

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

NUBYA GONÇALVES CAVALLINI

CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL NA BACIA DO RIO GUARAGUAÇU:  
DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS E  
DIAGNÓSTICO A PARTIR DE BIOINDICADOR

MATINHOS

2018

NUBYA GONÇALVES CAVALLINI

CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL NA BACIA DO RIO GUARAGUAÇU:  
DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS E  
DIAGNÓSTICO A PARTIR DE BIOINDICADOR

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Desenvolvimento Territorial Sustentável da Linha de Pesquisa Ecologia e Biodiversidade da Universidade Federal do Paraná – Setor Litoral, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Liliani Marília Tiepolo  
Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Arantes Reis

MATINHOS

2018

363.73

C377c

Cavallini, Nubya Gonçalves

Contaminação ambiental na Bacia do Rio Guaraguaçu : determinação quantitativa de contaminantes inorgânicos e diagnóstico a partir de bioindicador / Nubya Gonçalves Cavallini. – Matinhos, 2018.

155 p.

Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Territorial Sustentável) – Universidade Federal do Paraná – Setor Litoral, Matinhos – PR, 2018.

Orientadora: Liliani Marília Tiepolo.

Coorientador: Rodrigo Arantes Reis.

1. Poluição - Guaraguaçu, Rio. 2. Ecotoxicologia. 3. Bioindicador. 4. Lontra Longicaudis. I. Tiepolo, Liliani Marília. II. Reis, Rodrigo Arantes. III. Universidade Federal do Paraná. Setor Litoral. Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Territorial Sustentável. IV. Título.

---



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR LITORAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DESENVOLVIMENTO  
TERRITORIAL SUSTENTÁVEL

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em DESENVOLVIMENTO TERRITORIAL SUSTENTÁVEL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **NUBYA GONÇALVES CAVALLINI** intitulada: **Contaminação ambiental na Bacia do Rio Guaraguaçu: determinação quantitativa de contaminantes inorgânicos e diagnóstico a partir de bioindicador**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

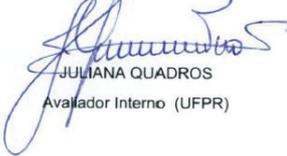
MATINHOS, 26 de Março de 2018.

  
LILIANI MARILIA TIEPOLO

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

  
LEANDRO ÂNGELO PEREIRA

Avaliador Externo (IFPR)

  
JULIANA QUADROS

Avaliador Interno (UFPR)

## DEDICATÓRIA

*Dedico à minha avó Olga (in memoriam),*

*Pelo privilégio que foi viver ao seu lado. Que a força da mulher, sob seus lindos olhos verdes, continue a me inspirar rumo a uma vida de resiliência, doçura e amor.*

*Dedico ao meu pai Mauro (in memoriam),*

*Um sonhador arraigado... E, um dos meus maiores motivadores. Incentivador e empático, possuía sensibilidade, respeito e firme apoio frente a todas as minhas complexas significações. Apesar da temporária distância entre os corpos físicos, receba este como a forma mais sincera de agradecimento por todo valor ensinado, por todo conhecimento compartilhado, por toda a energia emanada e; Por permitir que eu seja um pequeno segmento seu que permanece neste mundo na tentativa de garantir que a estrada por onde a vida traz o carregamento de sonhos mantenha-se sempre aberta.*

*Saudades e gratidão!*

*Dedico também à minha mãe Márcia e à minha irmã Bárbara,*

*Mulheres magníficas, de percepção aguçada e coragem invejável... Família da qual tenho orgulho em pertencer, principalmente, pela trajetória delineada até aqui. Sentimentos de união, cumplicidade, confiança e reciprocidade descrevem o enorme prazer em compartilhar os mais incríveis e indescritíveis momentos com vocês. Com a beleza e a graça do afeto, da paciência e da compreensão, fizeram-se presentes desde do planejamento até os últimos ensejos desta etapa do meu desenvolvimento. Meu leal reconhecimento... Por todas as palavras de incentivo, apoio e encorajamento e, pelas longas “escutatórias” de cada vivência deste período de evolução. Grata por todo carinho, atenção e, acima de tudo, por todo o AMOR sentido e demonstrado.*

*Ao infinito e além!*

## AGRADECIMENTOS

Sonhos são idealizados pelos desejos e verdades intrínsecas de cada ser, mas apenas concretizados pela força da união de almas, corações, braços e abraços. Pelos inúmeros contrastes entre voos e precipícios; pelo encontro à raiz das descobertas e das transformações do meu eu, minha única e verdadeira morada; pelos mágicos encontros de histórias, experiências e olhares; pelos memoráveis momentos e inúmeros sorrisos, cabe a mim dar sentido ao que foi edificado e autorizar o riso mais singelo frente ao sentimento de gratidão.

Deixo explícito meus iniciais agradecimentos a Deus e ao meu povo que me guiaram desde os primeiros passos até a conclusão de mais uma grandiosa fase de minha existência neste plano. Minha eterna gratidão por toda proteção, auxílio e sabedoria. Salve!

Agradeço à minha *Mami* que, embora ao fato de termos nos separado pela primeira vez por tanto tempo, não se limitou em instante algum a dar suas incríveis e amáveis contribuições. Apoio, compreensão e cuidado demonstrados por diversas falas acalentadoras. Obrigada pelos áudios intermináveis que terminavam sempre em paz.

E, ao som de “*Fuego*”, à minha *little*, minha irmã e melhor amiga. Obrigada pelas reclamações de sono sempre recíprocas, pela maratona em Curitiba. Obrigada por cada bom dia. Eles fizeram com que fossem. Obrigada pelas palavras sempre sábias, pela calma e paciência e por ser a metade que me completa. Obrigada por sempre me lembrar o verdadeiro significado de “amor” e de “para sempre”.

Em especial, à minha *tia Tati* que possibilitou e viabilizou, não apenas financeiramente, mas psicológica e emocionalmente, todo meu desenvolvimento pessoal, profissional e acadêmico. Obrigada por compartilhar suas experiências de vida e profissionais, por suportar cada um dos meus longos desabafos, dúvidas e insensatez. Obrigada pelo carinho, atenção, orientações e cuidado. Saiba que você é um grande exemplo de batalha e superação. Sua força te levou não apenas onde se encontra hoje, mas além, pois você me motiva e levarei esta mesma garra e fé pelos meus caminhos ainda desconhecidos.

Ao meu padrinho *tio Zezito* pelo seu discernimento, sabedoria e equilíbrio. Pelas poucas, mas longas conversas de grandes ensinamentos. Pela sua presença de coração.

Ao *Seu Humberto e Dona Selma*, casal com importantes participações nesta transição de vida (que não cito individualmente pois não haveria espaço). Meu muito obrigada por cada abraço e cafezin.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação Araucária (FA) pelo suporte financeiro.

À UFPR e ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Territorial Sustentável por abrirem suas portas de forma tão acolhedora e pela oportunidade em ser parte contributiva a esta comunidade.

À Prof.<sup>a</sup> Liliani Tiepolo, pelo enorme prazer em tê-la ao meu lado como orientadora. Obrigada pelo despertar à interdisciplinaridade e por auxiliar na organização e direcionamento de todos meus desejos até então dispersos. Pela sua vivacidade, confiança, paciência e compreensão.

Ao meu coorientador, Prof. Rodrigo Reis, por toda prontidão e agilidade em todo o decorrer do trabalho, mas, principalmente, nos procedimentos e limitações laboratoriais. Pelo seu compromisso, persistência e confiança.

À Prof.<sup>a</sup> Andrea Oliveira, pela qualidade na colaboração e por suas fundamentais contribuições e disponibilidade.

Ao Prof. Pedro de Magalhães Padilha do Departamento de Química e Bioquímica da Unesp de Botucatu e, Bruna Cavecci, pela iniciação ao fantástico mundo da química!

Ao Parque Nacional de Saint-Hilaire/Lange; Prolontra, nas pessoas da Prof.<sup>a</sup> Juliana Quadros e Marcos Navarro; LabMóvel, na pessoa do Prof. Rodrigo Reis; e, UTFPR, na pessoa da técnica Rúbia Bottini; pela cooperação e prontidão nas diferentes etapas desta pesquisa.

À técnica Mariana Nazário, por toda sua competência, dedicação e força na atenção a cada detalhe deste trabalho. Ademais, pela confiança de uma grande amizade e trocas construídas para além das paredes dos laboratórios. Obrigada pelo ombro, pelos abraços e pelo lugarzinho no coração demonstrado por brigadeiros e bombons!

Aos funcionários da UFPR Setor Litoral, em especial às meninas da limpeza, ao pessoal da manutenção e aos motoristas da Centram.

Aos colegas e amigos do PPGDTS. Especialmente àqueles que, em períodos de descanso, madrugadas a fio ou a tantas outras adversidades, estiveram sempre doando um pouco de seu tempo na forma de gentis companhias; ouvidos, mãos e braços; olhares, laços e sentidos. Não vos nomeio em particular pela inquietação de esquecer da importante contribuição de alguém. Mas por as entrelinhas, espero que cada um de vocês se identifique e se sinta abraçado.

Por fim, agradeço os membros titulares da Banca Examinadora, Prof. Dr. Leandro Angelo Pereira e Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Juliana Quadro, e ao suplente Prof. Dr. Luciano Fernandes Huergo, pelo aceite e pelas grandiosas contribuições.

*“Não é sobre ter todas pessoas do mundo pra si  
É sobre saber que em algum lugar alguém zela por ti  
É sobre cantar e poder escutar mais do que a própria voz  
É sobre dançar na chuva de vida que cai sobre nós  
É saber se sentir infinito  
Num universo tão vasto e bonito é saber sonhar  
Então, fazer valer a pena cada verso  
Daquele poema sobre acreditar  
Não é sobre chegar no topo do mundo e saber que venceu  
É sobre escalar e sentir que o caminho te fortaleceu  
É sobre ser abrigo e também ter morada em outros corações  
E assim ter amigos contigo em todas as situações  
A gente não pode ter tudo  
Qual seria a graça do mundo se fosse assim?  
Por isso, eu prefiro sorrisos  
E os presentes que a vida trouxe pra perto de mim  
Não é sobre tudo que o seu dinheiro é capaz de comprar  
E sim sobre cada momento sorriso a se compartilhar  
Também não é sobre correr contra o tempo pra ter sempre mais  
Porque quando menos se espera a vida já ficou pra trás  
Segura teu filho no colo  
Sorria e abrace teus pais enquanto estão aqui  
Que a vida é trem-bala, parceiro  
E a gente é só passageiro prestes a partir”*

*Trem Bala - Ana Carolina Vilela da Costa*

## RESUMO

O litoral do Estado do Paraná se estabelece circunstancialmente em um forte paradoxo. Seus paradigmas socioambientais, socioculturais e socioeconômicos recebem certa importância em razão de uma grande heterogeneidade, onde a contradição fundamenta-se pela vasta variedade ecossistêmica de remanescentes naturais que têm sido demarcados histórico-culturalmente por diferentes histórias de ocupação e exploração e, economicamente por atividades que variam entre a agrícola, praiano-turística e portuária. Esta coexistência apresenta-se como um grave indicativo de crise ambiental e, portanto, uma lacuna à exacerbação das ameaças à saúde ecossistêmica local, principalmente, em graves quadros de deterioração da qualidade em decorrência da contaminação por substâncias tóxicas de origem urbana, industrial e agroindustrial. Considera-se ainda o fato de que o litoral não apresenta atualmente o conhecimento detalhado sobre problemas sanitários e de desequilíbrio ecológico decorrente de elementos metálicos oriundos deste tipo de contaminação, seja em nível de ecossistema ou em nível de espécie. Sobre esta última, a contaminação dos recursos hídricos é uma das causas mais expressivas de ameaça à *Lontra longicaudis*, pois influem na disponibilidade dos itens alimentares, assim como no estabelecimento de graves quadros de bioacumulação, resultando na morte e na redução do sucesso reprodutivo da espécie com conseqüente declínio do número de indivíduos na população. Partindo deste cenário, a espectrometria de absorção atômica como metodologia para a determinação de Cd, Mn e Pb, e diagnóstico a partir das fezes da *L. longicaudis*, converge para a identificação quantitativa dos impactos da contaminação na área de estudo, para o alerta da necessidade de um sistema de procedimentos de prevenção, monitoramento, controle e fiscalização e para o desenvolvimento de possíveis estratégias de conservação da biodiversidade. Todo o processo metodológico envolvendo as campanhas de amostragem consistiram na busca ativa por vestígios, sendo os pontos de coleta ao longo do Rio Guaraguaçu classificados de acordo com a influência das marés. Cada amostra encontrada foi referenciada, identificada e armazenada. Posteriormente, processadas laboratorialmente, a seguir de decomposição por via úmida com ácido oxidante e peróxido de hidrogênio em bloco digestor. Finalizado o processo de digestão ácida, os extratos foram submetidos à análise em espectrofotômetro de absorção atômica monoelementar com chama (FAAS) para a determinação dos teores de Cd, Mn e Pb. Foram analisadas 33 amostras de fezes. O Cd foi determinado em 19 amostras, representando 60,61% do total de amostras, tendo corrido um valor mínimo de 0,030  $\mu\text{g g}^{-1}$  e máximo de 56,676  $\mu\text{g g}^{-1}$ . O Mn foi determinado em todas as amostras disponibilizadas, tendo corrido um valor mínimo de 9,512  $\mu\text{g g}^{-1}$  e máximo de 924,7  $\mu\text{g g}^{-1}$ . O Pb foi determinado em 16 amostras, representando 48,48% das amostras disponibilizadas e tendo corrido um valor mínimo de 1,348  $\mu\text{g g}^{-1}$  e máximo de 27,327  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Os resultados demonstraram que a metodologia proposta é adequada para determinar concentrações de elementos metálicos em amostras biológicas. Demonstram anormalidades e permitem tecer teorias acerca da contaminação ambiental da Bacia do Rio Guaraguaçu. Logo, a pesquisa teve um amparo quantitativo e uma compreensão qualitativa em relação aos contaminantes inorgânicos a partir do uso de um bioindicador animal e, troficamente, das espécies animais em âmbito regional.

Palavras-chave: Ecotoxicologia; espectrofotometria de absorção atômica; Floresta Atlântica; *Lontra longicaudis*; Rio Guaraguaçu.

## ABSTRACT

The coast of the State of Parana is circumstantially established in a strong paradox. Its socio-environmental, socio-cultural and socioeconomic paradigms receive a certain importance due to a great heterogeneity, where the contradiction is based on the vast ecosystem variety of natural remnants that have been demarcated historically and culturally by different histories of occupation and exploration and, economically by activities that vary between agricultural, beach-tourist and port. This coexistence presents itself as a serious indicator of environmental crisis and, therefore, a gap to the exacerbation of threats to local ecosystem health, mainly in severe deterioration of quality due to the contamination of toxic substances of urban, industrial and agroindustrial origin. It is also considered the fact that the coast does not currently present the detailed knowledge about sanitary problems and ecological imbalance due to metallic elements originating from this type of contamination, either at the ecosystem level or at the species level. On the latter, contamination of water resources is one of the most significant causes of threat to *Lontra longicaudis*, as they influence the availability of food items, as well as the establishment of severe bioaccumulation, resulting in death and reduction of the reproductive success of the species with a consequent decline in the number of individuals in the population. Based on this scenario, atomic absorption spectrometry as a methodology for the determination of Cd, Mn and Pb, and diagnosis from the faeces of *L. longicaudis*, converges for the quantitative identification of the contamination impacts in the study area, for the alert of the need for a system of prevention, monitoring, control and enforcement procedures and for the development of possible biodiversity conservation strategies. The entire methodological process involving the sampling campaigns consisted of the active search for traces, and the collection points along the Guaraguaçu River were classified according to the influence of the tides. Each sample found was referenced, identified and stored. Subsequently, laboratory processed, then wet decomposition with oxidizing acid and hydrogen peroxide in a digester block. After the acid digestion process, the extracts were submitted to a single-element atomic absorption spectrophotometer with flame (F AAS) for the determination of Cd, Mn and Pb contents. A total of 33 fecal samples were analyzed. The Cd was determined in 19 samples, representing 60.61% of the total samples, with a minimum value of  $0.030 \mu\text{g g}^{-1}$  and a maximum of  $56,676 \mu\text{g g}^{-1}$ . Mn was determined in all available samples, with a minimum value of  $9,512 \mu\text{g g}^{-1}$  and a maximum of  $924.7 \mu\text{g g}^{-1}$ . Pb was determined in 16 samples, representing 48.48% of the available samples and having a minimum value of  $1.348 \mu\text{g g}^{-1}$  and a maximum of  $27.327 \mu\text{g g}^{-1}$ . The results demonstrated that the proposed methodology is adequate to determine concentrations of metallic elements in biological samples. They show abnormalities and allow theories to be drawn about the environmental contamination of the Guaraguaçu River Basin. Therefore, the research had a quantitative support and a qualitative understanding regarding the inorganic contaminants from the use of an animal bioindicator and, of the animal species, in a regional scope.

Keywords: Ecotoxicology; atomic absorption spectrophotometry; Atlantic Forest; *Lontra longicaudis*; Guaraguaçu River.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - MORFOLOGIA EXTERNA DA <i>Lontra longicaudis</i> (Olfers, 1818) .....	38
FIGURA 2 - MAPA DE LOCALIZAÇÃO DO RIO GUARAGUAÇU NA BACIA LITORÂNEA E AS ÁREAS .....	56
FIGURA 3 - COMPOSIÇÃO DE IMAGENS MOSTRANDO DIFERENTES ASPECTOS DA PAISAGEM .....	57
FIGURA 4 - GRÁFICO DA CURVA PADRÃO PARA O ELEMENTO CHUMBO (Pb) - 217 nm .....	66
FIGURA 5 - GRÁFICO DA CURVA PADRÃO PARA O ELEMENTO CHUMBO (Pb) - 283 nm .....	67
FIGURA 6 - GRÁFICO DA CURVA PADRÃO PARA O ELEMENTO CHUMBO (Pb) - 217 nm .....	68
FIGURA 7 - GRÁFICO DA CURVA PADRÃO PARA O ELEMENTO CHUMBO (Pb) - 283 nm .....	69
FIGURA 8 - GRÁFICO DA CURVA PADRÃO PARA O ELEMENTO CHUMBO (Pb) - 217 nm .....	71
FIGURA 9 - GRÁFICO DA CURVA PADRÃO PARA O ELEMENTO CHUMBO (Pb) .....	74
FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE CÁDMIO (Cd) ENTRE OS PONTOS DE AMOSTRAGEM .....	83
FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE MANGANÊS (Mn) ENTRE OS PONTOS DE AMOSTRAGEM .....	88
FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE CHUMBO (Pb) ENTRE OS PONTOS DE AMOSTRAGEM .....	92
FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA EM BARRAS DA DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES .....	93
FIGURA 14 - MAPA DA DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE Cd, Mn e Pb NOS RIOS .....	94
FIGURA 15 - MAPA DA DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE Cd, Mn e Pb NO RIO .....	95

FIGURA 16 - MAPA DA DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE Cd, Mn e Pb NO RIO .....	96
FIGURA 17 - MAPA DA DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE Cd, Mn e Pb NO CANAL .....	97
FIGURA 18 - DENDROGRAMA DAS DETERMINAÇÕES QUANTITATIVAS DE CÁDMIO (Cd) .....	98
FIGURA 19 - DENDROGRAMA DAS DETERMINAÇÕES QUANTITATIVAS DE MANGANÊS (Mn).....	100
FIGURA 20 - DENDROGRAMA DAS DETERMINAÇÕES QUANTITATIVAS DE CHUMBO (Pb) .....	101
FIGURA 21 - DENDROGRAMA DAS DETERMINAÇÕES QUANTITATIVAS DE CÁDMIO (Cd), MANGANÊS (Mn) E CHUMBO (Pb) .....	102

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - MOVIMENTAÇÃO DE CARGAS NO PORTO DE PARANAGUÁ ....	45
TABELA 2 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>3</sup> PARA OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PREPARO DE AMOSTRAS DE FEZES DE <i>L.</i> <i>longicaudis</i> .....	60
TABELA 3 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2 <sup>3</sup> PARA OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PREPARO DE AMOSTRAS DE FEZES DE <i>L. longicaudis</i> .....	61
TABELA 4 - CONCENTRAÇÕES DE Pb OBTIDAS A PARTIR DE PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>3</sup> - 217 nm.....	66
TABELA 5 - CONCENTRAÇÕES DE Pb OBTIDAS A PARTIR DE PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>3</sup> - 283 nm.....	67
TABELA 6 - CONCENTRAÇÕES DE Pb OBTIDAS A PARTIR DE FORTIFICAÇÃO - 217 nm .....	68
TABELA 7 - CONCENTRAÇÕES DE Pb OBTIDAS A PARTIR DE FORTIFICAÇÃO - 283 nm .....	69
TABELA 8 - ENSAIO DE RECUPERAÇÃO PARA O ELEMENTO CHUMBO (Pb)	71
TABELA 9 - SENSIBILIDADE ANALÍTICA CONSIDERANDO O LIMITE DE DETECÇÃO (LOD) E O LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LOQ) .....	76
TABELA 10 - ENSAIO DE RECUPERAÇÃO PARA O ELEMENTO CHUMBO (Pb) (TEOR MÉDIO mg L <sup>-1</sup> ± DESVIO PADRÃO, n=3).....	77
TABELA 11 - AVALIAÇÃO DA PRECISÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA O BRANCO DE AMOSTRA EM FUNÇÃO DO DESVIO PADRÃO RELATIVO, RSD, PARA n=3 .....	78
TABELA 12 - AVALIAÇÃO DA PRECISÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS FORTIFICADAS EM FUNÇÃO DO DESVIO PADRÃO RELATIVO, RSD, PARA n=3 .....	78
TABELA 13 - CONCENTRAÇÕES, MÉDIAS E DESVIOS-PADRÃO DE CÁDMIO (Cd) EM FEZES DE LONTRA COLETADAS EM DIFERENTES REGIÕES .....	80
TABELA 14 - CONCENTRAÇÕES, MÉDIAS E DESVIOS-PADRÃO DE MANGANÊS (Mn) EM FEZES DE LONTRA COLETADAS EM DIFERENTES REGIÕES .....	84

TABELA 15 - CONCENTRAÇÕES, MÉDIAS E DESVIOS-PADRÃO DE CHUMBO (Pb) EM FEZES DE LONTRA COLETADAS EM DIFERENTES REGIÕES .....	89
TABELA 16 - CONCENTRAÇÕES DE Cd EM <i>L. longicaudis</i> E EM ESTUDOS CORRELATOS .....	116
TABELA 17 - CONCENTRAÇÕES DE Pb EM <i>L. longicaudis</i> E EM ESTUDOS CORRELATOS .....	119
TABELA 18 - CONCENTRAÇÕES DE Mn EM <i>L. longicaudis</i> E EM ESTUDOS CORRELATOS .....	120
TABELA 19 - PADRÕES E VALORES ORIENTADORES SOBRE LIMITES MÁXIMOS DE CHUMBO (Pb), CÁDMIO (Cd) E MANGANÊS (Mn) EM CORPOS DE ÁGUA .....	121
TABELA 20 - PADRÕES E VALORES ORIENTADORES SOBRE LIMITES MÁXIMOS DE CHUMBO (Pb), CÁDMIO (Cd) E MANGANÊS (Mn) EM ALIMENTOS .....	121

