorreram os maiores valores de concentrações de todos os compostos, cada razão mostra predominância em uma fonte, caracterizando múltiplas fontes de aporte dos HPAs nessa região.

No perfil da razão Ant/ Σ -178 os valores foram inferiores a 0,10, indicando fontes petrogênicas ocorreram nas seções 24-26 cm, 28-20 cm, 4-6 cm). O gráfico da razão de Fl/ Σ -202 indicou fontes pirolíticas ao longo da coluna sedimentar, em particular processos de combustão da biomassa vegetal e carvão. O perfil da BzA/ Σ -228 evidenciou processos de combustão em algumas seções e múltiplas fontes em uma seção (24-26 cm).

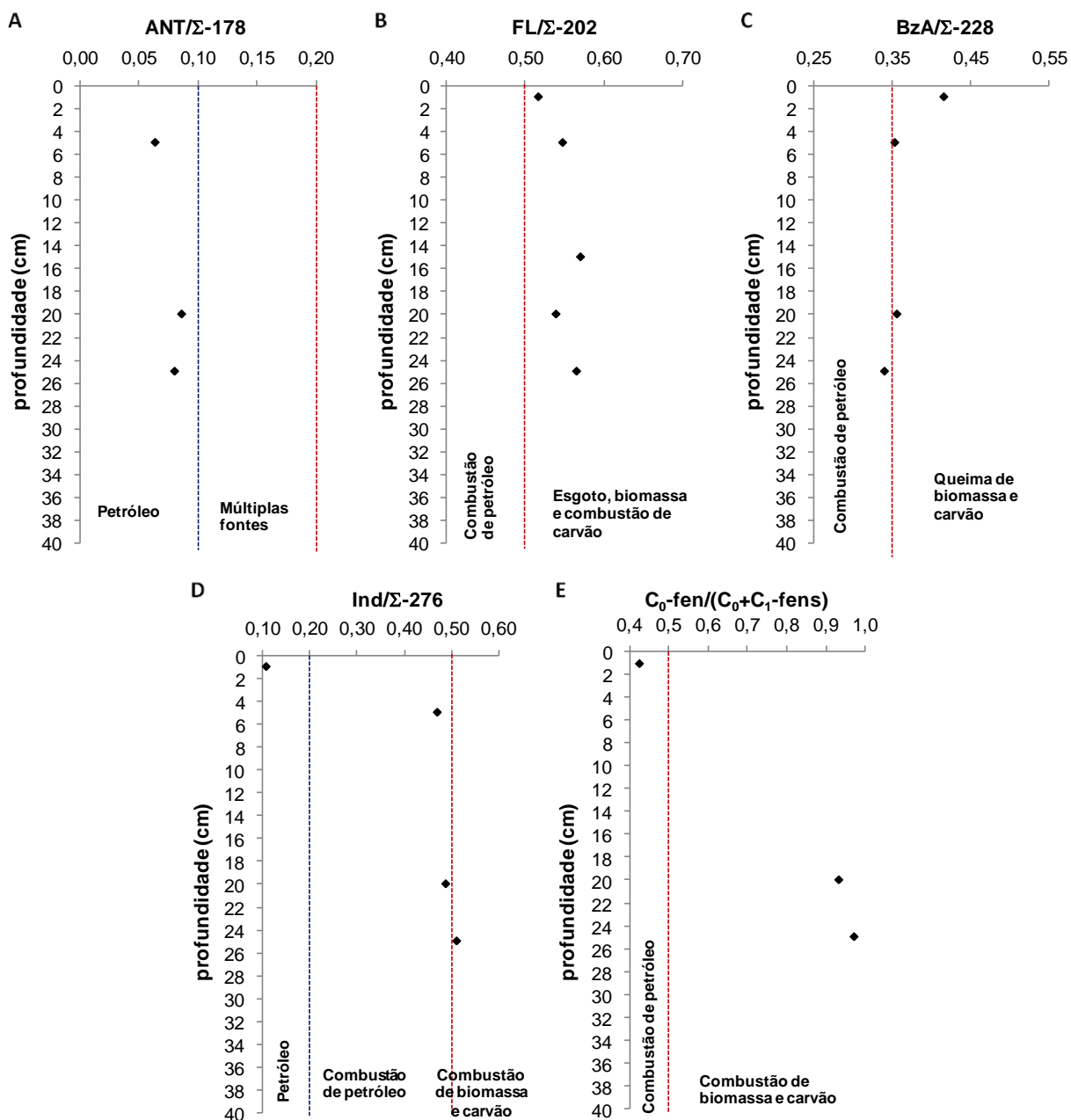


Figura 16 - GRÁFICOS DAS RAZÕES ENVOLVENDO DIFERENTES HPAs (A: ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 178 (Ant/ Σ -178), B: FLUORANTENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 202 (Fl/ Σ -202), C: BENZO(A)ANTRACENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 228 (BzA/ Σ -228), D: INDENO [1,2,3-c,d]PIRENO PELA SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA 276 (Ind/ Σ -276), E: FENANTRENO PELA SOMA DO FENANTRENO E METIL-FENANTRENOS (C₀-fen/ Σ -(C₀+C₁)-fens) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (em cm), PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO P3 - COTINGA.

Por fim, através das razões de $\text{Ind}/\Sigma\text{-276}$ e $\text{C}_0\text{-fen}/\Sigma(\text{C}_0+\text{C}_1\text{-fens})$ foi possível atestar que existe múltiplas fontes de aporte de HPAs na Cotinga, já que nas seções onde os outros parâmetros mostraram uma única fonte os valores destas razões indicaram fontes diferentes. Apenas a seção entre 14-16 cm apresentou contribuição de HPAs provenientes de uma fonte específica, sendo indicativa dos processos de combustão da biomassa vegetal e carvão.

Da mesma forma que os valores das razões de $\text{Fl}/\Sigma\text{-202}$ e de $\text{Ind}/\Sigma\text{-276}$ evidenciaram hidrocarbonetos provenientes de esgotos domésticos nas colunas sedimentares de Antonina e Paranaguá, na Cotinga, os valores destas razões também sugerem tal contribuição.

Dessa maneira, além de ocorrerem processos de queima e o derrame de combustíveis fósseis, principalmente de óleo diesel pelas embarcações que circulam no CEP, ainda ocorrem processos de combustão de biomassa vegetal e carvão e fontes pontuais, como os esgotos das cidades vizinhas, evidenciando múltiplas fontes, confirmando as origens pirolíticas e petrogênicas dos HPAs nesta região.

Em um trabalho realizado nas imediações da Ilha da Cotinga, Costa (2009) verificou uma taxa de sedimentação igual a $0,30 \text{ cm.ano}^{-1}$, para um ponto na entrada do canal entre a Ilha Rasa da Cotinga e Ilha da Cotinga. A Figura 17 mostra o perfil vertical de HPAs totais em relação a data estimada encontrada para as diferentes seções da coluna sedimentar.

Através dos valores da concentração de HPAs totais, foi possível estabelecer hipóteses de eventos ocorridos ao longo dos últimos anos, e que provavelmente tenham contribuído com o aporte destes compostos na área amostrada. Ainda, o local amostrado por Costa (2009) para a caracterização da taxa de sedimentação não corresponde exatamente ao ponto P3 – Cotinga, portanto prováveis variações nas datas calculadas devem ser esperadas para o perfil vertical de HPAs totais neste testemunho.

