

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

TAIANA GUIMARÃES ARAUJO

**DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA TOTAL DE NUTRIENTES
INORGÂNICOS NA BAÍA DE PARANAGUÁ - PARANÁ,
BRASIL**

PONTAL DO PARANÁ
2008

TAIANA GUIMARÃES ARAUJO

**DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA TOTAL DE NUTRIENTES
INORGÂNICOS NA BAÍA DE PARANAGUÁ - PARANÁ,
BRASIL**

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.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Eunice da Costa Machado

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu avô
Raimundinho, cujo sonho
sempre foi ver um
neto formado!

Vô, não foi em medicina, mas dedico essa conquista ao senhor!

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, a Prof.^a Eunice, pela confiança desde muito cedo; pelo apoio, pelo carinho e atenção (muitas vezes maternais) e pela amizade, que ia além da relação orientador/aprendiz.

À banca pelos conselhos dados e em especial ao Prof. William pela ajuda à distância, preciosas dicas e prestatividade sempre que sua ajuda era requisitada.

Aos colegas do laboratório de Biogeoquímica (aos atuais e aos que já partiram) pela convivência, parceria, alegria e pelo aprendizado em conjunto.

À Liciane, por tudo que aprendi no laboratório. Muito obrigada Lici, você foi a melhor professora da parte prática que alguém poderia ter desejado ☺!

À Nilva, também por tudo que aprendi com ela dentro do laboratório e pelo apoio a distância.

À Lívia, ao Felipe (o XuxuZim, mais gostoso desse mundo ☺) e à Tami pela companheirismo e “quebradas de galhos”, fossem em coletas ou na parte analítica. Vocês são os “macacos mais gordos” que eu conheço ☺. Brigadão meus amigos!

Aos demais amigos que me ajudaram nas coletas.

Ao meu parceiro de coletas: Ronei. Pelo transporte e conversas que preenchiam o tempo durante o caminho para as coletas, ainda que a minha incapacidade em permanecer acordada fosse sempre maior ☺.

À Juju pelas fotos jornalísticas das coletas, pelo carinho e amizade.

À Daia pela “arte” com os *slides* da apresentação.

Ao Léo Sandrini, Mike, Rodrigo e Maurício Camargo pela super ajuda e atenção com a estatística (sim, porque no meu desespero eu fui atrás de todos os super estatísticos existentes no CEM ☺). Obrigado pelas dicas e pela amizade!

À Mari, pela imensa ajuda e prestatividade com relação à bibliografia.

À Divone e à Izis pela prestatividade e carinho em assuntos diversos.

A todos os funcionários do CEM, pelos “bons dias” animados nos corredores, pela ajuda, sempre que necessitada, e pela convivência saudável.

Ao Padre José Roberto (*in memoriam*), meu conterrâneo, por ter sido o primeiro a me acolher aqui no Paraná e por sua alegria inabalável! Descanse em paz Padre Nino.

Aos professores do Centro de Estudos do Mar (CEM) pela vivência e por todo conhecimento fornecido e/ou gerado em conjunto ao longo desses cinco anos de aprendizado, os quais, com certeza, foram e ainda serão de grande valia para minha vida profissional.

À minha “tchurminha” (GRR 2004), última turma de Ciências do Mar, mas primeira turma do CEM a formar Oceanógrafos REGULAMENTADOS (uhuuuu!). Galerinha, obrigada por tudo que passamos, aprendemos, descobrimos e vivemos juntos! Com certeza nos encontraremos pelos mares da vida!

Aos meus amigos do lado esquerdo do peito, a família que eu pude escolher aqui nessa terra gélida ☺. Muitíssimo obrigada pela acolhida, por todo amor, carinho, parceria, apoio, cumplicidade, confiança, farras (hãhã, ops! Hehehe)... vocês sempre estarão no meu coração, não importa a distância ou o tempo... sem vocês não teria sido possível alcançar nada do que alcancei aqui! Amo vocês!

Às minhas “companheiras de aventuras”: Vivi, Jú e Ita, pela família criada nesses dois últimos anos morando juntas (Ita, contigo foram 3). Entre entendimento e desentendimentos, nós fomos uma família feliz... obrigada minhas irmãs!

À Lua, que pra mim, sempre foi o quinto elemento dessa família! Obrigada “flor”, por eu poder ter compartilhado a minha vida “pontalense” contigo.

À Vivi, que é uma pessoa que admiro e que me ensinou muito... por seu otimismo, por sua garra, por sua postura diante das adversidades da vida e por toda a amizade, mesmo quando distante fisicamente! Te amo, meu anjinho Querubim!

A todos os meus familiares (avós, tios e primos) pelo apoio e confiança sempre, mas em especial ao meu pai: – papai Quintino pela ajuda com a “mono” e por sempre ter sido meu maior exemplo de ser humano, de profissional, de cidadão e de humildade; – mamãe Ana, por sempre ter sido meu maior exemplo de força, de caráter, de simplicidade e de mulher; ao meu irmão (Nino), por nossa cumplicidade e amizade que transcendem distâncias e por ser o meu grande orgulho. Vocês são a minha vida! A vocês eu agradeço eternamente por quem eu sou! Amo vocês infinitamente!!!

A “Papai do Céu”, pelo maior de todos os presentes: a vida!

Agradeço ainda ao CNPq pelo apoio financeiro (bolsa de ITI 2007-2008).

RESUMO

A deposição atmosférica é uma importante fonte não pontual de nutrientes, poluentes e acidez (naturais e/ou antrópicos) para os ecossistemas estuarinos. As águas estuarinas estão entre os ambientes mais fertilizados do mundo, já que recebem nutrientes provenientes de diversas fontes. O aumento da entrada de nitrogênio (N) e fósforo (P) em estuários é um assunto de grande preocupação devido à deterioração da qualidade da água (eutrofização) observada nesses ambientes. Deste modo, os estudos de aportes de nutrientes são de grande relevância para o entendimento e prevenção dos fenômenos de eutrofização, sobretudo em estuários por serem naturalmente mais sensíveis ao fenômeno em questão. Nesse contexto, este estudo teve por objetivo caracterizar a deposição atmosférica total dos nutrientes inorgânicos nitrogenados – nitrato(NO_3^-), nitrito(NO_2^-) e nitrogênio amoniacal: íon amônio(NH_4^+) + amônia(NH_3) – e do fosfato(PO_4^{3-}) no eixo leste-oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), situado no litoral centro-norte do estado do Paraná. O aporte atmosférico pode ser mensurado por meio das deposições atmosféricas seca, úmida e/ou total. Este estudo investigou a deposição total (deposições úmida + seca) acumulada de uma semana em 3 pontos de coleta: 1) Pontal do Sul, 2) Paranaguá e 3) Antonina. As amostragens foram realizadas nos meses de agosto, outubro e novembro de 2007 (estação seca - ES) e de janeiro a abril de 2008 (estação chuvosa - EC). Contudo, o ponto de Antonina foi excluído deste estudo, devido à contaminação de praticamente todas as amostras por fezes de aves. Em laboratório, o pH das amostras foi medido com o auxílio de um pHmetro e as análises dos nutrientes inorgânicos foram realizadas segundo método colorimétrico, utilizando a espectrofotometria na faixa de luz do visível para leitura da absorbância. A conversão dos valores de absorbância para concentração (em $\mu\text{mol L}^{-1}$) foi efetuada a partir das equações das curvas de calibração construídas para cada nutriente. A chuva foi levemente mais ácida na EC em ambos os pontos amostrais. Não houve variações sazonais claras na deposição atmosférica dos nutrientes investigados no eixo leste-oeste do CEP. As deposições atmosféricas dos nutrientes investigados, com exceção do NO_3^- , apresentaram valores mais elevados em Paranaguá, o que pode estar vinculado à presença de mais fontes antrópicas desses nutrientes no ponto em questão. Os baixos valores encontrados para o íon nitrito, assim como a sua baixa participação na deposição atmosférica total de N inorgânico, podem estar vinculados a sua alta reatividade. A entrada atmosférica total de N inorgânico foi muito superior a de P inorgânico em ambos os pontos e estações. A inclusão dos aportes atmosféricos dos nutrientes investigados num balanço previamente efetuado para o eixo leste-oeste do CEP indica que a contribuição desta fonte é importante para o N, especialmente em áreas antropizadas e/ou com grande área de superfície líquida de captação. Assim, reafirma-se a importância da inclusão da deposição atmosférica de nutrientes (sobretudo de N) nos esforços de prevenção, mitigação e para o manejo adequado de ecossistemas estuarinos sensíveis a nutrientes. Ressalta-se que este é um estudo pioneiro para a costa paranaense, tendo como principal contribuição a caracterização inicial da deposição atmosférica para a área de estudo.

Palavras-chave: Aporte atmosférico. Nutrientes inorgânicos nitrogenados. Fosfato. Ecossistemas estuarinos. Eutrofização.

ABSTRACT

Atmospheric deposition is an important non-punctual source of nutrients, pollutants and acidity (natural or anthropogenic) for estuaries. Estuarine waters are among the most fertilized ecosystems in the world, because they receive nutrients from many sources. The increase in nitrogen (N) and phosphorus (P) inputs to estuaries is an issue of major concern because of the observable deterioration in water quality (eutrophication) of these ecosystems. Therefore, studies in nutrients inputs are fundamental to understand eutrophication and its prevention, mainly in ecosystems sensitive to nutrient like estuaries. This study aimed to characterize the total atmospheric deposition of nitrogenous nutrients – nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-) e amoniacal nitrogen: ammonium ion (NH_4^+) + ammonia (NH_3) – and phosphate (PO_4^{3-}) for the east-west axis of Paranaguá Estuarine Complex (CEP), located on Paraná middle-north coast. Atmospheric input can be measured through dry only deposition, wet only deposition or bulk (total) deposition. This study investigated one week accumulated total deposition (wet + dry) on 3 sampling stations: 1) Pontal do Sul, 2) Paranaguá e 3) Antonina. Sampling was performed on August, October and November 2007 (dry season -ES) and from January to April 2008 (wet season – EC). However, Antonina sample point was removed from this study, because almost all samples were contaminated with bird's excrements. On laboratory, the pH of the samples was measured with a pHmeter and inorganic nutrients were analyzed following a colorimetric method using spectrophotometry for absorbance reading. The data conversion from absorbance to concentration (in $\mu\text{mol L}^{-1}$) were done based on calibration curve's equations constructed for each investigated nutrient. Results showed that rain was slightly more acid on EC for both sampling stations. No clear seasonal variations were observed for atmospheric deposition on east-west axis of CEP. The atmospheric depositions of all investigated nutrients, except NO_3^- , were higher in Paranaguá point, what is probably linked to the higher number of anthropogenic sources at this point. The low values found to nitrite ion, as well its low participation on total atmospheric deposition of inorganic N, can be due to its high reactivity. Inorganic N total atmospheric input was strikingly higher than that for inorganic P, on both sample points and seasons. The inclusion of atmospheric inputs of investigated nutrients on a previous box budget effected for the east-west axis of CEP indicated that atmospheric contribution is an important source of N, specially on human impacted areas and systems with a great net surface of water catchments. Thus, it is extremely important to include atmospheric deposition of nutrients (mainly for N) on prevention and mitigation efforts, as well in management programs for estuarine ecosystems sensitive to nutrients. This study is pioneer for Paraná coast and its main contribution is to perform an initial characterization of atmospheric deposition at the studied area.

Key-words: Atmospheric input. Inorganic nitrogenous nutrients. Phosphate. Estuarine ecosystems. Eutrophication.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, COM ENFOQUE PARA AS BAIÁS DE PARANAGUÁ E ANTONINA E OS 3 EIXOS QUE COMPÕEM SEU EIXO LESTE-OESTE.....	23
FIGURA 2 - TIPOS DE CHUVA. FONTE: JORGE, 2006.	25
FIGURA 3 - EIXO LESTE-OESTE DO CEP OU BAÍA DE PARANAGUÁ, PROPRIAMENTE DITA, COM PONTOS AMOSTRAIS. FONTE: IMAGEN LANDSAT – LABORATÓRIO DE OCEANOGRAFIA COSTEIRA E GEOPROCESSAMENTO DO CEM.....	28
FIGURA 4 - ESQUEMA DOS CUIDADOS TOMADOS DURANTE PREPARAÇÃO E MANUSEIO DOS COLETORES.	30
FIGURA 5 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ÍON FOSFATO (PO_4^{-3}), COM RESPECTIVA EQUAÇÃO E FATOR DE CORRELAÇÃO DA CURVA.	33
FIGURA 6 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ÍON NITRITO (NO_2^-), COM RESPECTIVA EQUAÇÃO E FATOR DE CORRELAÇÃO DA CURVA.	34
FIGURA 7 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ÍON NITRATO (NO_3^-), COM RESPECTIVA EQUAÇÃO E FATOR DE CORRELAÇÃO DA CURVA.	35
FIGURA 8 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO NITROGÊNIO AMONIACAL ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$), COM RESPECTIVA EQUAÇÃO E FATOR DE CORRELAÇÃO DA CURVA.....	35
FIGURA 9 - FOSFATO TOTAL NOS PONTOS E NAS ESTAÇÕES AMOSTRAIS.....	40
FIGURA 10 - NITRITO TOTAL NOS PONTOS E NAS ESTAÇÕES AMOSTRAIS.....	41
FIGURA 11 - NITRATO TOTAL NOS PONTOS E NAS ESTAÇÕES AMOSTRAIS.	41
FIGURA 12 - NITROGÊNIO AMONIACAL TOTAL NOS PONTOS E NAS ESTAÇÕES AMOSTRAIS.....	42
FIGURA 13 - ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS, FOCANDO A DISTRIBUIÇÃO DAS ESTAÇÕES DO ANO. C= ESTAÇÃO CHUVOSA E S= ESTAÇÃO SECA.	43
FIGURA 14 - ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS, FOCANDO A DISTRIBUIÇÃO DOS PONTOS AMOSTRAIS. 1= PONTAL DO SUL E 2= PARANAGUÁ.....	44
FIGURA 15 - CONTRIBUIÇÃO DAS FORMAS QUÍMICAS DO NITROGÊNIO NA DEPOSIÇÃO TOTAL DE NITROGÊNIO INORGÂNICO EM PONTAL DO SUL.....	45
FIGURA 16 - CONTRIBUIÇÃO DAS FORMAS QUÍMICAS DO NITROGÊNIO NA DEPOSIÇÃO TOTAL DE NITROGÊNIO INORGÂNICO EM PARANAGUÁ.....	46
FIGURA 17 - (CONCEITUAL) DIFERENCIAÇÃO DOS CONSTITUINTES DO AR COM RESPEITO AS SUAS PROPRIEDADES DEPOSIÇIONAIS (TAMANHO DE PARTÍCULA E ESTADO DA MATÉRIA).	54

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - NUTRIENTES INVESTIGADOS E SEUS RESPECTIVOS COMPRIMENTOS DE ONDA UTILIZADOS NA LEITURA EM ESPECTROFOTÔMETRO	32
TABELA 2 - MÉDIA ARITMÉTICA, VALORES MÁXIMOS E MÍNIMOS DAS CONCENTRAÇÕES DOS NUTRIENTES INVESTIGADOS NESSE ESTUDO EM AMBOS OS PONTOS E ESTAÇÕES AMOSTRAIS (VALORES EM $\mu\text{mol L}^{-1}$), COM UM "n" AMOSTRAL= 36	37
TABELA 3 - VALORES DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R) E DE DETERMINAÇÃO (R^2) PARA AS REGRESSÕES ENTRE O pH E OS NUTRIENTES INVESTIGADOS NESSE ESTUDO	47
TABELA 4 - VALORES DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R) E DE DETERMINAÇÃO (R^2) PARA AS REGRESSÕES ENTRE O VOLUME DE CHUVA E OS NUTRIENTES INVESTIGADOS NESSE ESTUDO	48
TABELA 5 - CONCENTRAÇÕES (EM $\mu\text{mol L}^{-1}$) DOS NUTRIENTES INVESTIGADOS PARA A COLETA DE 15 DIAS DE EXPOSIÇÃO NA ESTAÇÃO SECA	49
TABELA 6 - CONCENTRAÇÕES (EM $\mu\text{mol L}^{-1}$) DOS NUTRIENTES INVESTIGADOS OBTIDAS PARA ANTONINA NA ESTAÇÃO CHUVOSA (DADOS REFERENTES A UMA AMOSTRA)	50
TABELA 7 - FLUXOS DE N E P INORGÂNICOS DISSOLVIDOS NO EIXO LESTE-OESTE DO CEP, DURANTE A ESTAÇÃO CHUVOSA. SAA= SEM O APORTE ATMOSFÉRICO; CAA= COM O APORTE ATMOSFÉRICO	51
TABELA 8 - FLUXOS DE N E P INORGÂNICOS DISSOLVIDOS NO EIXO LESTE-OESTE DO CEP, DURANTE A ESTAÇÃO SECA. SAA = SEM O APORTE ATMOSFÉRICO; CAA = COM O APORTE ATMOSFÉRICO	51
TABELA 9 - FLUXOS ANUAIS DE N E P INORGÂNICOS DISSOLVIDOS NO EIXO LESTE-OESTE DO CEP. SAA= SEM O APORTE ATMOSFÉRICO; CAA= COM O APORTE ATMOSFÉRICO	52
TABELA 10 - VALORES MÉDIOS (EM $\mu\text{mol L}^{-1}$) DA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DE P INORGÂNICO E N INORGÂNICO EM AMBOS OS PONTOS E ESTAÇÕES AMOSTRAIS	62