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>22</b>
2.1	Objetivo geral .....	22
2.2	Objetivos específicos.....	23
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>24</b>
3.1	O litoral do Paraná.....	24
3.2	O território físico da planície litorânea do Paraná.....	24
3.2.1	Geomorfologia e fisiografia .....	24
3.2.2	Fitogeografia e fitofisionomia .....	28
3.2.3	Hidrografia .....	33
3.3	O Território biológico: a Lontra Neotropical como espécie bioindicadora .....	35
3.3.1	Distribuição geográfica da <i>Lontra Longicaudis</i> (Olfers, 1818) .....	36
3.3.2	Características biológicas da <i>Lontra longicaudis</i> (Olfers, 1818).....	37
3.3.3	Impactos e <i>Status</i> de conservação .....	40
3.4	O território socioeconômico paranaense.....	41
3.5	Contaminação e interface entre os espaços territoriais .....	46
3.6	Fundamentos de detecção e determinação quantitativa de elementos metálicos pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica (AAS).....	50
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>55</b>
4.1	Área de estudo e pontos de amostragem .....	55
4.2	Metodologia para determinação quantitativa de metais e semi-metais em amostras biológicas.....	58
4.2.1	Equipamentos e acessórios .....	58
4.2.2	Reagentes e soluções .....	58
4.2.3	Preparo ou pré-tratamento das amostras .....	58
4.2.4	Digestão ácida no preparo das amostras.....	59

4.2.5	Estatísticas .....	59
4.2.5.1	Planejamento fatorial.....	59
4.2.5.2	Regressão linear simples .....	62
4.2.5.3	Análises de agrupamentos .....	63
<b>5</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>65</b>
5.1	Preparo e tratamento das amostras segundo planejamento fatorial completo $2^3$	65
5.2	Validação de método .....	72
5.2.1	Faixa de trabalho e linearidade.....	73
5.2.2	Sensibilidade .....	74
5.2.3	Exatidão.....	76
5.2.4	Precisão .....	77
5.2.5	Conclusões e implicações.....	79
5.3	Análises e determinações das amostras para Cd, Mn e Pb.....	79
5.4	Análise multivariada de dados: agrupamentos .....	98
<b>6</b>	<b>DISCUSSÕES .....</b>	<b>104</b>
6.1	Elementos metálicos em fezes de <i>L. longicaudis</i> coletadas ao longo da bacia hidrográfica do Rio Guaraguaçu e relações causais de acordo com a origem e a toxicidade dos metais .....	104
6.2	A complexidade e a incerteza das facetas interacionais: uma delação do obscurantismo da geodinâmica terrestre e das atrações produtivas .....	125
<b>7</b>	<b>IMPLICAÇÕES .....</b>	<b>135</b>
<b>8</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>139</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>144</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O litoral do Estado do Paraná é o segundo menor litoral da costa brasileira (PIERRI et al., 2006) e, apesar de tal categorização, caracteriza-se por uma configuração geomorfológica e fisiográfica de relevante importância ecológica. Inserido no Domínio de Mata Atlântica e ecossistemas associados, sustenta condições ambientais singulares à ocorrência e sobrevivência de espécies especialistas, resultando em um alto grau de endemismo e abrigando diversas espécies da flora e da fauna ameaçadas de extinção (RODERJAN et al., 2002; TIEPOLO, 2015). Entretanto, ao representar 3% de toda a superfície do Estado (PIERRI et al., 2006), este reduto ecológico com características de relevo, vegetação e recursos hídricos peculiares se estabelece circunstancialmente em um forte paradoxo (ESTADES, 2003). Quando analisado sob seus paradigmas socioambientais, socioculturais e socioeconômicos recebe importância em razão de sua heterogeneidade, onde a contradição estabelecida fundamenta-se pela variedade ecossistêmica de seus valiosos remanescentes naturais que têm sido demarcados histórico-culturalmente por diferentes histórias de ocupação e exploração e, economicamente por distintas atividades que variam entre a agrícola, praiano-turística e portuária (ESTADES, 2003).

Ao descrever a pluralidade do território litorâneo paranaense considera-se primordialmente a geomorfologia e fisiografia regional, pois a configuração geológica, geomorfológica e climática é de fundamental importância para contextualizar o debate socioambiental frente aos bens naturais. O relevo da região originou-se de um esquema dinâmico de soerguimentos epirogênicos aplicado a um conjunto litológico de rochas metamórficas pouco resistentes (BIGARELLA; PAROLIN, 2010) que nessas condições renunciaram a formação da Serra do Mar com morros e serras de até 1.800 m de altitude, planícies e leques aluviais, planícies costeiras, grandes ilhas costeiras e amplos complexos estuarinos (BIGARELLA, 2001; AB'SÁBER, 2006; ANGULO et al., 2006; PIERRI et al., 2006, TIEPOLO, 2015). Estas particularidades geológicas, geomorfológicas e climáticas, oportunizaram também a constituição de uma notável diversidade fitogeográfica definida pela delimitação da unidade fitoecológica da Floresta Ombrófila Densa e dos ecossistemas associados, bem como a atuação sobre a organização das coleções de formas biológicas vegetais e animais (BRASIL, 1993; RODERJAN et al., 2002; CAMPANILI; PROCHNOW, 2006; MACIEL, 2007; TIEPOLO, 2015).

Outro ponto de relevância é a consideração do fenômeno histórico-cultural de ocupação e organização espacial. O mesmo antecede o período da colonização europeia e inicia-

se com o homem do sambaqui, sendo que somente no século XVI e após a extinção dos sambaqueiros e da apropriação do território pelos índios pertencentes a grande família Tupi-Guarani, é que se iniciou a ocupação e a colonização portuguesa propriamente dita e altamente motivada pela exploração da mão de obra indígena e dos aluviões auríferos (PIERRI et al., 2006; TIEPOLO, 2015). Neste sentido, o ciclo do ouro proporcionou o povoamento do litoral, os primórdios da mão de obra escrava e, a miscigenação entre povos nativos e colonizadores (TIEPOLO, 2015). Ou seja, constituiu a base da sociodiversidade cultural dos povos e comunidades que habitam a região.

Por fim, o último aspecto necessário à contextualização socioambiental refere-se especificamente à heterogeneidade do território socioeconômico que ao longo dos séculos e após o declínio da fase da mineração aurífera voltou-se para a agricultura com foco na produção de café, arroz e açúcar; para a exportação de erva-mate, farinha de mandioca, madeira e soja que, conseqüentemente, contribuiu para o pleno estabelecimento da atividade portuária; para a pecuária voltada principalmente à criação de búfalos; para o turismo; e, para a pesca (PIERRI et al., 2006; TIEPOLO, 2015).

O estabelecimento da organização inicial conformou não apenas as mudanças das atividades econômicas que caracterizam as formas e os ritmos expansionistas de ocupação, mas também a atual dimensão dos principais usos do espaço costeiro (PIERRI et al., 2006). Esta dialética entre condições históricas e naturais determina a configuração do espaço social e discute a relação entre determinantes naturais e sociais para a ocupação do solo e a configuração econômica de seu uso, contribuindo igualmente para identificar e caracterizar algumas tendências territoriais sobre questões socioambientais (ESTADES, 2003; PIERRI et al., 2006).

Deste modo, o cerne da problemática no litoral paranaense se estabelece por um território que mesmo demarcado por uma das faixas mais contínuas de Floresta Atlântica e com elevados números de unidades de conservação, conta com 93% de sua formação original destruída por diferentes histórias de ocupação e exploração e, com um *status* de segundo bioma mundialmente mais devastado e seriamente ameaçado de extinção, encontrando-se entre os 25 principais *hotspots* mundiais de biodiversidade (ESTADES, 2003; TABARELLI et al., 2005; CAMPANILI; PROCHNOW, 2006; MACIEL, 2007; TIEPOLO, 2015). Igualmente, por coexistir com distintas atividades econômicas voltadas à produção, consumo e mercado financeiro que, somadas ao crescimento populacional desordenado dos balneários urbanos, apresentam-se como graves indicativos de uma crise ambiental e, portanto, uma lacuna para a exacerbação das ameaças à saúde ecossistêmica local (ESTADES, 2003; PEREIRA, 2004; LOYOLA; LEWINSOHN, 2009).

As imposições de interesses políticos e econômicos e o crescimento da indústria agrícola no sul do Brasil, estrategicamente associada ao maior complexo portuário graneleiro da América Latina circunscrito na região, fez com que a rica natureza do litoral do Estado do Paraná concorresse simultaneamente com potenciais impactos (TIEPOLO, 2015). Estes tensores configuram qualquer fator interferente cuja intensidade e forma de ação modifica os parâmetros normais determinando as diferentes implicações no sistema de influência. Nestas circunstâncias, variam principalmente entre a alteração da linha de costa; supressão de ecossistemas biologicamente importantes; atividades de dragagem que alteram o padrão hidrológico e da dinâmica sedimentar; e, outros graves quadros de deterioração da qualidade em decorrência da contaminação de todos os segmentos do território - águas, sedimentos, solos e organismos - por substâncias tóxicas de origem urbana, industrial e agroindustrial que diversificam-se entre a disposição de diversos resíduos referentes ao processo de navegação, como despejo de águas de lastro, águas residuais, resíduos sólidos e tintas anti-incrustantes; reparos e manutenção dos navios; instalações de complexos industriais; e, ocorrência de acidentes ambientais como derrames e vazamentos de produtos tóxicos, incêndios e perdas de cargas das principais *commodities* ao longo das vias de acesso geralmente associadas aos períodos de safra e entressafra (PEREIRA, 2004; CUNHA, 2006; MACHADO et al., 2007; HENRIQUES, 2010; TREVIZANI, 2011; RAMOS-ROSAS et al., 2012; BARBOSA; WALLNER-KERSANACH; BAUMGARTEN, 2012; KITZMANN; ASMUS; KOEHLER, 2014).

Na região de inserção da área de estudo, a Bacia Hidrográfica do Rio Guaraguaçu, as decorrências do uso inapropriado do complexo hídrico seguem as mesmas linhas. As fontes de contaminação advêm de atividades portuárias, mineradoras, industriais, instalações náuticas, pesca, piscicultura, agricultura e turismo (PEREIRA, 2004; TREVIZANI, 2011). Neste sentido, a problemática da pesquisa voltada a atividade portuária e do agronegócio justifica-se pela contaminação das águas do Rio Guaraguaçu por contaminantes inorgânicos oriundos destas atividades e, ciclicamente, da biota em diferentes níveis tróficos. Considera-se ainda o fato de que o litoral não apresenta atualmente o conhecimento detalhado sobre problemas sanitários e de desequilíbrio ecológico decorrente de elementos metálicos oriundos deste tipo de contaminação (SÁ; MACHADO, 2007).

O referido Rio Guaraguaçu nasce na Serra da Prata, totalmente protegida pelo Parque Nacional de Saint-Hilaire/Lange, em uma das áreas mais bem preservadas do Estado do Paraná, que tem por objetivo primordial a conservação e a preservação dos ecossistemas de Mata Atlântica e dos mananciais hídricos existentes na área (BRASIL, 2001). Parte do leito do Rio

Guaraguaçu define também os limites da Estação Ecológica do Guaraguaçu (GAZOLA-SILVA, 2008). Desta forma, em função de sua localização e percurso apresenta significativa relevância para pesquisas sobre contaminação, pois o rio de trajetos meândricos percorre aproximadamente 60 km pela planície litorânea até encontrar o mar na baía de Paranaguá através do Canal da Cotonga (SVOLENSKI, 2000; GAZOLA-SILVA, 2008). Este canal de desembocadura possui intenso tráfego de navios e de processos logísticos e operacionais relacionados ao porto de Paranaguá (MACHADO et al., 2007). Além disso, recebe forte influência das marés, o que traz como consequências a contaminação por elementos metálicos de origem portuária (SVOLENSKI, 2000; TREMARIN, LUDWIG; MOREIRA FILHO, 2008) e suas interferências diretas e indiretas nos corpos d'água, sedimentos e organismos (MACHADO et al., 2007), incluindo a espécie bioindicadora selecionada para o estudo.

A Lontra Neotropical, *Lontra longicaudis* (Olfers, 1818), é um mamífero de médio porte, semiaquático e com ampla distribuição geográfica no Brasil, incluindo o Estado do Paraná (FOSTER-TURLEY; MACDONALDS; MASON, 1990; LARIVIÈRE, 1999; CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009, CHEIDA; SANTOS, 2010; RHEINGANTZ; MENEZES; THOISY, 2014; RHEINGANTZ et al., 2017). Ocupa ambientes de água doce, salgada e/ou salobra e suas proximidades pela grande disponibilidade de abrigo e alimento (CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009, CHEIDA; SANTOS, 2010; COLETTI et al., 2013; NAVARRO, 2015; RHEINGANTZ et al., 2017). Como espécie predadora incluída no nível trófico superior da teia alimentar, apesar de já ter sido classificada como piscívora, a Lontra Neotropical tem demonstrado uma dieta com grande variedade de presas, principalmente peixes e crustáceos, além de consumir moluscos, anfíbios, répteis, aves, pequenos mamíferos, insetos e raramente frutos (EISENBERG; REDFORD, 1999; BRANDT, 2004; CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009; CHEIDA; SANTOS, 2010; QUADROS, 2012; NAVARRO, 2015; RHEINGANTZ et al., 2017). Diante disso, os dados biológicos e etológicos da espécie coincidem espaço-temporalmente com os demais grupos que constituem o *pool* de espécies em âmbito regional (LOYOLA; LEWINSOHN, 2009) permitindo a identificação dos impactos mais recorrentes na sua área de ocorrência, bem como suas influências diretas e indiretas a curto, médio e longo prazo sobre o ecossistema local.

Para uma efetiva manutenção da vida animal, os indivíduos da população tornam-se totalmente dependentes da qualidade do espaço natural que habitam. Contudo, a contaminação dos recursos hídricos por contaminantes inorgânicos oriundos das atividades agrícolas e portuárias, incluindo os diferentes estágios do transporte aquaviário e rodoviário que apresentam significativas perdas de carga, são as causas mais expressivas de ameaça às lontras,

pois além de contaminar o ecossistema aquático, influem na disponibilidade dos itens alimentares, assim como no estabelecimento de quadros de bioacumulação por elementos metálicos na teia trófica, resultando na morte e na redução do sucesso reprodutivo das lontras com consequente declínio do número de indivíduos na população (GUTLEB, 1995; WALDEMARIN, 1999; BRANDT, 2004; ROCHA, 2009; TREVIZANI, 2011; RAMOS-ROSAS et al., 2012).

Partindo do cenário apresentado e sob o indício de que, a despeito das condições de conservação dos recursos hídricos do litoral paranaense e da biodiversidade que neles habita, não há atualmente o conhecimento detalhado sobre problemas de desequilíbrios ecológicos e de vigilância ambiental decorrentes de elementos metálicos oriundos das atividades portuárias (SÁ; MACHADO, 2007), o presente trabalho considera que os conflitos socioambientais vão além do óbvio e baseiam-se igualmente em fatos latentes e que as marcas e heranças da cultura e economia das sociedades representam importantes fontes para a compreensão da complexidade dos problemas socioambientais. Objetiva a análise e a compreensão da complexidade estabelecida pelas relações socioeconômicas e socioambientais a partir da determinação e diagnóstico dos níveis de contaminação do sistema hídrico e da biota local. Neste sentido, a espectrometria de absorção atômica como metodologia para a determinação dos elementos metálicos e diagnóstico a partir do material biológico (fezes) da *L. longicaudis* converge para a identificação quantitativa dos impactos da contaminação ambiental oriunda das principais atividades econômicas na área de estudo.

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica de análise química instrumental para a detecção e determinação quantitativa de metais e semi-metais como elementos individuais em amostras biológicas, ambientais, alimentares, farmacêuticas, metalúrgicas, industriais e tecnológicas (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004; NEVES, 2008; SILVA, 2009; CAVECCI, 2014; MORAES, 2014). Tem seus princípios fundamentais baseados na medida da absorção específica da intensidade da radiação eletromagnética proveniente de uma fonte de radiação primária emitida por átomos livres em estado estável (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004; NEVES, 2008; SILVA, 2009; CAVECCI, 2014; MORAES, 2014).

O átomo é constituído por um núcleo rodeado de elétrons, em número único para cada elemento, os quais situam-se dentro de uma estrutura orbital e, nela ocupam posições em determinada ordem e trajeto. As situações de baixa e/ou reduzida energia representam o “estado fundamental” do átomo, onde sua configuração eletrônica apresenta-se estável ou normal. Sob a condição de aplicação de energia externa com significativa magnitude, esta mesma energia será

absorvida pelo átomo e por seus respectivos elétrons mais externos que serão transferidos para configurações mais instáveis, denominadas “estados excitados”. Por uma tendência imediata, o átomo retorna para sua configuração eletrônica estável no orbital  $e$ , a energia equivalente à quantidade absorvida no processo inicial de excitação será emitida. Logo, o comprimento de onda de energia radiante emitida pela fase de decaimento espontâneo é diretamente relacionado com a transição eletrônica ocorrida na estrutura orbital que é única para cada elemento. Através do comprimento de luz emitido como uma propriedade singular, os átomos de cada elemento absorvem radiação em comprimento de onda específico  $e$ , sendo assim, torna-se possível determinar qual o elemento e qual a concentração do mesmo nas amostras considerando que a absorção é totalmente dependente da concentração dos mesmos (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004; NEVES, 2008; SILVA, 2009; CAVECCI, 2014; MORAES, 2014).

As determinações utilizam a absorbância como grandeza física, a qual é mais comumente aceita para caracterizar a radiação em espectrometria de absorção uma vez que mesma segue uma relação de linearidade com a concentração. Logo, esta relação de linearidade demonstra, de forma simplificada, que a concentração é diretamente proporcional à concentração dos átomos que absorvem a radiação em comprimento de onda específico. O crescimento da absorbância é diretamente proporcional ao crescimento da concentração  $e$ , vice-versa. Para fim comprobatório, a proporção direta entre concentração e absorbância pode ser claramente evidenciada quando soluções com concentrações conhecidas são utilizadas na construção das curvas analíticas de calibração. O uso das curvas de calibração possibilita determinar a concentração de determinado elemento na amostra por interpolação dos valores obtidos nas mesmas (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004; NEVES, 2008; SILVA, 2009; CAVECCI, 2014; MORAES, 2014).

Aliado as qualidades da espectrometria de absorção atômica, do baixo custo de operação e da baixa possibilidade de interferências espectrais, todo o avanço recentemente alcançado a reafirma como uma importante técnica de determinação elementar (AMORIM et al., 2008).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Ampliar o campo de abrangência da compreensão da complexidade dos problemas ambientais de gênese no uso predatório e indiscriminado e na exploração desordenada dos bens naturais comuns a partir do uso de material biológico de espécie bioindicadora para a

identificação e caracterização das tendências territoriais e das multicausalidades dos riscos à saúde ecossistêmica por processos produtivos potencialmente poluidores.

## 2.2 Objetivos específicos

- Determinar quantitativamente a contaminação por cádmio (Cd), chumbo (Pb) e manganês (Mn) oriundos de atividades produtivas na Bacia do Rio Guaraguaçu a partir de amostras de fezes da *Lontra longicaudis* (Olfers, 1818);

- Alertar para a necessidade do estabelecimento de um sistema de procedimentos de prevenção, monitoramento, controle, fiscalização e remediação ambiental.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 O litoral do Paraná

Com 98 km de extensão e uma área física de 6.057 km<sup>2</sup> (IBGE, 2010), o litoral do Paraná ocupa a posição de segundo menor litoral brasileiro em extensão. O pequeno e estreito litoral abrange os municípios de Guaraqueçaba, Antonina, Morretes, Paranaguá, Pontal do Paraná, Matinhos e Guaratuba e, localiza-se entre a Serra do Mar e o Oceano Atlântico e, entre os litorais dos Estados de São Paulo, ao norte, e de Santa Catarina, ao sul (ANGULO et al., 2006).

#### 3.2 O território físico da planície litorânea do Paraná

##### 3.2.1 Geomorfologia e fisiografia

A estrutura geológica, apresentada a seguir segundo Ab'Sáber (2006) e Bigarella e Parolin (2010), norteia em linhas gerais os elementos principais da paisagem natural paranaense. Assim, de acordo com os autores supracitados, a região litorânea do Estado do Paraná “com planícies de restinga, manguezais e planícies de inundações de origem fluvial, bem como elevações formadas por rochas cristalinas” (BIGARELLA; PAROLIN, 2010, p. 3), apresenta sua gênese no período Cretáceo Superior, posterior à atuação da tectônica de placas e de uma ingressão marinha das águas do Atlântico Sul entre a África e o Brasil possibilitada pelo rompimento do Gondwana durante a migração dos continentes. Posteriormente, houve o estabelecimento de duas áreas de sedimentação: a bacia do Grupo Bauru, na porção norte da Bacia do Paraná, com fácies lagunar e fluviolacustre; e, a Bacia de Santos<sup>1</sup> com fácies marinhas, na porção da plataforma continental e a leste dos falhamentos escalonados (AB'SÁBER, 2006).

No que tange aos falhamentos escalonados, o tectonismo de blocos propiciou uma perturbação continental que promoveu as linhas de falhas escalonadas e engendrou a elevação de blocos limitados regionalmente e o afundamento de uma faixa continental (BIGARELLA, 2001; AB'SÁBER, 2006; ANGULO et al., 2006). Ou seja, o relevo do Paraná originou-se de um amplo esquema dinâmico de soerguimentos epirogênicos aplicado a um conjunto litológico de rochas metamórficas pouco resistentes (BIGARELLA; PAROLIN, 2010). Portanto, nessas condições, renunciaram a formação da Serra do Mar e a maioria das baías brasileiras, as quais

<sup>1</sup> O litoral do Paraná localiza-se na borda da Bacia de Santos (ANGULO et al., 2006).

no Estado do Paraná referem-se às Baías de Paranaguá e Guaratuba<sup>2</sup> (BIGARELLA, 2001; AB’SÁBER, 2006; ANGULO *et al.*, 2006).

Logo, os aspectos geomorfológicos da Serra do Mar, provenientes dos movimentos tectônicos, da natureza litológica e dos processos morfoclimáticos, possibilitaram o surgimento de superfícies aplainadas e de vales em “V” (BIGARELLA; PAROLIN, 2010). No que concerne aos vales, geralmente de dimensões pequenas e médias, encontram-se inseridos em linhas de fraturas tectônicas onde podem assumir a forma de blocos levantados formando o modelo de *horsts* típicos (AB’SÁBER, 2006; BIGARELLA; PAROLIN, 2010). Por conseguinte, através de uma epirogênese continuada e de períodos de tectônica quebrável deu-se o soerguimento do Planalto Atlântico, bem como um aplainamento da superfície talhada em rochas cristalinas que, em menção à neotectônica, sofreu uma flexura continental (AB’SÁBER, 2006, ANGULO *et al.*, 2006).

Ao término dessa sedimentação neogênica e com períodos de alterações climáticas concomitantes a processos erosivos, aconteceu um novo soerguimento epirogênico que possibilitou o encaixamento do Rio Ribeira e de seus afluentes (AB’SÁBER, 2006; ANGULO *et al.*, 2006; BIGARELLA; PAROLIN, 2010) e, alinhou o cenário costeiro que hospedaria regressões e transgressões marinhas pleistocênicas e holocênicas responsáveis pelo complexo quadro do sistema lagunar estuarino (AB’SÁBER, 2006).