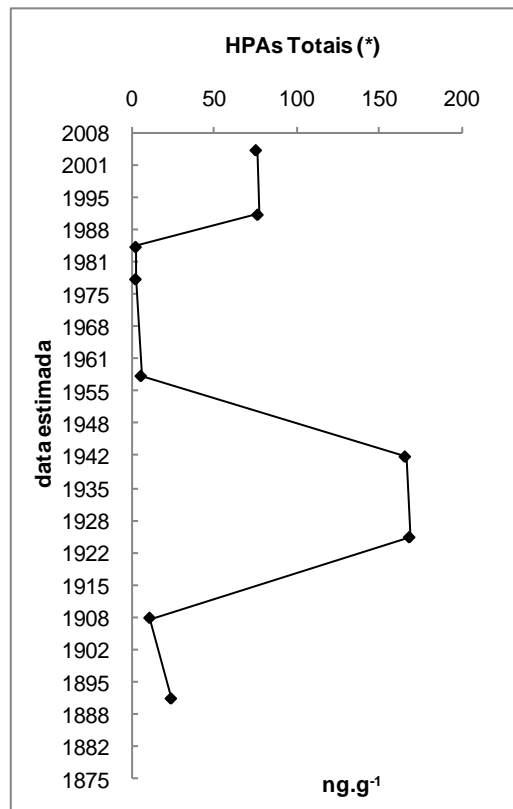


Figura 17 - PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DE HPAs TOTAIS em ng.g^{-1} DE SEDIMENTO SECO, EM FUNÇÃO DA DATA ESTIMADA DAS SEÇÕES CALCULADAS A PARTIR DA TAXA DE SEDIMENTAÇÃO OBTIDAS POR COSTA (2009), PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO DA COTINGA.

Pressupõe que a contribuição recente de HPAs encontrada nas amostras próximas ao topo do testemunho, a partir de 1988, deve-se ao crescimento das atividades náuticas desenvolvidas na região. O ponto P3 é contíguo a bacía de evolução do canal da Cotinha, sofrendo também o impacto da movimentação das embarcações e navios transportando cargas, que colabora com acréscimo destes compostos no ambiente.

Outra hipótese é de que a atividade de dragagem tenha influenciado a distribuição vertical de HPAs no sedimento. Apesar do perfil vertical de SM apresentar valores contínuos e um perfil homogêneo, a amostragem das colunas sedimentares foi realizada através de mergulho, sendo que pode ter ocorrido um distanciamento de

alguns metros entre o testemunho de PVC (SM) e de alumínio (HPAs), o que acarretaria em diferentes influências sofridas por cada um destes ambientes.

Segundo Soares & Lamour (2008), até o final da década de 1960, o acesso aos portos paranaenses era efetuado pelo canal Norte e Sueste, sendo que o último teve obras de dragagem de aprofundamento. Atualmente é utilizado o Canal da Galheta, que é dividido em setores específicos, os quais são periodicamente dragados. O testemunho da Cotinga foi coletado contíguo a um trecho do setor Bravo Dois, que acompanha o contorno da Ilha Rasa da Cotinga.

No desenho do setor Bravo Dois, o volume dragado do canal foi diminuído na profundidade e aumentado na sobrelargura, nas margens ao longo de sua curva (BOLDRINI *et al.*, 2008). Sendo assim, esse mecanismo provavelmente remobilizou o sedimento no local onde o testemunho de alumínio foi coletado, o que pode ter causado uma interferência nos perfis de HPAs encontrados na Cotinga, explicando as concentrações mais altas encontradas próximas a base dos perfis.

Além de remobilizar os sedimentos, um estudo desenvolvido por FRONZA (2006) constatou que sedimentos contaminados, durante eventos de ressuspensão, como as dragagens, agem como fonte de contaminação para a coluna d'água. Este processo pode movimentar os compostos para outros locais, e ainda, causar uma inversão das tendências normais de distribuição vertical da concentração dos HPAs.

Souza (2007) desenvolveu modelos de dispersão de partículas para o acompanhamento do acidente do navio Vicuña, ocorrido em 2004, ao longo de 7 meses. Os resultados deste trabalho mostraram que apesar das correntes marítimas movimentarem os contaminantes por toda a Baía, a maior parte do óleo cru ficou retido na região mais próxima ao acidente, próximo ao ponto onde o testemunho P3 foi coletado, o que explica as concentrações de Alquil-HPAs próximo ao topo do testemunho, bem como os valores baixos das razões Ant/ Σ -178 e Ind/ Σ -276.

Os óleos lubrificantes, principalmente o óleo Bunker, foram os principais causadores dos impactos ambientais diagnosticados no Laudo Técnico do acidente com Vicuña. O aquecimento ou queima deste produto pode liberar hidrocarbonetos poliaromáticos, na forma de particulados ou vapores. Além do vazamento inicial, ocorrido enquanto ainda havia óleo nos tanques do navio, e que causou a maior parte

dos impactos registrados, outros vazamentos menores foram observados nos meses seguintes ao acidente, até a remoção total do navio da baía de Paranaguá (IBAMA & IAP, 2005).

A margem do canal do Sucuriú, na Ilha da Cotinga foi uma das áreas mais atingidas pelo óleo combustível proveniente dos primeiros vazamentos, ocorridos logo após a explosão deste navio. Houve alto índice de contaminação, acima de 90% de cobertura por óleo (troncos e raízes de mangues, superfície do solo e folhas de marisma), numa faixa de aproximadamente 1000 metros localizada predominantemente na face noroeste da Ilha, onde o testemunho P3 foi amostrado (IBAMA & IAP, 2005).

Com base nestas informações, é razoável estabelecer que o aporte de HPAs relacionados ao derrame de óleo deste navio esteja registrado apenas as camadas superficiais do sedimento, por ser um evento recente.

5.3. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE HPAs COM OUTRAS REGIÕES DO BRASIL E DO MUNDO

De maneira geral, as concentrações de HPAs totais em cada testemunho variaram entre: 1,7–138,1 ng.g⁻¹ (P1-Antonina); 44,6–121,5 ng.g⁻¹ (P2-Paranaguá) e 2,1–165,9 ng.g⁻¹ (P3-Cotinga).

Notar *et al.* (2001), ao analisar sedimentos de regiões costeiras do Golfo de Trieste (Mar Adriático), caracterizada por ser uma área portuária de intensa atividade industrial estipulou que um sedimento pode ser considerado contaminado quando a Σ -HPAs atinge valores superiores a 500,0 ng.g⁻¹, enquanto um sedimento moderadamente contaminado apresenta concentrações entre 250,0 e 500,0 ng.g⁻¹.

A menor concentração de Σ -HPAs, encontrada nos três testemunhos coletados no estuário de Paranaguá, foi no testemunho de Antonina (1,72 ng.g⁻¹) e a maior na Cotinga (168,5 ng.g⁻¹), sendo que estes valores quando comparados com os reportados por Notar *et al.* (2001) mostram que os sedimentos estariam livres de contaminação por HPAs.

Apesar das características geológicas da área de amostragem e o número de HPAs analisados serem diferentes em cada estudo, a comparação das concentrações de HPAs obtidas neste trabalho com os níveis verificados em outras zonas costeiras contribui para um inventário da introdução de HPAs em uma escala global. (FANG *et al*, 2003).

A Tabela 11 lista as concentrações de HPAs encontradas em diferentes locais do Brasil e do mundo.