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	12
1.1.1	<i>TIPOS DE DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA</i>	15
1.2	ESTUÁRIOS E EUTROFIZAÇÃO	16
1.3	NITROGÊNIO, FÓSFORO E O CICLO GLOBAL DO CARBONO.....	18
2	JUSTIFICATIVA	20
3	OBJETIVOS	21
3.1	OBJETIVO GERAL	21
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
4	ÁREA DE ESTUDO	22
5	MATERIAL E MÉTODOS	27
5.1	METODOLOGIA AMOSTRAL.....	27
5.2	METODOLOGIA ANALÍTICA.....	30
5.2.1	<i>CURVAS DE CALIBRAÇÃO</i>	33
6	RESULTADOS	37
6.1	DEPOSIÇÃO TOTAL DE NUTRIENTES INORGÂNICOS EM PONTAL DO SUL E PARANAGUÁ.....	37
6.1.1	<i>QUANTIFICAÇÃO DA DEPOSIÇÃO</i>	37
6.1.2	<i>ANÁLISE GRÁFICA</i>	39
6.1.3	<i>ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)</i>	42
6.1.4	<i>A CONTRIBUIÇÃO DAS FORMAS QUÍMICAS INORGÂNICAS DO NITROGÊNIO NA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA TOTAL DE NITROGÊNIO INORGÂNICO</i>	44
6.1.5	<i>PH DA ÁGUA DA CHUVA</i>	46
6.1.6	<i>VOLUME DE CHUVA VERSUS CONCENTRAÇÃO DOS NUTRIENTES INVESTIGADOS</i>	47
6.1.7	<i>DEPOSIÇÃO TOTAL DE NUTRIENTES NUMA COLETA COM PERÍODO PROLONGADO (15 DIAS DE EXPOSIÇÃO)</i>	48
6.2	DEPOSIÇÃO TOTAL DE NUTRIENTES INORGÂNICOS EM ANTONINA	50
6.3	A CONTRIBUIÇÃO ATMOSFÉRICA PARA O BALANÇO DE N E P PARA A BAÍA DE PARANAGUÁ	50
7	DISCUSSÃO	53
7.1	METODOLOGIA E PROCESSOS	53

7.1.1	<i>DIFICULDADES EM SE TRABALHAR COM A DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA – AMOSTRAGEM</i>	53
7.1.2	<i>DIFICULDADES EM SE TRABALHAR COM A DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA – ANÁLISE</i>	57
7.1.3	<i>DIFERENÇAS METODOLÓGICAS</i>	57
7.1.4	<i>A CONTRIBUIÇÃO ORGÂNICA SOBRE A DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA</i> ...	58
7.2	<i>VARIAÇÕES SAZONAIS E ESPACIAIS NAS TAXAS DE DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DE NUTRIENTES INORGÂNICOS</i>	59
7.3	<i>A CONTRIBUIÇÃO DA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA PARA O BALANÇO DE N E P DO EIXO-LESTE OESTE DO CEP</i>	63
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES	65
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
	APÊNDICE	72

1 INTRODUÇÃO

1.1 DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA

As deposições atmosféricas – transferências de gases, líquidos e sólidos através da interface atmosfera-oceano – constituem um dos principais mecanismos de ciclagem e redistribuição dos vários elementos químicos sobre a superfície do planeta, exercendo, portanto, um papel fundamental nos processos biogeoquímicos continentais e costeiros (DE SOUZA *et al.*, 2006). Dessa forma, o conhecimento quantitativo e qualitativo das deposições atmosféricas é relevante para o entendimento dos ciclos dos elementos e da influência das atividades antrópicas nestes processos.

O aporte atmosférico é uma importante fonte de nitrogênio (N) para estuários e outros ecossistemas costeiros localizados a sotavento das principais fontes emissoras de poluição atmosférica (WHITALL *et al.*, 2003). Estima-se, por exemplo, que o aporte atmosférico de nitrogênio para os oceanos é comparável aquele dos rios (JAMES, 2005).

De acordo com Paerl (1997), a atmosfera é uma grande fonte e condutora de N “novo” e outros nutrientes para a produção primária costeira, podendo se tornar bastante impactante, ao disponibilizar nutrientes ativos (N, Fe, outros) capazes de estimular individual- ou sinergisticamente a produção primária estuarina, potencializando *blooms* e induzindo a fenômenos de eutrofização.

Embora constitua quase 80% da atmosfera terrestre, o nitrogênio molecular (N₂) apresenta pouca solubilidade em água, baixa reatividade química a temperaturas comuns, além de ser biologicamente quase inerte, participando em

geral muito pouco nos processos biológicos marinhos. Além do mais, diferentemente de outros elementos que ocorrem na natureza, as reservas minerais de nitrogênio são relativamente raras (UFRGS, 2001; JAMES, 2005).

Na natureza, somente um pequeno número de microrganismos especializados, denominados diazotróficos ou fixadores de nitrogênio – as cianobactérias no ambiente marinho – é capaz de fixar diretamente o nitrogênio molecular (processo denominado diazotrofia), ao reduzir nitrogênio atmosférico à amônia (UFRGS, 2001). O nitrogênio que normalmente participa do ciclo biológico marinho e é fisiológica- e metabolicamente disponível para os organismos fotossintéticos, consiste em nitrogênio fixado (i.e. combinado quimicamente), principalmente como íons nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) e amônio (NH_4^+). Esse nitrogênio fixado, no entanto, está presente em proporções muito baixas quando comparado ao nitrogênio molecular disponível (JAMES, 2005; UFRGS, 2001).

Estudos referentes ao aporte atmosférico de fósforo, por sua vez, são ainda mais raros. A escassez de estudos relativos a esse aporte pode estar relacionada à grande dificuldade de se realizarem amostragens confiáveis da deposição atmosférica de fósforo. De acordo com Pollmana *et al.*, (2002), alguns autores já vêm verificando que as contaminações durante a amostragem em campo são problemáticas para as mensurações do fósforo atmosférico, em virtude das baixas concentrações desse nutriente já existentes na água da chuva.

Segundo Guerzoni *et al.* (1999), a deposição atmosférica do fósforo tem recebido menos atenção do que a do nitrogênio, por ser considerada menos significativa e por apresentar uma importância relativa para a produção primária “nova”. Relativa porque somente em sistemas aquáticos oligotróficos o aporte atmosférico de fósforo parece responder por uma parcela considerável da produção

primária, enquanto que em zonas mais produtivas, esse aporte é responsável por uma porcentagem muito pequena da produção “nova” (GUERZONI *et al.*, 1999).

Ainda assim, Neal *et al.* (2003) afirmam que os estudos do aporte atmosférico de fósforo são justificáveis, uma vez que o fósforo é um nutriente limitante em muitos ambientes e qualquer carga extra (normalmente antropogênica) desse nutriente que entre num sistema já pode causar um aumento da produtividade – desconsideradas as possíveis limitações causadas por outros macro- ou micronutrientes. Vale lembrar que cada átomo de fósforo pode suportar a produção de uma biomassa composta por 15 átomos de nitrogênio e 106 átomos de carbono (C). Assim, a adição de fósforo pode ter um efeito muito maior do que a adição de N e de C (Gibson, 1997 *apud* NEAL *et al.*, 2003).

A atmosfera pode ainda ser uma via significativa de entrada de espécies ácidas para os ecossistemas aquáticos, uma vez que a chuva apresenta naturalmente pH mais baixo. O pH de referência da água da chuva é 5,6, valor resultante da ionização parcial do ácido carbônico (H_2CO_3), calculado via equilíbrio de dissolução CO_2 atmosférico/água de chuva (CAMPOS *et al.*, 1998; DE MELLO, 2001; DE SOUZA *et al.*, 2006), através da seguinte reação: $\text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O \text{ (l)}} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)}$. Além disso, dentre os constituintes majoritários da chuva, NH_4^+ e NO_3^- [juntamente com sulfato (SO_4^{2-})] são os principais responsáveis pela acidez livre da água da chuva, sendo, portanto considerados fatores controladores do pH da chuva (DE MELLO, 2001).

1.1.1 Tipos de deposição atmosférica

De acordo com Campos *et al.* (1998), o aporte atmosférico pode ser avaliado por meio de três tipos de deposição: deposição atmosférica apenas seca, deposição atmosférica apenas úmida e/ou deposição atmosférica total (*bulk deposition*):

- A deposição apenas seca é caracterizada por partículas, aerossóis e gases. Existem dois tipos de aerossóis: os marinhos que contêm sais e são oriundos da quebra das ondas principalmente e os não-marinhos ou terrestres, representados por poeiras e sais provenientes da evapo-transpiração de plantas que tendem a ser acumulados em superfícies e são, posteriormente, dispersos na atmosfera pela ação dos ventos (DE MELLO, 2001); A amostragem desse tipo de deposição é realizada com o auxílio de coletores que ficam expostos apenas durante períodos de estiagem.
- Já a amostragem da deposição apenas úmida (coletor expostos exclusivamente durante o evento chuvoso) amostra a água da chuva e inclui, em termos de deposição seca, somente a fração que é retirada da atmosfera durante as precipitações (CAMPOS *et al.*, 1998);
- A amostragem da deposição total (coletor exposto permanentemente, durante eventos chuvosos e períodos secos) refere-se à coleta dos componentes atmosféricos da deposição úmida (precipitações) e seca (gases dispersos, aerossóis e partículas em suspensão). No entanto, sabe-se que os coletores de deposição total são susceptíveis à evaporação de água e de componentes voláteis da amostra, particularmente sob condições de temperaturas elevadas ou longos períodos de exposição. Estes coletores têm sido usados quando o interesse do estudo focaliza a estimativa do aporte total atmosférico (CAMPOS *et al.*, 1998).

1.2 ESTUÁRIOS E EUTROFIZAÇÃO

Os estuários são sistemas abertos, nos quais há um fluxo constante de matéria e energia (MIZERKOWSKI, 2007) entre três grandes compartimentos do planeta – continente, oceano e atmosfera. De acordo com Berlinski *et al.* (2006), apesar de a área total mundial dos estuários estar em torno de 0,4%, o que significa uma parcela muito pequena em área e volume da hidrosfera marinha, estes ecossistemas estão entre os mais produtivos do mundo, sendo responsáveis por mais de 4% de toda produção primária oceânica. Os estuários ainda desempenham importantes e bem reconhecidas funções ecológicas, agindo como filtros biológicos na retenção e depuração de materiais e como área de reprodução, berçário e desenvolvimento para muitas espécies (BERLINSKI *et al.*, 2006).

As águas estuarinas estão entre os ambientes mais fertilizados do mundo, já que recebem nutrientes provenientes de diversas fontes. Esses nutrientes são fornecidos tanto naturalmente, pelo intemperismo dos minerais, decomposição da matéria orgânica já existente, radiações, emissões geotérmicas, quanto antropogenicamente. As fontes antrópicas incluem águas de escoamento rural (contendo fertilizantes, dejetos animais, sedimentos), esgotos urbanos e industriais, emissões provenientes das atividades agrícolas e deposição atmosférica dos produtos da queima de combustíveis fósseis (PAERL, 1997). Todos esses aportes exógenos têm grande probabilidade de fornecer entradas líquidas de nutrientes para os estuários (TAPPIN, 2002).

Segundo Paerl (1997), os ambientes estuarinos são fortemente influenciados pela entrada de nutrientes “novos” (principalmente dos nutrientes limitantes), i.e. aqueles provenientes de fontes exógenas e que suportam a produção primária

“nova”. Em resposta ao aumento da disponibilidade desses nutrientes, a produção primária é freqüentemente acentuada tendendo a eutrofização.

Nesse contexto, é importante deixar claro que a eutrofização das águas estuarinas é um processo natural, exacerbado, contudo, pela urbanização costeira (WHITE *et al.*, 2004) e pelo fato de os estuários apresentarem menores taxas de circulação e renovação de água quando comparadas, por exemplo, às taxas oceânicas.

A eutrofização é desencadeada pela entrada excessiva de nutrientes em águas sensíveis a esses elementos como é o caso das águas estuarinas. Tem-se verificado que o excesso de nutrientes induz ao aumento da freqüência e abundância de *blooms* algais, além de alterar a composição das comunidades microbianas e algais (e.g. *blooms* de algas tóxicas) (PAERL, 1997; WHITALL; PAERL, 2001). Além disso, a subsequente demanda de oxigênio para degradação da biomassa produzida tende a originar situações de hipoxia ou mesmo anoxia nas camadas de água inferiores, causando a morte da fauna bêntica, deslocamento da fauna vágil e alterações na teia alimentar (HERTEL; SKOV, 1996; PAERL, 1997). A eutrofização, nesse caso, pode ser entendida como a “estagnação” de um sistema aquático, mostrando-se altamente nociva à diversidade e à dinâmica biológica dos sistemas onde ocorre.

Em ecossistemas estuarinos, o nitrogênio (N) e o fósforo (P) são geralmente os macronutrientes que limitam a produção primária e, portanto, controlam a ocorrência de fenômenos de eutrofização. Isso ocorre porque, apesar de serem encontrados naturalmente em pequenas concentrações no ambiente ou em formas químicas não biodisponíveis, ambos os nutrientes são incorporados em quantidades relativamente grandes pelos produtores primários marinhos. Assim, mesmo os

nutrientes comumente limitantes podem se tornar agentes eutrofizantes, quando presentes em excesso em águas sensíveis a esses constituintes.

Tappin (2002) alerta que o aumento da entrada de N e P em estuários é um assunto de grande preocupação devido à deterioração da qualidade da água que vem sendo observada nesses ambientes. As águas costeiras, um dos mais valiosos e vulneráveis *habitats* da Terra, estão sujeitas à influência do aporte de nutrientes não só por meio dos rios e das águas subterrâneas, mas também através da atmosfera (JICKELLS, 1998).

1.3 NITROGÊNIO, FÓSFORO E O CICLO GLOBAL DO CARBONO

As mudanças globais decorrentes das atividades humanas têm fomentado um crescente interesse na investigação dos ciclos biogeoquímicos dos elementos biogênicos, tais como o carbono, nitrogênio e fósforo, em águas oceânicas e costeiras (WOLLAST, 1993).

Os altos níveis de produção primária, freqüentemente observados em estuários, são associados diretamente ao grande suprimento de nutrientes inorgânicos dissolvidos, tanto de origem natural como antropogênica, característicos destas regiões (BOYNTON *et al.*, 1982; ABREU *et al.*, 1995). Por suas características de zonas intermediárias entre o continente e o oceano aberto, os sistemas costeiros constituem áreas de trocas e de grandes fluxos de carbono e nutrientes com ambos os sistemas adjacentes.

O carbono, como elemento estrutural que é, entra na teia trófica mediante absorção do CO₂ gasoso da atmosfera pelos produtores primários e o processo fotossintético que viabiliza essa absorção é, por sua vez, fortemente dependente da

disponibilidade de nutrientes (macro ou micronutrientes, limitantes ou não) no ambiente. Nesse contexto, outro importante enfoque dado ao estudo de nutrientes relaciona-se ao Ciclo Global do Carbono, uma vez que o ciclo biogeoquímico do carbono é acoplado e conduzido pelos ciclos do nitrogênio e do fósforo por meio dos processos biológicos de transferência (VER *et al.*, 1999).

Assim, Wollast (1993) afirma que para a avaliação das alterações ambientais em um contexto global e regional, faz-se necessário investigar entre outros tópicos a dinâmica espacial e temporal dos nutrientes, especialmente o nitrogênio, e suas interações com o ciclo do carbono.

2 JUSTIFICATIVA

O estudo dos aportes de nutrientes, tanto de origem natural como antrópica, tem grande relevância para o entendimento dos fenômenos de eutrofização, sobretudo em estuários por serem ecossistemas naturalmente mais sensíveis ao fenômeno em questão.

A deposição atmosférica é uma importante fonte não pontual de nutrientes, poluentes e acidez (naturais e/ou antrópicos) para os ecossistemas estuarinos. Contudo, apesar da sua importância potencial, o aporte atmosférico ainda é freqüentemente negligenciado nos estudos dos ciclos, fluxos, balanços e vias de entrada de nutrientes.

Nesse contexto, estudos quantitativos e qualitativos de deposição atmosférica são necessários e justificáveis por fornecerem informações fundamentais sobre mais uma via de entrada de nutrientes, possíveis indutores de eutrofização e de outras alterações ambientais, para os ecossistemas estuarinos. Tais informações podem e deveriam ser utilizadas para prever ou criar estratégias de mitigação para o fenômeno da eutrofização ou ainda como subsídio para o manejo adequado dos ecossistemas aquáticos sensíveis a este nutriente, como é o caso dos estuários.