Os estudos quaternários referentes à paisagem do litoral do Estado do Paraná inauguram-se com José Bigarella (1946) e seguem com o geólogo alemão Reinhard Maack (1947). Sendo que, segundo o último, em sua obra clássica intitulada “Geografia Física do Estado do Paraná” (1968), o relevo da superfície paranaense pode ser agrupado em cinco unidades geomorfológicas ou zonas de paisagem natural ou, ainda, regiões geográficas naturais. De leste para oeste apresentam-se, respectivamente, como: a Zona Litoral, composta pela orla marinha ou planícies litorâneas e pela orla da serra ou montanhosa litorânea; a Serra do Mar; o Primeiro Planalto; o Segundo Planalto; e o Terceiro Planalto (MAACK, 1968; BIGARELLA, 2001; ANGULO *et al.*, 2006).

Para o presente trabalho a relevância de tal classificação concentra-se nas três primeiras áreas, referindo-se à Zona Litoral, a Serra do Mar e o Primeiro Planalto.

<sup>2</sup> Ressalta-se que, ao cogitar as bacias hidrográficas das Baías de Paranaguá e Guaratuba, a região litorânea integra partes da Serra do Mar e da borda oriental do Primeiro Planalto Paranaense (ANGULO *et al.*, 2006).

O Primeiro Planalto, também conhecido por Planalto Cristalino ou Planalto de Curitiba, limita-se pela Serra do Mar, a leste, e pela Escarpa da Serrinha, a oeste (BIGARELLA; PAROLIN, 2010). Constituído por rochas Pré-Cambrianas as quais têm sido referidas como um complexo cristalino de rochas metamórficas e ígneas, o mesmo possui uma parcela meridional e uma parcela setentrional (BIGARELLA; PAROLIN, 2010). A porção meridional refere-se à região de Curitiba, cuja topografia é definida por ser suavemente ondulada; já a porção setentrional caracteriza-se por um relevo mais enérgico estabelecido por mudanças climáticas e processos erosivos altamente potenciais e decorrentes da dissecação provocada pelo encaixamento do Rio Ribeira e de seus afluentes (AB'SÁBER, 2006; ANGULO et al., 2006; BIGARELLA; PAROLIN, 2010).

A Serra do Mar, situada a oeste e, desempenhando um papel bastante relevante na paisagem paranaense, assume a separação entre a região litorânea e a região dos planaltos interioranos devido aos seus aspectos geomorfológicos decorrentes da tectônica de blocos, da natureza litológica e dos processos morfoclimáticos que possibilitaram os soerguimentos e aplainamentos da superfície em questão (BIGARELLA, 2001; BIGARELLA; PAROLIN, 2010). O maciço rochoso da Serra do Mar Paranaense diferencia-se das demais serras brasileiras de borda de planalto ou de escarpa devido aos setores originados pelas erosões diferenciadas (ANGULO et al., 2006; BIGARELLA; PAROLIN, 2010). Neste sentido, é caracterizado por vários complexos de montanhas denominados subserras que assumem algumas divisões e denominações regionais (MOCOCHINSKI; SCHEER, 2008), sendo que o conjunto de interesse para este trabalho concerne na subserra regionalmente denominada de Serra da Prata.

A referida região da Serra da Prata, localizada entre as longitudes 48°33'W e 48°43'W e entre as latitudes 25°32'S e 25°51'S, constitui um divisor de águas entre as bacias de Paranaguá e Guaratuba, bem como uma área de relevante interesse para a preservação e conservação dos ecossistemas de Floresta Atlântica, dado que é também um dos últimos refúgios naturais da região litorânea do Estado do Paraná. Logo, encontra-se totalmente protegida pelo Parque Nacional de Saint-Hilaire/Lange<sup>3</sup> (BIGARELLA, 2001; ANGULO et al., 2006; PERES; BRANCO; KRUPPEK, 2009).

O Parque Nacional de Saint-Hilaire/Lange é Unidade de Conservação brasileira que foi criada através de uma Lei Federal, nº 10.277 de 23 de maio de 2001. Fundamenta-se em

<sup>3</sup> O nome do Parque é uma homenagem ao naturalista botânico francês Auguste de Saint-Hilaire, que percorreu parte do Brasil na década de 1820 e, ao biólogo e ambientalista paranaense Roberto Ribas Lange.

uma Unidade de Conservação de Proteção Integral (BRASIL, 2000; BRASIL, 2001; TIEPOLO, 2015) que tem por objetivo primordial a conservação e a preservação dos ecossistemas de Mata Atlântica e dos mananciais hídricos existentes na área e a garantia da estabilidade ambiental dos balneários sob sua influência, bem como a qualidade de vida das populações litorâneas (BRASIL, 2001; TIEPOLO, 2015). Localizado na porção leste do Estado do Paraná, na porção sul da Serra do Mar paranaense, o Parque Nacional de Saint-Hilaire/Lange é limitado ao Norte pela rodovia BR-277 e ao Sul pelo Morro de Caiobá, Matinhos onde mergulha no Oceano Atlântico em direção a Guaratuba (BIGARELLA, 2001; ANGULO et al., 2006; PERES; BRANCO; KRUPEK, 2009). Fazendo divisa com a planície litorânea, com a Baía de Guaratuba e com o vale do Rio Cubatãozinho, abrange os limites dos municípios de Paranaguá, Morretes, Matinhos e Guaratuba, totalizando 25.118,90 hectares inseridos em uma área com elevadas taxas de cobertura florestal e que representam um considerável reduto ecológico para preservação dos recursos hídricos (TIEPOLO, 2015). Ademais, devido a sua posição geográfica que possui uma variação altitudinal entre 10 m s.n.m. na planície litorânea e mais de 1800 m s.n.m. nas cristas da Serra da Prata, possibilita o abrigo de diversas fitofisionomias que, sob a ótica do conjunto dessas condições fisiográficas, sustentam a ocorrência e a sobrevivência de espécies especialistas, resultando em um alto grau de endemismo e abrigando diversas espécies florísticas e faunísticas ameaçadas de extinção (RODERJAN et al., 2002; TIEPOLO, 2015).

A concluir, a Zona Litoral é composta pela subzona das planícies litorâneas e pela subzona montanhosa litorânea (MAACK, 1968; BIGARELLA, 2001; ANGULO et al., 2006). A subzona montanhosa litorânea corresponde à região delimitada pela Serra do Mar, abordada e descrita anteriormente (ANGULO, 2004). Já a planície litorânea, correspondendo à subzona das planícies litorâneas de Maack (1968), estende-se desde o sopé da Serra do Mar até o Oceano Atlântico (ANGULO et al., 2006) apresentando uma linha de costa com 98 km de comprimento (IBGE, 2010), uma largura máxima de 55 km (ANGULO et al., 2006;) e uma área física de 6.057 km<sup>2</sup> (IBGE, 2010). Em geral, situando-se a uma altura inferior a 20 m s.n.m., faz limite ao norte com o Estado de São Paulo na Barra do Ararapira (25°12'44"S - 48°01'15"W), ao sul com o Estado de Santa Catarina na Barra do Rio Saí-Guaçu (25°58'8"S - 48°35'26"W), a leste com o Oceano Atlântico e a oeste com a região metropolitana de Curitiba (BIGARELLA, 2001; ANGULO et al., 2006). A gênese desta planície foi comandada pelas regressões e transgressões marinhas e pelas mudanças climáticas pleistocênicas e holocênicas (AB'SÁBER, 2006; BIGARELLA; PAROLIN, 2010). Ou seja, sua formação deu-se em decorrência das grandes variações do nível do mar ocorrido no Período Quaternário como consequência dos períodos glaciais e interglaciais (STEVAUX; PAROLIN, 2010). Durante os períodos glaciais a

precipitação se dava em forma de neve e ficava retida sobre os continentes causando o rebaixamento do nível oceânico e, conseqüentemente, a emersão da planície que era sulcada pelos rios com nascentes na Serra do Mar; já nos períodos interglaciais ocorria o degelo e a água se redirecionava aos oceanos elevando o nível do mar, onde os vales eram alagados formando baías e lagunas (STEVAUX; PAROLIN, 2010; AB'SÁBER, 2006). Dessa forma, Bigarella (2001) assevera que a planície litorânea “é constituída de sedimentos de origem marinha, intermediária e terrígena, depositados diretamente sobre o embasamento cristalino” (BIGARELLA, 2001, p. 67). Morfologicamente, o referido autor classifica da seguinte maneira: a) Sedimentação marinha, praias e restingas; b) Sedimentação intermediária, manguezais, bancos de lodo e areia e mangrovitos<sup>4</sup>; c) Sedimentação terrígena, aluviões terrestres<sup>5</sup> e dunas eólicas (BIGARELLA, 2001).

Ainda no que tange ao relevo, a área referente à planície litorânea é recortada pelos complexos estuarinos das Baías de Paranaguá e Guaratuba (ANGULO et al., 2006), o que acaba por resultar em numerosas ilhas (ANGULO et al., 2006) de complexo cristalino (*shantungs*) que representam antigos pontos de apoio para a sedimentação (BIGARELLA, 2001).

### 3.2.2 Fitogeografia e fitofisionomia

Reconhecida como uma das regiões ecológicas mais ricas em diversidade biológica, a Floresta Atlântica compreende um conjunto diferenciado de formações florestais, bem como de outros tipos de vegetação considerados ecossistemas associados (BRASIL, 1993; RODERJAN et al., 2002; CAMPANILI; PROCHNOW, 2006; MACIEL, 2007; TIEPOLO, 2015).

Inserido no domínio da Mata Atlântica, o Estado do Paraná possui sua superfície recoberta por uma notável diversidade fitogeográfica decorrente das peculiaridades geomorfológicas, pedológicas e climáticas (RODERJAN et al., 2002; TIEPOLO, 2015). Na porção leste do Estado encontram-se as regiões da planície litorânea, da Serra do Mar e de parte do vale do Rio Ribeira, as quais são definidas quase que totalidade pela delimitação da unidade fitoecológica da Floresta Ombrófila Densa (RODERJAN et al., 2002; CAMPANILI; PROCHNOW, 2006; BLUM; RODERJAN; GALVÃO, 2011).

Representando as formações florestais de Mata Atlântica situadas na vertente oceânica das serranias ou daquelas que são influenciadas diretamente pelas massas de ar quentes e

<sup>4</sup> Bancos antigos de manguezal solevados ao nível do mar (BIGARELLA, 2001).

<sup>5</sup> Depósitos sedimentares constituídos por argila, silte, areia ou seixos, originados por fluxos de canais fluviais (PAROLIN et al., 2010).

úmida advinda do mar, bem como pelos índices pluviométricos bem distribuídos ao longo do ano, a Floresta Ombrófila Densa é fundamental na atuação sobre a dispersão e crescimento da fauna e da flora, bem como no desenvolvimento das várias formações que organizam as vigorosas e abundantes coleções de formas biológicas (RODERJAN et al., 2002; CAMPANILI; PROCHNOW, 2006; BLUM; RODERJAN; GALVÃO, 2011).

No que diz respeito ao desenvolvimento dessas diversificadas formações, a superfície definida pela ampla variação altitudinal entre a planície litorânea e as cristas da Serra da Prata apresenta formações florestais como a Floresta Ombrófila Densa das Terras Baixas, Floresta Ombrófila Densa Submontana, Floresta Ombrófila Densa Montana, Floresta Ombrófila Densa Altomontana, Refúgios Vegetacionais ou Campos de Altitude e Formações Pioneiras com Influência Marinha, Fluvio-marinha e Fluvio-lacustre (MIURA, 1999; RODERJAN et al., 2002; BLUM; RODERJAN; GALVÃO, 2011), sendo que as mesmas são descritas detalhadamente a seguir.

a. Floresta Ombrófila Densa das Terras Baixas

Situadas entre o nível do mar e 20 m s.n.m, as formações florestais sobre sedimentos quaternários de origem marinha possuem aspectos fisionômicos, estruturais e composicionais que variam de acordo com o regime hídrico dos solos, com o estágio de desenvolvimento da floresta e com o grau de interferência antrópica (RODERJAN et al., 2002; FERRETTI; SCHRAPPE; BRITZ, 2006). Trata-se, portanto, de uma formação florestal tipicamente tropical de solos geralmente mal drenados, pouco exuberante e de médio porte, com estrutura e fisionomia uniformes, repetindo quase sempre o mesmo padrão florístico e estrutural (MIURA, 1999) na planície litorânea. Logo, representa a principal unidade tipológica do litoral paranaense (RODERJAN et al., 2002; FERRETTI; SCHRAPPE; BRITZ, 2006).

b. Floresta Ombrófila Densa Submontana

Semelhante à Floresta Ombrófila Densa das Terras Baixas, a Floresta Ombrófila Densa Submontana encontra-se localizada na planície litorânea sobre sedimentos quaternários, diferenciando-se das Terra Baixas apenas por ser de origem continental. Entre 20 m e 600 m s.n.m. e com a atuação do regime climático predominante, com taxas de chuvas significativas e bem distribuídas durante o período anual e a ausência de baixas térmicas inverniais (geadas), é a formação florestal que apresenta maior diversidade vegetal. Portanto, observa-se nesta

fitofisionomia uma cobertura florestal bastante típica e multiestratificada (RODERJAN et al., 2002; FERRETTI; SCHRAPPE; BRITTEZ, 2006).

c. Floresta Ombrófila Densa Montana

Partindo do regime climático como referencial, neste caso presencia-se a redução das térmicas anuais em função da elevação altitudinal. Situada entre 600 m e 1200 m s.n.m., a Floresta Ombrófila Densa Montana apodera-se da porção intermediária das encostas da Serra da Prata e apresenta uma florística bastante diferenciada quando comparada à Floresta Ombrófila Densa Submontana, sendo que espécies de caráter tropical são escassas ou até mesmo ausentes (RODERJAN et al., 2002; FERRETTI; SCHRAPPE; BRITTEZ, 2006).

d. Floresta Ombrófila Densa Altomontana

A referida floresta compreende as formações florestais que ocupam as porções mais elevadas da Serra da Prata. Acima dos 1.200 m s.n.m e regidas por condicionantes climáticas e pedológicas mais restritivas ao desenvolvimento vegetal, a fitofisionomia caracteriza-se por associações arbóreas simplificadas e de porte reduzido. Confrontam com as formações vegetais dos Refúgios Vegetacionais ou Campos de Altitude, ou seja, com as formações campestres e rupestres das cimeiras das serras (RODERJAN et al., 2002; FERRETTI; SCHRAPPE; BRITTEZ, 2006).

e. Refúgios Vegetacionais ou Campos de Altitude

Devido a condicionantes climáticas de baixas temperaturas, ventos fortes e constantes e elevada nebulosidade, são denominadas regionalmente de “matinhas nebulares” as formações dos campos de altitude (campestres) e dos afloramentos rochosos (rupestres) que caracterizam a vegetação das cimeiras das serras e que, desta forma, localizam-se geralmente acima do limite da Floresta Ombrófila Densa Altomontana ou a ela entremeada (RODERJAN et al., 2002; FERRETTI; SCHRAPPE; BRITTEZ, 2006).

f. Formações Pioneiras

Vegetações de primeira ocupação que se instalam sobre áreas pedologicamente instáveis e alagadiças (MIURA, 1999; RODERJAN et al., 2002). Nestes terrenos rejuvenescidos pelas constantes e seguidas deposições sedimentares, a cobertura vegetal é

formada por espécies colonizadoras de ambientes surgidos em função da atuação recente dos agentes morfodinâmicos e pedogênicos (MIURA, 1999) e, também, pela suscetibilidade a diferentes níveis e intensidades de influência da água do mar, dos rios e/ou de ambos (RODERJAN et al., 2002). De acordo com Miura (1999) e Roderjan et al. (2002), as comunidades pioneiras são subdivididas em formações pioneiras com influência marinha, as restingas; formações pioneiras com influência fluviomarinha, os mangues; e, formações pioneiras com influência fluviolacustre, as várzeas.

As formações pioneiras com influência marinha, também denominadas de restinga, são formações vegetais costeiras que estão intimamente associadas à ação dos ventos, da maré, da salinidade e das características pedológicas desfavoráveis (RODERJAN et al., 2002). Mais especificamente, e de acordo com o Art. 2º, inciso VIII, da Resolução n.º 303 de 13 de março de 2002 do CONAMA, restinga

“é um depósito arenoso paralelo a linha da costa, de forma geralmente alongada, produzido por processos de sedimentação, onde se encontram diferentes comunidades que recebem influência marinha, também consideradas comunidades edáficas por dependerem mais da natureza do substrato do que do clima. A cobertura vegetal nas restingas ocorrem mosaico, e encontra-se em praias, cordões arenosos, dunas e depressões, apresentando, de acordo com o estágio sucessional, estrato herbáceo, arbustivos e arbóreo, este último mais interiorizado” (CONAMA, 2002).

Como cordões litorâneos e dunas que são formados pela constante deposição de areias, além de atuar como zona tampão que forma uma barreira natural contra as ressacas e no controle do avanço das dunas, a restinga é em muitas vezes uma zona de transição entre as praias arenosas e a Floresta Atlântica.

As formações pioneiras com influência fluviomarinha, comumente conhecidas por manguezais, é um ecossistema costeiro de transição entre o ambiente terrestre e marinho que possui uma comunidade vegetal que se desenvolve em ambiente salobro, próximo à desembocadura dos rios e margens de lagunas e baías, ocupando solos denominados manguitos<sup>6</sup> (MIURA, 1999; RODERJAN et al., 2002). Com solos onde há refluxo das marés e, portanto, alagados, com elevado teor de salinidade e matéria orgânica, baixa oxigenação e textura lodosa, refletem uma flora típica provida de adaptações, como pneumatóforos, raízes escoras e folhas com glândulas especializadas na remoção do excesso de sal (MIURA, 1999; CONAMA, 2002; RODERJAN et al., 2002).

<sup>6</sup> Solos indiscriminados de mangue (MIURA, 1999; RODERJAN et al., 2002).

Por fim, as formações pioneiras com influência fluviolacustre, também conhecidas por várzeas, apresentam comunidades vegetais das planícies aluvionares que refletem os efeitos dos regimes hídrico dos rios (MIURA, 1999; RODERJAN et al., 2002). São, em geral, formações herbáceas e arbustivas que se instalam em terrenos relativamente férteis, porém com amplas áreas deprimidas e permanentemente alagadas (MIURA, 1999; RODERJAN et al., 2002).

Atualmente, não se tem maiores esclarecimentos quanto aos remanescentes representativos intocados e, apenas as fitofisionomias referentes às Florestas Altomontanas e aos Refúgios Vegetacionais ou Campos de Altitude encontram-se íntegras (RODERJAN et al., 2002). Como produto de 93% de sua formação original destruída por diferentes histórias de ocupação e exploração, a Floresta Atlântica com mais de 20.000 espécies endêmicas, encontra-se sob a forma de arquipélagos de fragmentos minúsculos e muito espaçados, sendo o segundo bioma mais devastado e seriamente ameaçado de extinção que acaba por encontrar-se entre os 25 principais *hotspots*<sup>7</sup> mundiais de biodiversidade (TABARELLI et al., 2005; CAMPANILI; PROCHNOW, 2006; MACIEL, 2007; TIEPOLO, 2015).

Apesar das elevadas taxas que desafiam a legislação brasileira de proteção à Mata Atlântica, esta floresta brasileira é a qual provavelmente possui os maiores números de áreas de proteção. Mas que, ainda assim, segundo Tabarelli et al. (2005), possui um sistema vigente longe de ser adequado. Uma vez que:

“(1) as áreas protegidas cobrem menos de 2% de todo o bioma; (2) as áreas de proteção integral (equivalentes às categorias I, II, III da União Mundial para a Natureza - UICN) protegem apenas 24% dos remanescentes; (3) muitas são pequenas demais (cerca de 75% das áreas protegidas são <100km<sup>2</sup>) para garantir a persistência de espécies em longo prazo (Silva & Tabarelli, 2000); (4) entre as 104 espécies ameaçadas de vertebrados, 57 não constam em qualquer área protegida (Paglia *et al.*, 2004)” (TABARELLI et al., 2005, p. 134).

A fragilidade inserida no contexto do sistema de unidades de conservação da Mata Atlântica classifica-se não apenas na ordem de extensão e distribuição territorial, mas também na ausência de profissionais qualificados e de financiamentos adequados para fins de manejo das áreas protegidas. Soma-se a esses fatores ainda, os complexos conflitos socioambientais envolvendo comunidades locais que habitam estas regiões (TABARELLI et al., 2005; CAMPANILI; PROCHNOW, 2006; MACIEL, 2007; TIEPOLO, 2015).

<sup>7</sup> O principal critério utilizado para escolher um *hotspots* é a existência de espécies endêmicas, ou seja, aquelas que são restritas a determinado ecossistema e, por conseguinte, mais vulneráveis à extinção; biomas com mais de 75% de vegetação destruída e que possuam menos de 8% de remanescentes em relação a sua área original (CAMPANILI; PROCHNOW, 2006)

### 3.2.3 Hidrografia

O Estado do Paraná possui 16 bacias hidrográficas (PAROLIN et al., 2010; SEMA-PR, 2010), as quais abrangem aproximadamente um total de 200.000 km<sup>2</sup> e, são classificadas em dois grupos: tributários diretos ou indiretos do Rio Paraná ou da Bacia Litorânea e do Rio Ribeira (PAROLIN et al., 2010).

Ao término do Pleistoceno, onde supostamente ficou estabelecido o quadro paleogeográfico que receberia as consequências das transgressões marinhas holocênicas, formou-se um lagamar de águas rasas (AB'SÁBER, 2006). A complexa retroterra permitiu o afloramento de colinas, esporões de serrinhas e altos maciços que possibilitaram a embocadura do Ribeira e, logo mais à frente, ainda na orientação nordeste-sudoeste, um sincopado alinhamento de serrinhas e blocos montanhosos, os quais foram transformados nas paleoilhas de Cardoso, Juréia e Iguape (AB'SÁBER, 2006).

A partir dos processos glacioeustáticos que propiciaram um brusco rebaixamento do nível do mar, facilitou-se também a extensão e o entalhamento dos rios de porte médio pelos caminhos da plataforma, como por exemplo o caso do Rio Trepandé/Cananéia que talhou a borda sul da região e preparou o cenário para a futura ingressão marinha no modelo Paranaguá-Guaraqueçaba (AB'SÁBER, 2006). Ou seja, a compartimentação topográfica totalmente diferenciada a sudoeste é decorrente das serranias e blocos rochosos resistentes oriundos das falhas integradas por linhas tectônicas transversais ou oblíquas onde, atualmente, se encontram as restingas intermediárias que se estendem desde Cananéia até Iguape (AB'SÁBER, 2006). Estas circunstâncias geológicas e geomorfológicas além de favorecerem a formação de uma restinga soldada nos sopés das respectivas serranias, sustentaram a constituição da laguna do Mar de Dentro ou de Cubatão, a ilha de Cananéia, o Mar de Fora ou de Cananéia e a extensa restinga da Ilha Comprida (AB'SÁBER, 2006), podendo-se afirmar que “a planície lagunar de Cananéia-Iguape é o império das alternâncias costeiras entre restingas e lagunas, rigidamente orientadas de nordeste para sudoeste” (AB'SÁBER, 2006, p. 96).