Tabela 11 - CONCENTRAÇÕES DE HPAs TOTAIS (em ng.g⁻¹) EM DIFERENTES ÁREAS DO BRASIL E AO REDOR DO MUNDO.

| Localização | Varição ([HPAs] em ng.g ⁻¹) | Referência |
|--------------------------------|--|---------------------------------|
| Brasil | | |
| Baía de Paranaguá, PR | 1,72 - 168,5 | Este estudo |
| Baía de Paranaguá, PR | 26,33 - 406,76 | FROEHNER <i>et al.</i> (2009) |
| Baía de Todos os Santos, BA | 8,29 - 4163 | VENTURINI <i>et al.</i> (2008) |
| Estuário de Santos, SP | 3,18 - 10098 | MARTINS <i>et al.</i> (2007) |
| Região costeira do Ceará | 96,4 - 2234,76 | CAVALCANTE <i>et al.</i> (2008) |
| **APPs, Sudeste | 34,6 - 146,6 | MEIRE <i>et al.</i> (2007) |
| Região costeira de Ubatuba, SP | 0,16 – 18,4 | MUNIZ <i>et al.</i> (2006) |
| América do Norte | | |
| Baía de São Francisco, EUA | 36 - 6273 | PERREIRA <i>et al.</i> (1999) |
| Ásia | | |
| Baía de Hsin- ta, Taiwan | 98,1–2048 | FANG <i>et al.</i> (2003) |
| Europa | | |
| Costa do Mar Negro | 7,2–635 | READMAN <i>et al.</i> (2002) |
| Oceania | | |
| Baía de Manukau, Nova Zelândia | 9 - 1521 | WILCOCK <i>et al.</i> (1995) |
| Antártica | | |
| Baía de Almirantado | 9,45 - 270 | MARTINS, <i>et al.</i> (2004) |

*Número HPAs analisados em cada estudo.

**Áreas de Proteção Permanente.

Comparando as concentrações de HPAs encontradas neste trabalho, com valores encontrados em outros locais ao redor do mundo, a área do CEP apresenta concentrações de HPAs próximas as encontradas em ambientes considerados não contaminados, como é o caso da Baía de Almirantado, na Antártica (MARTINS *et al.*,

2004), que é um local afastado das principais fontes de contaminação, e que recebe principalmente aporte locais de hidrocarbonetos. Os valores foram similares aos encontrados nos rios e lagos, situados em Áreas de Proteção Permanente do Sudeste do Brasil, que recebem contribuições indiretas de HPAs. A região de Ubatuba também apresentou valores baixos de concentração, sendo que o esgoto não-tratado de uma pequena vila de Picinguaba é a fonte predominante de HPAs, semelhante a algumas fontes encontradas no CEP.

O estuário de Paranaguá apresentou valores baixos de HPAs, quando comparados com valores encontrados em regiões costeiras mais desenvolvidas e com histórico de contaminação como: o estuário de Santos (SP), a Baía de Todos os Santos (BA), a região costeira do Ceará, no Brasil, Baía de São Francisco (EUA), Hsin-ta (Taiwan), Baía de Manukau, (Nova Zelândia) e a Costa do Mar Negro. Todos estes locais se encontram próximos a pólos industriais e estão cercados por alguma metrópole, que contribui de forma intensa com o aporte de contaminantes.

NEVES (2009), num trabalho com testemunhos no Estuário da Lagoa dos Patos – RS encontrou concentrações de HPAs semelhantes com as deste trabalho. Isto é plausível, já que o desenvolvimento econômico dessa área é parecido com o Estuário de Paranaguá, e, apesar da atividade portuária, urbana e turística também serem importantes fontes de contaminantes, a autora classificou este estuário como não impactado.

Froehner *et al.*, (2009), também encontrou amostras de sedimento do CEP livres de contaminação. Os resultados mostraram sedimentos com baixas concentrações de HPAs, sendo discutida a possibilidade de degradação dos hidrocarbonetos em algumas áreas do CEP. Desse modo, estas comparações sugerem que o CEP é um local que ainda não sofreu um impacto tão intenso, devido às atividades antrópicas.

5.4. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE HPAs COM VALORES LIMITES, INDICATIVOS DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS

Para a caracterização da qualidade dos sedimentos quanto à introdução dos HPAs, alguns dos compostos analisados foram comparados com os níveis estabelecidos pela Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e pela Resolução CONAMA 344/04, estabelecida pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente.

Os HPAs são considerados os principais poluentes do petróleo pela EPA, pela Comunidade Européia e segundo a Resolução CONAMA 344/04, sendo alguns deles identificados como carcinogênicos e/ou mutagênicos.

Na comparação das concentrações dos HPAs encontradas neste trabalho com os valores determinados pela EPA e pela Resolução CONAMA 344/04, foram avaliados os seguintes compostos: antraceno, acenaftileno, acenafteno, benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno, fluoranteno, fluoreno, fenantreno e pireno, nos três testemunhos estudados (P1: Tabela 12; P2: Tabela 13; P3: Tabela 14).

Tabela 12 - CONCENTRAÇÕES DOS HPAs (em ng.g⁻¹) CONTEMPLADOS PELA LEGISLAÇÃO CONAMA 344/04 E PELA EPA, PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO DE ANTONINA, E OS LIMITES ESTABELECIDOS POR ESTA RESOLUÇÃO. EM NEGRITO, OS VALORES QUE ULTRAPASSARAM O LIMITE TEL.

| ANTONINA P1 | Profundidades (cm) | | | | | | | | CONAMA 344/04 | | EPA | |
|------------------------------|--------------------|-------------|-------|-------------|-------|-------|-------------|-------------|------------------|-------|-------|--------|
| | | | | | | | | | Nível | Nível | TEL | PEL |
| | 0-2 | 2-4 | 4-6 | 14-16 | 19-21 | 24-26 | 29-31 | 34-36 | 1 | 2 | | |
| Acenaftileno | 8,66 | 33,6 | 5,05 | 8,27 | < LDM | < LDM | 9,02 | 9,45 | 44 | 640 | 5,87 | 127,9 |
| Acenafteno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | 16 | 500 | 6,71 | 88,9 |
| Fluoreno | 1,23 | 3,04 | 1,49 | 1,55 | < LDM | < LDM | 2,00 | 1,20 | 19 | 540 | 21,2 | 144,4 |
| Fenantreno | 10,8 | 32,6 | 14,25 | 15,6 | 2,56 | 1,72 | 10,7 | 15,7 | 240 | 1500 | 86,7 | 543,5 |
| Antraceno | < LDM | 2,17 | < LDM | 1,01 | < LDM | < LDM | 1,36 | 1,08 | 85,3 | 1100 | 46,9 | 245,0 |
| Fluoranteno | 5,51 | 15,6 | 9,99 | 11,7 | 1,10 | < LDM | 4,81 | 7,69 | 600 | 5100 | 112,8 | 1493,5 |
| Pireno | 3,07 | 12,7 | 6,97 | 9,89 | < LDM | < LDM | 2,79 | 5,25 | 665 | 2600 | 152,7 | 1397,6 |
| benzo(a)antraceno | 1,33 | 3,53 | 2,35 | 3,78 | < LDM | < LDM | 1,02 | 1,23 | 74,8 | 693 | 74,8 | 692,5 |
| Criseno | 2,44 | 5,95 | 4,89 | 5,26 | < LDM | < LDM | 2,32 | 2,77 | 108 | 846 | 107,8 | 846,0 |
| benzo(a)pireno | 1,50 | 3,67 | 2,32 | 3,22 | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | 88,8 | 763 | 88,8 | 763,2 |
| dibenzo(a,h)antraceno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | 6,22 | 135 | 6,22 | 134,6 |