Vale destacar que os dados aqui apresentados são pioneiros para o litoral do estado do Paraná. Nesse sentido, a principal contribuição desse estudo foi a realização de uma primeira caracterização da deposição atmosférica para a área de estudo.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo é caracterizar, em caráter qualitativo e quantitativo, a deposição atmosférica total dos nutrientes inorgânicos ao longo do eixo leste-oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Nesse contexto, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Quantificar a deposição atmosférica total de nutrientes inorgânicos nitrogenados – nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) e nitrogênio amoniacal: íon amônio (NH_4^+) + amônia (NH_3) – e de fosfato (PO_4^{3-}), a fim de investigar se o aporte atmosférico representa uma contribuição significativa desses nutrientes para a área de estudo;
- Verificar se há diferenças quantitativas na deposição atmosférica entre os três pontos amostrais – Pontal do Sul, Paranaguá e Antonina – (avaliação espacial) e entre as estações seca e chuvosa (avaliação sazonal);
- Fornecer dados da entrada atmosférica desses nutrientes em diferentes setores do eixo leste-oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá, contribuindo para o refinamento do balanço anual.

4 ÁREA DE ESTUDO

O Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) está situado no litoral centro-norte do estado do Paraná, entre os paralelos 25° 00'S e 25° 35'S, e os meridianos 48° 15'W e 48° 50'W (BIGARELLA, 1978). Este complexo é uma barreira estuarina “micro-mesotidal” com uma superfície aquosa de aproximadamente 600 km². É composto por dois embaiamentos: 1) a baía das Laranjeiras (incluindo as baías de Pinheiros e Guaraqueçaba) estendendo-se na direção norte-sul, com cerca de 30 km de extensão e 13 km de largura; e 2) a baía de Paranaguá propriamente dita, com 50 km de extensão e 7 km de largura, correspondendo ao eixo principal leste-oeste, incluindo a baía de Antonina (MARONE *et al.*, 2005). A área de estudo corresponde, basicamente, ao eixo leste-oeste do CEP (FIGURA 1).

Com base no gradiente de salinidade, Lana *et al.* (2000) dividiram o eixo leste-oeste do CEP em três setores: Interno (com uma área de superfície aquosa de 50 x 10⁶ m²), Mediano (93 x 10⁶ m²) e Externo (187 x 10⁶ m²), que em linhas gerais correspondem, respectivamente, à baía de Antonia, à região em frente ao porto de Paranaguá e à desembocadura do complexo.

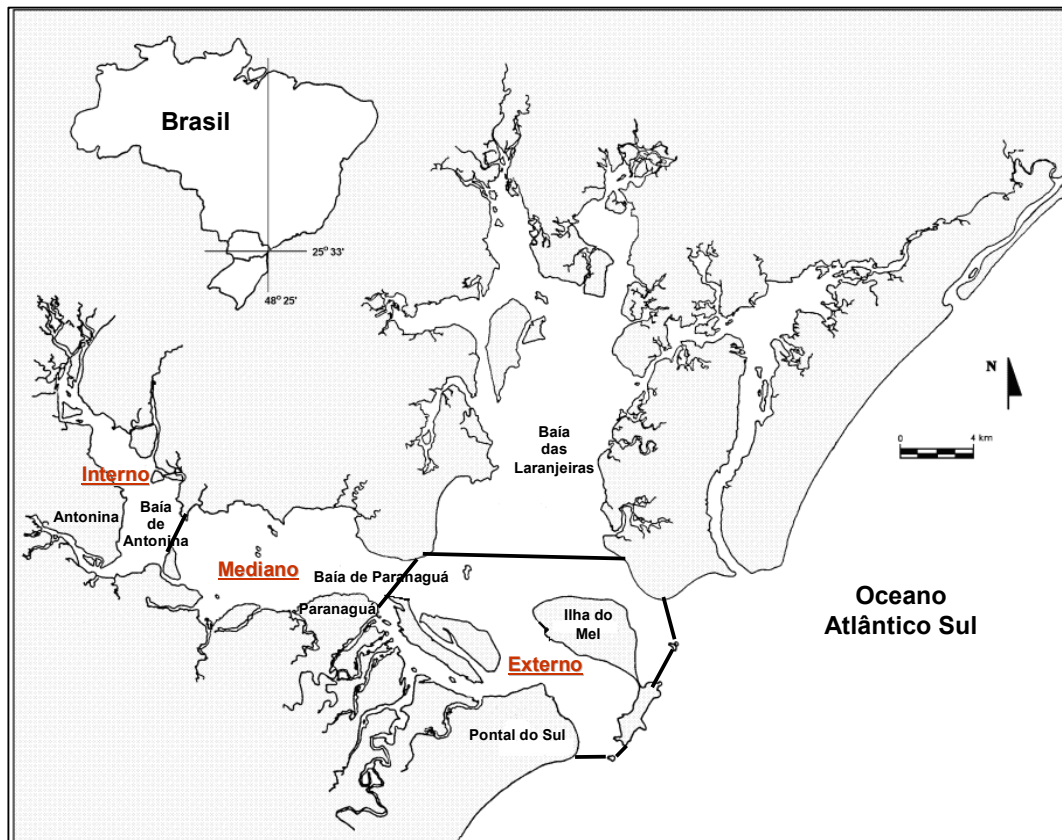


FIGURA 1 - COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, COM ENFOQUE PARA AS BAÍAS DE PARANAGUÁ E ANTONINA E OS 3 EIXOS QUE COMPÕEM SEU EIXO LESTE-OESTE.

A ocupação humana está concentrada principalmente na parte sudeste da baía de Paranaguá (eixo leste-oeste), com uma densidade de 200 habitantes por quilômetro quadrado. Os maiores impactos ambientais na baía estão relacionados às atividades portuárias (dragagens, trânsito de navios, transporte de espécies exóticas por água de lastro) e às atividades agrícolas (MARONE *et al.*, 2005). Além disso, dois dos maiores centros urbanos do litoral, Paranaguá e Antonina, estão inseridos neste eixo, desenvolvendo-se, basicamente, em função e ao redor dos portos.

As Baías de Paranaguá e de Antonina, dessa forma, são as que sofrem maior impacto antrópico por comportarem portos e cidades com maior número de habitantes. Nesse contexto, elas recebem uma maior carga de efluentes (domésticos

e industriais) e sofrem diversas perturbações provenientes das atividades portuárias (BRANDINI, 2000).

O clima quente e úmido da planície litorânea do Paraná está associado à maritimidade e foi classificado como do tipo Cfa segundo classificação proposta por Köppen. O tipo Cfa é considerado um clima subtropical, que exibe temperatura média no mês mais frio inferior a 18°C (mesotérmico) e temperatura média no mês mais quente acima dos 22°C. O verão é quente e tende a apresentar maiores índices pluviométricos do que o inverno. No inverno há uma freqüente entrada de frentes polares, dando origem às chuvas frontais com precipitações devido ao encontro das massas de ar quente e fria, onde ocorre a condensação do vapor de água atmosférico. O índice médio anual de pluviosidade é elevado, sendo que a pluviosidade média anual do litoral paranaense pode atingir valores superiores a 2.000 mm. As chuvas são bem distribuídas durante todo o ano, verificando-se uma maior concentração nos meses de janeiro a março. No entanto, não há estação seca definida, assume-se um verão chuvoso e um inverno menos chuvoso (JORGE, 2006).

A atmosfera do litoral é controlada na maior parte do ano pelo Anticiclone do Atlântico Sul e pela passagem de sistemas frontais. Quando uma frente fria encontra a barreira geográfica da Serra do Mar e estaciona, permanecendo paralelamente à costa, perduram condições de instabilidade e mau tempo no litoral, com bastante precipitação. Quando a frente fria desloca-se rapidamente, seus efeitos em amplitude e duração são menores (BIGARELLA, 1978; MONTEIRO, 1963 *apud* JORGE, 2006).

As chuvas que caem no litoral (FIGURA 2), sobretudo no inverno, são normalmente do tipo frontal, originadas pelo encontro de massas de ar com

características diferentes, o que gera uma zona de instabilidade, favorecendo a formação de chuvas que podem durar, de horas a dias. Um segundo tipo de chuva, mais típico do verão, é o de convecção, que consiste na ascensão do ar aquecido pela radiação, seguido do seu resfriamento, posterior condensação e precipitação. Outro tipo de precipitação, já próxima a Serra do Mar, é a chuva orográfica, formada pela penetração de uma massa de ar carregada de umidade que, ao encontrar a barreira geográfica da Serra do Mar, resfria-se, ocasionando a condensação do vapor de água e conseqüente precipitação (JORGE, 2006).

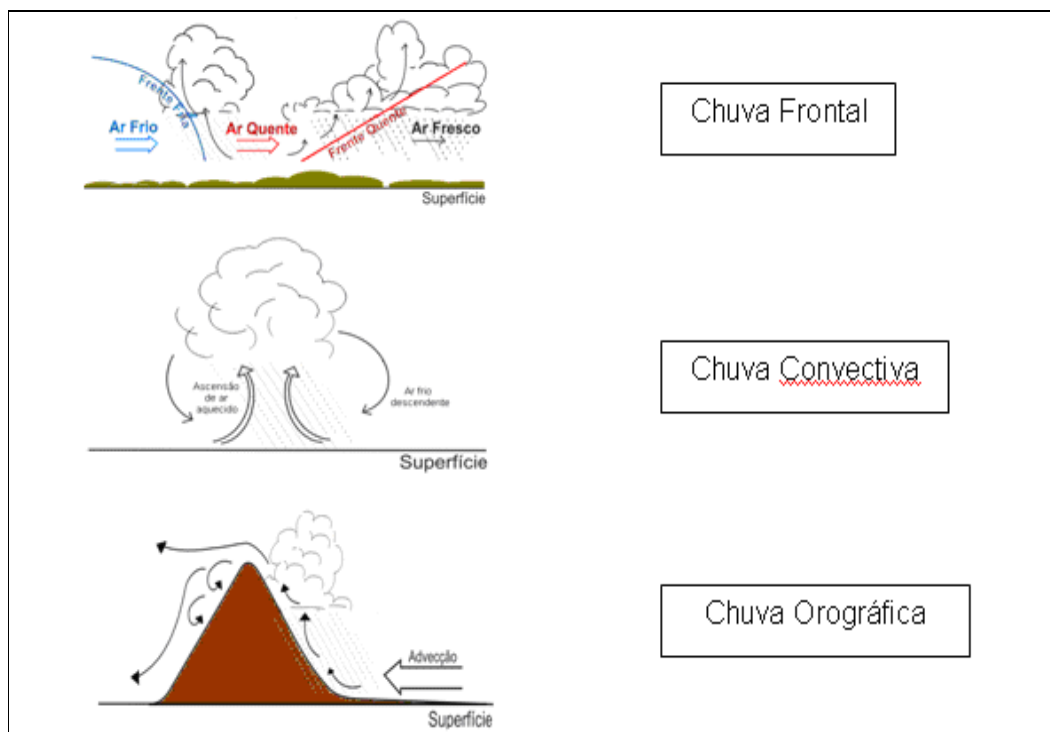


FIGURA 2 - TIPOS DE CHUVA. FONTE: JORGE, 2006.

A Serra do Mar funciona como barreira para o avanço de massas de ar (dentre elas as de origem oceânica) e tem grande influência na distribuição da umidade e na manutenção das temperaturas (JORGE, 2006).

Os ventos predominantes no litoral do Paraná são provenientes dos quadrantes leste e sudeste, com velocidade média de 4 m/s e máxima de 25 m/s. O

sistema de brisas é bastante relevante, com amplitudes detectadas de até 2 m/s nos meses de novembro a março. Destaca-se no litoral a ação das brisas marinhas e terrestres (JORGE, 2006). Segundo LANA *et al.* (2000), nessa região predomina-se o regime de marés semi-diurno com importantes efeitos não lineares, como ressacas ocasionais associadas a frentes frias e ventos fortes.

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 METODOLOGIA AMOSTRAL

A escolha da metodologia amostral foi determinada pelos objetivos do estudo. Deste modo, esta pesquisa trabalhou com a deposição total ou “*bulk deposition*” (deposição úmida + deposição seca) acumulada de uma semana, já que tinha por foco a estimativa do aporte atmosférico total.

As semanas de coleta deste estudo foram escolhidas objetivando-se a amostragem de pelo menos um evento chuvoso durante a semana. Para tanto, as previsões meteorológicas de pluviosidade foram acompanhadas semanalmente pelos sites do SIMEPAR (<http://www.simepar.br>), CPTEC (<http://www.cptec.inpe.br>) e da estação meteorológica do Centro de Estudos do Mar (CEM) da UFPR (<http://www.cem.ufpr.br>).

As coletas foram realizadas nos meses de agosto, outubro e novembro do ano de 2007 (estação menos chuvosa) e de janeiro a abril de 2008 (estação chuvosa - EC). Neste estudo a *estação menos chuvosa* será tratada como *estação seca* (ES) por motivos práticos, ainda que o tipo climático adotado para o litoral do Paraná, segundo classificação proposta por Köppen, não admita a existência de uma estação seca.

Com base nos objetivos específicos – quantificar a deposição atmosférica total dos nutrientes de interesse, fornecendo dados do aporte atmosférico desses nutrientes para os três setores da Baía de Paranaguá, estabelecidos por LANA *et al.*, 2000, contribuindo, assim, para o balanço anual desses nutrientes desenvolvido por

MARONE *et al.* (2005) para a região – foram determinados três pontos amostrais (FIGURA 3):

- Ponto 1 (P1) situado na estação meteorológica do Centro de Estudos do Mar – CEM – em Pontal do Sul (referente ao Setor Externo da Baía de Paranaguá);
- Ponto 2 (P2) localizado na sede da Praticagem em Paranaguá – PGOA – (Setor Mediano);
- Ponto 3 (P3) inserido nas instalações dos Terminais Portuários da Ponta do Félix – TPPF – em Antonina (Setor Interno).

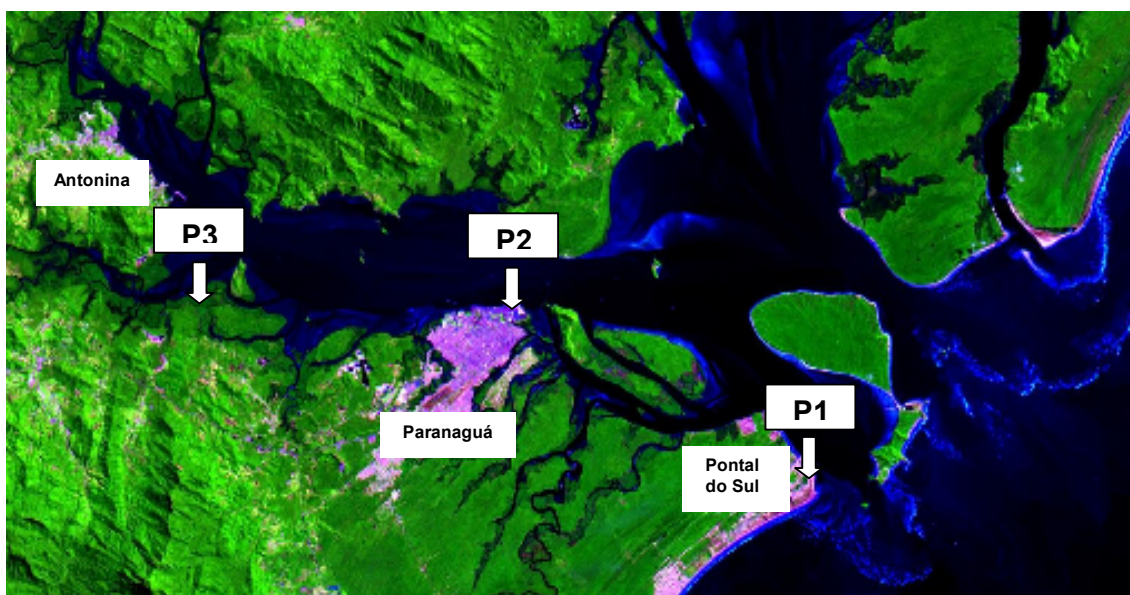


FIGURA 3 - EIXO LESTE-OESTE DO CEP OU BAÍA DE PARANAGUÁ PROPRIAMENTE DITA COM PONTOS AMOSTRAIS. FONTE: IMAGEN LANDSAT – LABORATÓRIO DE OCEANOGRAFIA COSTEIRA E GEOPROCESSAMENTO DO CEM.

A escolha da localização dos pontos amostrais se baseou nos seguintes critérios: proximidade à baía e ausência de cobertura vegetal.

As amostragens ocorreram com o auxílio de coletores simples, que foram montados acoplado-se um funil à tampa de um frasco NALGENE de 500 mL, todos de polietileno. O funil foi fixado e vedado à tampa do frasco utilizando cola de

silicone inerte, i.e. que não continha nenhum dos constituintes investigados. A área da boca do funil coletor e o seu volume são de aproximadamente 165 cm² e 600 mL, respectivamente.

Para as coleta foram implantados, em cada ponto, três coletores (funil + frasco), a uma altura aproximada de 2 m acima do solo, os quais ficaram expostos durante uma semana (7 dias de exposição) de cada mês de coleta, amostrando tanto partículas, aerossóis e gases (deposição atmosférica seca), quanto água de chuva (deposição atmosférica úmida). Destaca-se que a coleta do mês de Agosto de 2007 foi uma exceção, pois em função da baixíssima precipitação pluviométrica desse período, os coletores permaneceram expostos por um período mais prolongado (15 dias). Desta forma, os dados dessa coleta não são comparados aos demais.