Após a restinga da Ilha Comprida, na região de Cananéia, sucede-se o Mar de Fora de Cananéia; o Mar de Dentro ou de Cubatão; e, por fim, a Restinga Interior, a qual é separada da retroterra cristalina por córregos e pelo embrião de laguna do baixo Itapitangui, na fronteira do Paraná. As terminações das restingas vinculam-se a Baía de Trepandé onde o Baixo Vale do Ribeira forma uma planície rasa no reverso das restingas mais interiores, a primeira de uma série de baías transversais ao eixo da linha da costa existente no Estado do Paraná (Paranaguá-Guaraqueçaba) (AB'SÁBER, 2006). Portanto, abrangendo também o Complexo Estuarino

Lagunar ou Lagamar de Iguape-Cananéia-Paranaguá/Baía de Trepandé, o Baixo Vale do Ribeira inclui um conjunto de três restingas separadas por lagunas salobras e manguezais em pequenas enseadas dos bordos internos das restingas, sendo que o mesmo forma uma planície rasa no reverso das restingas mais interiores (AB'SÁBER, 2006).

O Rio Ribeira nasce no Paraná (MARQUES; COTRIM; PIRES, 2007) sendo que, a Bacia Hidrográfica do Ribeira ocupa uma área representada pela Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape, também denominada de Vale do Ribeira, a qual está localizada na região Sul do Estado de São Paulo e Leste do Estado do Paraná entre as latitudes 23°50' e 25°30' ao sul do Equador e longitudes 46°50' e 50°00' ao oeste do Meridiano de Greenwich (MARQUES; COTRIM; PIRES, 2007), ou seja, a bacia localiza-se na parte Norte do Primeiro Planalto Paranaense (SEMA-PR, 2010).

Vale ressaltar também que o Vale do Ribeira além de estar situado em uma extensa área que compreende a Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e o Complexo Estuarino Lagunar de Iguape-Cananéia-Paranaguá, considerado o 3º maior estuário do mundo em termos de produção primária, encontra-se inserido ainda em uma área cuja população é altamente diversa e composta principalmente por comunidades quilombolas, caiçaras, índios Guarani, pescadores tradicionais e pequenos produtores rurais (DIEGUES, 1997, 2007). Todas estas comunidades, bem como a conservação dos últimos remanescentes da Floresta Tropical Pluvial Atlântica do Brasil, dependem do Rio Ribeira de Iguape para sua produção e reprodução, passando a ter não só um elevado valor econômico, mas também uma significativa importância ecológica, histórica e cultural (DIEGUES, 1997, 2007).

Quanto à região da planície litorânea paranaense, a mesma está inserida na Bacia Hidrográfica Litorânea, situada na vertente oriental do Estado. Observa-se nesta bacia a presença de quatro bacias hidrográficas, também denominadas bacias de drenagem, sendo elas: as que deságuam diretamente no mar, a do Rio Saí-Guaçu no limite com o Estado de Santa Catarina e a do Mar de Ararapira no limite com o Estado de São Paulo; uma que drena para o Estuário de Guaratuba e, outra para o Complexo Estuarino de Paranaguá (BIGARELLA, 2001), sendo que as Baías de Paranaguá e de Guaratuba são baías típicas de ingressão marinha e tiveram sua formação a partir da retificação da linha da costa (BIGARELLA, 2001).

A Baía de Paranaguá, área de significativo interesse para o presente trabalho, está localizada ao norte da planície litorânea e estende-se em média de 46 km sentido continente com uma largura máxima de 10 km (BIGARELLA, 2001). O local que abriga a referida baía é mais que geograficamente uma baía, é oceanograficamente um estuário, caracterizado intrinsecamente por uma riqueza de vida singular e, portanto, considerado um complexo: o

Complexo Estuarino de Paranaguá, o qual faz parte do Complexo Estuarino Lagunar ou Lagamar Iguape-Cananéia-Paranaguá (BIGARELLA, 2001). De acordo com a setorização do Litoral Brasileiro de Ab'Sáber (2006), o Setor Baía de Paranaguá-Antonina apresenta a mais aprofundada baía do Litoral Sul Brasileiro e encontra-se fragmentada em setores que recebem denominações próprias: a Baía das Laranjeiras, de Guaraqueçaba e de Pinheiros, no eixo norte-sul e, a Baía de Antonina e de Paranaguá no eixo Leste-Oeste (BIGARELLA, 2001).

Como parte de um grande sistema estuarino subtropical interconectados que inclui a Baía de Iguape-Cananéia, a Baía de Paranaguá possui uma superfície líquida de 612 km<sup>2</sup>. Dentre as dezenas de tributários da bacia hidrográfica da Baía de Paranaguá, o Rio Guaraguaçu é um dos principais rios formadores. Considerado a principal sub-bacia da planície costeira paranaense, é o maior rio do litoral paranaense e está localizado no setor sul da sub-bacia da Baía de Paranaguá (GAZOLA-SILVA, 2008). Os detalhes sobre localização, área e demais características são melhor descritos no material e métodos, especificamente, na área de estudo e amostragem.

### 3.3 O território biológico: a Lontra Neotropical como espécie bioindicadora

A Lontra Neotropical, *Lontra longicaudis* (Olfers, 1818), é um mamífero semiaquático pertencente à Ordem Carnivora, Família Mustelidae e Subfamília Lutrinae (FOSTER-TURLEY et al., 1990; LARIVIÈRE, 1999; CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009).

Em tempos pretéritos, os representantes da Ordem Carnivora encontravam-se distribuídos somente pela Europa, Ásia e América do Norte, não apresentando incidências nos continentes da Austrália e da América do Sul. Atualmente, existem representantes naturalmente distribuídos por diversas formações vegetacionais e altitudes, incluindo as terras da América do Sul antes não habitadas, considerando que a ocupação da América Central e da América do Sul foi possibilitada pela migração dos indivíduos como consequência direta da junção das Américas pelo istmo do Panamá (EISENBERG; REDFORD, 1999; CHEIDA et al., 2006).

Com origem na América do Norte e na Europa em período referente ao Oligoceno, os mustelídeos migraram para a América do Sul durante o Plioceno e, assim, ocuparam o nicho ecológico reservado aos pequenos carnívoros (EISENBERG; REDFORD, 1999; CHEIDA et al., 2006). Nesse sentido, envolvem representantes mamíferos de hábito alimentar baseado na predação de outros vertebrados (EISENBERG; REDFORD, 1999; CHEIDA et al., 2006, CHEIDA; SANTOS, 2010). Como predadores especializados que se alimentam principalmente de carne, salvo as espécies onívoras e piscívoras, possuem músculos, dentes caninos, par

carniceiro, mandíbulas e crânio relativamente fortes que viabilizam a eficiência da captura e morte das presas, sendo que tais características variam entre as espécies de acordo com seu hábito alimentar, comportamento de predação, morfologia e biodinâmica de todo o aparato envolvido (EISENBERG; REDFORD, 1999; CHEIDA et al., 2006, CHEIDA; SANTOS, 2010).

Pela descrição morfológica da Família, são animais de corpo alongado, cabeça pequena, pernas relativamente curtas e robustas e cauda geralmente longa e menor que o comprimento do corpo, o qual é recoberto por pelagem densa. São plantígrados<sup>8</sup> e, também, caracterizam-se pela presença de uma glândula anal bastante desenvolvida pela qual é possibilitada a produção de odor forte e específico altamente utilizado para comunicação, defesa (EISENBERG; REDFORD, 1999; CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009, 2012) e demarcação territorial (QUADROS, 2009; QUADROS, 2012).

Fragmentada em duas subfamílias, A Família Mustelidae é dividida em: Mustelinae com representantes como doninhas, iraras e furões; e, Lutrinae, com as ariranhas e lontras (CHEIDA et al., 2006). De acordo com Foster-Turley, Macdonalds e Mason (1990) e Larivière (1999), a subfamília Lutrinae é dividida em seis gêneros (*Aonyx*, *Amblonyx*, *Enhydra*, *Pteronura*, *Lutra* e *Lontra*), os quais somados totalizam um número de 13 espécies. Esta classificação, a partir de um detalhamento das características morfológicas e genéticas, é caracterizada sobretudo pela separação do gênero *Lutra* das Lontras do Novo Mundo para *Lontra*.

### 3.3.1 Distribuição geográfica da *Lontra Longicaudis* (Olfers, 1818)

Com ampla distribuição geográfica, ocorrendo desde o norte do México até o norte da Argentina e sul do Uruguai, ou seja, por toda a região Neotropical, a *L. longicaudis* ocupa geralmente espaços onde as condições dos corpos d'água são propícias para a espécie (LARIVIÈRE, 1999; CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009; COLETTI et al., 2013; RHEINGANTZ; MENEZES; THOISY, 2014; RHEINGANTZ et al., 2017).

Especialmente no Brasil, onde sua ocorrência compreende quase que todo o território nacional, até 3000 m e 4000 m de altitude, pode-se observar sua presença em cinco dos seis biomas: Amazônia, Cerrado, Pantanal, Mata Atlântica e Campos Sulinos, considerando ainda

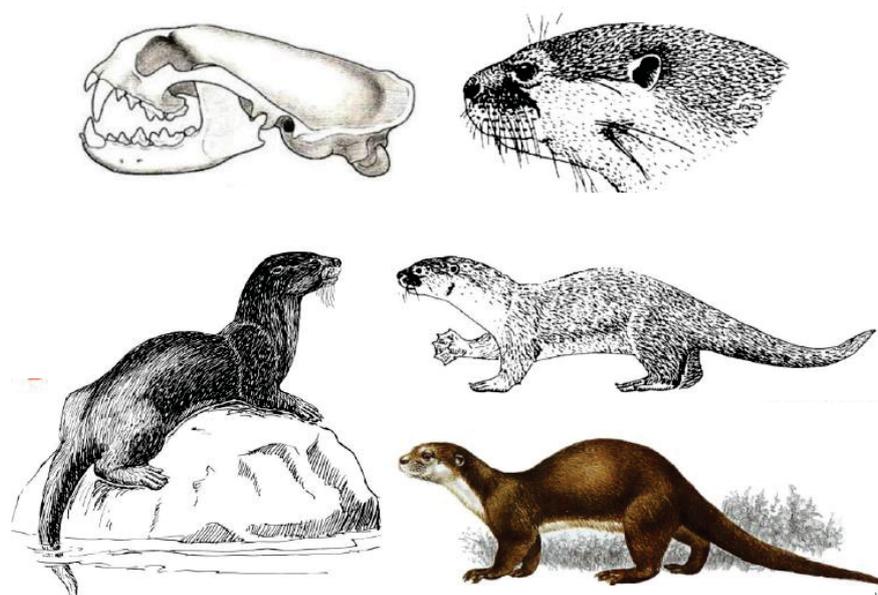
<sup>8</sup> Todo animal que apoia completamente a planta dos pés ao pisar no chão.

possível a ocorrência da espécie em climas relativamente áridos desde que associada a áreas alagadas ou cavernas (CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009; CHEIDA; SANTOS, 2010).

### 3.3.2 Características biológicas da *Lontra longicaudis* (Olfers, 1818)

Como um mamífero semiaquático que se locomove tanto dentro da água doce (rios e lagos, lagoas, pequenos afluentes e açudes) quanto da água salgada e salobra (manguezais, baías, lagoas, enseadas e estuários), a Lontra Neotropical é um animal que possui adaptações anatômicas essenciais para a adequação a este ambiente (CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009, 2012; RHEINGANTZ et al., 2017; NAVARRO; QUADROS, 2017).

Possui o corpo alongado, recoberto por uma pelagem curta e densa formada por uma camada interna de pelos finos e macios e outra externa de pelos mais rígidos com funções de isolamento térmico e impermeabilidade e de coloração predominantemente marrom, sendo a região ventral e do focinho mais claras. Geralmente, as fêmeas apresentam uma redução de 20 a 25% do tamanho quando comparadas aos indivíduos machos (EISENBERG; REDFORD, 1999; CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009; CHEIDA; SANTOS, 2010). As orelhas externas, em contraste com o corpo e com o crânio, se apresentam em pequena proporção e arredondadas. A cauda é longa, musculosa, espessa e achatada que, em combinação com os cinco dedos unidos por membranas interdigitais e com a capacidade de fechamento das narinas, facilitam as ações de hidrodinâmica, como a natação e o mergulho (EISENBERG; REDFORD, 1999; LARIVIÈRE, 1999; CHEIDA et al., 2006; CHEIDA; QUADROS, 2009; SANTOS, 2010; QUADROS, 2012). Além disso, as Lontras Neotropicais têm pelos queratinosos longos denominados de vibrissas, disposição dentária e garras que auxiliam na localização, na captura e na fixação de suas presas (Figura 1) (EISENBERG; REDFORD, 1999; LARIVIÈRE, 1999; CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009; CHEIDA; SANTOS, 2010; QUADROS, 2012).

FIGURA 1 - MORFOLOGIA EXTERNA DA *Lontra longicaudis* (Olfers, 1818)

FONTE: FOSTER-TURLEY, MACDONALDS E MASON (1990).

De acordo com Rheingantz et al. (2017), sabe-se que em dietas carnívoras a diversidade trófica pode estar associada às latitudes e altitudes. A variação de latitude e de altitude afeta e influencia a riqueza de espécies e, portanto, a abundância de presas (RHEINGANTZ et al., 2017). Além disso, fatores de declividade e elevação dos terrenos influenciam na estabilidade do ambiente aquático afetando a comunidade aquática e, por conseguinte, determinando a variação da dieta (RHEINGANTZ et al., 2017). Logo, variam seu hábito e comportamento alimentar de acordo com as variações das condições ambientais - geográficas e ecológicas - das áreas em que se encontram (RHEINGANTZ et al., 2017). Em função disto e, devido suas adaptações morfológicas e fisiológicas, são carnívoros especializados na captura de presas aquáticas como peixes, crustáceos e moluscos, e oportunamente, anfíbios, répteis, aves, pequenos mamíferos e insetos (EISENBERG; REDFORD, 1999; BRANDT, 2004; CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009; CHEIDA; SANTOS, 2010; QUADROS, 2012; NAVARRO, 2015; RHEINGANTZ et al., 2017; NAVARRO; QUADROS, 2017).

Possui atividade diurna, crepuscular e noturna, sendo que a mesma também pode variar de acordo com as características ambientais do local de ocorrência (LARIVIÈRE, 1999; QUADROS, 2009; RHEINGANTZ; MENEZES; THOISY, 2014) e em decorrência das perturbações de origem natural ou antrópica (CHEIDA et al., 2006). De hábito solitário,

costumam se abrigar em tocas naturais como cavidades em barrancos, em raízes de vegetação e em cavernas em margens próximas e não ultrapassando a marca de 150 m dos cursos d'água, ou artificiais como pontes e manilhas fluviais (EISENBERG; REDFORD, 1999; LARIVIÈRE, 1999; CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009; CHEIDA; SANTOS, 2010; QUADROS, 2012; COLETTI et al., 2013; NAVARRO; QUADROS, 2017).

A reprodução das lontras ocorre geralmente na primavera (EISENBERG; REDFORD, 1999; LARIVIÈRE, 1999; CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009; CHEIDA; SANTOS, 2010; TRINCA; JAEGER; EIZIRIK, 2013), tendo a gestação uma duração de 60 a 70 dias onde nascem por fêmea até cinco filhotes com uma média aproximada de 130 g cada. A lactação dura o período até o terceiro ou quarto mês, sendo que o cuidado parental propriamente dito finaliza logo no primeiro ano; e, a maturidade sexual dos indivíduos acontece por voltas dos dois ou três anos (EISENBERG; REDFORD, 1999; LARIVIÈRE, 1999; CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009; CHEIDA; SANTOS, 2010). Nestes períodos reprodutivos e de cuidado parental, é comum observar o agrupamento dos indivíduos, a comunicação via vocalizações em sons e frequências diferenciadas e a demarcação territorial (EISENBERG; REDFORD, 1999; LARIVIÈRE, 1999; CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009; CHEIDA; SANTOS, 2010).

A relação de demarcação territorial é realizada através do depósito de fezes e muco glandular anal de forte odor específico em tocas, barrancos, troncos, rochas, entre outros, possuindo como vantagem a possibilidade de ser detectado mesmo em condições em que sinais visuais e auditivos são inviabilizados e de permanecer ativo por longos períodos mesmo na ausência do emissor. Além disso, este comportamento de demarcação do território está relacionado à organização espaço-temporal entre os indivíduos da população, à advertência na ocupação da terra, ao mapeamento da disponibilidade de recursos da dieta, aos locais de descanso, ao reconhecimento individual e à atração sexual (EISENBERG; REDFORD, 1999; LARIVIÈRE, 1999; BRANDT, 2004; CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009; CHEIDA; SANTOS, 2010; QUADROS, 2012; TRINCA; JAEGER; EIZIRIK, 2013; COLETTI et al., 2013; NAVARRO, 2015).

Especificamente às características de organização espacial, como uma das consequência da estrutura social, permanecem também associadas aos comportamentos e interações de territorialidade, mapeamento de recursos da dieta, reconhecimento individual, atração e sobreposição sexual, incorporando a influência do parentesco e da filopatria (EISENBERG; REDFORD, 1999; LARIVIÈRE, 1999; BRANDT, 2004; CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009; CHEIDA; SANTOS, 2010; QUADROS, 2012; TRINCA; JAEGER; EIZIRIK, 2013; COLETTI et al., 2013; NAVARRO, 2015). As bases de referência da

organização espaço-temporal em função dos aspectos sexuais têm seus respectivos respaldos nos enunciados de Trinca, Jaeger e Eizirik (2013) que a partir de análises genéticas não invasivas obtiveram a estimativa ecológica e da dinâmica populacional de *L. longicaudis* em uma área de Mata Atlântica no sul do Brasil. Os parâmetros demográficos na área de estudo de Trinca, Jaeger e Eizirik (2013) demonstraram densidades populacionais cuja organização espacial em função dos deslocamentos cumulativos ocorre majoritariamente pelo sexo masculino em função das variações dos aspectos de tamanho de área de vida e da sobreposição de seções de fluxos aquáticos. Logo, os movimentos masculinos quase sempre compreendem distâncias maiores quando comparados aos deslocamentos femininos. Além disso, a tendência de dispersão masculina contrapõe-se ao comportamento filopátrico e parental mais pronunciado pelo sexo feminino (TRINCA; JAEGER; EIZIRIK, 2013). Posto isto, a organização espaço-temporal da espécie é altamente influenciada pelo grau de parentesco, particularmente para as fêmeas quando se considera as relações mãe-filha. Tal constatação é de considerável importância, pois quando associadas aos comportamentos reprodutivos e parentescos genealógicos tornam-se componentes determinantes para conduzir uma ampla variedade de estudos que contribuam para uma melhor compreensão da biologia e do estado de conservação das espécies ao longo do tempo (TRINCA; JAEGER; EIZIRIK, 2013).

### 3.3.3 Impactos e *Status* de conservação

Quanto ao *status* de conservação, a *L. longicaudis* está classificada na Lista Vermelha Mundial da IUCN<sup>9</sup> como Quase Ameaçada (NT). Apesar de não constar na Lista Brasileira de Espécies Ameaçadas de Extinção (BRASIL, 2014; NAVARRO; QUADROS, 2017), a *L. longicaudis* encontra-se classificada como Quase Ameaçada (NT) na Lista Vermelha dos Mamíferos Ameaçados do Estado do Paraná (PARANÁ, 2010; NAVARRO; QUADROS, 2017). Sabe-se que tal condição decorre, principalmente, em virtude das atividades de caça pelo alto valor comercial de sua pele e conflitos antrópicos gerados por pescadores e piscicultores quanto à predação de seus peixes, emalhe em redes de pesca, atropelamentos, zoonoses, destruição das matas ciliares e contaminação dos corpos d'água com consequente redução da disponibilidades de presas, bem como pela falta de controle sobre o uso e apropriação dos ambientes naturais (CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009; CHEIDA; SANTOS, 2010;

<sup>9</sup> International Union of Conservation of Nature and Natural Resources.

QUADROS, 2012; COLETTI et al., 2013; TRINCA; JAEGER; EIZIRIK, 2013; NAVARRO; QUADROS, 2017).

Contudo, além dos impactos de origem antrópica, considera-se também como tensores os eventos naturais (NAVARRO; QUADROS, 2017). Fenômenos da geodinâmica terrestre que quando desencadeados podem comprometer os ciclos naturais do meio ambiente e das populações que habitam o espaço afetado. Ao considerar a biologia e a etologia da *L. longicaudis*, Navarro e Quadros (2017) investigaram os efeitos adversos destas ocorrências naturais sobre os indivíduos e populações de lontras, bem como o reestabelecimento destas na principal área acometida. Os autores supracitados concluíram que a ocorrência dos deslizamentos das encostas nas vertentes leste e oeste da região ao norte da Serra da Prata no Parque Nacional de Saint-Hilaire/Lange hostilizou os corpos hídricos habitados pela espécie, sendo que as possíveis razões foram a escassez de disponibilidade alimentar e de locais de refúgio e reprodução em decorrência principalmente das alterações dos padrões físico-químicos e hidrodinâmicos do ambiente (NAVARRO; QUADROS, 2017).

#### 3.4 O território socioeconômico paranaense

Desde o Decreto de Abertura dos Portos às Nações Amigas promulgado pelo príncipe regente Dom João de Bragança em 1808, os portos desempenham relevante papel histórico no comércio internacional, bem como na economia do Brasil (VALOIS, 2009; CASTRO, 2012). Como principais centros logísticos da globalização e internacionalização dos mercados, impõem um novo padrão de integração e concorrência que passa pela presença global e por arranjos em rede que permitam promover a aceleração do processo de valorização do capital em um processo pluriescalar, cuja intensidade é exponencial (ABRAHÃO, 2016). Segundo a lógica do capitalismo, a incorporação dos portos como componentes da cadeia produtiva e logística de mercadorias é o suporte para o impulso da economia em larga escala que transmuta a organização geográfica, a indústria e o comércio (ABRAHÃO, 2016). Ou seja, envolvendo elementos geográficos e bases territoriais de transporte, comunicação e infraestrutura, encontram-se conceituados como áreas terrestres com acesso marítimo e suas hinterlândias nas quais se desenvolvem centros logísticos e industriais voltados aos processos de acumulação de capital (CASTRO, 2012; ABRAHÃO, 2016).

Considerando que cerca de 95% da corrente de comércio global passa pelas instalações portuárias marítimas brasileiras (ANTAQ, 2016) e que 76% das atividades brasileiras relacionadas ao comércio exterior são realizadas por meio dos portos (ABRAHÃO, 2016), o

transporte aquaviário se estabelece como pilar de sustentação para operações de comércio mais extensas e economicamente relevantes (VALOIS, 2009). No primeiro semestre de 2016, os Portos Organizados e os Terminais de Uso Privado brasileiros movimentaram um total de aproximadamente 491 milhões de toneladas de cargas distribuídas através de dez principais Portos e Terminais de Uso Privado. Dentre estes, encontra-se o Porto de Paranaguá. Com o *status* de maior porto graneleiro da América Latina e, o terceiro maior porto de contêineres do Brasil, possui notória complexidade enquanto organismo portuário, tanto pela multiplicidade de operações e negócios, quanto pela dimensão política e de poder que nele se instalam e a ele se vinculam (TREVIZANI, 2011; PROJETO BENIN/ESALQ-LOG, 2014; ABRAHÃO, 2016; ANTAQ, 2016).