Tabela 13 - CONCENTRAÇÕES DOS HPAs (em ng.g⁻¹) CONTEMPLADOS PELA LEGISLAÇÃO CONAMA 344/04 E PELA EPA, PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO DE PARANAGUÁ, E OS LIMITES ESTABELECIDOS POR ESTA RESOLUÇÃO. EM NEGRITO, OS VALORES QUE ULTRAPASSARAM O LIMITE TEL.

| PARANAGUÁ P2 | Profundidades (cm) | | | | | | | CONAMA 344/04 | | EPA | |
|-----------------------|--------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|------------------|---------|-------|--------|
| | 2-4 | 6-8 | 8-10 | 10-12 | 12-14 | 14-16 | 16-18 | Nível 1 | Nível 2 | TEL | EPA |
| Acenaftileno | 1,19 | 1,90 | 1,81 | 16,5 | 1,24 | < LDM | 1,19 | 44 | 640 | 5,87 | 127,9 |
| Acenafteno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | 16 | 500 | 6,71 | 88,9 |
| Fluoreno | 1,24 | 1,08 | 1,16 | 2,86 | 1,07 | < LDM | < LDM | 19 | 540 | 21,2 | 144,4 |
| Fenantreno | 11,1 | 9,47 | 9,84 | 14,9 | 7,90 | 5,10 | 8,12 | 240 | 1500 | 86,7 | 543,5 |
| Antraceno | < LDM | < LDM | < LDM | 1,51 | < LDM | < LDM | 1,04 | 85,3 | 1100 | 46,9 | 245,0 |
| Fluoranteno | 9,29 | 9,61 | 10,29 | 13,4 | 9,38 | 6,00 | 10,0 | 600 | 5100 | 112,8 | 1493,5 |
| Pireno | 7,67 | 7,54 | 8,23 | 10,5 | 7,53 | 5,03 | 7,87 | 665 | 2600 | 152,7 | 1397,6 |
| benzo(a)antraceno | 2,52 | 3,13 | 3,09 | 3,80 | 2,51 | 1,31 | 3,04 | 74,8 | 693 | 74,8 | 692,5 |
| Criseno | 5,44 | 5,52 | 5,57 | 6,30 | 3,87 | 2,72 | 5,09 | 108 | 846 | 107,8 | 846,0 |
| benzo(a)pireno | 3,33 | 3,48 | 3,36 | 4,02 | 4,42 | 2,18 | 3,72 | 88,8 | 763 | 88,8 | 763,2 |
| dibenzo(a,h)antraceno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | 6,22 | 135 | 6,22 | 134,6 |

CONTINUAÇÃO – **Tabela 13** - CONCENTRAÇÕES DOS HPAs (em ng.g⁻¹) CONTEMPLADOS PELA LEGISLAÇÃO CONAMA 344/04 E PELA EPA, PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO DE PARANAGUÁ, E OS LIMITES ESTABELECIDOS POR ESTA RESOLUÇÃO. EM NEGRITO, OS VALORES QUE ULTRAPASSARAM O LIMITE TEL.

| PARANAGUÁ P2 (CONTINUAÇÃO) | Profundidades (cm) | | | | | | | CONAMA 344/04 | | EPA | |
|-------------------------------|--------------------|-------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|------------------|---------|-------|--------|
| | 20-22 | 22-24 | 24-26 | 28-30 | 30-32 | 32-34 | 34-36 | Nível 1 | Nível 2 | TEL | EPA |
| Acenaftileno | < LDM | < LDM | < LDM | 7,57 | 6,71 | < LDM | 9,39 | 44 | 640 | 5,87 | 127,9 |
| Acenafteno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | 1,43 | 16 | 500 | 6,71 | 88,9 |
| Fluoreno | 1,08 | < LDM | < LDM | 1,22 | 1,51 | 1,05 | 5,09 | 19 | 540 | 21,2 | 144,4 |
| Fenantreno | 7,15 | 7,67 | 6,52 | 12,6 | 14,3 | 5,9 | 7,8 | 240 | 1500 | 86,7 | 543,5 |
| Antraceno | < LDM | 1,00 | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | 4,44 | 85,3 | 1100 | 46,9 | 245,0 |
| Fluoranteno | 8,09 | 8,37 | 7,31 | 9,11 | 10,4 | 7,55 | 17,9 | 600 | 5100 | 112,8 | 1493,5 |
| Pireno | 6,24 | 6,58 | 5,52 | 6,95 | 7,95 | 6,51 | 10,0 | 665 | 2600 | 152,7 | 1397,6 |
| benzo(a)antraceno | 3,00 | 2,70 | 2,82 | 2,26 | 2,92 | 2,72 | 4,23 | 74,8 | 693 | 74,8 | 692,5 |
| Criseno | 4,91 | 4,79 | 4,75 | 4,33 | 5,28 | 4,61 | 7,10 | 108 | 846 | 107,8 | 846,0 |
| benzo(a)pireno | 3,69 | 3,18 | 3,94 | 2,96 | 3,49 | 3,47 | 3,94 | 88,8 | 763 | 88,8 | 763,2 |
| dibenzo(a,h)antraceno | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | < LDM | 6,22 | 135 | 6,22 | 134,6 |

Tabela 14 - CONCENTRAÇÕES DOS HPAs (em ng.g^{-1}) CONTEMPLADOS PELA LEGISLAÇÃO CONAMA 344/04 E PELA EPA, PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO DA COTINGA, E OS LIMITES ESTABELECIDOS POR ESTA RESOLUÇÃO. EM NEGRITO, OS VALORES QUE ULTRAPASSARAM O LIMITE TEL.

| COTINGA | Profundidades (cm) | | | | | | | | | CONAMA 344/04 | | EPA | |
|------------------------------|---------------------|------|-------------|------|-------|-------|--------------|-------------|-------|---------------|---------|-------|--------|
| | 0-2 | 4-6 | 6-8 | 8-10 | 14-16 | 19-21 | 24-26 | 29-31 | 34-36 | Nível 1 | Nível 2 | TEL | PEL |
| | Acenaftileno | <LDM | 17,4 | <LDM | <LDM | <LDM | 27,14 | 30,9 | 3,07 | 20,8 | 44 | 640 | 5,87 |
| Acenafteno | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | 1,11 | 1,24 | <LDM | <LDM | 16 | 500 | 6,71 | 88,9 |
| Fluoreno | <LDM | 1,94 | <LDM | <LDM | <LDM | 3,51 | 3,79 | <LDM | <LDM | 19 | 540 | 21,2 | 144,4 |
| Fenantreno | 6,33 | 24,2 | 1,16 | 1,07 | 2,39 | 44,6 | 48,9 | 5,41 | 1,86 | 240 | 1500 | 86,7 | 543,5 |
| Antraceno | <LDM | 1,64 | <LDM | <LDM | <LDM | 4,18 | 4,24 | <LDM | <LDM | 85,3 | 1100 | 46,9 | 245,0 |
| Fluoranteno | 6,81 | 10,2 | 1,07 | 1,06 | 1,71 | 20,1 | 22,5 | 2,23 | <LDM | 600 | 5100 | 112,8 | 1493,5 |
| Pireno | 6,36 | 8,42 | <LDM | <LDM | 1,29 | 17,2 | 17,4 | <LDM | <LDM | 665 | 2600 | 152,7 | 1397,6 |
| benzo(a)antraceno | 4,83 | 1,71 | <LDM | <LDM | <LDM | 4,21 | 3,89 | <LDM | <LDM | 74,8 | 693 | 74,8 | 692,5 |
| Criseno | 6,77 | 3,12 | <LDM | <LDM | <LDM | 7,59 | 7,52 | <LDM | <LDM | 108 | 846 | 107,8 | 846,0 |
| benzo(a)pireno | 2,05 | 1,68 | <LDM | <LDM | <LDM | 4,19 | 3,78 | <LDM | <LDM | 88,8 | 763 | 88,8 | 763,2 |
| dibenzo(a,h)antraceno | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | 6,22 | 135 | 6,22 | 134,6 |