Os três coletores, além de representarem réplicas, tiveram a função de conferir segurança à amostragem, pretendendo-se evitar que a amostragem inteira fosse comprometida, caso houvesse contaminação em algum dos coletores (folhas e/ou detritos de aves, dentro outros). Posteriormente, no entanto, este procedimento não se mostrou eficiente o bastante para evitar a contaminação das amostras do ponto de Antonina por dejetos de aves. O ponto 3 teve que ser excluído deste estudo, já que praticamente todas as amostras foram contaminadas.

Para se garantir uma boa amostragem, alguns cuidados foram tomados, de acordo com os procedimentos seguidos pelo Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense (DE MELLO, 2007a - *comun. pess.*) (FIGURA 4):

- Os frascos e os funis foram lavados somente com detergente neutro e água destilada/deionizada, no intuito de evitar contaminação por nutrientes;

- Logo após lavagem os funis eram mantidos em sacolas plásticas lacradas e os frascos eram mantidos tampados até o uso em campo;
- Durante o manuseio dos coletores em campo, evitou-se tocar com os dedos as partes internas dos funis, frascos e tampas para evitar contaminação;
- Nos dias de implantação e retirada dos coletores, foram anotadas as condições do ambiente e as características físicas da amostra, como presença de insetos, folhas, detritos de aves e/ou material em suspensão.

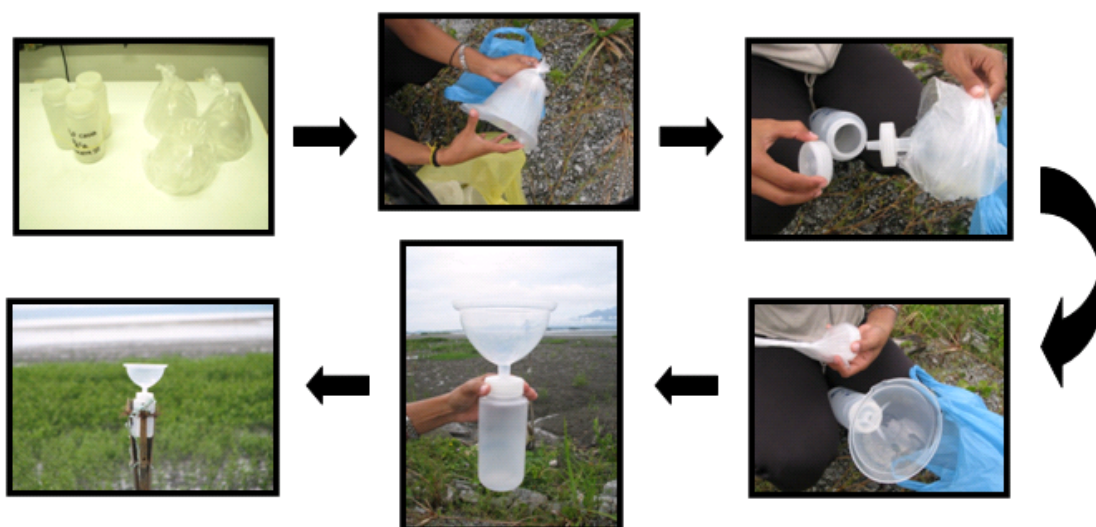


FIGURA 4 - ESQUEMA DOS CUIDADOS TOMADOS DURANTE PREPARAÇÃO E MANUSEIO DOS COLETORES.

5.2 METODOLOGIA ANALÍTICA

Em laboratório, o pH das amostras foi imediatamente medido, utilizando-se um pHômetro de marca HANNA (precisão de 0,02 unidade de pH). As soluções tampões utilizadas para a calibração do aparelho eram da marca VETEC a 4,0 e 7,0 unidades de pH.

Logo em seguida, foram retiradas, de cada amostra, alíquotas não filtradas de cerca de 100 mL para análise dos nutrientes inorgânicos totais, ou seja, aqueles presentes na fração particulada mais os presentes na fração dissolvida, mesmo sabendo que grande parte dos nutrientes encontra-se na fração dissolvida. O restante das amostras foi então filtrado em filtros de fibra de vidro tipo GF 52-C, de marca S&S (SCHLEICHER & SCHUELL), diâmetro $47 \pm 0,5\text{mm}$, para a determinação dos nutrientes inorgânicos dissolvidos na água da chuva.

No entanto, a filtração de uma alíquota das amostras foi apenas efetuada para as amostras da estação chuvosa (Janeiro a Abril de 2008), já que durante o período seco geralmente não havia amostra suficiente para esse procedimento. O procedimento de filtração das amostras para análise de nutrientes (nutrientes dissolvidos) é proposto por Grasshoff *et al.* (1999) somente para as situações em que a presença de partículas em suspensão na amostra possa interferir na leitura da absorbância pelo espectrofotômetro. Contudo, uma avaliação qualitativa mostrou que praticamente nenhuma amostra obtida nesse estudo apresentou visualmente grandes quantidades de material particulado.

Além disso, os valores encontrados para os nutrientes investigados, em suas frações total (sem filtração) e dissolvida (filtrada), durante a estação chuvosa, foram bastante similares. Optou-se, dessa forma, por utilizar apenas os valores totais, já que as amostras não filtradas passaram por menos etapas de manipulação, apresentando, assim, menor probabilidade de terem sido contaminadas e de que erros sistemáticos tenham sido embutidos em seus valores.

A análise dos nutrientes de interesse [inorgânicos nitrogenados: nitrato NO_3^- , nitrito NO_2^- , nitrogênio amoniacal: íon amônio (NH_4^+) + amônia (NH_3) e fosfato: PO_4^{3-}] foi realizada segundo o método colorimétrico de adição de reagentes descrito por

Grasshoff *et al.* (1999), utilizando a espectrofotometria na faixa de luz do visível (λ de 400 a 700 nanômetros) para a leitura da absorvância de cada nutriente (TABELA 1). A conversão dos valores de absorvância para concentração (em $\mu\text{mol L}^{-1}$) foi efetuada a partir das equações das curvas de calibração de cada nutriente, que serão apresentadas no item 5.2.1.

TABELA 1 - NUTRIENTES INVESTIGADOS E SEUS RESPECTIVOS COMPRIMENTOS DE ONDA UTILIZADOS NA LEITURA EM ESPECTROFOTÔMETRO

Nutriente	Comprimento de onda em nanômetros (nm)
Fosfato	880 nm
Nitrato* / Nitrito	540 nm
Nitrogênio amoniacal	630 nm

* Após redução do nitrato a nitrito numa coluna de cádmio cuperizado.

FONTE: A autora (2008).

Todas as análises foram desenvolvidas e tiveram o suporte instrumental e do Laboratório de Biogeoquímica Marinha do Centro de Estudos do Mar, UFPR.

Os dados foram inicialmente sistematizados em gráficos categorizados “Box & Whisker”, com exposição de médias, erros padrões (EP) e desvios padrões (DP) para análise gráfica. Em seguida, foram aplicados os testes estatísticos de normalidade (Shapiro-Wilk) e de homogeneidade (Levene), ambos a 5% de probabilidade, com o objetivo de verificar se os dados satisfaziam os pressupostos de uma análise de variâncias (ANOVA) paramétrica.

Para avaliação das diferenças entre os valores médios, os dois fatores – ponto e estação – foram tratados independentemente, em análises unifatoriais, utilizando-se o teste de Mann-Whitney (teste “U”), que é uma alternativa não paramétrica do teste “t” para amostras independentes.

A análise dos componentes principais (PCA) foi desenvolvida no software MVSP (Multi-Variate Statistical Package).

5.2.1 Curvas de calibração

As curvas de calibração dos nutrientes investigados foram construídas com várias diluições com concentrações conhecidas efetuadas a partir das suas respectivas soluções estoques (de $10.000 \mu\text{mol L}^{-1}$ de concentração) preparadas a partir de sais da marca MERCK. Foram preparadas pelo menos três réplicas de cada diluição para garantir confiança às correlações.

A análise das diluições também foi realizada de acordo com o método descrito por Grasshoff *et al.* (1999), com leitura em espectrofotômetro SHIMADZU UV/V. Abaixo seguem as diluições efetuadas e as respectivas equações e coeficientes de determinação (R^2) da curva para cada nutriente analisado:

a) Fosfato (PO_4^{-3})

A curva de calibração do fosfato (FIGURA 3) foi construída a partir das seguintes diluições em $\mu\text{mol L}^{-1}$: 0 - 0,5 - 0,7 - 1,0 - 1,5 - 1,6 - 2,0 - 3,0 - 4,0 - 5,0 e 10,0. A equação e o coeficiente de determinação da curva foram, respectivamente: $x = (y - 0,0075) / 0,1106$ e $R^2 = 0,999$.

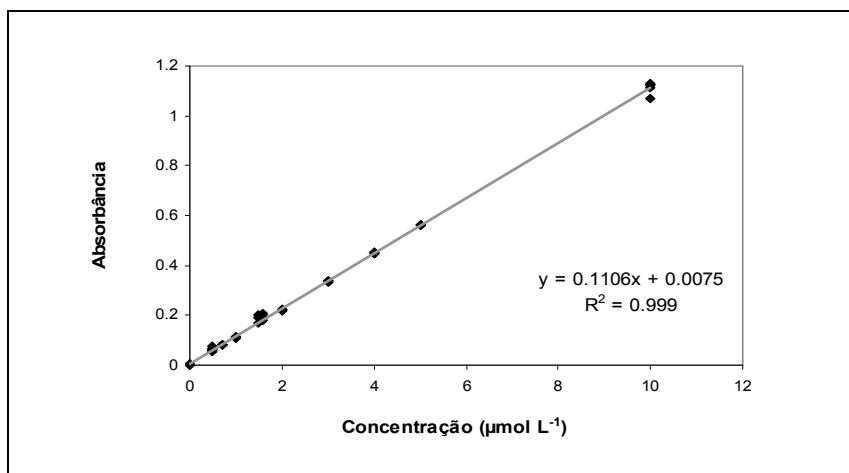


FIGURA 5 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ÍON FOSFATO (PO_4^{-3}), COM RESPECTIVA EQUAÇÃO E FATOR DE CORRELAÇÃO DA CURVA.

b) Nitrito (NO_2^-)

As seguintes diluições foram utilizadas (em $\mu\text{mol L}^{-1}$) para a construção da curva de calibração do nitrito (FIGURA 4): 0 - 0,2 - 0,5 - 0,8 - 1,0 - 1,5 - 2,0 - 3,0 e 4,0. $x = (y - 0,0103) / 0,2537$ é a equação da curva do nitrito e $R^2 = 0,9999$ seu coeficiente de determinação.

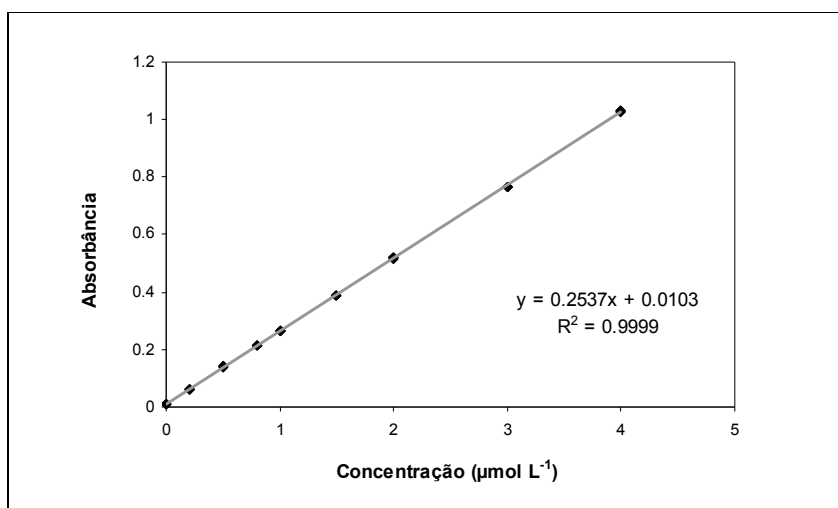


FIGURA 6 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ÍON NITRITO (NO_2^-), COM RESPECTIVA EQUAÇÃO E FATOR DE CORRELAÇÃO DA CURVA.

c) Nitrato (NO_3^-)

Para construção da curva de calibração do nitrato (FIGURA 5) foram efetuadas as seguintes diluições em $\mu\text{mol L}^{-1}$: 0 - 1,0 - 2,0 - 4,0 - 8,0 - 10,0 - 15,0 - 20,0 e 25,0. A equação da curva segue: $x = (y - 0,0817) / 0,0971$. O coeficiente de determinação (R^2) da curva foi de 0,9961.

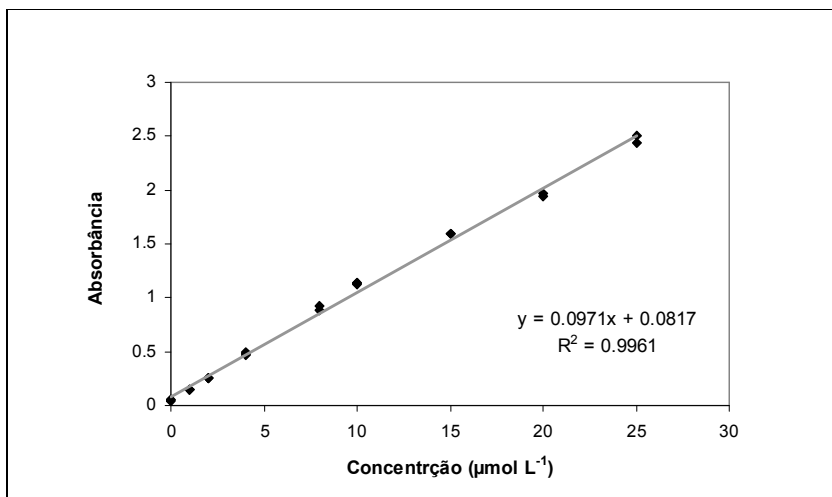


FIGURA 7 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ÍON NITRATO (NO_3^-), COM RESPECTIVA EQUAÇÃO E FATOR DE CORRELAÇÃO DA CURVA.

d) Nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$)

A curva de calibração do nitrogênio amoniacal (FIGURA 6) foi construída a partir das seguintes diluições em $\mu\text{mol L}^{-1}$: 0 - 0,5 - 1,0 - 3,0 - 5,0 - 8,0 - 10,0 - 15,0 - 20,0 - 25,0 e 30,0. Em seguida estão, respectivamente, a equação e o coeficiente de determinação da curva: $x = (y - 0,1165) / 0,0827$; $R^2 = 0,998$.

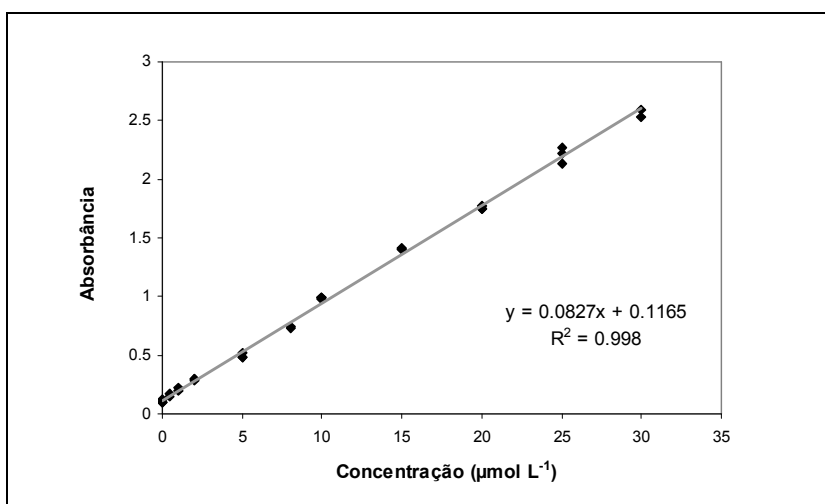


FIGURA 8 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO NITROGÊNIO AMONIAICAL ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$), COM RESPECTIVA EQUAÇÃO E FATOR DE CORRELAÇÃO DA CURVA.

Os dados de deposição atmosférica obtidos para os três setores da Baía de Paranaguá (Interno, Mediano e Externo) foram inseridos no modelo utilizado por Marone *et al.* (2005), contribuindo, assim, para o refinamento do balanço anual dos nutrientes na baía em questão. Ressalta-se que em função da lacuna nos dados de Antonina, os quais seriam referentes ao Setor Interno da Baía de Paranaguá, optou-se por utilizar para este setor os dados obtidos em Paranaguá, tendo em vista a proximidade entre os dois pontos, para que o modelo pudesse ser inteiramente contemplado.

O modelo utilizado por Marone *et al.* (2005) foi proposto no programa LOICZ e baseia-se num balanço de materiais conservativos (água e sal) e não conservativos (N e P). O programa LOICZ (*Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone*) tem por objetivo gerar modelos de balanço de água e de nutrientes inorgânicos e orgânicos visando principalmente às diferentes regiões costeiras do sistema terra (www.loicz.org). Para a descrição detalhada do modelo veja Gordon *et al.* (1996).