A história do Porto de Paranaguá começou no antigo atracadouro de mesmo nome no ano de 1872 com uma administração particular entre o grupo formado pelos empresários José Gonçalves Pecego Júnior, Pedro Aloys Scherer e José Maria da Silva Lemos. Estendendo-se até o ano de 1917, foi encerrada pelo Decreto nº 6.053, de 14 de setembro de 1889, onde passou a ser administrado pelo Governo do Estado do Paraná, conforme disposto no Decreto nº 12.477, de 23 de maio de 1917, prevendo inicialmente a abertura de dois canais de acesso, a execução de 550 m de cais acostável e 2.486 m de cais de saneamento, além de armazéns e depósitos, de acordo com projeto elaborado pela Inspeção Federal de Portos, Rios e Canais, do Ministério da Viação e Obras Públicas. Sua inauguração se deu efetivamente no ano de 1935 com o fato da atracação do Navio “Almirante Saldanha”. Já em 1947, criou-se a Autarquia Estadual denominada de Administração do Porto de Paranaguá (APP) que permaneceu sob tal designação até 1971. Neste ano, a administração dos dois portos paranaenses foi unificada através do Decreto Lei nº 6.249, de 7 de fevereiro de 1944, criando a Administração dos Portos de Paranaguá e Antonina (APPA) (PROJETO BENIN/ESALQ-LOG, 2014; ANTAQ, 2016; APPA, 2016). Em 2014, o Estado do Paraná através da Lei nº 17.895, de 27 de dezembro de 2013, regulamentada pelo Decreto nº 11.562/14, transformou a APPA para uma empresa pública. Atualmente, a APPA é responsável por gerir os portos paranaenses através do Convênio de Delegação nº 037, celebrado em 11 de dezembro de 2001 entre o Estado do Paraná e a União com validade de 25 anos, que vigorará até 1º janeiro de 2027, com possibilidade de prorrogação (PROJETO BENIN/ESALQ-LOG, 2014; ANTAQ, 2016; APPA, 2016).

O Porto de Paranaguá está situado na cidade homônima, no Estado do Paraná, mais precisamente, na margem sul da Baía de Paranaguá, latitude 25°30' S e longitude 48°31' W (ABRAHÃO, 2016). Com uma área total de 443,33 km<sup>2</sup> e uma área de influência de 800.000 km<sup>2</sup>, compreende como hinterlândia primária os Estados do Paraná, Mato Grosso e Mato

Grosso do Sul (ABRAHÃO, 2016); como hinterlândia secundária os Estados de São Paulo, Santa Catarina, Goiás, Minas Gerais e Rio Grande do Sul; e, como hinterlândia terciária os Estados de Rondônia e do Acre, incluindo também o Paraguai que dispõe de um franco entreposto no porto (APPA, 2016; PIERRI et al., 2006; ABRAHÃO, 2016). Suas exportações têm como principal destino a comunidade europeia (40,70%), Estados Unidos, Porto Rico (25,50%) e, Mercosul (14,89%).

Em relação aos acessos, integra uma complexa rede de transporte que se consolida em um sistema multimodal. Os acessos dão-se prioritariamente por três vias: rodoviária, ferroviária e marítima. O acesso rodoviário acontece pela BR-277 que liga Paranaguá a Curitiba e conecta a BR-116 pelas rodovias PR-408, PR-411 e PR-410, sendo que, acessoriamente, conta com um Pátio de Triagem com capacidade de estacionamento para uma média de 1.400 caminhões; o ferroviário, administrado e operado pela Concessionária ALL – América Latina Logística, ocorre na Malha Sul onde forma o segmento do “Corredor do Paraná/Santa Catarina” com extensão aproximada de 2,2 mil km; e, por fim, o marítimo que intercorre pela barra de entrada do Norte, do Sudeste e da Galheta, sendo a última e também a principal, definida nas Cartas Náuticas de Marinha n°s 1.821 e 1.822, com 150/200 metros de largura, 20 milhas de extensão e 13/15 metros de profundidade, contando ainda com um leito em areia e permitindo navegação segura à graneleiros de grande porte com carregamentos de até 78.000 toneladas (ANTAQ, 2016; APPA, 2016). Soma-se ainda, o transporte por modais ferroviário e rodoviário e pelo oleoduto Araucária-Paranaguá para derivados de petróleo da Petrobrás, utilizado e operado pela subsidiária Transpetro (PROJETO BENIN/ESALQ-LOG, 2014).

Quanto à estrutura física das instalações, o Porto de Paranaguá dispõe de um cais comercial público acostável com 2.816 m de extensão, distribuídos em 14 berços de atracação com profundidades variadas (8,70 m, 10,70 m, 12,70 m, 13,70 m e 14,50 m) para que possam atender entre 12 a 14 navios simultaneamente na movimentação de graneis sólidos, carga geral e contêineres. Possui os silos como estrutura terrestre; os *shiploaders* como equipamentos utilizados para o carregamento e descarregamento dos navios; e os berços dólfinos que, na orientação leste e com 220 m de extensão, com o Terminal de Contêineres e Veículos, associa-se às modalidades de carga geral incluindo os sistemas de transporte *Containerizado*, *Roll-on/Roll-Off (Ro-Ro)* e *PCC - Pure Car Carrier* - com características próprias de segurança, rapidez e baixo custo operacional (PROJETO BENIN/ESALQ-LOG, 2014; ANTAQ, 2016; APPA, 2016). Além do cais comercial, conta com três píeres de inflamáveis e graneis líquidos e, com mais 21 instalações de armazenagem pública e arrendada, com 63.980 m<sup>2</sup> de área e capacidade operacional de 1.500 toneladas para navios sem preferência e de 9.000 toneladas

com maior preferência para cargas gerais por navio/dia de movimentação (PROJETO BENIN/ESALQ-LOG, 2014; ANTAQ, 2016; APPA, 2016).

Soma-se ainda, à área primária do porto, o Pátio de Triagem. Localizado a 5 km da entrada do porto, é o responsável pela triagem e fiscalização dos produtos recebidos. Após o recebimento e cadastramento do produto, o mesmo é direcionado à área de classificação sob a responsabilidade da Companhia de Desenvolvimento Agropecuário do Paraná (CODAPAR). Somente após estas etapas e da confirmação pela CODAPAR é que os veículos podem se dirigir aos terminais de fora ou de dentro do complexo de moegas do Corredor de Exportação (COREX) (PROJETO BENIN/ESALQ-LOG, 2014; ANTAQ, 2016; APPA, 2016).

O Corredor de Exportação (COREX) é de suma importância para todo o complexo infraestrutural de grãos sólidos. Constituindo-se de um conglomerado de nove terminais portuários públicos e privados que se interconectam por intermédio de um sistema único das linhas de carregamento e das correias de abastecimento dos seis *shiploaders*, proporciona um maior dinamismo no processo de carregamento integrado de grãos e farelos (PROJETO BENIN/ESALQ-LOG, 2014).

Agrega a todas as estruturas físicas e etapas de operação uma ampla estrutura de apoio que envolve serviços e empresas, dentre eles: energia elétrica fornecida pela Companhia Paranaense de Energia Elétrica (COPEL); água distribuída pela Empresa Águas de Paranaguá; transporte interno operado pela Concessionária Empresa ALL América Latina Logística; comunicação e informática disponibilizados pelo Posto de Correio e Telefônico; combustível para abastecimento no Cais dos Inflamáveis; área alfandegada; e, armazéns para carga geral solta e manutenção de equipamentos. Ou seja, a composição da área do Porto Organizado de Paranaguá é responsável pela movimentação de cargas que envolvem operações de importação e exportação, com equipamentos de bordo especializados, transporte local rodoviário, ferroviário e marítimo, empilhadeiras e armazenamento coberto (ANTAQ, 2016; APPA, 2016).

Como produto de uma integração territorial e capitalista (ABRAHÃO, 2016), é considerado um dos mais importantes centros de comércio marítimo do mundo e o quarto maior bloco econômico do planeta, unindo localização estratégica a uma das melhores infraestruturas portuárias da América Latina (PROJETO BENIN/ESALQ-LOG, 2014; APPA, 2016). Portanto, como um elemento nodal dos sistemas socioeconômico e político, em conotação de poder e de referência, é uma configuração de complexas redes físicas associadas às áreas produtivas (ABRAHÃO, 2016), apresentando-se como um dos principais portos do país na movimentação de cargas na modalidade de longo curso (PIERRI et al., 2006).

A tabela 1, a seguir, apresenta os produtos mais significativamente movimentados pelo Porto de Paranaguá, bem como sua natureza e sentido.

TABELA 1 - MOVIMENTAÇÃO DE CARGAS NO PORTO DE PARANAGUÁ

<b>Carga</b>	<b>Natureza</b>	<b>Sentido</b>
Fertilizantes	Granel Sólido	Desembarque
Soja em grãos	Granel Sólido	Embarque
Contêineres	Carga Geral Containerizada	Embarque/Desembarque
Farelo de soja	Granel Sólido	Embarque
Milho	Granel Sólido	Embarque
Açúcar a granel	Granel Sólido	Embarque
Açúcar ensacado	Carga Geral Solta	Embarque
Combustíveis	Granel Líquido	Embarque/Desembarque
Óleos vegetais	Granel Líquido	Embarque/Desembarque
Produtos químicos	Granel Líquido	Embarque/Desembarque
Trigo	Granel Sólido	Embarque
Etanol	Granel Líquido	Embarque
Sal	Granel Sólido	Desembarque
Malte e cevada	Granel Sólido	Desembarque
Carga <i>Ro-Ro</i>	Carga Geral	Embarque/Desembarque

FONTE: ANTAQ (2016); APPA (2016); PIERRI et al. (2006), elaborado pela autora (2017).

Verifica-se que a movimentação de mercadorias está fortemente associada ao setor agroindustrial. Tendo em vista as atividades logísticas e operacionais concentradas no segmento de cargas containerizadas e do tradicional ramo graneleiro definido pela predominância do agronegócio exportador, dispõem de uma cadeia produtiva cada vez mais integrada a componentes estratégicos de ordem global (ABRAHÃO, 2016).

A despeito das especialidades e das especificações da composição econômica das cadeias e dos espaços produtivos que integram as etapas agrícolas nos circuitos de produção e circulação de mercadorias, o agronegócio é o reflexo de uma contração do espaço de manobra da economia em ramos, setores e subsetores das atividades agropecuárias, agroindustriais e serviços vinculados à produção e distribuição de produtos.

Logo, o referido terminal portuário paranaense é líder no segmento de exportação para o complexo soja (grão, farelo e óleo) (PIERRI et al., 2006; ABRAHÃO, 2016) e no sentido de importação de adubos e fertilizantes (PIERRI et al., 2006), cumprindo papel estratégico na economia uma vez que mantém suas operações fortemente atreladas às atividades produtivas agrícolas do Estado e, indicando que a inserção brasileira no contexto globalizado se dá através da recepção de capitais internacionais, mas, majoritariamente, da exportação de bens primários e de baixo valor agregado de sua área de influência (PIERRI et al., 2006; PROJETO BENIN/ESALQ-LOG, 2014; ABRAHÃO, 2016).

### 3.5 Contaminação e interface entre os espaços territoriais

O forte dinamismo das exportações e importações das *commodities* e produtos agrícolas demarcam o atual cenário econômico nacional e internacional que, quando atribuídos aos processos logísticos e operacionais consolidados em uma complexa rede de transporte em sistema multimodal, certificam também o ativo papel dos portos.

Inserindo em um quadro de desenvolvimento que promove a mobilidade e a acessibilidade e induz a ocupação dos espaços territoriais, os cenários portuários têm enorme capacidade com efeitos que se desdobram em quase todos os subsistemas territoriais: econômico-produtivo, urbano-relacional e físico-ambiental (CUNHA, 2003; CASTRO, 2012). Sob uma análise teórica e empírica, o setor portuário é estrategicamente um ponto de ampliação e integração produtiva e, não antagonicamente, de inúmeras transformações territoriais que têm dado origem a intrincados conflitos ambientais (CUNHA, 2006). Ou seja,

“Os portos brasileiros são objetos tardios de políticas ambientais. Ao mesmo tempo que os objetivos de incremento do comércio exterior dão urgência a investimentos de melhoria, obras nas vias de acesso, dragagens, projetos de expansão das instalações esbarram na falta de regularidade ambiental” (CUNHA, 2006, p. 1022).

As demandas ambientais sobre o sistema portuário são imensas por conta de passivos ambientais, culturais, estruturais e gerenciais herdados e de ativos continuamente criados (KITZMANN; ASMUS, 2006; KITZMANN; ASMUS; KOEHLER, 2014). Como elos das cadeias logísticas que integralizam fluxos de transporte de mercadorias entre territórios, geram inconformidades e influenciam direta e/ou indiretamente conjuntos definidos como patrimônios nacionais, zonas de costa e Floresta Atlântica (CUNHA, 2006; KITZMANN; ASMUS, 2006) em dimensões consideráveis em função de sua intensidade e localização em áreas de elevada importância ambiental (KITZMANN; ASMUS; KOEHLER, 2014). Fundamentalmente, como

efeitos ou reações do ambiente, cita-se a perda do bem-estar socioeconômico e da qualidade ambiental. O aumento da densidade demográfica com conseqüente crescimento na demanda de recursos e infraestruturas de apoio como energia, esgoto, água, transporte e comunicação; a alteração da linha de costa, dos regimes hidráulicos e da camada superficial do solo com conseqüentes modificações da paisagem natural e perda de valores histórico-culturais; a supressão animal e vegetal; os danos ambientais por acidentes ou não; e, a poluição por efluentes líquidos e sólidos, sublinham a necessidade de investigação, controle, monitoramento e mitigação (ESTADES, 2003; PEREIRA, 2004; LOYOLA; LEWINSOHN, 2009; CASTRO, 2012).

No litoral paranaense, a realidade portuária se faz à semelhança dos principais portos brasileiros. Uma das unidades ambientais mais impactadas pelas atividades do setor portuário de Paranaguá é a Bacia Hidrográfica do Rio Guaraguaçu, um dos sistemas hídricos de maior importância para o litoral em termos de extensão e volume. Rodeada pelo reduto ecológico da endêmica e biodiversa Floresta Atlântica e de diversas unidades de conservação, a mesma coexiste nos entornos de uma zona portuária de intenso tráfego de navios e processos logísticos a ela relacionados. Diante deste cenário e a partir de uma investigação mais aprofundada acerca das cargas, atividades e operações, relaciona-se a variedade de fontes potencialmente poluidoras no Complexo Portuário de Paranaguá. As mesmas podem ser divididas em processo de dragagem; disposição de diversos resíduos portuários referentes ao processo de navegação como o despejo de águas de lastro, águas residuais, resíduos sólidos e tintas anti-incrustantes; reparos e manutenções dos navios; instalações de complexos industriais; e, ocorrência de acidentes ambientais como derrames e vazamentos de produtos tóxicos, incêndios e perdas de cargas das principais *commodities* ao longo das vias de acesso geralmente associadas aos períodos de safra e entressafra (CUNHA, 2006; BARBOSA; WALLNER-KERSANACH; BAUMGARTEN, 2012; KITZMANN; ASMUS; KOEHLER, 2014). Logo, estas inúmeras fontes potenciais de contaminantes inorgânicos contribuem para o aumento das concentrações de elementos químicos tóxicos nos corpos d'água, sedimentos e organismos (MACHADO et al., 2007).

Conceitualmente, contaminantes inorgânicos é um termo geral contemplado por diversos autores e preferido em detrimento à expressão “metal pesado”. A preferência dos termos remete-se às definições regulamentadas pelos órgãos oficiais da área de Química (IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*) uma vez que o uso do termo “metais pesados” em relação a um grupo de metais e semi-metais (metalóides) associados à contaminação, toxicidade e/ou ecotoxicidade levou a equívocos quanto ao real significado do

termo (DUFFUS, 2002). Portanto, faz-se necessário rever o uso para o mesmo, pois a inadequação dos fundamentos científicos, especialmente quando relacionados à química fundamental, pode impedir o avanço do conhecimento científico bem como conduzir a uma má legislação e, conseqüentemente, a uma má tomada de decisões (DUFFUS, 2002). Para tanto, é preciso uma compreensão completa dos princípios químicos referenciados à tabela periódica dos elementos e, a partir disso, uma subdivisão dos metais em diferentes classes químicas com suas respectivas propriedades individuais (DUFFUS, 2002). Apesar dos esforços ao longo do tempo, a substituição por uma terminologia quimicamente sólida encontra-se ainda falha. Elementos metálicos e compostos de elementos, embora possam ter propriedades em comum, são elementos distintos com características físico-químicas que determinam suas propriedades biológicas, toxicológicas e ecotoxicológicas (DUFFUS, 2002).

Assim, adota-se o termo de contaminantes inorgânicos para definir metais catiônicos e aniônicos presentes em baixas concentrações em meios abiótico e biótico (GUILHERME et al., 2005) e que se caracterizam por uma classe de elementos químicos não degradáveis (BAIRD; CANN, 2011; OLIVEIRA; MARINS, 2011).

Quase todos os metais possuem elétrons não pareados e são classificados de acordo com seu comportamento na forma dissolvida e particulada e de seus efeitos biológicos (DUFFUS, 2002; FERREIRA, 2003; GUILHERME et al., 2005). Ou seja, estão relacionados pela configuração eletrônica e, conseqüentemente, pelas similaridades na reatividade química (DUFFUS, 2002). Logo, a relação de comportamento ambiental destes elementos possui atividade relativamente diferenciada e totalmente dependente das formas e interações químicas presentes e associadas à estrutura atômica de orbitais livres (TAVARES, 2013) como as interações iônicas simples, associação com partículas, precipitação, oxidações e reduções químicas e biológicas, complexação, adsorção em partículas e outras superfícies e absorção por organismos vivos (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004; GUILHERME et al., 2005; ARENZON; RAYA-RODRIGUEZ, 2006; BEZERRA; TAKIYAMA; BEZERRA, 2009). O mesmo quer dizer que após a deposição dos elementos metálicos na coluna d'água ocorrem modificações na forma química dos mesmos através de mecanismos e interações que alteram o equilíbrio entre sólidos e suas espécies dissolvidas (GUILHERME et al., 2005; BAIRD; CANN, 2011; SÁ; MACHADO, 2007) e que, como resultado deste processo, originam novos compostos que influenciam principalmente a composição das águas superficiais, das águas intersticiais e dos sedimentos (GUILHERME et al., 2005; SÁ; MACHADO, 2007).

O ambiente então caracterizado pelas complexas interações entre íons metálicos, compostos metalorgânicos, compostos sulfurosos e sólidos orgânicos e inorgânicos (SÁ;

MACHADO, 2007), definem o comportamento (eco)toxicológico (DUFFUS, 2002). A toxicidade, a depender dos valores das concentrações, do local e do tempo, deriva da forte afinidade dos cátions pelo enxofre. Concisamente, os grupos sulfidríla (-SH), que ocorrem nas enzimas que controlam a velocidade da atividade metabólica, ligam-se aos cátions dos elementos metálicos e resultam em um complexo metal-enxofre (BAIRD; CANN, 2011). Ao afetar as enzimas como um todo, alteram a normalidade de sua atuação e sensibilizam a saúde do organismo alvo (BAIRD; CANN, 2011).

Desta forma, os componentes do sistema hídrico, o que inclui organismos planctônicos, bentônicos e pelágicos, atuam como depósitos e ao mesmo tempo fonte não pontual de contaminantes para todo o ecossistema causando anormalidades no funcionamento do ambiente (MACHADO et al., 2007). Em função da desestruturação do ambiente físico, químico e da alteração da dinâmica natural das comunidades biológicas, influi no estabelecimento de quadros de morte e de redução do sucesso reprodutivo das espécies com consequente declínio do número de indivíduos na população devido à redução na disponibilidade e na qualidade de itens alimentares e à tendência de bioacumulação (GUTLEB, 1995; WALDEMARIN, 1999; BRANDT, 2004; ROCHA, 2009; RAMOS-ROSAS et al., 2012; TREVIZANI, 2011, 2014).

Grande parte dos trabalhos que utilizam organismos como bioindicadores de contaminação ambiental por íons metálicos concentram suas pesquisas em organismos invertebrados como moluscos e crustáceos e, em vertebrados como peixes (TREVIZANI, 2011). Entretanto, sob uma análise aprofundada das singularidades da área de estudo, o foco deste trabalho consiste no uso de material biológico - fezes - de espécie com distribuição relativamente ampla no litoral, vulnerável e predadora incluída no nível trófico superior da teia alimentar - a *L. longicaudis* - cuja dieta abrange uma ampla variedade de presas (EISENBERG; REDFORD, 1999; BRANDT, 2004; CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009; CHEIDA; SANTOS, 2010; QUADROS, 2012; RAMOS-ROSAS et al., 2012; NAVARRO, 2015) e, onde as concentrações mais elevadas são comumente encontradas. As vantagens do uso de material biológico de espécies como biomonitorios e bioindicadores de contaminação apresentam-se pela inexistência de qualquer impacto relacionado às campanhas de amostragem, pela detecção imediata das concentrações dos contaminantes e, pela integração das variações das concentrações ao longo dos tempos e dos espaços através da bioacumulação (GUTLEB, 1995; WALDEMARIN, 1999; BRANDT, 2004; ROCHA, 2009; RAMOS-ROSAS et al., 2012; TREVIZANI, 2014). Além disso, amostras como as fezes, coletadas não invasivamente, são fontes confiáveis de DNA e uma alternativa de condução de estudos populacionais que

compreendam questões de tamanho da população, padrões de dispersão, organização espacial e parentesco (TRINCA; JAEGER; EIZIRIK, 2013).

Frente à integração de informações acerca dos complexos físico, biológico e socioeconômico do espaço territorial escolhido para esta investigação, acrescidos da ampla revisão de literatura acerca dos contaminantes inorgânicos envolvidos em cada etapa logística e operacional da cadeia produtiva e portuária, assume-se que dentre os principais elementos envolvidos como agentes impactantes ambientais e (eco)toxicológicos, cádmio (Cd), manganês (Mn) e chumbo (Pb) apresentam significativa relevância, pois implicam em perturbações ambientais de diferentes magnitudes sobre os respectivos compartimentos - sedimento, água e biota (BARBOSA; WALLNER-KERSANACH; BAUMGARTEN, 2012).

### 3.6 Fundamentos de detecção e determinação quantitativa de elementos metálicos pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica (AAS)

Para atribuições quantitativas, a espectrometria de absorção atômica (AAS - *Atomic Absorption Spectrometry*) é uma das metodologias mais bem empregadas em análises de determinação de elementos metálicos e semi-metálicos em baixas concentrações presentes em diferentes amostras e nos mais variados estados físicos (AMORIM et al., 2008; NEVES, 2008; SILVA, 2009; CAVECCI, 2014; MORAES, 2014).