Os valores guia de grau de contaminação química do sedimento estabelecido pela EPA e utilizados neste trabalho foram: (i) TEL (*Threshold Effect Level*): representa a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos deletérios a biota; (ii) PEL (*Probable Effect Level*) representa a concentração acima da qual é freqüentemente esperado efeito adverso na biota. Na faixa entre TEL e PEL situam-se valores onde ocasionalmente esperam-se tais efeitos (BUCHMAN, 1999).

Para os HPAs totais, estes valores seriam 1684 e 16770 ng.g^{-1} , sendo eles TEL e PEL, respectivamente (BUCHMAN, 1999). Sendo assim, as concentrações de HPAs totais encontradas nos testemunhos coletados, não atingiram o menor limite. Contudo, como os compostos naftaleno e o 2-metilnaftaleno foram excluídos dos resultados, esta comparação também foi fundamentada nos valores individuais dos HPAs.

Deste modo, o único composto que apresentou valores levemente superiores ao limite TEL foi o acenaftileno, encontrado nos três testemunhos coletados. O valor limite instituído por essa agência, para este composto é 5,87 ng.g^{-1} (TEL) e 127,9 ng.g^{-1} (PEL). No testemunho P1-Antonina, o valor encontrado acima do limite TEL foi 33,6

ng.g⁻¹ (2-4 cm), contribuindo para o máximo valor observado no perfil dos HPAs (2 – 3 anéis).

Já nos outros dois testemunhos, a concentração deste composto atingiu valores superiores ao TEL em diferentes seções dos perfis, sendo elas: 9,39 ng.g⁻¹ (34-36 cm); 6,71 ng.g⁻¹ (30-32 cm); 7,57 ng.g⁻¹ (28-30 cm) e 16,5 ng.g⁻¹ (10-12 cm), no testemunho de Paranaguá (P2) e 20,8 ng.g⁻¹ (34-36 cm); 30,9 ng.g⁻¹ (24-26 cm); 27,1 ng.g⁻¹ (19-21 cm) e 17,4 ng.g⁻¹ (4-6 cm), no testemunho da Cotinga (P3).

As concentrações destes compostos, também foram comparadas com os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 344/04 no nível 1 (limiar abaixo do qual prevê-se probabilidade de efeitos adversos à biota) e 2 (limiar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota) de águas salina-salobras.

Os resultados mostraram que as concentrações individuais dos HPAs presentes nos sedimentos dos testemunhos coletados no eixo leste-oeste do CEP estiveram bem abaixo dos níveis 1 e 2 de águas salina-salobras preconizados por esta legislação.

Sendo assim, com exceção do acenaftileno, pode-se dizer que as concentrações destes compostos orgânicos quantificados não oferecem risco para a biota local, por estarem abaixo dos níveis estabelecidos pela EPA e pela Resolução CONAMA 344/04.

Em estudo anterior realizado no Complexo Estuarino de Paranaguá, FILLMANN *et al.*, (2007) ao analisar sedimentos superficiais, verificou que apenas 2 dos 50 pontos analisados apresentaram concentrações superiores aos valores estabelecidos no nível 1 do CONAMA 344/04 para os HPAs. Froehner *et al.* (2009), encontrou valores de HPAs inferiores aos níveis TEL e PEL, nos sedimentos superficiais de 6 pontos ao longo do eixo leste-oeste do CEP.

Outros locais mais industrializados evidenciam contaminação por HPAs, como encontrado por MARTINS *et al.* (2007), que ao analisar 4 testemunhos no sistema estuarino de Santos (SP), verificou que grande parte dos HPAs analisados apresentavam elevadas concentrações, violando os níveis 1 e 2 preconizados pela Legislação CONAMA 344/04. FRONZA (2006) também encontrou valores superiores ao estabelecido nesta legislação para os compostos benzo(a)antraceno e criseno, porém na região portuária da Lagoa dos Patos, local ecologicamente e de desenvolvimento antrópico semelhante ao CEP.

Portanto, de acordo com os resultados encontrados, pode-se dizer que as atividades historicamente desenvolvidas na região da Baía de Paranaguá (como turismo, pesca, atividades portuárias, efluentes urbanos, atividades industriais, entre outras) ainda não contribuem de forma significativa com a contaminação do sedimento por hidrocarbonetos. Diante disto, presume-se que o CEP ainda não sofreu um impacto tão intenso devido as atividades antrópicas que introduzem HPAs para este ambiente.

5.5. CORRELAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA EM RELAÇÃO AOS HPAs

A aplicabilidade da suscetibilidade magnética na avaliação preliminar do histórico da poluição em sedimentos marinhos se mostrou eficaz no Estuário de Santos, SP (MARTINS et al. 2007) e na Baía de Hamilton, no Canadá (MORRIS *et al.*, 1994).

Entretanto, segundo Martins (2005), como a SM não faz distinção quanto a aportes de origem natural ou antrópica de metais com características magnéticas, a ausência de semelhança qualitativa entre perfis de HPAs e da SM, pode estar relacionada à introdução natural destes metais, provenientes de processos particulares, como por exemplo, a lixiviação do solo em um período de fortes chuvas.

Dessa forma, foi realizada a análise de correlação entre os valores de SM em relação as concentrações do Σ -HPAs e do Σ -HPAs (4-6 anéis). A Tabela 15 mostra os resultados da análise de correlação entre estes três parâmetros nos testemunhos estudados.

Tabela 15 - COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (r) ENTRE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA (SM) EM RELAÇÃO AOS HPAs TOTAIS E HPAs (4-6 ANÉIS) ANALISADOS NESTE TRABALHO.

| TESTEMUNHOS | HPAs totais | HPAs (4-6 anéis) |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| P1 - ANTONINA | | |
| SM | r = -0,26 p = 0,54 | r = -0,11 p = 0,80 |
| P2 - PARANAGUÁ | | |
| SM | r = 0,11 p = 0,72 | r = 0,02 p = 0,95 |
| P3 COTINGA | | |
| SM | r = -0,28 p = 0,47 | r = -0,12 p = 0,77 |

Da mesma maneira que os perfis de SM e HPAs estudados na região do CEP não apresentaram semelhanças qualitativas, as análises estatísticas mostraram que as correlações entre a SM em relação aos HPAs totais e o Σ -HPAs (4-6 anéis) não foram significativas (ou seja, $p > 0,05$), em nenhum dos testemunhos analisados.