6 RESULTADOS

6.1 DEPOSIÇÃO TOTAL DE NUTRIENTES INORGÂNICOS EM PONTAL DO SUL E PARANAGUÁ

6.1.1 Quantificação da deposição

Os dados de deposição atmosférica dos nutrientes investigados nesse estudo são apresentados a seguir e sumarizados na tabela 2.

TABELA 2 - MÉDIA ARITMÉTICA, VALORES MÁXIMOS E MÍNIMOS DAS CONCENTRAÇÕES DOS NUTRIENTES INVESTIGADOS NESSE ESTUDO EM AMBOS OS PONTOS E ESTAÇÕES AMOSTRAIS (VALORES EM $\mu\text{mol L}^{-1}$), COM UM "n" AMOSTRAL= 36

NUTRIENTE	ESTAÇÃO	PONTO	Média Aritmética	Máximo	Mínimo
PO_4^{-3}	Seca	CEM	0,48	1,24	0,00
		PGOA	3,42	3,58	3,27
	Chuvosa	CEM	0,41	0,85	0,00
		PGOA	1,58	4,97	0,33
NO_2^-	Seca	CEM	0,05	0,08	0,02
		PGOA	0,15	0,16	0,15
	Chuvosa	CEM	0,07	0,15	0,03
		PGOA	0,16	0,35	0,03
NO_3^-	Seca	CEM	10,81	17,03	5,63
		PGOA	5,50	-----	-----
	Chuvosa	CEM	10,95	19,14	0,00
		PGOA	8,06	18,91	2,31
$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$	Seca	CEM	9,41	23,11	2,42
		PGOA	27,03	27,10	26,96
	Chuvosa	CEM	3,60	12,98	0,00
		PGOA	12,31	30,19	0,35

a) Fósforo

As concentrações de fósforo nas amostras da estação seca variaram de 0 a $1,24 \mu\text{mol L}^{-1}$ em Pontal do Sul e ficaram em torno de $3,40 \mu\text{mol L}^{-1}$ em Paranaguá, com valores máximos e mínimos de $3,58$ e $3,27 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Durante a estação chuvosa, os valores mínimos e máximos de concentração foram

respectivamente 0 e $0,85 \mu\text{mol L}^{-1}$ para Pontal e 0,33 e $4,97 \mu\text{mol L}^{-1}$ para Paranaguá.

b) Nitrito

Durante a estação seca, as concentrações aproximadas de nitrito variaram de $0,02$ a $0,08 \mu\text{mol L}^{-1}$ em Pontal do Sul e ficaram entre $0,15$ e $0,16 \mu\text{mol L}^{-1}$ em Paranaguá. Na estação chuvosa, as concentrações variaram de $0,03$ a $0,15 \mu\text{mol L}^{-1}$ em Pontal e de $0,03$ a $0,35 \mu\text{mol L}^{-1}$ em Paranaguá, aproximadamente.

c) Nitrato

As variações na concentração desse íon durante a estação seca ficaram entre $5,63$ e $17,03 \mu\text{mol L}^{-1}$ em Pontal do Sul e em torno de $5,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ em Paranaguá. Durante a estação chuvosa, os valores mínimos e máximos de concentração foram, respectivamente, 0 e $19,14 \mu\text{mol L}^{-1}$ para Pontal e 2,31 e $18,90 \mu\text{mol L}^{-1}$ para Paranaguá.

d) Nitrogênio amoniacal

Na estação seca, as concentrações de nitrogênio amoniacal variaram entre $2,42$ e $23,11 \mu\text{mol L}^{-1}$ em Pontal e, em Paranaguá, ficaram em torno de $27 \mu\text{mol L}^{-1}$. Durante a estação chuvosa, essas concentrações variaram de 0 a, aproximadamente, $12,98 \mu\text{mol L}^{-1}$ em Pontal e de $0,35$ a $30,18$ em Paranaguá.

6.1.2 Análise gráfica

Segundo o teste de normalidade de *Shapiro-Wilk*, os dados de nenhum dos nutrientes investigados apresentaram distribuição normal, mesmo após aplicação da forma mais drástica de transformação: $\ln(x+1)$. Além disso, de acordo com o teste *Levene* de homogeneidade de variâncias, apenas fosfato e nitrito apresentaram homogeneidade dos dados na comparação entre as estações e apenas os dados do nitrato foram homogêneos na comparação entre os pontos. Deste modo, optou-se pela utilização da estatística não-paramétrica para o processamento e comparação dos dados, com utilização do teste “U” de Mann-Whitney.

Contudo, o teste “U” pôde ser aplicado apenas para os nutrientes que apresentaram homogeneidade dos dados (já mencionados acima), sendo que em nenhum dos casos a diferença entre os valores médios foi considerada significativa, i.e. $p < 0,05$ (entre estações: fosfato $p = 0,666$ e nitrito $p = 0,449$; entre pontos: nitrato $p = 0,089$). Assim sendo, os resultados de todos os nutrientes foram apenas expostos graficamente e os valores médios foram descritos e comparados apenas em termos de tendências.

Para a avaliação gráfica, destaca-se que grandes erros e desvios padrões indicam grande variação dos valores.

a) Fosfato

A deposição atmosférica total do fosfato (FIGURA 7) apresentou tendência à valores mais elevados no ponto de Paranaguá tanto na estação seca quanto na chuvosa. Entre as estações, a seca apresentou valores médios de deposição de fosfato superiores aos da chuvosa para os dois pontos, sendo que em Paranaguá foi possível visualizar essa diferença entre as estações, enquanto que em Pontal do Sul

os valores médios de deposição de fosfato apresentaram apenas uma leve tendência a um incremento durante a estação seca. Verifica-se uma grande variação dos valores para Paranaguá na estação chuvosa.

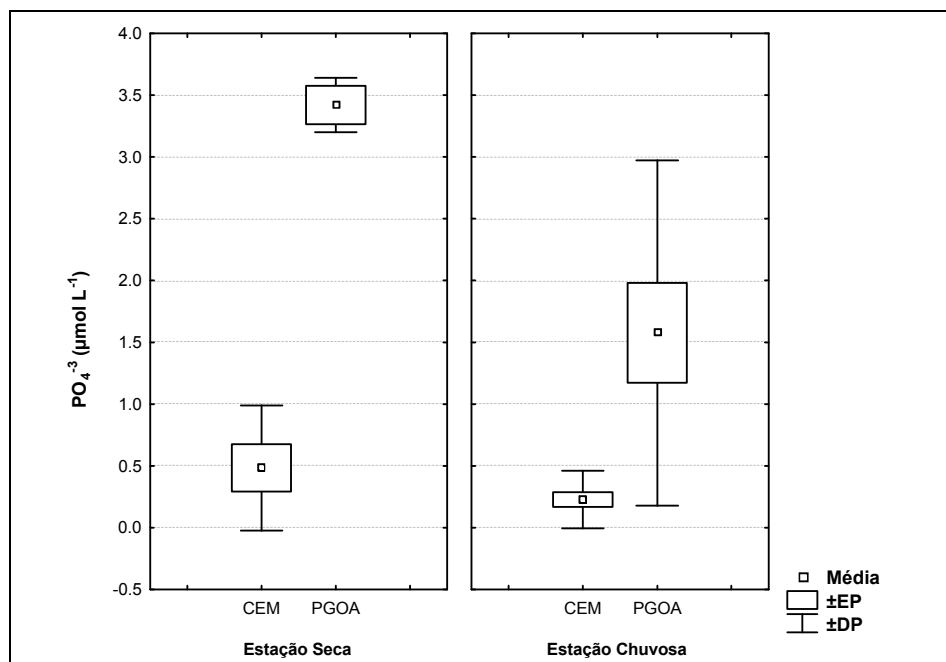


FIGURA 9 - FOSFATO TOTAL NOS PONTOS E NAS ESTAÇÕES AMOSTRAIS.

b) Nitrito

O íon nitrito também apresentou valores médios de deposição atmosférica total (FIGURA 8) tendendo a um aumento no ponto de Paranaguá, em ambas as estações. Na comparação entre as estações, foram verificados valores médios de deposição com uma leve tendência à valores mais elevados durante a estação chuvosa, tanto em Pontal do Sul quanto em Paranaguá, ressaltando-se que foi observada uma grande variação dos valores para Paranaguá na estação chuvosa.

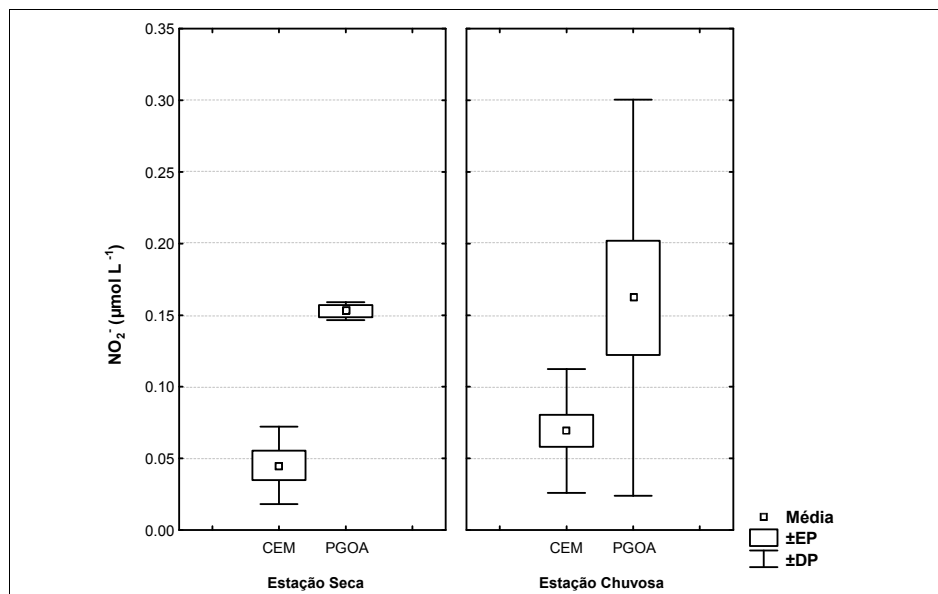


FIGURA 10 - NITRITO TOTAL NOS PONTOS E NAS ESTAÇÕES AMOSTRAIS.

c) Nitrato

A deposição atmosférica total de nitrato (FIGURA 9) apresentou, em ambas as estações, valores médios tendendo a um incremento para o ponto de Pontal do Sul, diferentemente do observado para os demais nutrientes investigados neste estudo. Entre as estações, no entanto, não foi observada tendência alguma para nenhum dos dois pontos, pela proximidade dos valores.

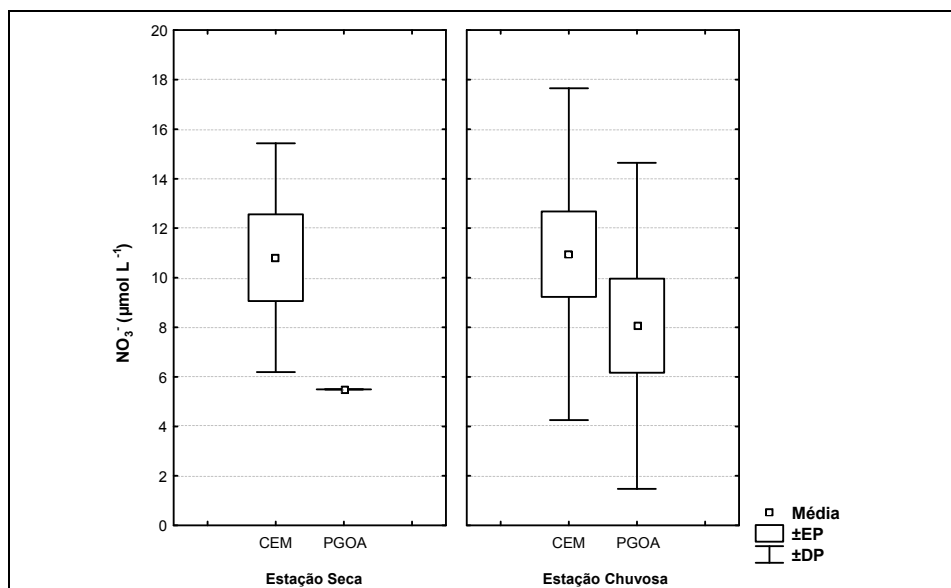


FIGURA 11 - NITRATO TOTAL NOS PONTOS E NAS ESTAÇÕES AMOSTRAIS.

d) Nitrogênio amoniacal

Em ambas as estações, os valores médios de deposição atmosférica total de nitrogênio amoniacal (FIGURA 10) apresentaram uma tendência de aumento no ponto de Paranaguá. Na comparação dos valores médios de deposição atmosférica entre as estações, houve uma tendência à valores maiores durante a estação seca em ambos os pontos.

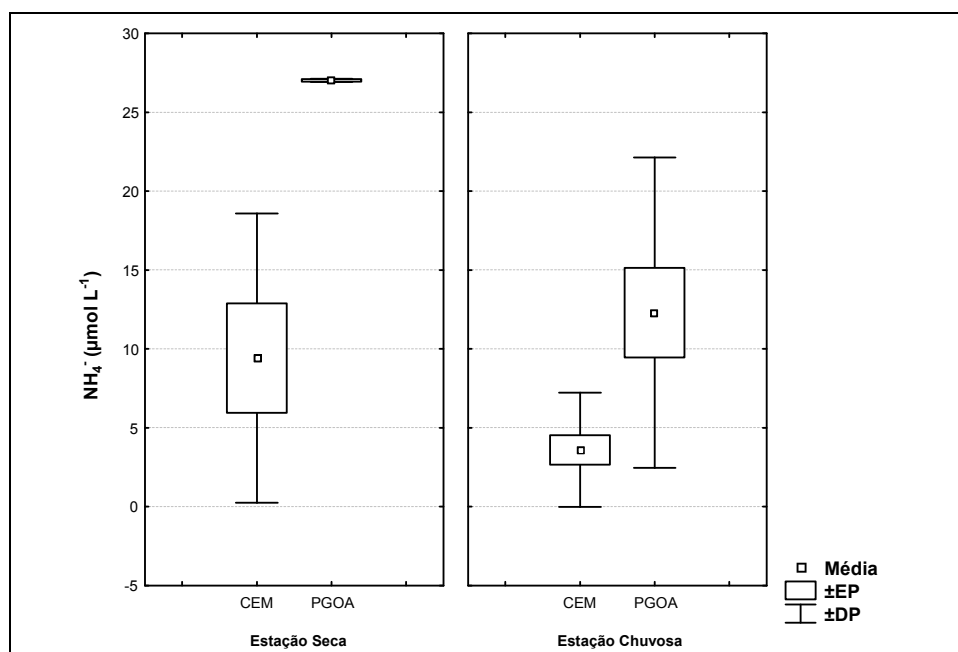


FIGURA 12 - NITROGÊNIO AMONIAICAL TOTAL NOS PONTOS E NAS ESTAÇÕES AMOSTRAIS.

6.1.3 Análise dos componentes principais (PCA)

A análise dos componentes principais explicou um total de 83,59% da variabilidade dos dados, sendo o componente 1 responsável por 53,11% e o componente 2 por 30,58% dessa explicação. As variações estão em função dos fatores agrupadores: estação e ponto amostral.

A interpretação do componente 1 do PCA acusa uma ausência de correlação clara entre as concentrações dos nutrientes investigados e as estações (seca e

chuvosa) (FIGURA 11), já que não houve agrupamentos separados para cada estação. Isto indica que não existem diferenças na deposição atmosférica entre as estações, ainda que a análise gráfica univariada tenha pressuposto algumas diferenças de deposição entre as estações.

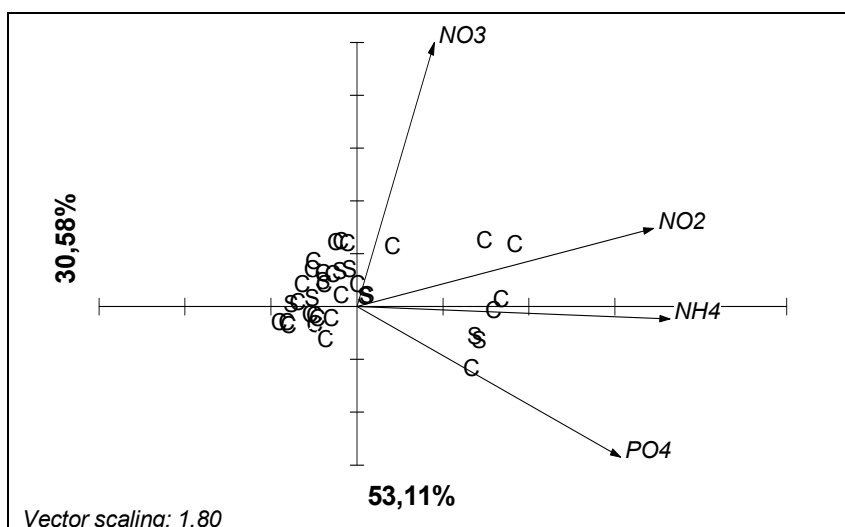


FIGURA 13 - ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS, FOCANDO A DISTRIBUIÇÃO DAS ESTAÇÕES DO ANO. C= ESTAÇÃO CHUVOSA E S= ESTAÇÃO SECA.