O marco histórico da espectrometria atômica deu-se através dos experimentos de Joannes M. Marci (1648). Posteriormente, vinte e quatro anos após o descobrimento da origem do arco-íris com bases no espalhamento da luz solar nas gotículas d'água por Marci, Isaac Newton (1672) descreveu a decomposição e a recomposição da luz solar por um prisma. Por conseguinte, sucederam-se vários experimentos com base no princípio da decomposição da luz solar (AMORIM et al., 2008). Entretanto, no que tange à singularidade da absorção de luz, os primeiros estudos datam de 1802 quando Wollaston e Fraunhofer descobriram a existência de linhas escuras no espectro da luz solar e que, subsequentemente, averiguada por Fraunhofer, as mesmas indicavam a absorção de parte da energia da luz solar. Esta descrição de Fraunhofer foi detalhada por Brewster, no ano de 1820, o qual constatou que a absorção de parte dessa energia, demonstrada pelas raias escuras no espectro da luz solar, poderia ocorrer devido à presença de vapores atômicos na atmosfera solar. Desta forma, Kirchhoff e Bunsen estabeleceram os princípios da absorção através da observação sistemática das linhas de espectro de metais alcalino e alcalinos-terrosos e, a partir disso, Kirchhoff (1860) relacionou emissão e absorção e, concomitantemente, proferiu a lei que estabelece que, em condições

especiais, todos os corpos podem absorver radiações que eles são capazes de emitir. Já em 1900, Max Planck contribuiu e complementou a relação entre emissão e absorção prevista por Kirchhoff estabelecendo a lei quântica da absorção e emissão da radiação, na qual enuncia-se que um átomo somente absorve radiação de um comprimento de onda bem definido, ou seja, específico para determinado elemento (NEVES, 2008; SILVA, 2009).

Baseado nas leis complementares de Kirchhoff e Planck e após confirmar que, com exceção de metais alcalinos e alcalinos-terrosos, grande parte dos átomos livres presentes em chama permaneciam em estado fundamental, dado que a chama não detinha energia suficiente para promover transições eletrônicas para níveis mais elevados, Alan Walsh propôs que os átomos gerados poderiam absorver radiação proveniente de uma fonte primária e que a quantificação dessa atenuação poderia ser utilizada para a determinação quantitativa dos mesmo. Assim, Walsh apresentava o protótipo conceitual da espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS – *Flame Atomic Absorption Spectrometry*), bem como o protótipo prático da técnica através da montagem do primeiro espectrômetro de absorção atômica com sua essencial colaboração no desenvolvimento e aprimoramento das lâmpadas de emissão de linhas espectrais atômicas, isto é, de cátodo oco em tubos selados com janela de quartzo (HCL - *Hollow Cathode Lamps*) (AMORIM et al., 2008; NEVES, 2008; SILVA, 2009).

Posterior a apresentação da técnica de espectrometria de absorção atômica como técnica analítica elementar para a determinação de metais em chama, em 1959, Boris V. L’Vov, adepto das ideias de Walsh, propôs o uso do forno de grafite com atomizador eletrotérmico para absorção atômica (GF AAS - *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*), sendo que a referida técnica obteve seu respectivo reconhecimento somente a partir da proposição das condições de STPF (*Stabilized Temperature Platform Furnace*) enunciadas por Slavin e colaboradores. Em 1979, Harnly propôs o primeiro espectrômetro de absorção atômica de detecção simultânea podendo operar com chama ou com forno de grafite e, tendo como fonte de radiação continua uma única lâmpada de xenônio (AMORIM et al., 2008; NEVES, 2008; SILVA, 2009).

Logo, com seus princípios fundamentais baseados na medida da absorção específica da intensidade da radiação eletromagnética proveniente de uma fonte de radiação primária emitida por átomos livres em estado estável, é uma técnica de análise química instrumental para a detecção e determinação quantitativa de metais e semi-metais como elementos individuais em amostras biológicas, ambientais, alimentares, farmacêuticas, metalúrgicas, industriais e tecnológicas, ou seja, em amostras orgânicas e inorgânicas, através da absorção de radiação

eletromagnética por átomos livres no estado gasoso (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004; NEVES, 2008; SILVA, 2009; CAVECCI, 2014; MORAES, 2014).

O átomo é constituído por um núcleo rodeado de elétrons, em número único para cada elemento, os quais situam-se dentro de uma estrutura orbital e, nela ocupam posições em determinada ordem e trajeto. As situações de baixa e/ou reduzida energia representam o “estado fundamental” do átomo, onde sua configuração eletrônica apresenta-se estável ou normal. Entretanto, em uma condição de aplicação de energia externa com significativa magnitude, esta mesma energia será absorvida pelo átomo e por seus respectivos elétrons mais externos, também denominados “elétrons de valência”, que serão transferidos para configurações mais instáveis, denominadas “estados excitados”. Por uma tendência imediata, o átomo retorna para sua configuração eletrônica estável no orbital e, a energia equivalente à quantidade absorvida no processo inicial de excitação será emitida. Portanto, este processo é dividido entre duas fases: a de excitação que envolve a excitação forçada através de uma fonte externa de energia e, a de decaimento espontâneo que envolve emissão de luz (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004; NEVES, 2008; SILVA, 2009; CAVECCI, 2014; MORAES, 2014).

Logo, o comprimento de onda de energia radiante emitida pela fase de decaimento espontâneo é diretamente relacionado com a transição eletrônica ocorrida na estrutura orbital que é única para cada elemento. Desta maneira, através do comprimento de luz emitido como uma propriedade singular, os átomos de cada elemento absorvem radiação em comprimento de onda específico que podem ser determinados pela equação de Planck:

$$E = hc/\lambda$$

onde  $E$  é a energia para passar um átomo do seu estado fundamental para seu estado excitado;  $h$  é a constante de Planck ( $h = 6,62608 \times 10^{-34}$ );  $c$  é a velocidade da luz ( $c = 2,99792 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ ); e,  $\lambda$  é o comprimento de onda. Sendo assim, torna-se possível determinar qual o elemento e qual a concentração do mesmo nas amostras considerando que a absorção é totalmente dependente da concentração dos mesmos (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004; NEVES, 2008; SILVA, 2009; CAVECCI, 2014; MORAES, 2014).

As determinações utilizam a absorbância como grandeza física e a Lei de Lambert-Beer para a determinação das concentrações. A absorbância é entendida como a quantidade matemática representada por:

$$A = -\log T = -\log \left( \frac{I}{I_0} \right)$$

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

onde  $I_0$  é a radiação inicial emitida por um determinado comprimento de onda e  $I$  é a radiação atenuada pelos elementos químicos presentes na amostra. Ademais, a absorbância é o termo mais comumente aceito para caracterizar a radiação em espectrometria de absorção uma vez que mesma segue uma relação de linearidade com a concentração, a qual é definida pela Lei de Lambert-Beer:

$$A = abc$$

onde  $A$  é a absorbância;  $a$  é o coeficiente de absorção constante e característico da espécie absorvente em um comprimento de onda específico;  $b$  é o comprimento do caminho percorrido pela radiação dentro da chama; e,  $c$  é a concentração das espécies. Logo, a relação de linearidade demonstra que a concentração é diretamente proporcional à concentração dos átomos que absorvem a radiação em comprimento de onda específico: o crescimento da absorbância é diretamente proporcional ao crescimento da concentração e, vice-versa. Para fim comprobatório, a proporção direta entre concentração e absorbância pode ser claramente evidenciada quando soluções com concentrações conhecidas são utilizadas na construção das curvas analíticas de calibração. O uso das curvas de calibração possibilita determinar a concentração de determinado elemento na amostra por interpolação dos valores obtidos nas mesmas através da medida do sinal analítico (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004; NEVES, 2008; SILVA, 2009; CAVECCI, 2014; MORAES, 2014).

De forma geral, a espectrometria de absorção atômica contempla seis principais constituintes, a saber: 1) a fonte de radiação; 2) o sistema de introdução de amostras; 3) o sistema de atomização; 4) o monocromador; 5) o sistema de detecção e 6) a quantificação. Estes componentes são conectados a sistemas computadorizados para o controle do equipamento e tratamento dos dados (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004; NEVES, 2008; SILVA, 2009; CAVECCI, 2014; MORAES, 2014).

Dentre os tipos de atomizadores mais utilizados em AAS, existe a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS). As técnicas diferem-se entre si em função da concentração, sendo a absorção atômica com chama a técnica mais utilizada para análises elementares em níveis de  $\text{mg L}^{-1}$  e a

absorção atômica em forno de grafite para detecções de baixas concentração e em níveis de  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Portanto, a absorção atômica em forno de grafite apresenta maior sensibilidade, sendo que tal característica é garantida em função de grande parte do analito ser introduzido no tubo de grafite e ser atomizado no caminho ótico, condensando a nuvem atômica de forma mais eficiente devido ser um sistema fechado. Uma outra vantagem apresentada na absorção atômica em forno de grafite, quando comparada à absorção atômica com chama, é a quantidade reduzida da amostra necessária para a análise das amostras (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004; NEVES, 2008; SILVA, 2009; CAVECCI, 2014; MORAES, 2014).

Aliado as qualidades da espectrometria de absorção atômica e da baixa possibilidade de interferências espectrais, todo o avanço recentemente alcançado a reafirma como uma importante técnica de determinação elementar (AMORIM et al., 2008).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Área de estudo e pontos de amostragem

Dentre as dezenas de tributários formadores da Bacia Litorânea, o Rio Guaraguaçu é um dos principais rios. Considerado a principal sub-bacia da planície costeira paranaense, é o maior rio do litoral paranaense e está localizado no setor sul da sub-bacia da baía homônima, a 25°45'W e 48°35'S (*FIGURA 2* Figura 2) (GAZOLA-SILVA, 2008).

Possuindo uma área de drenagem de aproximadamente 395,5 km<sup>2</sup>, o Rio Guaraguaçu é formado pela confluência dos Rios Pery, Indaial ou Sertão Grande, do Meio, Cachoeirinha, Cambará, Colônia Pereira, das Pombas, Brejatuba e Vermelho que nascem ou recebem tributários da vertente oriental da Serra da Prata e percorre a planície litorânea por um trecho de aproximadamente 60 km atingindo as menores altitudes em curvas ora abertas ora formando um padrão meandrante característico de rios com baixa energia (SVOLENSKI, 2000; IAP, 2006; GAZOLA-SILVA, 2008). Quando desemboca no mar da Baía de Paranaguá através do Canal da Cotinga recebe forte influência direta das marés e vaza em direção ao mar durante a maré baixa, estagnando suas águas durante um certo período e sofrendo refluxo durante a enchente da maré (SVOLENSKI, 2000; BIGARELLA, 2001; IAP, 2006; GAZOLA-SILVA, 2008; TREMARIN, LUDWIG; MOREIRA FILHO, 2008). Como um rio típico de planície, com seu curso de padrão meandrante, sem diferenças entre seu alto, médio e baixo cursos, é quase integralmente influenciado pelas marés (SVOLENSKI, 2000; IAP, 2006).

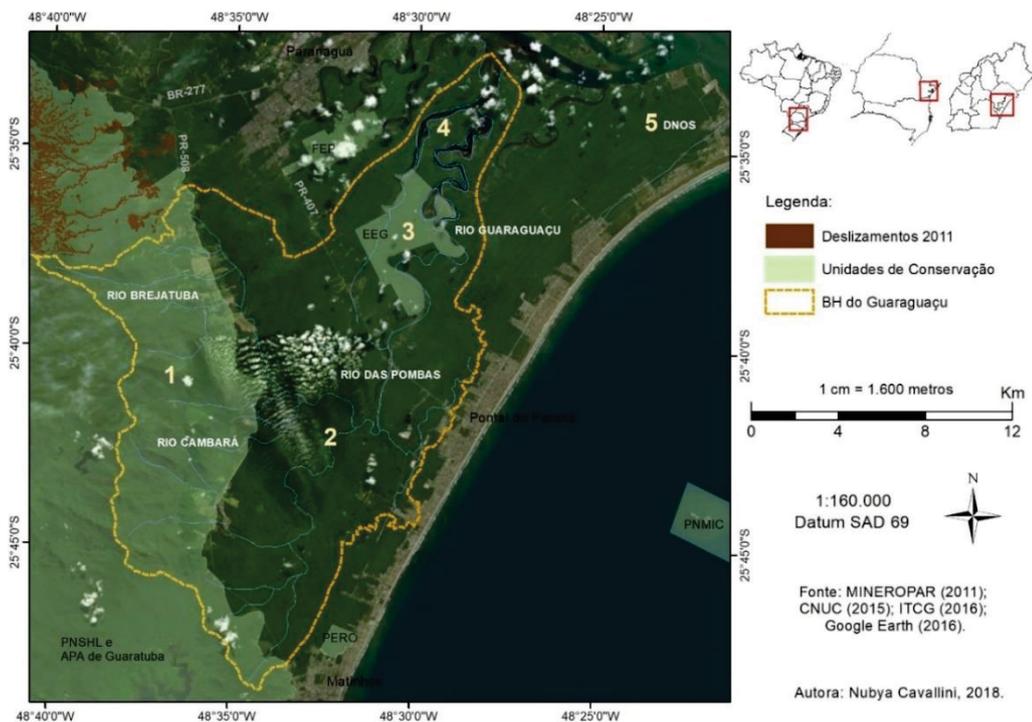
O complexo cenário de águas salobras, acrescidos às grandes quantidades de matéria orgânica e ferro recebidas das florestas, caracterizam as águas transparentes, negro-avermelhadas, e determinam características intrínsecas a estas áreas e uma riqueza de vida singular (SVOLENSKI, 2000; IAP, 2006). Em função disso, da qualidade de suas águas, de sua necessidade de manutenção e usos atribuídos, é classificado como um rio Classe 2 (SVOLENSKI, 2000; IAP, 2006).

Além de nascer em uma área que tem por objetivo primordial a conservação e a preservação dos ecossistemas de Mata Atlântica e dos mananciais hídricos existentes na área (BRASIL, 2001; TIEPOLO, 2015), o Rio Guaraguaçu apresenta um elevado grau de importância ambiental dado que parte deste rio define também os limites da Estação Ecológica do Guaraguaçu (GAZOLA-SILVA, 2008). A referida Estação Ecológica como Unidade de Conservação de Proteção Integral, foi criada em conformidade com a Lei nº 9.985, de 18 de julho de 2000 (BRASIL, 2000; IAP, 2006), pelo Decreto Estadual nº 1.230, de 21 de março de 1992 (ANDRADE, 2013; IAP, 2006). Com 1.150 hectares distribuídos por uma topografia

plana (PAROLIN et al., 2010; IAP, 2006), localiza-se na planície costeira do Estado do Paraná, mais especificamente no município de Paranaguá e possui divisa comum com Pontal do Paraná (ANDRADE, 2013; IAP, 2006). Na área de influência da Estação Ecológica do Guaraguaçu encontram-se ainda inseridas muitas Unidades de Conservação e, portanto, sua privilegiada localização apresenta significativa importância para a conservação dos últimos remanescentes bem preservados de Floresta Atlântica (BIGARELLA, 2001; ANGULO et al., 2006; IAP, 2006; PERES; BRANCO; KRUPK, 2009).

Todo o processo metodológico envolvendo os trabalhos de campo e as campanhas de amostragem consistiram na busca ativa por vestígios (fezes), sendo os pontos de coleta ao longo do Rio Guaraguaçu segmentados e classificados de acordo com a influência das marés. O percurso de aproximadamente 60 km foi dividido em cinco áreas, a saber: Ponto Área 1, controle, região serrana do Parque Nacional de Saint-Hilaire/Lange: localidade livre da influência das marés; Ponto Área 2: baixa influência de marés; Ponto Área 3, região do entorno imediato da Estação Ecológica do Guaraguaçu: interferência intermediária das ações das marés; Ponto Área 4, desembocadura em ambiente estuarino da Baía de Paranaguá: intensas influência de marés; e, Ponto Área 5, canal DNOS: elevada influência de marés (Figura 2 e 3).

FIGURA 2 - MAPA DE LOCALIZAÇÃO DO RIO GUARAGUAÇU NA BACIA LITORÂNEA E AS ÁREAS DE AMOSTRAGEM NUMERADAS DE 1 A 5



FONTE: Apresentada na imagem.

FIGURA 3 - COMPOSIÇÃO DE IMAGENS MOSTRANDO DIFERENTES ASPECTOS DA PAISAGEM ONDE SÃO REALIZADAS AS AMOSTRAGENS



FONTE: M. NAVARRO (2017).

Cada amostra de fezes encontrada foi referenciada em caderneta de campo, devidamente identificada e armazenada. As informações a serem preenchidas em campo referiam-se: (1) ao número de identificação da amostra; (2) à área de acordo com a influência das marés; (3) ao local em menção ao nome do rio; (3) ao local em função da área de deposição do material, podendo ser classificada entre margens e leito; (4) à natureza do substrato da área de deposição do material, sendo categorizadas por entre rocha e sedimento; e (5) à latitude e longitude. Após o processo de coleta, identificação e armazenamento, as amostras foram encaminhadas para os Laboratórios de Pré-Análise Química e Biológica e de Análise Físico-Químicas da Universidade Federal do Paraná - Setor Litoral para os devidos procedimentos laboratoriais específicos.

## 4.2 Metodologia para determinação quantitativa de metais e semi-metais em amostras biológicas

### 4.2.1 Equipamentos e acessórios

Toda a vidraria utilizada foi previamente descontaminada por imersão em solução de  $\text{HNO}_3$  (10%) (v/v) por 24 h. Em seguida, enxaguadas com água ultrapura ( $18,3 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) e secas em estufa de secagem com circulação por convecção natural a  $100^\circ\text{C}$ . Além das vidrarias convencionalmente utilizadas em laboratórios de Química Analítica, foram empregados os seguintes equipamentos e acessórios para o desenvolvimento do trabalho: estufa de secagem com circulação por convecção natural; balança analítica; bloco digestor; e, espectrômetro de absorção atômica, marca Varian, modelo AAS 240 e espectrômetro de absorção atômica, marca GBC, modelo Avanta.

### 4.2.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica, sendo as soluções preparadas com água obtida por sistema de purificação específico. Os seguintes reagentes e soluções foram utilizados para o desenvolvimento desta etapa do trabalho: água ultrapura ( $18,3 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ); ácido nítrico Sigma-Aldrich,  $\text{HNO}_3$  65% (v/v); peróxido de hidrogênio Vetec,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (v/v); e, solução padrão específica do fabricante para cádmio (Cd), chumbo (Pb) e manganês (Mn).

### 4.2.3 Preparo ou pré-tratamento das amostras

Levando em conta a composição das amostras de fezes, as mesmas contêm teores variáveis de água que devem ser considerados devido aos graus de hidratação e, conseqüente, de alteração das formas e das concentrações dos elementos presentes. Além disto, possuem uma grande heterogeneidade de componentes. Posto isso, as amostras foram secas em estufa convencional a  $80^\circ \text{C}$  até peso constante, fragmentadas e homogeneizadas através de moimho de facas do tipo Willey. Os procedimentos de preparo, ou pré-tratamento das amostras, foram realizados a partir de adaptações das metodologias propostas por Trevizani (2011, 2014) e definidos por meio de planejamento fatorial completo  $2^3$  (Sessão 4.2.5.1 Planejamento fatorial).

#### 4.2.4 Digestão ácida no preparo das amostras

Fase igualmente verificada como fator de planejamento fatorial, estando sua pormenorização disponível na tabela 2 e 3. Para esta etapa de decomposição por via úmida com ácido oxidante e peróxido de hidrogênio em bloco digestor, uma porção de ensaio foi selecionada e, subamostras de massas variadas em função da disponibilidade individual, foram tratadas com 2,00 mL HNO<sub>3</sub> 65% (v/v), protegidas com parafilme e deixadas em repouso por 30 minutos à temperatura ambiente. Decorrido o processo, adicionou-se 1,00 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v) e 2,00 mL de H<sub>2</sub>O. Os frascos foram semi-vedados e colocados em bloco digestor a 80° C por 1,5 horas. Após a digestão e completo resfriamento, os extratos foram avolumados para 10,00 mL com água ultrapura (18,3 MΩ cm<sup>-1</sup>), filtrados com filtro de membrana de Teflon 0,45 μm e mantidos sob refrigeração. Finalizado o processo de digestão ácida, os extratos foram direcionados ao Laboratório de Análise Instrumental Automatizada da Universidade Federal do Paraná - Setor Litoral e ao Laboratório de Espectrofotometria da Universidade Tecnológica do Paraná - Sede Ecoville, e submetidos à análise em espectrômetro de absorção atômica monoelementar com chama (F AAS), modelo AA240 da Varian e espectrômetro de absorção atômica monoelementar com chama (F AAS), modelo Avanta da GBC, para a determinação dos teores de Cd, Mn e Pb. As análises em espectrômetro de absorção atômica seguiram os protocolos básicos de química analítica.

#### 4.2.5 Estatísticas

Análises estatísticas foram desenvolvidas utilizando-se os softwares Statistica<sup>®</sup> 7.0, Past<sup>®</sup> e Microsoft Excel<sup>®</sup> 2016. Foram realizadas as técnicas de regressão linear e de planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup>, seguidos de análises de agrupamento - *Cluster*. Estas técnicas permitiram uma apreciação da qualidade da determinação das variáveis e das concentrações dos contaminantes inorgânicos investigados nas amostras de fezes da *L. longicaudis*, bem como a compreensão interdependente dos reais estados da saúde ecossistêmica de seu habitat natural.

##### 4.2.5.1 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial é uma importante ferramenta em análises analíticas, em especial para a espectrometria de absorção atômica. Pois, o planejamento fatorial é uma técnica estatística multivariada, um modelo de efeitos fixos, indicado para fases iniciais de

procedimentos experimentais que possuem como necessidade a otimização de definições de fatores e efeitos sobre um grande número de variáveis e, a partir de um reduzido número de ensaios experimentais (VIEIRA, 2006; CUNICO et al., 2008). Permitindo a análise dos efeitos provocados por fatores pré-determinados, o planejamento fatorial avalia a interdependência das variáveis estudadas a fim de compreender possíveis inter-relações que cada uma pode causar na resposta de interesse a partir de um teste de combinação da matriz experimental (VIEIRA, 2006). Desta forma, é um notável subsídio estatístico de auxílio na avaliação e definição de melhores condições experimentais, dado que a otimização de parâmetros experimentais é uma das etapas mais críticas, bem como decisórias, para o desenvolvimento de uma dada pesquisa científica (CUNICO et al., 2008). Experimentos fatoriais deste tipo são delineados em fatores, níveis e efeitos (CUNICO et al., 2008), e indicados para testes de duas ou mais variáveis ou fatores sob influência de todas as combinações possíveis em função dos níveis estipulados (CUNICO et al., 2008).

Um planejamento fatorial com  $k$  fatores, cada qual em dois níveis, é representado por  $2^k$  (VIEIRA, 2006; CUNICO et al., 2008). Para o presente trabalho, de modo a ilustrar o procedimento da referida técnica, considerou-se um experimento com três fatores e com cada uma das variáveis testadas em dois níveis. Assim, foram realizadas  $2 \times 2 \times 2 = 8$  observações da variável resposta que, em duplicatas, apresentam-se em número final de 16 experimentos. Ressalta-se que réplicas são de significativa importância uma vez que servem fundamentalmente para determinar erros experimentais na resposta e/ou na reprodutibilidade do método em associação com a leitura instrumental (CUNICO et al., 2008).