O Sistema Estuarino de Paranaguá é circundado por uma intensa rede de drenagem, numa região de grandes relevos e declividades como a Serra do Mar, com alto índice pluviométrico ano todo (BOLDRINI *et al.*, 2008). Estes fatores, somados aos desmatamentos em suas vertentes e matas ciliares facilitam o aporte natural de metais no CEP.

A ausência de correlação encontrada entre os parâmetros envolvendo HPAs e SM, ao longo dos perfis, sugere que o aporte de metais magnéticos e hidrocarbonetos no Estuário de Paranaguá não derivam das mesmas fontes. A contribuição magnética, resultante dos aportes continentais parece ser demasiadamente maior do que aquela proveniente da queima de combustíveis fósseis, justificando a baixa correlação.

Ainda, em diversas amostras os valores das razões de HPAs encontrados indicam que as maiores contribuições de HPAs no ambiente provém da queima de biomassa vegetal, que não contribuem com o aporte de metais magnéticos.

6. CONCLUSÃO

Os perfis verticais na maioria dos testemunhos mostraram que não houve variações significativas no valor de SM, indicando um comportamento conservativo no aporte de metais magnéticos, sugerindo fontes naturais destes elementos. Apenas o testemunho P2 apresentou aumento no valor da SM desde seções intermediárias até o topo, o que pode ser associado a ocorrência de atividades humanas decorrentes do histórico ocupacional do Complexo Estuarino de Paranaguá.

Pela análise dos parâmetros envolvendo HPAs, nos testemunhos de Antonina e Paranaguá, foi possível evidenciar o predomínio de fontes pirolíticas no CEP, relacionadas principalmente as contribuições provenientes da queima de carvão, que é utilizado como matéria prima em metalúrgicas estabelecidas na região de Antonina, e a combustão da biomassa vegetal, como a cana e a madeira. No testemunho da Cotinga foi encontrada além das fontes pirolíticas, contribuições petrogênicas.

Com base nas razões envolvendo os diferentes HPAs, distintas fontes de hidrocarbonetos atuam ao longo do eixo leste-oeste do CEP, como a queima de combustíveis fósseis, resíduos industriais e domésticos, introdução de petróleo por embarcações, a queima de carvão e biomassa vegetal.

As concentrações de HPAs em Antonina retratam a influência das atividades antrópicas na região. Não foi observada grande diferença nas concentrações dos HPAs ao longo dos perfis verticais de Paranaguá, o que pode ser reflexo de um aporte com poucas variações ao longo do tempo. No testemunho da Cotinga, provavelmente houve uma inversão das tendências normais de distribuição vertical da concentração dos HPAs. Através de dados de taxas de sedimentação mais precisos ou o cruzamento dos dados deste trabalho com outros marcadores orgânicos, como PCBs, será possível atestar com maior precisão sobre os eventos históricos ocorridos na região.

A porcentagem de perileno em relação ao total de HPAs não-substituídos indicou que as maiores fontes de perileno no CEP são naturais, associadas a processos diagenéticos pós-deposicionais. Supõe-se que seus principais precursores sejam

terrígenos, podendo ser a turfa, muito abundante nos manguezais que margeiam o sistema estuarino de Paranaguá.

A ausência de correlação estatística entre susceptibilidade magnética e os HPAs totais, reforça a hipótese de que introdução natural de metais magnéticos no CEP é mais significativa do que aquela provenientes da queima de combustíveis fósseis.

As concentrações dos HPAs nas amostras de sedimento não excederam o valor estabelecido nos níveis 1 e 2 da Resolução CONAMA 344/04 e o limite TEL. Com exceção do acenafileno, que apresentou valores acima do menor limite estabelecido pela EPA indicando boa qualidade dos sedimentos da Baía da Paranaguá, em relação aos níveis de HPAs.

A comparação dos valores de HPAs totais encontrados neste trabalho, com outros locais no mundo, sugerem que o Complexo Estuarino de Paranaguá, apesar do crescente desenvolvimento urbano, é um local que, em uma escala global, ainda não sofreu um impacto tão intenso devido ao aporte de HPAs.

Para uma caracterização total do ambiente em questão, conhecendo as condições da qualidade do ecossistema, necessita-se investigar outros contaminantes orgânicos, já que a preocupação e a necessidade em estudar essa área são notórias, graças a aspectos ecológicos e econômicos. Portanto, um estudo que visa identificar o aporte de contaminantes nessa região, é de grande relevância, já que os dados podem ser integrados com outros trabalhos da área.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos pelo presente trabalho atingiram os objetivos propostos inicialmente. Porém, para atestar com maior precisão a descrição dos eventos históricos bem como a datação, se faz necessária a obtenção de taxas de sedimentação relacionada aos perfis estudados. .

Para os próximos estudos, sugere-se uma adaptação do método analítico para obtenção das concentrações de HPAs no sedimento, a fim de se alcançar uma melhor recuperação dos compostos mais voláteis, já que eles compõem as contribuições petrogênicas pouco evidenciadas no CEP. Além disso, recomenda-se um número maior de testes de validação analítica, como a análise de materiais de referências, replicatas e amostras adicionadas com os compostos de interesse para confirmar a eficiência do método empregado.

A análise de outros parâmetros, como a granulometria, se faz necessária para determinar o tamanho médio dos grãos, evidenciando locais de maior ou menor adesão de poluentes.

O estudo de PCBs (Bifenilas Policloradas) e de SCPs (Partículas Esferodais Carbonosas) se encontra em fase de conclusão. Assim, através desses indicadores será possível um melhor detalhamento das atividades antrópicas desenvolvidas na região.

REFERÊNCIAS

ADMINISTRAÇÃO DOS PORTOS DE PARANAGUÁ E ANTONINA - (APPA). (1994). **Porto de Paranaguá**. Paranaguá, 118 p.

ANGULO, R. J. (1992). **Geologia da planície costeira do Estado do Paraná**. 334 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ÁGUAS DE PARANAGUÁ. (2009). **História**. Disponível em: <<http://www.aguasdeparanagua.com.br/index.php>>. Acesso em: 20/11/2008.

ATHAYDE, S. F.; BRITZ, R. M. (2005). As unidades de Conservação. In: MARQUES, C. M.; BRITZ, R. M. (Org.). **História natural e conservação da Ilha do Mel**. Curitiba: Ed. da UFPR, p. 229-248.

BÍCEGO, M.C. (1988). **Contribuição ao estudo de hidrocarbonetos biogênicos e do Petróleo no ambiente marinho**. 156 p. (Dissertação de Mestrado) Editora Resenha Tributária. USP/IO, São Paulo.

BIGARELLA, J. J. Problemas de assoreamento na Baía de Paranaguá (PR). In: BOLDRINI, E. B. et al., 2008. **Dragagens Portuárias no Brasil: Licenciamento e Monitoramento Ambiental**. P. 136-143

BITTENCOURT, *et al.* (1998). Avaliação da disponibilidade hídrica. In: LIMA, R. E.; NEGRELLE, R. R. B. **Meio ambiente e desenvolvimento do litoral do Paraná: diagnóstico**. Curitiba: Ed. da UFPR, p. 41-48, 1998.

BOLDRINI, E. B.; SILVA, J. M.; GELATTI, C. L. B. (2008). Comissão de dragagem: uma experiência de parceria para o planejamento das dragagens portuárias no Paraná. In: BOLDRINI, E. B. *et al.* (Org.). **Dragagens portuárias no Brasil: engenharia, tecnologia e meio ambiente**. Antonina, PR: MCT, p. 46-58.