Tendo por foco a distribuição dos pontos amostrais, no entanto, a avaliação do componente 1 identificou uma correlação entre a deposição atmosférica dos íons nitrito, nitrogênio amoniacal e fosfato e o ponto de Paranaguá (ponto 2) (FIGURA 12), com uma tendência a valores mais elevados neste ponto. No caso do nitrato, verificou-se que este íon foi tendenciado pelo ponto de Pontal do Sul (ponto 1).

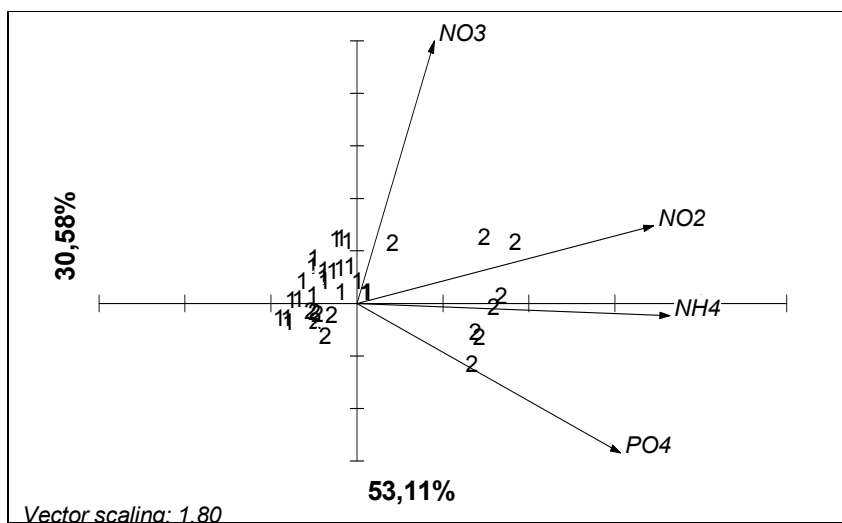


FIGURA 14 - ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS, FOCANDO A DISTRIBUIÇÃO DOS PONTOS AMOSTRAIS. 1= PONTAL DO SUL E 2= PARANAGUÁ.

6.1.4 A contribuição das formas químicas inorgânicas do nitrogênio na deposição atmosférica total de nitrogênio inorgânico

Neste tópico assume-se que a soma das três formas fixadas no nitrogênio analisadas neste estudo corresponde a 100% do nitrogênio inorgânico depositado. Ressalta-se que as coletas “U” representam coletas únicas, ou seja, que foram apenas realizadas em Pontal do Sul, em função das facilidades de coleta geradas pela proximidade deste ponto.

A deposição atmosférica de nitrogênio inorgânico na forma de nitrato e nitrogênio amoniacal foi muito superior à observada para a deposição na forma de nitrito em ambos os pontos e estações de coleta.

Em Pontal do Sul (FIGURA 13) a parcela de nitrato se mostrou superior a de nitrogênio amoniacal em todas as coletas, com exceção da coleta de outubro de 2007, durante a estação seca (ES). Tendo por base o total de nitrogênio inorgânico depositado neste ponto, a coleta de outubro de 2007 apresentou as menores contribuições de nitrito (0,056%) e de nitrato (29,29%) e a maior contribuição de

nitrogênio amoniacal 70,66%). Na coleta única de fevereiro de 2008, durante a estação chuvosa (EC), contudo, observou-se o oposto, sendo que os íons nitrito e nitrato contribuíram com respectivamente 4,63% e 95,37% do total de nitrogênio inorgânico depositado e o nitrogênio amoniacal apresentou contribuição nula.

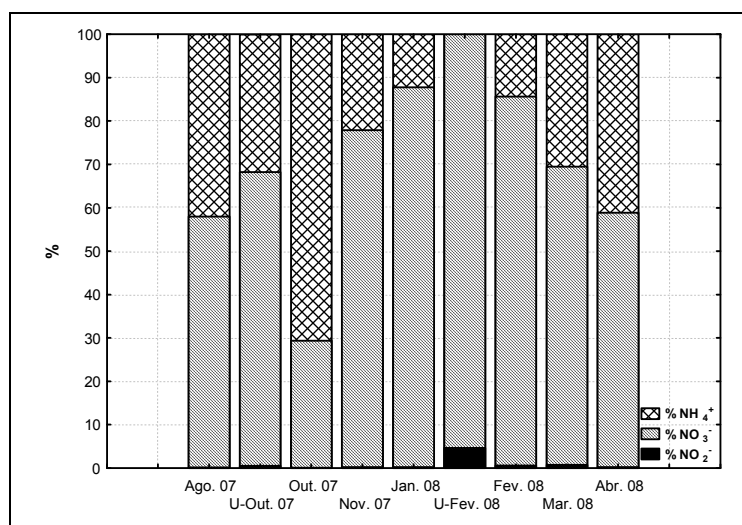


FIGURA 15 - CONTRIBUIÇÃO DAS FORMAS QUÍMICAS DO NITROGÊNIO NA DEPOSIÇÃO TOTAL DE NITROGÊNIO INORGÂNICO EM PONTAL DO SUL.

Já em Paranaguá (FIGURA 14), o nitrogênio amoniacal apresentou maior contribuição do que a do íon nitrato em todas as coletas, com exceção de janeiro de 2008, na estação chuvosa. O nitrito contribuiu com um mínimo de 0,11% em agosto de 2007 (ES) e, em abril de 2008 (EC), com um máximo de 0,98% do total de nitrogênio inorgânico depositado neste ponto. A contribuição mínima de nitrato foi de 14,51% também em agosto de 2007 (ES) e sua contribuição máxima foi de 66,80% em janeiro de 2008 (EC). O nitrogênio amoniacal apresentou sua contribuição mínima (32,57%) em janeiro de 2008 (EC) e máxima (85,39%) em agosto de 2007 (ES).

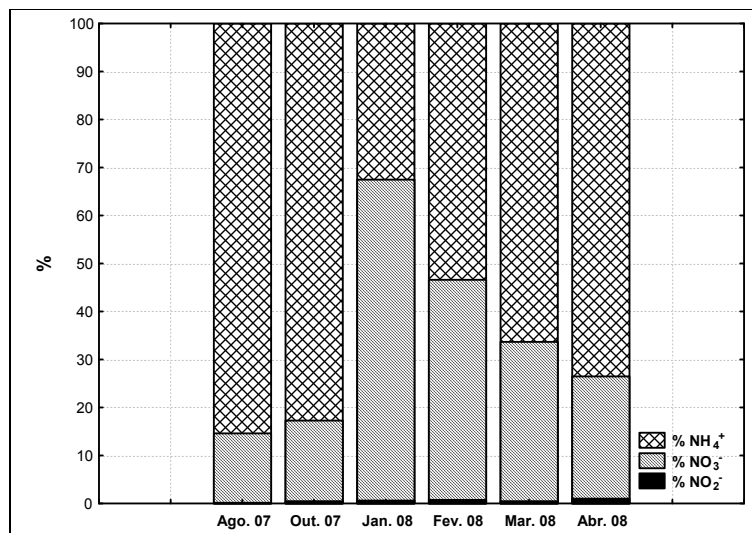


FIGURA 16 - CONTRIBUIÇÃO DAS FORMAS QUÍMICAS DO NITROGÊNIO NA DEPOSIÇÃO TOTAL DE NITROGÊNIO INORGÂNICO EM PARANAGUÁ.

6.1.5 pH da água da chuva

Em ambos os pontos amostrais, a acidez da água da chuva foi levemente superior na estação chuvosa (pH médio Pontal= 5,15; pH médio Paranaguá= 5,80) do que na estação seca (pH médio Pontal= 5,26; pH médio Paranaguá= 5,94). Em Pontal, os valores mínimos e máximos de pH foram, respectivamente, 4,74 e 5,92 para a estação seca e 4,50 e 6,16 para a chuvosa. Em Paranaguá, os valores de pH ficaram em torno do valor médio durante a estação seca e durante a chuvosa, verificou-se um mínimo de 5,13 e máximo de 6,58 de pH.

No geral, a maioria das amostras (66,67%) exibiu pH abaixo de 5,61 (o pH de referência, resultante da dissolução do CO₂ atmosférico na água da chuva). Entre as amostras de Pontal do Sul essa porcentagem foi superior, com 89,47% das amostras exibindo pH inferior ao pH de referência. Nas amostras de Paranaguá observou-se o comportamento inverso, sendo que 72,73% das amostras apresentaram valor de pH superior ao do pH de referência.

Vale destacar que sob baixos pHs é grande a probabilidade de que o íon amônio perfaça quase 100% do nitrogênio amoniaco presente no ambiente (DE MELLO, 2007b - *comun. pess.*). Dessa forma, a partir daqui, tendo conhecimento do pH mais baixo da água da chuva, o nitrogênio amoniaco será tratado unicamente como íon amônio.

Com o auxílio de uma regressão simples entre pH e nitrato, verificou-se que o pH da chuva apresentou uma correlação inversamente proporcional à concentração desse íon ($R = -0,47$), confirmando o afirmado por De Mello (2001) de que o nitrato é um dos principais íons responsáveis pela acidez livre da água da chuva. Entretanto essa correlação apresentou um baixo percentual de explicação ($R^2 = 0,22$), o que indica que, em realidade, a variabilidade do pH não é explicada pela concentração de nitrato.

Vale ressaltar que se aplicou uma regressão simples entre o pH e todos os demais nutrientes investigados nesse estudo (todas com baixos coeficientes de determinação e, portanto, baixa explicação da variação dos valores de pH), contudo apenas com o íon nitrato observou-se uma correlação inversa (TABELA 3).

TABELA 3 - VALORES DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R) E DE DETERMINAÇÃO (R^2) PARA AS REGRESSÕES ENTRE O pH E OS NUTRIENTES INVESTIGADOS NESSE ESTUDO

pH versus	R	R^2
PO₄⁻³	0,59	0,35
NO₂⁻	0,39	0,16
NO₃⁻	-0,47	0,22
NH₄⁺	0,50	0,25

6.1.6 Volume de chuva versus concentração dos nutrientes investigados

As correlações entre volume de chuva e concentração dos nutrientes analisados também apresentaram baixos coeficientes de determinação (TABELA 4),

indicando que as variações nas concentrações dos nutrientes não podem ser explicadas pelo volume de chuva.

TABELA 4 - VALORES DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R) E DE DETERMINAÇÃO (R^2) PARA AS REGRESSÕES ENTRE O VOLUME DE CHUVA E OS NUTRIENTES INVESTIGADOS NESSE ESTUDO

Volume de chuva versus	R	R²
PO₄⁻³	0,24	0,06
NO₂⁻	0,35	0,12
NO₃⁻	0,37	0,14
NH₄⁺	0,44	0,19

Destaca-se, no entanto, que este estudo trabalhou com um baixo “n” amostral ocasionado, principalmente, pela perda do ponto de Antonina. Assim, assume-se a possibilidade de que certas tendências e correlações não tenham sido encontradas em função desse baixo número de amostras.

6.1.7 Deposição total de nutrientes numa coleta com período prolongado (15 dias de exposição)

Os dados referentes à primeira coleta, realizada no mês de Agosto de 2007 (ES) (TABELA 5), na qual os coletores foram mantidos expostos durante 15 dias devido à falta de chuva, foram tratados separadamente por não poderem ser comparados aos dados das demais coletas, já que foram obtidos em períodos de amostragem diferentes.

Nessa coleta, as concentrações dos íons fosfato, nitrito e amônio se mostraram mais elevadas para as amostras de Paranaguá, ainda que essa superioridade não possa ser estatisticamente comprovada, devido ao baixo número de amostras, o que inviabilizou qualquer análise estatística. As concentrações de

nitrito total, apesar de altas, foram praticamente homogêneas para os dois pontos amostrados.

As amostras de Pontal, por sua vez, apresentaram concentrações similares às encontradas nas amostras das demais coletas (de 7 dias de amostragem) para todos os nutrientes investigados, com exceção da concentração do íon nitrito, que, como já mencionado acima, apresentou valores bastante elevados também neste ponto.

A precipitação pluviométrica durante o período de coleta foi quase nula, ocorrendo apenas em 3 dos 15 dias de exposição dos coletores, contabilizando um total de chuva acumulado de apenas 0,8 mm (dado da estação meteorológica do Centro de Estudos do Mar - CEM).

TABELA 5 - CONCENTRAÇÕES (EM $\mu\text{mol L}^{-1}$) DOS NUTRIENTES INVESTIGADOS PARA A COLETA DE 15 DIAS DE EXPOSIÇÃO NA ESTAÇÃO SECA

Ponto	PO_4^{3-}	NO_2^-	NO_3^-	$\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$
1 – CEM*	0,67	0,07	29,17	21,22
2 – PGOA**	20,28	0,19	26,07	153,45

* Valores de um coletor apenas.

** Média dos valores de dois coletores.

As elevadas concentrações de nutrientes verificadas nas amostras dessa coleta para o ponto de Paranaguá podem estar vinculadas à deposição seca de partículas, já que quase não houve precipitação pluviométrica durante as duas semanas de coleta.

No entanto, faz-se uma ressalva, pois por esta ter sido uma coleta única, no sentido de tempo de amostragem e quantidade de precipitação, é possível apenas especular as causas dos valores encontrados.

A possibilidade de contaminação das amostras também não pode ser descartada, dada a acentuada diferença observada entre os pontos amostrados. Contudo esta é uma possibilidade menos provável, pois todos os procedimentos de

coleta e de análises utilizados foram similares para as amostras dos dois pontos. Além disso, o aumento nas concentrações foi observado para todos os nutrientes investigados.

6.2 DEPOSIÇÃO TOTAL DE NUTRIENTES INORGÂNICOS EM ANTONINA

Reafirma-se que os resultados obtidos para o ponto de Antonina não puderam ser considerados na compilação das taxas de deposição total de nutrientes para o eixo leste-oeste do CEP, já que, em praticamente todas as coletas nesse ponto, as amostras (incluindo os 3 coletores) foram contaminadas por dejetos de aves.

Os únicos dados obtidos para este ponto (TABELA 6) referem-se à coleta de Janeiro de 2008, durante a estação chuvosa, e são dados unitários, ou seja, obtidos de apenas uma amostra, de um único coletor (o único que não havia sido contaminado).

TABELA 6 - CONCENTRAÇÕES (EM $\mu\text{mol L}^{-1}$) DOS NUTRIENTES INVESTIGADOS OBTIDAS PARA ANTONINA NA ESTAÇÃO CHUVOSA (DADOS REFERENTES A UMA AMOSTRA)

PO_4^{3-}	NO_2^-	NO_3^-	$\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$	pH
0,76	0,06	4,12	1,50	5,84

6.3 A CONTRIBUIÇÃO ATMOSFÉRICA PARA O BALANÇO DE N E P PARA A BAÍA DE PARANAGUÁ

Os resultados do balanço de nitrogênio e fósforo com a inclusão dos aportes atmosféricos estimados neste estudo são apresentados nas tabelas 7 e 8. Cabe esclarecer que valores positivos do delta DIN (nitrogênio inorgânico dissolvido) e delta DIP (fósforo inorgânico dissolvido) indicam que o compartimento (setor) atuou

como uma fonte do constituinte em questão. Inversamente, valores negativos, indicam que o compartimento atuou como um sumidouro ou retentor desses constituintes.

TABELA 7 - FLUXOS DE N E P INORGÂNICOS DISSOLVIDOS NO EIXO LESTE-OESTE DO CEP, DURANTE A ESTAÇÃO CHUVOSA. SAA= SEM O APORTE ATMOSFÉRICO; CAA= COM O APORTE ATMOSFÉRICO

SETOR	PROCESSO	Taxa (mmol m ⁻² d ⁻¹) SAA	Taxa (mmol m ⁻² d ⁻¹) CAA	Taxa (10 ³ mol d ⁻¹) SAA	Taxa (10 ³ mol d ⁻¹) CAA
INTERNO	ΔDIP	+0,07	+0,06	+3,3	+3,2
	ΔDIN	-0,6	-0,58	-28	-29
MEDIANO	ΔDIP	+0,02	+0,02	+2	+2
	ΔDIN	+0,1	+0,08	+11	+8
EXTERNO	ΔDIP	+0,06	+0,06	+11	+11
	ΔDIN	+0,3	+0,3	+55	+51

Como pode ser observado na tabela 7, a inserção dos aportes atmosféricos alterou os balanços de N, nos setores mediano e externo, especialmente no período chuvoso, o que não ocorre para o fósforo. Além disso, verifica-se que na estação chuvosa, o aporte atmosférico foi responsável por uma considerável entrada de N “novo” para o sistema. Assim, é provável que uma parcela do N estimado pela primeira versão do modelo como sendo produzida pelos setores mediano e externo, tenha em realidade, uma origem atmosférica.