A tabela 2 aponta para os fatores e níveis escolhidos e, a tabela 3 para a matriz definida aleatoriamente pelo software Statistica<sup>®</sup> 7.0.

TABELA 2 - PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^3$  PARA OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PREPARO DE AMOSTRAS DE FEZES DE *L. longicaudis*

	FATORES		
	MOAGEM	HNO <sub>3</sub> /mL	TEMPO DE DIGESTÃO/h
NÍVEIS	Martelo + Peneira	4	3
	Moinho de facas tipo Willey	2	1,5

FONTE: A autora (2017).

TABELA 3 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2<sup>3</sup> PARA OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PREPARO DE AMOSTRAS DE FEZES DE *L. longicaudis*

DUPPLICATA	MOAGEM	HNO <sub>3</sub> /mL	TEMPO DE DIGESTÃO/h
1	Martelo + Peneira	2	1,5
9	Martelo + Peneira	2	1,5
5	Moinho de facas	2	1,5
13	Moinho de facas	2	1,5
7	Martelo + Peneira	2	3
15	Martelo + Peneira	2	3
3	Moinho de facas	2	3
11	Moinho de facas	2	3
2	Moinho de facas	4	1,5
10	Moinho de facas	4	1,5
6	Martelo + Peneira	4	1,5
14	Martelo + Peneira	4	1,5
4	Martelo + Peneira	4	3
12	Martelo + Peneira	4	3
8	Moinho de facas	4	3
16	Moinho de facas	4	3

FONTE: A autora (2017).

Faz necessário lembrar que, precedendo as etapas de moagem e decomposição por via úmida, foi realizada a secagem das amostras até peso constante. Neste momento, pôde-se observar que quatro horas de aquecimento em estufa convencional foram suficientes para a estabilizar e fixar as respectivas massas.

Para o preparo e pré-tratamento, dois procedimentos de moagem e homogeneização - automatizada através de moinho de facas tipo Willey e manual via martelo e peneira de Nylon - foram testados; e, para a fase referente ao tratamento e decomposição por via úmida das amostras, ou digestão ácida, dois volumes de HNO<sub>3</sub> 65% (v/v) - 2 mL e 4 mL - e dois tempos em bloco digestor - 1,5 horas e 3 horas - foram também avaliados seguindo os passos previstos na metodologia supracitada, variando apenas os fatores sob questão.

Após execução do planejamento, os extratos obtidos foram encaminhados ao Laboratório de Análise Instrumental Automatizada da Universidade Federal do Paraná - Setor Litoral para a determinação dos teores de Pb. Neste momento, parâmetros e condições operacionais do espectrômetro de absorção atômica foram otimizados para a leitura do analito em F AAS, de acordo com as indicações do *cookbook* fornecido pelo fabricante e, em dois

comprimentos de onda - 217 nm e 283 nm - de modo a detectar possíveis variações na detecção das concentrações. Os resultados obtidos apresentam-se na sessão 5.1 Preparo e tratamento das amostras segundo planeamento fatorial completo 2<sup>3</sup>.

#### 4.2.5.2 Regressão linear simples

A regressão linear simples, ou método dos mínimos quadrados, é um método estatístico que mostra a relação funcional entre duas variáveis e, de forma ainda mais relevante, como uma variável varia em função da outra (VIEIRA, 2011). É fundamentada por um modelo matemático onde admite-se que o valor da variável resposta ( $y$ ) é dependente do valor da variável explanatória ( $x$ ) (VIEIRA, 2011). A apresentação desta correlação entre as variáveis quantitativas é demonstrada a partir do gráfico de dispersão e, mais especificamente, por meio da equação descrita e denominada por reta de regressão (VIEIRA, 2011). Logo, ao trabalhar no sistema de eixos cartesianos a relação linear é definida por

$$y = ax + b$$

onde  $a$  é o coeficiente linear da reta e  $b$  o coeficiente angular da mesma reta em questão. O coeficiente linear demonstra a altura em que a reta obtida pelas variáveis corta o eixo das ordenadas. Se positivo, constata que a reta corta o eixo acima dos valores da origem; se negativo, o oposto, que a reta corta o eixo das ordenadas abaixo dos valores da origem e; quando nulo ou zero, que a reta passa na própria origem (VIEIRA, 2011). Quanto ao coeficiente angular, o mesmo representa a angulação ou inclinação da reta. Se positivo, expressa uma reta ascendente, e se negativo, uma reta descendente; já para os zeros, demonstra uma reta paralela aos eixos das abscissas (VIEIRA, 2011).

O modelo de regressão linear é largamente utilizado em métodos de química analítica para processos de calibração. Como a concentração é uma grandeza física observável a partir de medidas de outras grandezas como a absorção de comprimento de onda, faz-se necessário estipular uma função relacional das medidas investigadas. O procedimento é constituído de duas etapas: a (1) fase descritiva, na qual se constrói uma série de padrões analíticos de concentrações previamente conhecidas que relacionem a grandezas entre si; e a (2) fase preditiva que, possibilita determinar a concentração de determinado elemento na amostra pela interpolação dos valores obtidos a partir dos sinais analíticos medidos por elas (ANVISA, 2004; KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004; INMETRO, 2007; NEVES, 2008; MAPA, 2011;

SILVA, 2009; CAVECCI, 2014; MORAES, 2014). Desta forma, a figura de mérito delimitada pela linearidade do método analítico, possui a capacidade de demonstrar que os resultados obtidos são totalmente dependentes e diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra (INMETRO, 2007; MAPA 2011). Logo, é matematicamente caracterizada e expressa pela curva analítica de calibração que, como uma equação de reta, é calculada a partir dos sinais medidos para concentrações previamente estabelecidas através do modelo de regressão linear (ANVISA, 2004; INMETRO, 2007; MAPA, 2011).

A curva analítica de chumbo (Pb) utilizada no procedimento de planejamento fatorial foi construída, conforme mencionado anteriormente, a partir de solução intermediária de Pb contendo  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em seis níveis de concentração, sendo eles: 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0;  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ , e em matriz de igual constituição das amostras extraídas, ou seja, em  $\text{HNO}_3$  1% (v/v).

A curva analítica de chumbo (Pb) utilizada na validação do método analítico foi construída utilizando soluções padrão de Pb em  $\text{HNO}_3$  1% (v/v) em nove níveis de calibração, sendo eles: 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0;  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ , a partir também de uma solução intermediária contendo  $100 \text{ mg L}^{-1}$ .

Já para as análises finais das 33 amostras coletadas ao longo das cinco áreas de amostragem pré-determinadas, a saber: Rio Brejatuba, Rio Cambará, Rio das Pombas, Rio Guaraguaçu 3 e 4<sup>10</sup> e Canal DNOS, novos padrões para a curva analítica de Cd, Mn e Pb foram preparados também consonância à matriz de  $\text{HNO}_3$  1% (v/v) e em dez níveis de concentração, sendo eles: 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 e  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$  a partir de solução intermediária contendo  $100 \text{ mg L}^{-1}$ .

Em todos os casos avaliados, os coeficientes de correlação, demonstraram linearidade satisfatória. Isto é, demonstrou proporcionalidade direta à concentração do analito na amostra, dentro da faixa específica de concentração, sendo que o mesmo pode ser comprovado a partir dos valores apresentados pelos coeficientes de determinação ( $R^2$ ).

#### 4.2.5.3 Análises de agrupamentos

A proposta inicial das análises de agrupamentos consistiu em uma metodologia numérica multivariada a partir do uso de valores de variáveis para o planejamento esquemático de similares em mesmas classes pela agregação natural em função da base de características

<sup>10</sup> Os números 3 e 4 referentes à classificação do Rio Guaraguaçu são códigos padronizados para a identificação das respectivas áreas de acordo com a influência de maré que cada uma delas recebe e também em função das distâncias que se encontram em relação à desembocadura no Canal da Cotinha.

que possuem. Sua utilidade centra-se na objetivação de uma estrutura classificatória ou de encontro e avaliação dos verdadeiros grupos subjacentes em que há presunção de sua existência, assim como na divisão cujo conjunto de observações contemplem uma redução de dados que reflitam e potencializem a viabilidade objetiva da análise e cubram o rol completo de condições estabelecidas (MOITA NETO; MOITA, 1998; VICINI; SOUZA, 2005; MANLY, 2008; HAIR et al., 2009; SILVA, 2012). Considerando a aplicação à especificidade dos objetivos da pesquisa, a análise de agrupamentos auxilia a interpretação visual e a compreensão dos perfis de cada agrupamento com foco ao desenvolvimento de relações, comparações, hipóteses e medidas interdependentes segundo dimensões consistentes e relevantes que, porventura, poderiam não ter sido antes reveladas (MOITA NETO; MOITA, 1998; HAIR et al., 2009). Logo, a estrutura básica da aplicação, para uma maior confiabilidade dos resultados, seguiu as etapas de formulação das problemáticas, tratamento dos dados, opção de um coeficiente de similaridade, seguido da escolha do processo de aglomeração, para adiante avaliar e interpretar os resultados (VICINI; SOUZA, 2005; SILVA, 2012).

O processo de seleção das variáveis obedeceu ao critério estabelecido de acordo não apenas aos objetivos, mas também aos valores obtidos pela determinação de contaminantes inorgânicos, descritos pelas tabelas 17, 18 e 19. Os mesmos foram reunidos em uma nova tabela com três colunas, representando os elementos metálicos analisados e determinados em mesmas unidades de medida ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e trinta e três linhas, representando os locais de amostragem (rios). Para a definição do coeficiente de semelhança, além da observação e dos testes exploratórios de alternativas de reprodução de estrutura pelo software Past<sup>®</sup>, fez-se preferência à medida de distância euclidiana<sup>11</sup>, uma vez que trata a distância entre os pontos como uma medida matematicamente mais simples, agrupando os pares de pontos que estão relativamente a determinada sequência de aglomeração que, a partir de um dado nível de distâncias de uma matriz de distância<sup>12</sup>, entre o conjunto de variáveis, representam o caráter da comparação da análise das variáveis (MOITA NETO; MOITA, 1998; VICINI; SOUZA, 2005; MANLY, 2008; HAIR et al., 2009; SILVA, 2012). Sob a matriz de distâncias operou-se o método de agrupamento hierárquico em algoritmo UPGMA (*Unweighted Pair-Group Method using*

<sup>11</sup> Para um espaço multidimensional, a distância euclidiana é obtida a partir do Teorema de Pitágoras: é o comprimento da hipotenusa de um triângulo retângulo (MANLY, 2008; HAIR et al., 2009). O mesmo pôde ser verificado no momento em que, baseados nas indicações do manual e de referências bibliográficas, as variáveis foram plotadas e interligadas por diferentes parâmetros e métodos do software Past<sup>®</sup>.

<sup>12</sup> Matriz de coeficientes de semelhança ou distância é o triângulo, inferior ou superior, de uma matriz que contém distâncias emparelhadas entre os objetos, no caso, entre os locais de amostragem.

*Arithmetic Averages*), o qual considerou as médias aritméticas das medidas de dissimilaridade, evitando caracterizar a dissimilaridade por valores extremos, e gerou valores mais altos do coeficiente de correlação cofenética<sup>13</sup>. Quer dizer, agrupou as menores distâncias e recalculou novas distâncias através de médias aritméticas para o novo agrupamento. Neste sentido, forneceu um dendrograma<sup>14</sup> com coeficiente de correlação cofenética de 0,9696 que evidenciou uma imagem menos distorcida e, portanto, de maior qualidade para a estrutura da existência dos grupos de dados observados (SILVA, 2012).

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Preparo e tratamento das amostras segundo planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup>

Reportando todo desenvolvimento dos processos referentes à técnica de planejamento fatorial, os extratos obtidos por digestão ácida com ácido nítrico - HNO<sub>3</sub> 65% (v/v) - e peróxido de hidrogênio - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (m/m) - foram encaminhados para a etapa de análise instrumental automatizada pela técnica de espectrometria de absorção atômica em chama para a determinação dos teores de Pb. Parâmetros e condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica foram otimizados para a leitura do analito em F AAS, de acordo com as indicações do *cookbook* do fabricante, variando pelos comprimentos de onda 217 nm e 283 nm de modo a averiguar as possíveis nas variações na detecção das concentrações.

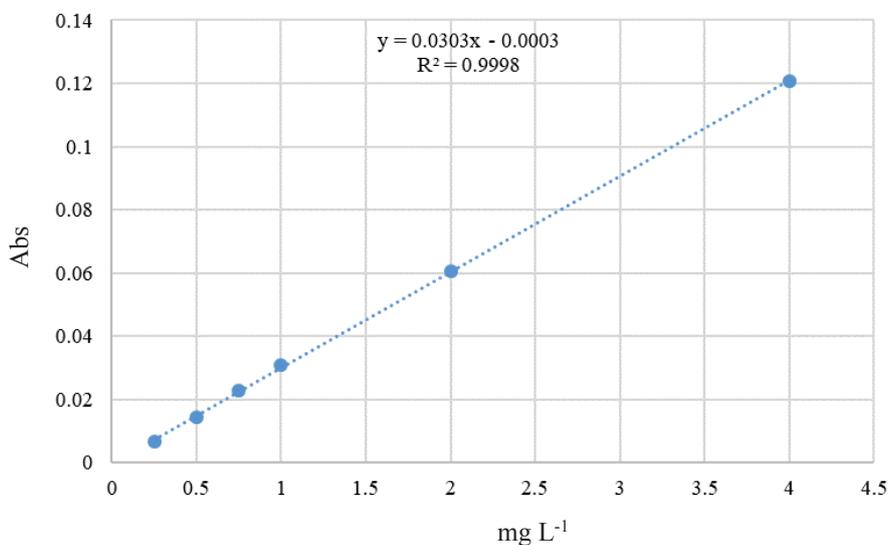
A curva analítica para o elemento chumbo (Pb) foi construída, conforme mencionado anteriormente, a partir de uma solução intermediária de Pb contendo 100 mg L<sup>-1</sup>, em seis níveis de concentração, sendo eles: 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0; 4,0 mg L<sup>-1</sup>, e em matriz de igual constituição das amostras extraídas, ou seja, em HNO<sub>3</sub> 1% (v/v).

Os resultados obtidos da linearidade a partir de regressão linear e de suas representações pelo gráfico de dispersão, da reta de regressão e das concentrações obtidas a partir dos sinais analíticos medidos por ela, apresentam-se conforme as representações em sequência (Figuras 4 e 5 e Tabelas 4 e 5).

<sup>13</sup> O coeficiente de correlação cofenética é usado para quantificar e verificar o grau de ajuste entre a matriz de distâncias e a matriz resultante da simplificação proporcionada pelo método de agrupamento, sendo calculado entre os índices de similaridade da matriz original e os índices reconstituídos com base no dendrograma (VICINI; SOUZA, 2005; SOUZA, 2012).

<sup>14</sup> Representação gráfica em árvore da estrutura inerente, que relaciona hierarquicamente como os agrupamentos são combinados a depender da matriz de dissimilaridades (MOITA NETO; MOITA, 1998; MANLY, 2008; HAIR *et al.*, 2009; SOUZA, 2012).

FIGURA 4 - GRÁFICO DA CURVA PADRÃO PARA O ELEMENTO CHUMBO (Pb) - 217 nm



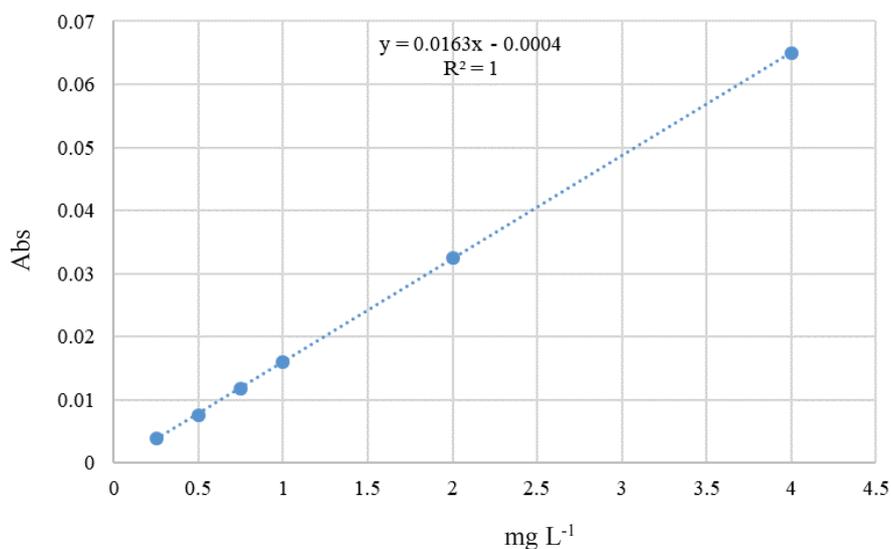
FONTE: A autora (2017).

TABELA 4 - CONCENTRAÇÕES DE Pb OBTIDAS A PARTIR DE PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>3</sup> - 217 nm

DUPLICATA	MOAGEM	HNO <sub>3</sub> /mL	TEMPO DE DIGESTÃO/h	ABS	[mg L <sup>-1</sup> ]
1	Martelo + Peneira	2	1,5	0,0106	0,3399
9	Martelo + Peneira	2	1,5	0,0107	0,3432
5	Moinho de facas	2	1,5	0,0103	0,3300
13	Moinho de facas	2	1,5	0,0106	0,3399
7	Martelo + Peneira	2	3	0,0109	0,3498
15	Martelo + Peneira	2	3	0,0113	0,3630
3	Moinho de facas	2	3	0,0109	0,3498
11	Moinho de facas	2	3	0,0102	0,3267
2	Moinho de facas	4	1,5	0,0114	0,3663
10	Moinho de facas	4	1,5	0,0117	0,3762
6	Martelo + Peneira	4	1,5	0,0119	0,3828
14	Martelo + Peneira	4	1,5	0,0121	0,3894
4	Martelo + Peneira	4	3	0,0122	0,3927
12	Martelo + Peneira	4	3	0,0123	0,3960
8	Moinho de facas	4	3	0,0124	0,3993
16	Moinho de facas	4	3	0,0131	0,4224

FONTE: A autora (2017).

FIGURA 5 - GRÁFICO DA CURVA PADRÃO PARA O ELEMENTO CHUMBO (Pb) - 283 nm



FONTE: a Autora (2017).

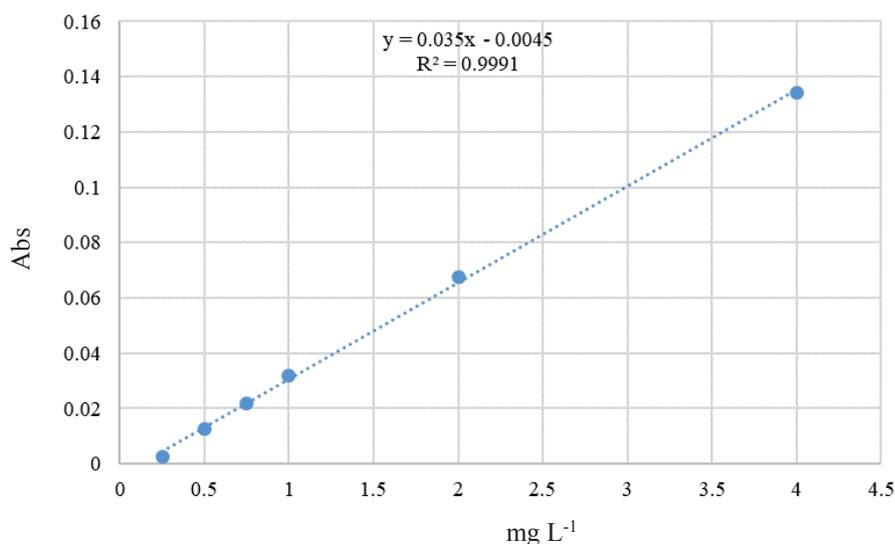
TABELA 5 - CONCENTRAÇÕES DE Pb OBTIDAS A PARTIR DE PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>3</sup> - 283 nm

DUPLICATA	MOAGEM	HNO <sub>3</sub> /mL	TEMPO DE DIGESTÃO/h	ABS	[mg L <sup>-1</sup> ]
1	Martelo + Peneira	2	1,5	0,0008	0,0245
9	Martelo + Peneira	2	1,5	0,0006	0,0123
5	Moinho de facas	2	1,5	0,0003	-0,0061
13	Moinho de facas	2	1,5	0,0002	-0,0123
7	Martelo + Peneira	2	3	0,0001	-0,0184
15	Martelo + Peneira	2	3	0,0001	-0,0184
3	Moinho de facas	2	3	-0,0003	-0,0429
11	Moinho de facas	2	3	-0,0006	-0,0613
2	Moinho de facas	4	1,5	-0,0004	-0,0491
10	Moinho de facas	4	1,5	-0,0008	-0,0736
6	Martelo + Peneira	4	1,5	-0,0008	-0,0736
14	Martelo + Peneira	4	1,5	-0,0013	-0,1043
4	Martelo + Peneira	4	3	-0,0011	-0,0920
12	Martelo + Peneira	4	3	-0,0015	-0,1166
8	Moinho de facas	4	3	-0,0013	-0,1043
16	Moinho de facas	4	3	-0,0014	-0,1104

FONTE: a Autora (2017).

Ainda, com o objetivo de refinar certezas quanto à confiabilidade do procedimento analítico desde os efeitos de extração até a leitura instrumental, os mesmos extratos, sob mesmas condições operacionais de medição e sob mesmo observador, passaram por ensaio de recuperação. A partir da adição de 200  $\mu\text{L}$  de solução contendo 100  $\text{mg L}^{-1}$  de Pb, obteve-se os seguintes resultados (Figuras 6 e 7 e Tabelas 6 e 7):

FIGURA 6 - GRÁFICO DA CURVA PADRÃO PARA O ELEMENTO CHUMBO (Pb) - 217 nm



FONTE: a Autora (2017).