BUCHMAN, N. F. (1999). Coastal Protection and Restoration Division. **National Oceanic and Atmospheric Administration. Seattle: NOAA**, 12 p.

BURNS, D. T.; DANZER, K.; TOWNSHEND, A. (2001). Recommendation for the use of the term “recovery” in analytical procedures (technical report). [S.l.]: IUPAC, 5 p.

CATTALINI. (data). **Histórico da Cattalini terminais marítimos**. Disponível em: <http://www.cattaliniterminais.com.br/empresa_historia.php>. Acesso em: 18/6/08.

CAVALCANTE R. M. *et al.* (2008). Técnicas de extrações e procedimentos de *clean-up* para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará. **Química Nova**, [S.l.], v. 31, n. 6, p. 1371-1377.

CETEC. (2001). **Relatório técnico da caracterização ambiental do canal da galheta-vias de acesso dos portos de Paranaguá e Antonina e área de despejo**. Curitiba.

CHAN, L. S. *et al.* (2001). Magnetic properties and heavy-metal contents of contaminated seabed sediments of Penny’s Bay, Hong Kong. **Mar. Pollut. Bull.**, Kidlington, v. 42, p. 569-583.

COLOMBO, J. C. *et al.* (1989). Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina. **Environ. Sci.Technol.**, Washington, v. 23, p. 888-894.

CONAMA. (2004). Resolução n. 344, de 25 de março de 2004. Diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 7 maio 2004.

COSTA *et al.* (1999). **Diagnóstico socioambiental da cidade de Paranaguá – 1995**. Curitiba: UFPR, 47 p.

COSTA, P. (2009). **Histórico Depositional de Contaminantes Orgânicos no Complexo Estuarino de Paranaguá (PR)**. 250 f. Tese (Doutorado em Oceanografia química, física e geológica). Fundação Universidade do Rio Grande. Rio Grande, RS.

FANG M.; LEE C.; YU C. (2003). Distribution and source recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Hsin-ta Harbour and adjacent coastal areas, Taiwan. **Mar. Pollut. Bull.**, Kidlington, v. 46, p. 941-953.

FILLMANN, G. (2008). **Comunicação pessoal**. Mensagem recebida por: <docgfill@furg.br>, em: 6/2008.

FILLMANN, G. *et al.* (2007). Poluentes orgânicos persistentes nos sedimentos dos canais de acesso aos portos de Paranaguá e Antonina (PR). In BOLDRINI, E. B. *et al.* (Org). **Dragagens Portuárias no Brasil: licenciamento e monitoramento ambiental**. Antonina, PR: MCT, p 264-275.

FROEHNER, S. *et al.* (2009). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments and their potencial toxic effects. **Springer Sci.**, [S.l.]

FRONZA, L. (2006). **Capacidade de liberação de hidrocarbonetos dos sedimentos de áreas contaminadas do Estuário da Lagoa dos Patos – RS**. 126 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia química, física e biológica) – Setor de Geoquímica, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS.

GOMEZ-RICO *et al.* (2007). Analysis of organic pollutants in sewage sludges from the Valencian Community (Spain). **Archives of Environmental Contamination and Toxicology** 52, 306–316.

HARTMANN, P. C. *et al.* (2005). Depositional history of organic contaminants in Narragansett Bay, Rhode Island, USA. **Mar. Pollut. Bull.**, Kidlington, v. 50, p. 388-395.

HIGGITT, S.R., OLDFIELD, F., APPLEBY, P.G. (1991). Land use change and soil erosion in the pollen, magnetic and chemical record of the sediments of the last 2000 years in the Petit Lac d’Annecy, Eastern France. **The Holocene** 1, 14–28.

HOSTETTLER, F. D. *et al.* (1999). A record of hydrocarbon input to San Francisco Bay as traced by biomarker profiles in surface sediment and sediment cores. **Mar. Chem.**, Amsterdam, v. 64, p 115-127.

IBAMA & IAP (2005). Laudo técnico do acidente do navio Vicuña, ocorrido em Paranaguá no dia 15 de novembro de 2004. **Relatório Técnico**. Paranaguá-PR.

IBGE (1991). **Censo demográfico**. Rio de Janeiro.

KE, L. *et al* (2005). Spatial and vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments. **Sci. Total Environ.**, Shannon, v. 340, p. 177-187.

KIRSCHNER, A. M. (1998). **Ipiranga**: pioneirismo e continuidade. 22 f. Trabalho Acadêmico (Programa de pós-graduação em sociologia e antropologia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Disponível em: <http://www.abphe.org.br/congresso1999/textos/ana_6.pdf>. Acesso em: 18/06/2008.

LABORATÓRIO DE OCEANOGRAFIA FÍSICA COSTEIRA E GEOPROCESSAMENTO. **Mapa dos pontos de coleta no CEP**. Pontal do Paraná: CEM/UFPR (2009).

LABORATÓRIO DE OCEANOGRAFIA FÍSICA COSTEIRA E GEOPROCESSAMENTO. **Imagem do CEP**. Pontal do Paraná: CEM/UFPR (2008).

LAMOUR, M. R.; SOARES, C. R.; CARRILHO, J. C. (2006). Mapas de parâmetros texturais de sedimento de fundo do Complexo Estuarino de Paranaguá – PR. **Boletim Paranaense de Geociências**, Curitiba, n. 55.

LAW, R. J.; BISCAYA, J. L. (1994).. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Problems and progress in sampling, analysis and interpretation. **Mar. Pollut. Bull.**, Kidlington, v. 29, p. 235-241.

LAZZARI *et al*. (2000). Correlation between inorganic (heavy metals) and organic (PCBs and PAHs) micropollutant concentrations during sewage sludge composting processes. **Chemosphere** 41, 427–435.

LIMA, R. E.; NEGRELLE, R. R. B. (1998). **Meio ambiente e desenvolvimento do litoral do Paraná**: diagnóstico. Curitiba: Ed. da UFPR, p. 41-48.

MAACK, R. (1981). **Geografia física do estado do Paraná**. Curitiba: Secretaria de Cultura e Esporte do Governo do Estado do Paraná, 450 p.

MANTOVANELLI, A. (1999). **Caracterização da dinâmica hídrica e do material particulado em suspensão na Baía de Paranaguá e em sua bacia de drenagem**. 149 f. Dissertação (Mestrado em Geologia Ambiental) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

MARTINS, C. C. (2005). **Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP** : um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. 237 f. Tese (Doutorado em Oceanografia química e geológica) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MARTINS, C. C. *et al* (2004). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Antarct. Sci.**, [S.l.], v. 16, p. 117-122.

MARTINS, C. *et al* (2007). Comparison between anthropogenic hydrocarbons and magnetic susceptibility in sediment cores from the Santos Estuary, Brazil. **Mar. Pollut. Bull.**, Kidlington, v. 54, p. 240-246.

MARTINS, C. C.; FIGUEIRA, R. C. L. (2008). Emprego de colunas sedimentares em estudos do histórico de atividades humanas. In: POLETO, C. (Org.). **Tópicos avançados em sedimentologia**. 10. Ed. [S.l.]: Ed. da Associação Brasileira de Recursos Hídricos. p. 291-327.