TABELA 8 - FLUXOS DE N E P INORGÂNICOS DISSOLVIDOS NO EIXO LESTE-OESTE DO CEP, DURANTE A ESTAÇÃO SECA. SAA = SEM O APORTE ATMOSFÉRICO; CAA = COM O APORTE ATMOSFÉRICO

SETOR	PROCESSO	Taxa (mmol m ⁻² d ⁻¹) SAA	Taxa (mmol m ⁻² d ⁻¹) CAA	Taxa (10 ³ mol d ⁻¹) SAA	Taxa (10 ³ mol d ⁻¹) CAA
INTERNO	ΔDIP	-0,002	-0,002	-0,1	-0,1
	ΔDIN	-0,1	-0,1	-3,1	-3,6
MEDIANO	ΔDIP	-0,04	-0,04	-3,6	-3,7
	ΔDIN	-1	-1	-91	-93
EXTERNO	ΔDIP	+0,02	+0,02	+3,4	+3,2
	ΔDIN	+0,2	+0,2	+40	+38

Na estação seca (TABELA 8), embora com menor magnitude, o setor externo apresentou o mesmo padrão do período chuvoso, funcionando como uma fonte de

N. A inserção dos dados do aporte atmosférico mostra que uma parte desta produção corresponde ao aporte pela deposição total, não podendo ser unicamente considerada produto de processos internos. No setor mediano, em contrapartida, verificou-se uma retenção de N. Após inserção do aporte atmosférico no modelo, verificou-se um aumento na magnitude desta retenção, evidenciando que houve um consumo maior de N por este compartimento.

As alterações verificadas se refletem no balanço anual do N para o sistema todo (somatória dos fluxos dos três setores do eixo leste-oeste) (TABELA 9).

TABELA 9 - FLUXOS ANUAIS DE N E P INORGÂNICOS DISSOLVIDOS NO EIXO LESTE-OESTE DO CEP. SAA= SEM O APORTE ATMOSFÉRICO; CAA= COM O APORTE ATMOSFÉRICO

PROCESSO	Taxa ($10^6 \text{ mol ano}^{-1}$)	Taxa ($10^6 \text{ mol ano}^{-1}$)
	SAA	CAA
Δ DIP	+3,0	+2,9
Δ DIN	-3,0	-5,3

7 DISCUSSÃO

7.1 METODOLOGIA E PROCESSOS

7.1.1 *Dificuldades em se trabalhar com a deposição atmosférica – Amostragem*

Em termos gerais, a primeira grande dificuldade em se trabalhar com deposição atmosférica consiste nas incertezas da amostragem, em função da grande dinâmica atmosférica, e na facilidade de que erros (que podem ser oriundos tanto de contaminações como de perdas) sejam inseridos nas amostras durante as coletas ou durante a sua conservação.

Como relatado anteriormente, a maior dificuldade encontrada no presente estudo foi a localização dos coletores no setor interno do CEP. A contaminação dos artefatos pelas fezes de aves determinou a exclusão da maior parte dos resultados obtidos neste ponto.

Dämmgen *et al.* (2005) fizeram várias considerações importantes, relativas às dificuldades e incertezas em se trabalhar com deposição atmosférica total. Segundo os autores, o erro primordial em trabalhos de deposição atmosférica total consiste no fato de que, a princípio, a deposição total (“bulk deposition”) é definida como a soma das deposições apenas úmida e de partículas sedimentáveis (FIGURA 15), mas que na prática essa soma também inclui, em termos de deposição seca, a deposição simultânea de gases e aerossóis.

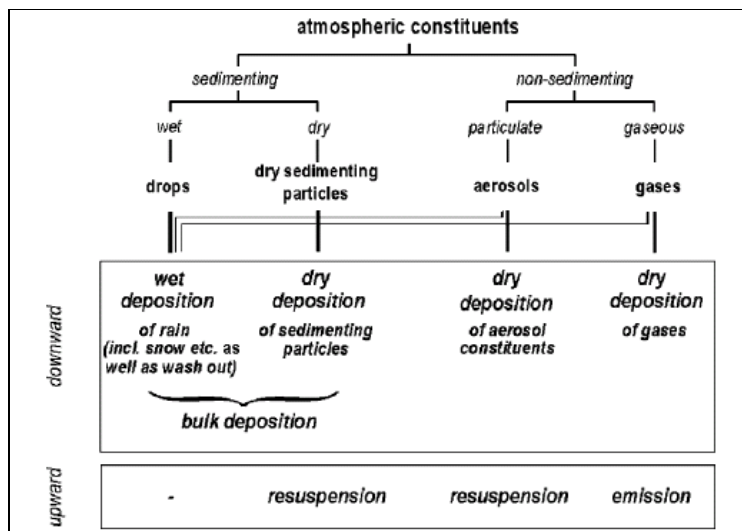


FIGURA 17 - (CONCEITUAL) DIFERENCIAÇÃO DOS CONSTITUINTES DO AR COM RESPEITO AS SUAS PROPRIEDADES DEPOSICIONAIS (TAMANHO DE PARTÍCULA E ESTADO DA MATÉRIA). FONTE: DÄMMGEN ET AL. (2005).

Estes mesmos autores ainda alertam que, a depender da estratégia amostral, a deposição total também pode incluir uma contribuição de partículas que foram ressuspensas do solo e da vegetação do entorno pelo vento, partículas estas que não representam um aporte líquido para o ecossistema. Dessa forma, é importante que as amostragens sejam designadas a minimizar esses fluxos “internos”, por meio de considerações cuidadosas quanto à localização e altura dos coletores.

Pollmana *et al.* (2002), por exemplo, implantaram seus coletores em torres de 15 m de altura, com o objetivo de coletar a deposição antes que esta entrasse em contato com partículas ressuspensas próximo à interface ar-terra, minimizando assim qualquer influência de partículas localmente originadas sobre a deposição atmosférica. Os autores alertam que a entrada de partículas originadas localmente estaria representando mais propriamente um componente da reciclagem do que uma entrada líquida real para o sistema.

No presente estudo, especula-se a ocorrência da interferência da ressuspensão de partículas localmente do solo, nas estimativas de deposição total

de P, constituindo um fluxo secundário para os coletores, como será discutido em mais detalhe na seção 7.2.

Além disso, para que a integridade físico-química das amostras de deposição atmosférica (sobretudo das de deposição total) seja preservada, tanto a duração das amostragens, quanto o tempo que as amostras permanecem estocadas até a sua análise, também devem ser monitorados.

Krupa (2002), em sua revisão, afirma que existem inúmeras evidências de que amostragens prolongadas podem causar perdas substanciais de alguns constituintes atmosféricos, principalmente no que tange aos constituintes nitrogenados, aos elementos traços e às espécies voláteis ou semi-voláteis (e.g. NH_4^+), os quais são freqüentemente sub-estimados.

Ainda segundo Krupa (2002), essas perdas podem estar associadas a:

- a) adsorção ou absorção de certos constituintes químicos às superfícies do coletor;
- b) mudanças no equilíbrio químico entre as frações solúvel e insolúvel;
- c) perdas por evaporação da água dos coletores;
- d) perdas de certos constituintes dissolvidos por volatilização;
- e) oxidação de algumas espécies iônicas inicialmente coletadas em suas formas reduzidas; e
- f) consumo ou imobilização microbiana de alguns elementos para seu crescimento.

Nesse contexto, CAMPOS *et al.* (1998), realizaram suas coletas de deposição total utilizando frascos coletores revestidos com papel alumínio, por exemplo, para minimizar reações mediadas por microorganismos e/ou mudanças fotoquímicas possíveis de ocorrer durante o período de exposição das amostras no coletor.

No presente estudo, os frascos coletores não foram protegidos da ação dos microorganismos. O tempo de exposição foi excessivo apenas na amostragem de agosto de 2007, em virtude da taxa de precipitação pluviométrica extremamente reduzida neste período.

Do mesmo modo, algumas variações na composição química da água da chuva também podem ocorrer no decorrer de um evento de precipitação (DE MELLO, 1988). Sabe-se, por exemplo, que um evento chuvoso tende a “lavar” a atmosfera, retirando partículas e outros constituintes nela disponibilizados durante os períodos de estiagem. Segundo De Souza *et al.* (2006), evidência disso é a relação inversa que há entre o total de íons dissolvidos e a quantidade de chuva precipitada, sugerindo que a maior parte dos íons presentes na água da chuva se incorpora a ela durante a precipitação, processo conhecido como remoção abaixo da nuvem (“below-cloud removal”) (DE MELLO; DE ALMEIDA, 2004).

Assim, dependendo da intensidade e quantidade da precipitação e se esta ocorre após um período de estiagem ou entre eventos chuvosos, a parcela de constituintes (dissolvidos e particulados) retirada da atmosfera pode variar bastante (DE MELLO, 1988).

Em síntese, quando se trabalha com deposição atmosférica, deve-se sempre atentar tanto para o tipo e material dos coletores, quanto para o período de amostragem, levando em consideração também os objetivos dos estudos e o tipo de deposição com o qual se trabalha – apenas seca, apenas úmida e/ou total – para que erros sejam minimizados.

7.1.2 Dificuldades em se trabalhar com a deposição atmosférica – Análise

A técnica analítica também deve ser adequada aos constituintes que se deseja analisar, uma vez que cada técnica possui seu próprio limite de detecção ou sensibilidade do método.

Krupa (2002) destaca que as técnicas analíticas vêm evoluindo bastante nos últimos anos, por exemplo, passando da colorimetria, para a cromatografia de íons, para a eletroforese capilar e esses avanços analíticos permitiram uma melhor detecção e um melhor entendimento da composição, das reações e dos processos que envolvem o compartimento atmosférico.

Vale destacar, no entanto, que a padronização das técnicas de coleta ainda é mais importante do que o quesito analítico, uma vez que esse último pode ser resolvido com uma boa calibração dos equipamentos.

7.1.3 Diferenças metodológicas

Dos trabalhos de deposição atmosférica total existentes na literatura, observa-se uma grande variedade de metodologias e materiais de coleta, além da utilização de inúmeras técnicas analíticas para um mesmo fim.

Em termos gerais, percebe-se que essa grande variedade de materiais e de procedimentos amostrais e analíticos surge, principalmente, da necessidade de adequação das amostragens e análises aos objetivos do estudo e à logística e infraestrutura disponíveis.

No entanto, considerando-se que cada método de amostragem e cada técnica analítica introduz um erro específico nos valores, a comparação dos dados obtidos

por metodologias amostrais e/ou técnicas analíticas diferentes pode se torna, de certa forma subjetiva, ou ficar comprometida.

Deste modo, seria preferível que procedimentos padrões para amostragem da deposição atmosférica (como material e tempo de exposição dos coletores) fossem mais bem difundidos e que as técnicas analíticas também fossem padronizadas em função do constituinte a ser analisado. Isso garantiria que os trabalhos gerados em qualquer lugar do mundo pudessem ser comparados com maior precisão.

7.1.4 A contribuição orgânica sobre a deposição atmosférica

As espécies orgânicas já são, há algum tempo, reconhecidas como constituintes da atmosfera. Cornell *et al.* (1995) já alertavam que a contribuição orgânica sobre a deposição atmosférica de nitrogênio poderia até mesmo estar dobrando a entrada atmosférica desse nutriente para um sistema.

Atualmente sabe-se que uma parte ainda desconhecida da produção primária dos oceanos pode também estar sendo suportada pelos nutrientes em suas formas orgânicas (ZEHR *et al.*, 2002), contrariando o conhecimento anteriormente difundido, de que apenas nutrientes inorgânicos oriundos do intemperismo (produção primária “nova”) ou da própria remineralização da matéria orgânica já produzida (produção primária “remineralizada”) pudessem mediar esse processo.

Conforme Whitall *et al.* (2003), as precipitações (chuva, neve, neblina, etc) contêm uma variedade de espécies nitrogenadas (orgânicas e inorgânicas), sendo que muitas delas são biologicamente disponíveis, podendo estar tanto na forma inorgânica (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+), quanto orgânica (aminoácidos, peroxiacetilnitrato [PAN], uréia).

Dessa forma, Peierls e Paerl (1997) afirmam que, ainda que não se entenda completamente a biodisponibilidade dos nutrientes em suas formas orgânicas, sabe-se que o nitrogênio orgânico dissolvido provindo da atmosfera é, pelo menos, parcialmente disponível para a produção primária e, como tal, também deveria ser incluído nos estudos dos efeitos da entrada de N atmosférico sobre a produtividade marinha.

7.2 VARIACÕES SAZONAIS E ESPACIAIS NAS TAXAS DE DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DE NUTRIENTES INORGÂNICOS

A ausência de diferenças nos valores médios de deposição entre as estações seca e chuvosa indica que não houve, nesse estudo, variações temporais/sazonais claras na deposição atmosférica dos nutrientes investigados para a região da Baía de Paranaguá. Hertel e Skov (1996) também registraram a ausência de variações sazonais sobre a deposição atmosférica de espécies nitrogenadas inorgânicas, para a costa da Dinamarca. Por outro, De Mello (2001) verificou na região da Baía de Guanabara um claro enriquecimento dos íons NO_3^- e NH_4^+ durante a estação seca, comportamento este, que o autor sugere como sendo função de uma maior incorporação de formas iônicas ácidas à chuva durante a estação chuvosa.

Na comparação entre os pontos amostrais, a deposição atmosférica de todos os nutrientes analisados nesse estudo, com exceção do íon NO_3^- , tenderam a um incremento no ponto de Paranaguá. Essa superioridade dos valores médios de deposição atmosférica verificada para Paranaguá pode estar vinculada à presença de uma maior quantidade de fontes antrópicas desses nutrientes no ponto em questão.

A principal fonte natural de fósforo (P) para a atmosfera são as partículas de poeira terrígena ricas nesse nutriente (GUERZONI *et al.*, 1999; CARBO *et al.*, 2005). Recentemente, no entanto, as atividades antrópicas têm sido consideradas uma das maiores fontes de P para a atmosfera (TSUKUDA *et al.*, 2005). Dentre as fontes antrópicas de ferro para a atmosfera estão: a queima de combustíveis fósseis e os fertilizantes agrícolas (dos quais P é um dos constituintes majoritários) (TSUKUDA *et al.*, 2005).

No caso de Paranaguá, a disponibilidade de fósforo na atmosfera pode estar vinculada às atividades portuárias de carga e descarga de granéis, que lançam uma grande quantidade de poeira no ar; à queima de combustíveis dos automóveis; às indústrias de fertilizantes e ao transporte desses fertilizantes em esteiras mecânicas abertas; ou ainda a fenômenos naturais, como a ocorrência de ventos mais intensos, que possam porventura ressuspender material terrígeno.

Deste modo, é grande a probabilidade de que partículas terrígenas localmente ressuspendidas tenham sido adicionadas aos coletores, contribuindo para uma possível “sobre-estimativa” da entrada atmosférica de fósforo neste ponto, já que, de acordo com Dämmgen *et al.* (2005), a entrada de partículas localmente originadas não é considerada uma entrada atmosférica líquida para o sistema.

No que tange às fontes de nitrogênio para a atmosfera, De Souza *et al.* (2006), atribuem os sistemas de descarte de esgotos sanitários, os rios e canais receptores de grandes quantidades de esgotos não tratados, os depósitos de lixo e os aterros sanitários, as emissões agrícolas (tanto de fertilizantes químicos quanto de dejetos animais), a queima de biomassa (em períodos de estiagem), como algumas das principais fontes antrópicas emissoras de amônia (NH₃) para a atmosfera. No caso dos óxidos de nitrogênio (NO_x), sua principal fonte antrópica é a

queima de combustíveis fósseis, que também libera gás NH_3 , mas em menor quantidade do que as demais fontes já citadas (WHITALL *et al.* 2003).

Na região de Paranaguá, são encontradas todas as fontes antrópicas de nitrogênio acima citadas, sendo que as mais potencialmente significativas seriam: algumas indústrias de fertilizantes e o transporte desses fertilizantes em esteiras mecânicas abertas; a maior quantidade de automóveis e, conseqüentemente, a grande queima de combustíveis fósseis; os esgotos despejados *in natura* nos corpos d'água; e os grandes lixões e aterros sanitários.

Considerando os resultados obtidos na avaliação da contribuição das formas químicas do nitrogênio sobre a deposição atmosférica total de nitrogênio inorgânico, verifica-se que a participação do íon nitrato e do nitrogênio amoniacal foi muito superior à do íon nitrito.

Os baixos valores encontrados para o íon nitrito em ambos os pontos e estações amostrais, assim como a sua baixa participação na deposição atmosférica total de nitrogênio inorgânico, estão provavelmente vinculados a sua alta reatividade e instabilidade.

Esses resultados estão de acordo com o afirmado por Jickells (1998) de que na água da chuva, o nitrogênio inorgânico encontra-se natural- e predominantemente em suas formas mais oxidada (NO_3^-) e mais reduzida ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$), ainda que cada uma dessas formas possua fontes terrígenas bem distintas. Além disso, Whitall *et al.* (2003) também afirmam que os óxidos de nitrogênio (NO_x) são normalmente a principal forma dissolvida de nitrogênio na chuva, mas que dependendo da área e de quais fontes emissoras estão presentes, o nitrogênio amoniacal (NH_3 e NH_4^+) podem assumir o papel de componentes majoritários.