MEIRE, R. O. *et al* (2007). Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em Áreas de Proteção Ambiental no Sudeste brasileiro. In: CRONEMBERGER, C.; VIVEIROS DE CASTRO, E. B. (Org.) **Ciência e conservação na Serra dos Órgãos**. Brasília: Ibama.

MORRIS, W. A. *et al* (1994). Preliminary comparisons between magnetic susceptibility and polycyclic aromatic hydrocarbons content in sediments from Hamilton Harbour, western Lake Ontario. **Sci. Total Environ.**, Shannon, v. 152, p. 153-160.

MOSAIC FERTILIZANTES DO BRASIL S/A-TERMINAL MARÍTIMO. (2008). Histórico. Disponível em: <<http://www.mosaiconline.com.br/home/institucional/pagtramar.asp>>. Acesso em: 18/6/08.

MUNOZ, D. *et al* (1997). New approach to study of spilled crude oils using high resolution GC-MS (SIM) and metastable reaction monitoring GC-MS-MS. **Talanta**, Netherlands, v. 45, p. 1-12.

MUNIZ, P. (2006) Trace metals and organic compounds in the benthic environment of a subtropical embayment (Ubatuba Bay, Brazil) **Marine Pollution Bulletin**. 52. p. 1090–1117.

NEVES, P. A. (2009). **Estudo dos hidrocarbonetos alifáticos e poliaromáticos no estuário da Lagoa dos patos e em testemunhos sedimentares do banco de lama da praia do Cassino, Rio Grande, RS**. 125 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica) – Fundação Universidade do Rio Grande, Rio Grande.

NOEMBERG, M. A. (2000). Índice de sensibilidade ambiental na Baía de Paranaguá a partir de dados de sensoriamento remoto e SIG. Curitiba: UFPR. **Relatório Técnico**.

NOEMBERG, M. A. (2001). **Processos morfodinâmicos no Complexo Estuarino de Paranaguá – Paraná- Brasil: um estudo a partir de dados in situ e LANDSAT-TM**. 179 f. Tese (Doutorado em Geologia) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

NOTAR, M.; LESKOVSEK, H.; FAGANELI, J. (2001). Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste, Northern. Adriatic Sea. **Mar. Pollut. Bull.**, Kidlington, v. 42, p. 36-44.

OREN A.; AIZENSHTAT, Z.; CHEFETZ, B. (2006). Persistent organic pollutants and sedimentary organic matter properties: A case study in the Kishon River, Israel. **Environ. Pollut.**, Kidlington, v. 141, p. 256-274.

PDZPO - PLANO DE DESENVOLVIMENTO E ZONEAMENTO PORTUÁRIO - ANTONINA. (2006). **Programa de arrendamento de áreas do Porto de Antonina**. [S.l.: s.n], 1 CD-ROM.

PEREIRA, W. E. *et al.*, Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, Califórnia. **Mar. Chem.**, Amsterdam, v. 64, p. 99-113.

PETROBRÁS (2006). Informações portuárias: Terminal Paranaguá. 73 f. Paranaguá-PR. **Relatório Técnico**.

READMAN, J. W. *et al* (2002). Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Mar. Pollut. Bull.**, Kidlington, v. 44, p. 48-62.

ROSENBERG, R. Marine Benthic faunal successional stages and related sedimentary activity. **Scientia Marina**, 65. 107-119. 2001.

SÁ, F. (2003). **Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá, PR.** 92 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SÁ, F. (2008). **Geoquímica do arsênio no Complexo Estuarino de Paranaguá – Paraná – Brasil.** 137 f. (Doutorado em Geoquímica Ambiental) – Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ.

SIEGEL, M.(1984). **Fundição.** São Paulo: Associação Brasileira de Metais. 892 p

SILLIMAN, J. E.; MEYERS, P. A.; EADIE, B. J. (1998). Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials? **Org. Geochemistry**, [S.l.], v. 29, p. 1737-1744.

SIMPSON, C. D. *et al.* (1996). Composition and distribution of polycyclic aromatic contamination in surficial marine sediments from Kitimat Harbor, Canada. **Sci. Total Environ.**, Shannon, v. 181, p. 265-278.

SISINNO C., L. S. (2003). Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, 19(2): p. 671-676.

SOARES, C. R. (2009). **Os portos de Paranaguá (PR) e Itajaí (SC): Análise comparativa das suas relações com as cidades de inserção, da estrutura operacional atual e das condições sócio-ambientais das regiões de entorno.** 204 f. Tese (Doutorado em Meio ambiente e Desenvolvimento). Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.

SOARES, C. R.; LAMOUR, M. R. (2006). Potenciais riscos à navegação e acidentes ocorridos nos canais de acesso aos portos costeiros do estado do Paraná. In: CONGRESSO DA OIUDSMA, 6., Curitiba. **Anais**. Curitiba: [s.n.]. 1 CD-ROM.

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. *et al.* (Org). **Dragagens portuárias no Brasil: engenharia, tecnologia e meio ambiente**. Antonina, PR: MCT.p. 26-45.

SOMA. 2007. Plano Diretor de Antonina. CD-ROM.

SOUSA, A. F. R. (2005). **Levantamento de sistemas de gestão ambiental na atividade portuária do estado do Paraná, BR**. 116 f. Monografia (Bacharelado em Oceanografia) – Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SOUZA, L. R. (2007). **Alterações fisiológicas e bioquímicas no peixe-rei estuarino (*Atherinella brasiliensis*, atheriniformes: atherinopsidae) após a explosão do navio Vicuña na Baía de Paranaguá, Paraná, Brasil**. 96 f. Dissertação (Mestrado em Zoologia) - Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

TRENTO FILHO, A. J. (2008). Aspectos da produção de cana-de-açúcar em propriedades rurais do município de Morretes, PR. **Sci. Agraria**, Curitiba, v. 9, n. 3, p.405-410.

UNEP. (1991). **Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments**. [S.l.]: Reference methods for marine pollution studies, n. 20, 97 p.

VENKATESAN, M. I. (1988). Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments
– a Review. **Mar. Chem.**, Amsterdam, v. 25, p. 1-27.

VENTURINI, N. *et al* (2004). Characterizations of the benthic environment of a coastal area adjacent to an oil refinery, Todos os Santos Bay (NE-Brazil). **Braz. J. Oceanogr.**, São Paulo, v. 52, n. 2, p. 123-134.

VENTURINI *et al.* (2008) Petroleum contamination impact on macrobenthic communities under the influence of an oil refinery: Integrating chemical and biological multivariate data **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. 78 (2008) p. 457 – 467

VOLKMAN, et al (1992). Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **The Science of the Total Environment**, v.112, p. 203-219.

WILCOCK R. J.; NORTHCOTT G. L. (1995). Polycyclic aromatic hydrocarbons in deep cores from Mangere Inlet, New Zealand. **N. Z. J. Mar. Freshw. Res.**, Wellington, v. 29, p. 107-116.

WU, et al (2001). Occurrence of *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea. **Marine Chemistry**. V. 76, p.1-15.

YUNKER, M. B. *et al* (2002). PAHs in Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, [S.l.], v. 33, p. 489-515.

ZAINKO, J. A. M; SCHIMIDT JÚNIOR, P. R. (1989). A indústria no litoral paranaense. In: INSTITUTO PARANAENSE DE DESENVOLVIMENTO ECONOMICO E SOCIAL – IPARDES. **Zoneamento do litoral Paranaense**. Curitiba, p. 65-75.