Nesse contexto, a maior participação do íon amônio observada em Paranaguá, foi possivelmente induzida pela existência de uma maior quantidade de fontes potenciais de nitrogênio amoniacal nesse ponto: esgotos lançados *in natura* nos corpos d'água, lixões e aterros sanitários mais expressivos e atividades agrícolas desenvolvidas ao redor da cidade. Já em Pontal do Sul, a maior contribuição do íon nitrato pode estar vinculada tanto à influência do aerossol marinho, quanto à distância da fonte, o que estaria permitindo que o nitrogênio amoniacal, oriundo de Paranaguá, fosse oxidado na atmosfera a NO_3^- antes da sua deposição em Pontal.

Conforme observado amplamente, este trabalho também acusou uma deposição atmosférica total do nitrogênio inorgânico (soma das formas NO_2^- , NO_3^- e nitrogênio amoniacal) muito superior a do fósforo inorgânico (na forma de PO_4^{3-}) em ambos os pontos e estações (TABELA 10).

TABELA 10 - VALORES MÉDIOS (EM $\mu\text{mol L}^{-1}$) DA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DE P INORGÂNICO E N INORGÂNICO EM AMBOS OS PONTOS E ESTAÇÕES AMOSTRAIS

NUTRIENTE	PONTO	ESTAÇÃO	
		Seca	Chuvosa
Fósforo Inorgânico (PO_4^{3-})	Pontal	0,48	0,23
	Paranaguá	3,42	1,58
Nitrogênio Inorgânico ($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$)	Pontal	20,27	14,62
	Paranaguá	32,68	20,53

A correlação inversa entre pH e NO_3^- (ainda que com baixo coeficiente de determinação) reforça que este é um dos íon responsáveis pela acidez da água da chuva, como já verificado em outros trabalhos (DE MELLO, 2001).

O comportamento sazonal do pH da água da chuva, observado neste trabalho, está de acordo com o encontrado por De Mello (2001) para a Baía de Guanabara, onde a acidez da chuva também foi levemente mais elevada durante a estação chuvosa (EC).

7.3 A CONTRIBUIÇÃO DA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA PARA O BALANÇO DE N E P DO EIXO-LESTE OESTE DO CEP

A maior parte dos balanços de N e P elaborados em sistemas costeiros brasileiros, tais como aqueles efetuados para o eixo leste-oeste do CEP (MARONE *et al.*, 2005), Baía de Guaratuba (BRANDINI, 2008) e Lagoa da Conceição (FONSECA, 2004), não incluiu os aportes atmosféricos em virtude da lacuna destas informações.

No presente estudo, a inclusão dos aportes atmosféricos de P não causou alterações no balanço sazonal deste elemento (TABELAS 7 e 8) para o eixo leste-oeste do CEP. Da mesma forma, não foi verificada para o fósforo alteração em uma base anual para o sistema como um todo (TABELA 9).

Por outro lado, a inclusão do aporte atmosférico total de nitrogênio alterou o balanço de N para os setores mediano e externo em ambas as estações. No caso do setor mediano isso provavelmente ocorreu em função das maiores concentrações de N já presentes na água da chuva, as quais estão associadas à grande quantidade de fontes (principalmente antrópicas) desse elemento no setor em questão. Já no setor externo, a alteração gerada no balanço de N está provavelmente vinculada à maior área (superfície líquida) de captação da deposição atmosférica.

Em termos anuais a contribuição atmosférica de N chegou a quase dobrar os valores de retenção (utilização) desse nutriente para o sistema como um todo (TABELA 9).

Assim sendo, nota-se que a deposição atmosférica de nitrogênio está contribuindo com uma parte relevante da entrada anual de N “novo” (i.e. proveniente de uma fonte exógena, não sendo produto de processos de remineralização

internos) para a Baía de Paranaguá, já que os valores médios de deposição atmosférica de N quase dobraram a retenção desse nutriente pelo sistema como um todo (TABELA 9). Reafirma-se então a importância da inclusão da contribuição atmosférica de nitrogênio nos modelos de balanço de nutrientes, para que uma maior acurácia seja alcançada.

No caso do fósforo, verifica-se que a sua entrada atmosférica está desempenhando apenas um papel secundário sobre os processos de produção e retenção desse nutriente para o sistema da Baía de Paranaguá como um todo, (TABELAS 7, 8 e 9). Esses dados confirmam o verificado por Guerzoni *et al.* (1999), de que em zonas mais produtivas (a exemplo da zona costeira), o aporte atmosférico de fósforo é responsável apenas por uma pequena porcentagem da produção primária “nova”.

Contudo, Silva Filho *et al.* (1999) afirmam que apesar de a deposição atmosférica desempenhar apenas um papel secundário no fluxo total de alguns elementos para ambientes contaminados, a mesma tem uma contribuição mais significativa para áreas prístinas, oligotróficas ou que estejam pouco poluídas.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

Não houve, nesse estudo, variações temporais/sazonais claras na deposição atmosférica dos nutrientes investigados para a região da Baía de Paranaguá.

Na comparação entre os pontos amostrais, a deposição atmosférica de todos os nutrientes analisados nesse estudo, com exceção do íon NO_3^- , foram mais elevados no ponto de Paranaguá. Essa tendência pode estar vinculada à presença de uma maior quantidade de fontes antrópicas desses nutrientes no ponto em questão, sendo que no caso do fósforo, é grande a probabilidade de que partículas terrígenas localmente ressuspensas tenham sido adicionadas aos coletores, o que pode ter contribuído para uma possível “sobre-estimativa” da entrada atmosférica de fósforo neste ponto.

Os baixos valores encontrados para o íon nitrito em ambos os pontos e estações amostrais, assim como a sua baixa participação na deposição atmosférica total de nitrogênio inorgânico, estão provavelmente vinculados a sua alta reatividade e instabilidade.

A entrada atmosférica total do nitrogênio inorgânico foi muito superior a de fósforo inorgânico em ambos os pontos e estações.

Além disso, atualmente sabe-se que algumas formas orgânicas do nitrogênio – que podem ser biodisponíveis – também estão entrando via atmosfera, o que poderia até mesmo dobrar a entrada atmosférica total desse nutriente. As estimativas do aporte atmosférico de nitrogênio, dessa forma, deveriam incluir todas as formas nitrogenadas para propriamente avaliar o impacto da deposição atmosférica do nutriente em questão sobre a produção primária costeira e oceânica.

A inclusão dos aportes atmosféricos de P não causou alterações nem no balanço sazonal para nenhum dos três setores, nem no balanço anual deste elemento para o sistema como um todo. Por outro lado, a inclusão do aporte atmosférico total de nitrogênio alterou o balanço de N para os setores mediano e externo em ambas as estações. Em uma base anual, a contribuição atmosférica de N chegou a quase dobrar os valores de retenção (utilização) desse nutriente para o sistema como um todo.

Em termos gerais, verificou-se que quanto mais antropizado for o ambiente e quanto maior for a área líquida de captação da contribuição atmosférica, maiores são as chances de que o aporte atmosférico de N desempenhe um papel mais expressivo.

Assim sendo, reafirma-se a importância da inclusão da deposição atmosférica de nutrientes (sobretudo de N) nos estudos de balanços de nutrientes e nos esforços para a mitigação e para o manejo adequado de ecossistemas aquáticos sensíveis a estes nutrientes, como é o caso dos estuários.

Por fim, recomenda-se que procedimentos padrões de amostragem de deposição atmosférica total (como material e tempo de exposição dos coletores) fossem mais bem difundidos e que as técnicas analíticas também fossem padronizadas em função do constituinte a ser analisado para que os trabalhos gerados em qualquer lugar do mundo pudessem ser comparados corretamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, P. C.; HARTMANN, C.; ODEBRECHT, C. (1995). Nutrient-rich Saltwater and its Influence on the Phytoplankton of the Patos Lagoon Estuary, Southern Brazil. **Est. Coast. and Shelf Sci.**, n. 40, p. 219-229.

BERLINSKY, N; BOGATOVA, Y; GARKAVAYA, G. (2006). Estuary of Danube. **Hdb. Env. Chem.**, v. 5 (pt. H), p. 233-264.

BIGARELLA, J. J. (1978). **A Serra do Mar e a porção oriental do estado do Paraná**. Secretaria do Estado e do Planejamento/ ADEA. Curitiba. 248 p.

BOYNTON W. R.; KEMP W. M.; KEEFE C. W. (1982). **A comparative analysis of nutrients and other factors influencing estuarine phytoplankton production**. In: Estuarine Comparisons (Ed.: Kennedy, V. S.). Academic Press, New York, p. 69-90.

BRANDINI, N. (2000). **Variação espacial e sazonal da produção primária do fitoplâncton em relação às propriedades físicas e químicas na Baía das Laranjeiras e áreas adjacentes do complexo estuarino da Baía de Paranaguá (Paraná - Brasil)**. Dissertação (Mestrado em Botânica), Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 85 p.

BRANDINI, N. (2008). **Biogeoquímica da Baía de Guaratuba, Paraná, Brasil: origem, metabolismo, balanço de massa e destino da matéria biogênica**. Tese (Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Geociências com área de Concentração Geoquímica Ambiental), Universidade Federal Fluminense, Niterói. 298 p.

CAMPOS, V. P.; COSTA, A. C.; TAVARES, T. M. (1998). Comparação de dois tipos de amostragem de chuva: deposição total e deposição apenas úmida em área costeira tropical. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 418-423.

CARBO, P.; KROMA. M. D.; HOMOKYA, W. B.; BENNINGA, L. G.; HERUTB, B. (2005). Impact of atmospheric deposition on N and P geochemistry in the southeastern Levantine basin. **Deep-Sea Research II**, n. 52, p. 3041–3053.

CORNELL, S.; RENDELL, A.; JICKELLS, T. R. (1995) Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen to the oceans. **Nature**, n. 376, p. 243–246.

CPTEC. **Previsões Numéricas** – Modelo Global T299L64 – Brasil – Paraná. Disponível em <<http://www.cptec.inpe.br>>. Acesso durante o período de realização do trabalho.

DÄMMGEN, U.; ERISMAN, J. W.; CAPE, J. N.; GRÜNHAGE, L.; FOWLER, D. (2005). Practical considerations for addressing uncertainties in monitoring bulk deposition. **Environmental Pollution**, n. 134, p. 535–548.

DE MELLO, W. Z. (1988). Variabilidade na composição química da água da chuva durante a precipitação. **Ciências e Cultura**, v. 40, n. 10, p. 1008-1011.

_____. (2001). Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 144, p. 235-242.

_____. (2007a). **Procedimentos para amostragem de deposição atmosférica**. [Comunicação pessoal]. Mensagem recebida por e-mail: < zamboni@geoq.uff.br >, em: 04/12/2007.

_____. (2007b). **Comportamento do nitrogênio amoniacal em função do pH**. [Comunicação pessoal]. Mensagem recebida por e-mail: < zamboni@geoq.uff.br > em: 03/09/2008.

DE MELLO, W. Z.; DE ALMEIDA, M. D. (2004). Rainwater chemistry at the summit and southern flank of the Itatiaia massif, Southeastern Brazil. **Environmental Pollution**, n. 129, p.63–68.

DE SOUZA, P. A.; DE MELLO, W. Z.; MALDONADO, J. (2006). Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 471-476.

FONSECA, A. L. D. (2004) **Variação sazonal e espacial das características hidroquímicas, dos fluxos de nutrientes e do metabolismo na interface água-sedimento da Lagoa da Conceição (SC, Brasil)**. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica), Universidade de São Paulo, São Paulo.

GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M. & KREMLING (Eds.), (1999). **Methods of Seawater Analysis**. 3rd ed. Weinheim: Verlag Chemie, 419 p. cap. 10.

GUERZONI, S.; CHESTER, R.; DULAC, F.; HERUT, B.; LOY'E-PILOT, M-D.; MEASURES, C.; MIGON, C.; MOLINAROLI, E.; MOULIN, C.; ROSSINI, P.;

SAYDAM, C.; SOUDINE, A. ZIVERI, P. (1999). The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea. **Progress in Oceanography**, v. 44, p.147-190.

HERTEL, O.; SKOV, H. (1996). Evaluation of the aerosol contribution to the nitrogen load to Danish coastal waters 1989-94. **Journal of Aerosol Science**, Netherlands, v. 27 (supplement 1), p. S59-S60.

JAMES, R. (Org.) (2005) **Marine biogeochemical cycles**. 2nd Ed. Oxford: Elsevier.

JICKELLS, T. (1998). Nutrient biogeochemistry of the coastal zone. **Science**, v. 281, n. 5374, p. 217-222.

JORGE, F., V. (2006). **Tipologia climática do litoral do Estado do Paraná**. Monografia (Bacharelado em Geografia). Departamento de Geografia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 88 p.

KRUPA, S. V. (2002). Sampling and physico-chemical analysis of precipitation: a review. **Environmental Pollution**, n. 120, p. 565-594.

LANA, P. C.; MARONE, E.; LOPES, R. M.; MACHADO, E. C. (2001). **The subtropical estuarine complex of Paranaguá Bay**. In: Seeliger, U.; Kjerfve, B. (Org.). Coastal Marine Ecosystems of Latin America. Berlin: Springer Verlag, v. 144, p. 132-145.

MARONE, E.; MACHADO, E. C.; LOPES, R. M.; DA SILVA, E. T. (2005). Land-ocean fluxes in the Paranaguá Bay estuarine system, southern Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 53, n. 3/4, p. 169-181.

MIZERKOWSKI, B. D. (2007). **Modelo comparativo do estado trófico estuarino: Babitonga, Guaratuba, Laranjeiras e Cananéia**. Dissertação (Mestrado. Pós-graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos), Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná. 120 p.

NEAL, C.; REYNOLDS, B.; NEAL, M.; HUGHES, S.; WICKHAM, H.; HILL, L.; ROWLAND, P.; PUGH, B. (2003). Soluble reactive phosphorus levels in rainfall, cloud water, throughfall, stemflow, soil waters, stream waters and groundwaters for the Upper River Severn area, Plynlimon, mid Wales. **The Science of the Total Environment**, v. 314-316, p. 99-120.

PAERL, H. W. (1997). Coastal eutrophication and harmful algal blooms: Importance of atmospheric deposition and groundwater as “new” nitrogen and other nutrient sources. **American Society of Limnology and Oceanography, Inc.**, v. 42, n. 5 (pt. 2), p. 1154-1165.

PEIERLS, B. L.; PAERL, H. W. (1997). Bioavailability of atmospheric nitrogen deposition to coastal phytoplankton. **Limnol. Oceanogr.** n. 42, v. 8, p. 1819-1823.

POLLMANA, C.D.; LANDINGB, W.M.; PERRY JR., J.J.; FITZPATRICKC, T. (2002). Wet deposition of phosphorus in Florida. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 2309-2318.

SILVA FILHO, E. V.; PEDLOWSKI, M. A.; PAIVA, R. P.; WASSERMAN, J. C.; LACERDA, L. D. (1999). Atmospheric inputs to ecosystems of the east coast, State of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Geochemistry of Coastal Lagoon Systems**, v. 6, p. 71-87

SIMEPAR. **Previsões meteorológicas**. Disponível em <<http://www.simepar.br>>. Acesso durante o período de realização do trabalho.

TAPPIN, A. D. (2002). Examination of the fluxes of nitrogen and phosphorus in temperate and tropical estuaries: current estimates and uncertainties. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 55, p. 885-901.

TSUKUDA, S.; SUGIYAMA, M.; HARITA, Y.; NISHIMURA, K. (2005). Atmospheric bulk deposition of soluble phosphorus in Ashiu Experimental Forest, Central Japan: source apportionment and sample contamination problem. **Atmospheric Environment**, n. 39, p. 823–836.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ (UFPR) - Centro de Estudos do Mar - Meteorologia Online. Disponível em <<http://www.cem.ufpr.br>>. Acesso durante o período de realização do trabalho.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS) - Laboratório de Fixação Biológica do Nitrogênio (2001). **Diazotrofia**. Disponível em <www.ufrgs.br/depbiot/210/fbn.html>. Acesso em 27/05/2008.

VER, L. M., B.; MACKENZIE, F., T.; LERMAN, A. (1999). Carbon cycle in the coastal zone: effects of global perturbations and change in the past three centuries. **Chemical Geology**, v. 159, n.1-4, p. 283-304.

WHITALL, D. R.; PAERL, H. W. (2001). Spatiotemporal Variability of Wet Atmospheric Nitrogen Deposition to the Neuse River Estuary, NC. **Journal of Environmental Quality**, v. 30, n.5, p. 1508-1515.

WHITALL, D., HENDRICKSON, B., PAERL, H. (2003). Importance of atmospherically deposited nitrogen to the annual nitrogen budget of the Neuse River estuary, North Carolina. **Environment International**, v. 29, p. 393-399.

WHITE, D.L.; PORTER, D. E.; LEWITUS, A. J. (2004). Spatial and temporal analyses of water quality and phytoplankton biomass in an urbanized versus a relatively pristine salt marsh estuary. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 298, p. 255-273.

WOLLAST R. (1993). **Interactions of carbon and nitrogen cycles in the coastal zone. In: Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change** (Eds.: R. Wollast; F. T. Mackenzie; L. Chou). Springer- Verlag, Berlin.

ZEHR, J. P.; WARD, B. B. (2002). Nitrogen Cycling in the Ocean: New Perspectives on Processes and Paradigms. **Applied and Environmental Microbiology**, n. 3, v. 68, p. 1015-1024.

APÊNDICE

1. Desenho Amostral