TABELA 6 - CONCENTRAÇÕES DE Pb OBTIDAS A PARTIR DE FORTIFICAÇÃO - 217 nm

(continua)

DUPLICATA	MOAGEM	$\text{HNO}_3/\text{mL}$	TEMPO DE DIGESTÃO/h	ABS	[ ] $\text{mg L}^{-1}$
1	Martelo + Peneira	2	1,5	0,0748	2,0086
9	Martelo + Peneira	2	1,5	0,0747	2,0057
5	Moinho de facas	2	1,5	0,0743	1,9943
13	Moinho de facas	2	1,5	0,0716	1,9171
7	Martelo + Peneira	2	3	0,074	1,9857
15	Martelo + Peneira	2	3	0,0728	1,9514
3	Moinho de facas	2	3	0,073	1,9571
11	Moinho de facas	2	3	0,072	1,9286
2	Moinho de facas	4	1,5	0,0728	1,9514
10	Moinho de facas	4	1,5	0,0734	1,9686
6	Martelo + Peneira	4	1,5	0,0749	2,0114
14	Martelo + Peneira	4	1,5	0,073	1,9571

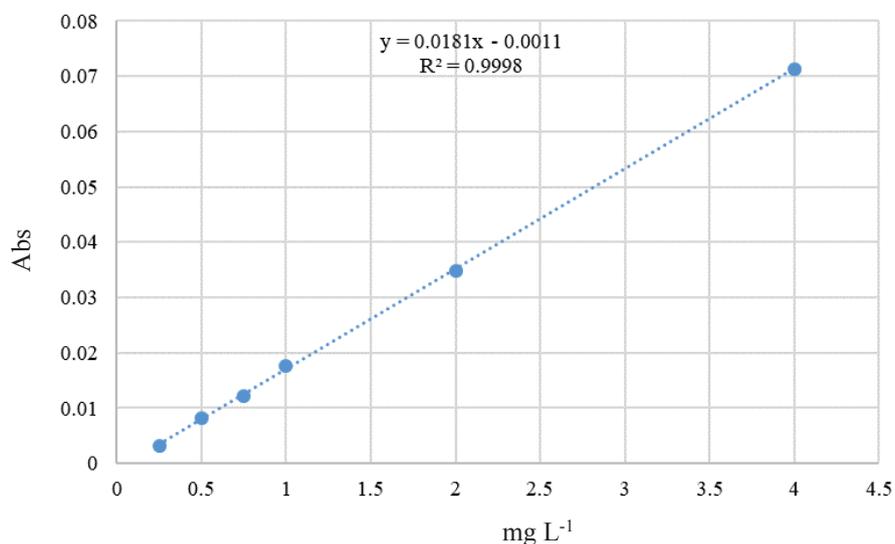
TABELA 6 - CONCENTRAÇÕES DE Pb OBTIDAS A PARTIR DE FORTIFICAÇÃO - 217 nm

(conclusão)

DUPLICATA	MOAGEM	HNO <sub>3</sub> /mL	TEMPO DE DIGESTÃO/h	ABS	[ ] mg L <sup>-1</sup>
4	Martelo + Peneira	4	3	0,071	1,9000
12	Martelo + Peneira	4	3	0,072	1,9286
8	Moinho de facas	4	3	0,0727	1,9486
16	Moinho de facas	4	3	0,0729	1,9543

FONTE: A autora (2017).

FIGURA 7 - GRÁFICO DA CURVA PADRÃO PARA O ELEMENTO CHUMBO (Pb) - 283 nm



FONTE: a Autora (2017).

TABELA 7- CONCENTRAÇÕES DE Pb OBTIDAS A PARTIR DE FORTIFICAÇÃO - 283 nm

(continua)

DUPLICATA	MOAGEM	HNO <sub>3</sub> /mL	TEMPO DE DIGESTÃO/h	ABS	[mg L <sup>-1</sup> ]
1	Martelo + Peneira	2	1,5	0,039	2,0939
9	Martelo + Peneira	2	1,5	0,0394	2,1160
5	Moinho de facas	2	1,5	0,0383	2,0552
13	Moinho de facas	2	1,5	0,0372	1,9945
7	Martelo + Peneira	2	3	0,0377	2,0221
15	Martelo + Peneira	2	3	0,0381	2,0442
3	Moinho de facas	2	3	0,0375	2,0110

TABELA 7- CONCENTRAÇÕES DE Pb OBTIDAS A PARTIR DE FORTIFICAÇÃO - 283 nm

(conclusão)

DUPLICATA	MOAGEM	HNO <sub>3</sub> /mL	TEMPO DE DIGESTÃO/h	ABS	[mg L <sup>-1</sup> ]
11	Moinho de facas	2	3	0,0386	2,0718
2	Moinho de facas	4	1,5	0,0387	2,0773
10	Moinho de facas	4	1,5	0,0381	2,0442
6	Martelo + Peneira	4	1,5	0,0369	1,9779
4	Martelo + Peneira	4	3	0,0377	2,0221
12	Martelo + Peneira	4	3	0,0384	2,0608
8	Moinho de facas	4	3	0,039	2,0939
16	Moinho de facas	4	3	0,0388	2,0829

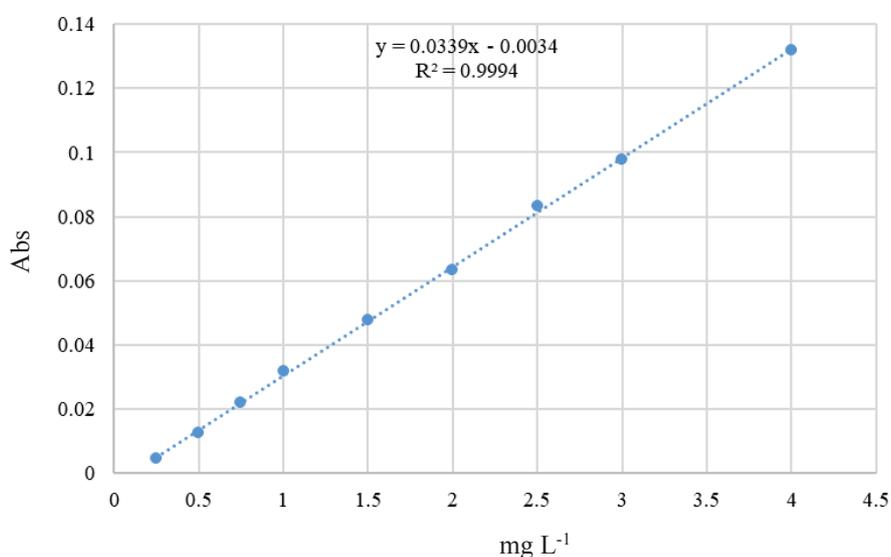
FONTE: A autora (2017).

Conforme os resultados apresentados (Tabelas 6 e 7), houve a recuperação total do analito adicionado, não existindo diferença entre os níveis testados. Os fatores em relação aos níveis avaliados apresentaram eficiência equivalente, independentemente entre eles. Apesar do desenvolvimento satisfatório entre as matrizes experimentais, optou-se pela fragmentação e homogeneização das amostras pelo método automatizado do moinho de facas tipo Willey, a seguir de tratamento com 2 mL de HNO<sub>3</sub> 65% (v/v) pelo período de 1,5 horas em bloco digestor, em virtude de uma maior agilidade, economia e segurança.

Quanto à leitura instrumental, ficou estabelecido como preferência o uso de comprimento de onda equivalente a 217 nm. Como principal critério de escolha, baseou-se nos valores determinados das médias e desvios-padrão das concentrações obtidas. Apesar da pouca diferença, o comprimento de onda em 217 nm apresentou média de 1,9605 mg L<sup>-1</sup> e desvio-padrão de 0,0334 mg L<sup>-1</sup> contra uma média de 2,0515 mg L<sup>-1</sup> e desvio-padrão de 0,0384 mg L<sup>-1</sup> em 283 nm. Os valores medidos para o comprimento de onda referente aos 217 nm são os que mais se aproximam dos valores conhecidos por meio da fortificação das amostras, isto é, dos valores aceitos como verdadeiros. Logo, pôde-se afirmar a exatidão do método proposto dentro dos intervalos especificados com as faixas de concentrações, bem como revelar a recuperação total do analito adicionado. Ademais, notou-se a não dispersão dos resultados que, caracterizando a concordância entre os mesmos, corroborou a precisão do método e de suas respectivas repetitividade e reprodutibilidade.

Por fim, um último ensaio de recuperação de Pb foi realizado de forma a verificar e avaliar a recuperação, juntamente da não alteração do estado químico do analito em extrato. As amostras foram dopadas com padrão de Pb em três níveis de concentração. O processo consistiu na adição de 75  $\mu\text{L}$ , 300  $\mu\text{L}$  e 600  $\mu\text{L}$  de solução intermediária de Pb contendo 100  $\text{mg L}^{-1}$  em fase anterior ao tratamento. Após a fortificação, as amostras permaneceram sob refrigeração durante três dias, a partir do qual se finalizou a decomposição por via úmida e, então, se analisou contra curva analítica em 217 nm. Como resultados:

FIGURA 8 - GRÁFICO DA CURVA PADRÃO PARA O ELEMENTO CHUMBO (Pb) - 217 nm



FONTE: a Autora (2017).

TABELA 8 - ENSAIO DE RECUPERAÇÃO PARA O ELEMENTO CHUMBO (Pb)

(continua)

Amostras	Abs	[ $\text{mg L}^{-1}$ ]	Média	Desvio Padrão	Recuperação (%)
Branco	-0,0046	-0,2360			
	-0,0049	-0,2448	-0,2399	0,0045	-
	-0,0047	-0,2389			
Amostra sem adição de Pb	0,0077	0,1268			
	0,0054	0,0590	0,0698	0,0223	-
	0,0042	0,0236			
75 $\mu\text{L}$ Pb (Concentração de 0,50 $\text{mg L}^{-1}$ )	0,0291	0,7581			
	0,0303	0,7935	0,7679	0,1269	139
	0,0289	0,7522			

TABELA 8 - ENSAIO DE RECUPERAÇÃO PARA O ELEMENTO CHUMBO (Pb)

(conclusão)

Amostras	Abs	[mg L <sup>-1</sup> ]	Média	Desvio Padrão	Recuperação (%)
300 uL Pb (Concentração de 2,00 mg L <sup>-1</sup> )	0,0853	2,4159	2,2920	0,1957	111
	0,0853	2,2979			
	0,0853	2,1622			
600 uL Pb (Concentração de 4,00 mg L <sup>-1</sup> )	0,1509	4,3510	4,2753	0,0525	105
	0,1533	4,4218			
	0,1408	4,0531			

FONTE: A autora (2017).

Portanto, os valores encontrados (Tabela 8) correspondem ao que foi adicionado na amostra, demonstrando uma recuperação total do analito dentro de intervalos especificados por organismos que garantem os parâmetros de desempenho analítico e critérios de aceitabilidade (80-110%). Certificou também a não interferência de matriz e a não alteração química do elemento na amostra. Logo, pode-se afirmar que a metodologia analítica proposta a partir dos resultados do planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup> é adequada para determinar elementos metálicos em matrizes biológicas desta natureza. Ademais, permite o desenvolvimento de outras análises nas quais tais procedimentos possam ser futuramente projetados para fazer uso em outras amostras biológicas, inclusive para outros elementos metálicos.

## 5.2 Validação de método<sup>15</sup>

A eficiência de uma metodologia analítica envolve planejamento e exercício de avaliação, execução e implementação dos princípios fundamentais de determinação de metais e semi-metais como elementos individuais em amostras biológicas e ambientais. A validação de um método analítico implica o estudo experimental de parâmetros como um processo contínuo que tem início no planejamento da estratégia analítica e continua ao longo de todo seu desenvolvimento. Posto isto, o cerne da conceituação se define como o atendimento e a garantia dos requisitos e resultados analíticos pretendidos, adequados e exigidos para obter confirmações quantitativas de variáveis que assegurem a confiabilidade analítica com plena interpretação sobre as amostras a partir de dados de alta qualidade (FDA, 2000; EC, 2002;

<sup>15</sup> Simpósio Brasileiro de Desenvolvimento Territorial Sustentável, 2., 2017, Matinhos. Anais do II Simpósio Brasileiro de Desenvolvimento Territorial Sustentável: 08, 09, 10 de novembro de 2017. Matinhos: Universidade Federal do Paraná, 2017. Disponível em: <<http://www.ppgdts.ufpr.br/>>.

ANVISA, 2004; ISO/IEC, 2005; MAPA, 2011). Validar um método é, portanto, confirmar por evidências objetivas que determinadas variáveis para usos pretendidos são adequadas e satisfatórias (FDA, 2000; EC, 2002; ISO/IEC, 2005; MAPA, 2011).

Neste contexto, a validação realizada no presente estudo teve como objetivo desenvolver um método analítico capaz de avaliar a presença de chumbo (Pb) em amostras de fezes de *L. longicaudis*, e assim demonstrar que o procedimento analítico para a determinação quantitativa do elemento por F AAS é adequado à finalidade proposta. Ao descrever procedimentos, parâmetros e critérios em prol do propósito a que se destina, a proposta de validação envolveu características de desempenho normalmente encontradas em órgãos como EC, FDA, IUPAC, ISO, ANVISA e INMETRO (MAPA, 2011). Para a confirmação que o método desenvolvido é pertinente, o mesmo foi validado avaliando-se parâmetros analíticos como linearidade, exatidão, precisão, limites de detecção e quantificação.

### 5.2.1 Faixa de trabalho e linearidade

A linearidade é a capacidade do método analítico em demonstrar que os resultados produzidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de uma faixa específica de concentração (INMETRO, 2007; MAPA 2011). Esta relação é matematicamente caracterizada e expressa pela curva analítica de calibração que, como uma equação de reta, é calculada a partir de sinais analíticos medidos para concentrações previamente estabelecidas através de um modelo de regressão linear (ANVISA, 2004; INMETRO, 2007; MAPA, 2011). A relação linear definida e descrita por

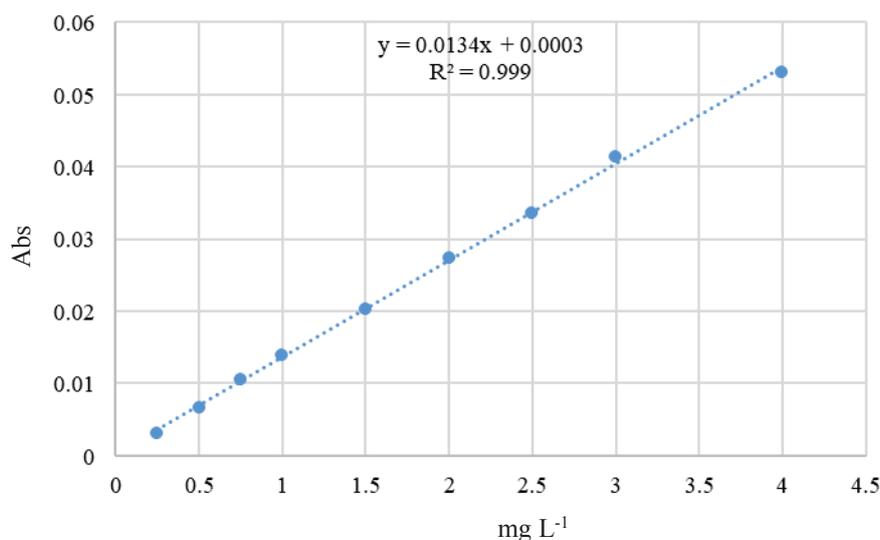
$$y = ax + b$$

determina o intervalo de concentrações no qual se pode construir a curva analítica, a faixa dinâmica linear (ANVISA, 2004; INMETRO, 2007; SKOOG et al., 2008).

Dentro dos limites da faixa de concentração para cada analito, no qual o método apresenta aplicabilidade, existe a faixa de trabalho ou faixa de aplicação (ANVISA, 2004; INMETRO, 2007). Caracterizada pela faixa de resposta e pela relação linear com o analito, é o intervalo entre os níveis inferior e superior de concentração do analito no qual foi demonstrado ser possível a determinação com a precisão, exatidão e linearidade exigidas, sob as condições especificadas para o ensaio e, na qual a sensibilidade pode ser considerada constante (ANVISA, 2004; INMETRO, 2007).

Para a determinação e cálculo da faixa de trabalho, foi construída uma curva utilizando soluções padrão de Pb em HNO<sub>3</sub> 1% (v/v) em nove níveis de calibração (0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 mg L<sup>-1</sup>) a partir de uma solução intermediária contendo 100 mg L<sup>-1</sup>. A linearidade foi determinada a partir da equação de regressão linear e a representação gráfica através do cálculo do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) (X).

FIGURA 9 - GRÁFICO DA CURVA PADRÃO PARA O ELEMENTO CHUMBO (Pb)



FONTE: A autora (2017)

Logo, os valores de inclinação indicaram que os resultados são satisfatórios e que os parâmetros e desempenho do equipamento validam os dados obtidos.

### 5.2.2 Sensibilidade

Segundo o INMETRO (2007), Skoog et al. (2008) e MAPA (2011), a sensibilidade de calibração do procedimento analítico é o parâmetro que demonstra a variação da resposta em função da variação da unidade de concentração do analito, podendo ser expressa pela inclinação da reta de regressão da calibração determinada simultaneamente com os testes de linearidade. Entretanto, a sensibilidade de calibração não determina diferenças entre concentrações, fazendo-se necessário considerar o ruído presente nos sinais para que se possa expressar quantitativamente estas diferenças. Para isso, usa-se o termo sensibilidade analítica, a qual é a razão entre a inclinação da curva analítica em função do desvio padrão do sinal analítico em uma concentração específica (SKOOG et al., 2008). Desta forma, a sensibilidade analítica é

quantificada pelos parâmetros de validação aplicáveis às determinações dos analito considerando o Limite de Detecção (LOD) e o Limite de Quantificação (LOQ).

#### *Limite de detecção*

Como limite inferior da faixa dinâmica, o limite de detecção tem significativa importância para medições de amostras com baixos níveis de analito. Sendo a menor quantidade encontrada na amostra que pode ser distinguida de zero, o limite de detecção do equipamento nada mais é que a concentração de um analito produzindo sinal de três a cinco vezes a razão sinal/ruído do equipamento. Já o limite de detecção do método é o valor de concentração mínima de um analito o qual pode ser determinado pelo mesmo e gerar uma resposta com um fator de confiança superior ao desvio padrão do branco (INMETRO, 2007; SKOOG et al., 2008). O limite de detecção foi determinado como 3 vezes superior ao sinal/ruído

$$LOD = 3s/S$$

onde  $s$  = desvio padrão dos brancos da amostra e  $S$  = *slope* da curva analítica, sendo a estimativa de precisão baseada em doze determinações em matriz sem analito e sem censurar a ocorrência de zero e resultados negativos (Tabela 9 TABELA 9). Resultados abaixo do limite de detecção expressam que os mesmos não podem ser incorporados a uma avaliação estatística simples de forma que influenciam tendenciosamente as estatísticas descritivas.

#### *Limite de quantificação*

O limite de quantificação é a menor concentração do analito determinado com nível aceitável de exatidão e precisão (ANVISA, 2004; INMETRO, 2007; MAPA, 2011). Praticamente, é considerado como o padrão de calibração de menor concentração, com exceção do branco. O LOQ pode ser determinado como 10 vezes superior ao sinal/ruído

$$LOQ = 10s/S$$

onde  $s$  = desvio padrão dos brancos da amostra e  $S$  = *slope* da curva analítica (ANVISA, 2004; INMETRO, 2007). A estimativa de precisão foi baseada em doze determinações em matriz sem analito e sem censurar a ocorrência de zero e resultados negativos (Tabela 9).

TABELA 9 - SENSIBILIDADE ANALÍTICA CONSIDERANDO O LIMITE DE DETECÇÃO (LOD) E O LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LOQ)

Amostras	Abs	Média	DP	Slope da curva analítica	Sensibilidade	
					LOD mg L <sup>-1</sup>	LOQ mg L <sup>-1</sup>
1	0,0080					
2	0,0077					
3	0,0076					
4	0,0075					
5	0,0074					
6	0,0085	0,0075	0,0004	0,0134	0,0994	0,3312
7	0,0075					
8	0,0078					
9	0,0071					
10	0,0069					
11	0,0070					
12	0,0074					

FONTE: A autora (2017).

### 5.2.3 Exatidão

A exatidão é o parâmetro que define o grau de proximidade do valor medido em relação ao valor aceito ou verdadeiro (INMETRO, 2007; SKOOG et al., 2008). Como o referido valor verdadeiro ou aceito é geralmente desconhecido, é comum realizar alguns processos que descrevam a concordância entre os vários resultados obtidos a partir de uma mesma forma e, que possam ser expressos através de uma combinação em termos de erros, principalmente sistemáticos (INMETRO, 2007; SKOOG et al., 2008).

Para avaliar a exatidão do método proposto, foi realizado um ensaio de recuperação pela adição de analito à matriz em concentrações previamente conhecidas (INMETRO, 2007), no qual foi avaliada a confiabilidade do procedimento analítico desde os efeitos de extração até a leitura da resposta instrumental (ANVISA, 2004; MAPA, 2011). Como uma expressão de veracidade (MAPA, 2011), o fator de recuperação foi avaliado na faixa de concentração para o elemento Pb através da equação

$$f_{rec} = C_f - C_{nf} / C_{ad} \cdot 100$$

onde  $C_f$  = teor medido após fortificação da matriz branca;  $C_{nf}$  = teor medido na matriz branca não fortificada;  $C_{ad}$  = teor do analito adicionado à matriz branca, como pode-se observar na tabela 10.

TABELA 10 - ENSAIO DE RECUPERAÇÃO PARA O ELEMENTO CHUMBO (Pb) (TEOR MÉDIO mg L<sup>-1</sup> ± DESVIO PADRÃO, n=3)

Amostras	Abs	[mg L <sup>-1</sup> ]	Média ± DP	RSD (%)	Recuperação (%)
Amostra sem adição de Pb (branco de amostra)	0,0052	0,3657	0,32 ± 0,06	18,2	
	0,0048	0,3358			
	0,0037	0,2537			
75 uL Pb (Concentração de 0,50 mg L <sup>-1</sup> )	0,0138	1,0075	0,98 ± 0,03	2,73	133
	0,0136	0,9925			
	0,0131	0,9552			
300 uL Pb (Concentração de 2,00 mg L <sup>-1</sup> )	0,0351	2,5970	2,49 ± 0,1	3,95	108
	0,0334	2,4701			
	0,0325	2,4030			
600 uL Pb (Concentração de 4,00 mg L <sup>-1</sup> )	0,0605	4,4925	4,4 ± 0,09	2,12	102
	0,0594	4,4104			
	0,0580	4,3060			

FONTE: A autora (2017).

A veracidade do procedimento analítico esteve compreendida dentro dos intervalos especificados (80-110%) (MAPA, 2011) com as respectivas faixas de concentrações, revelando a recuperação total do analito adicionado e a não interferência de matriz e da forma do mesmo na amostra. Para o método de análise os valores de recuperação estiveram em torno de 102-133%, evidenciando a confiabilidade do método empregado.

#### 5.2.4 Precisão

A precisão é a representação da dispersão de resultados sob condições definidas, ou seja, é a descrição da concordância entre os resultados e, normalmente, determinada para circunstâncias específicas de medição (ANVISA, 2004; INMETRO, 2007; SKOOG et al., 2008; MAPA, 2011). Também dependente da concentração e mensurada pelo desvio-padrão, pode ser expressa por meio da repetitividade, da precisão intermediária e da reprodutibilidade (ANVISA, 2004; INMETRO, 2007; SKOOG et al., 2008; MAPA, 2011). No caso da presente validação, foi considerado apenas a repetitividade uma vez que se procurava o grau de concordância de resultados com medições sucessivas das réplicas sob mesmo procedimento de medição, mesmo observador, mesmo instrumento, mesmo local e em curto espaço de tempo (INMETRO, 2007; SKOOG et al., 2008; MAPA, 2011). A análise de brancos de amostras e de amostras fortificadas ao longo da faixa de trabalho foram determinadas a partir da estimativa do desvio-padrão relativo estabelecida pela equação

$$RSD (\%) = s/x.100$$

onde  $s$  = desvio padrão das análises químicas das amostras e  $x$  = média dos valores dos teores das amostras analisadas. Os valores utilizados para a análise do critério podem ser conferidos, respectivamente, nas tabelas 11 e 12.

TABELA 11 - AVALIAÇÃO DA PRECISÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA O BRANCO DE AMOSTRA EM FUNÇÃO DO DESVIO PADRÃO RELATIVO, RSD, PARA  $n=3$

Amostras	[mg L <sup>-1</sup> ]	Média	Desvio Padrão	RSD (%)
1	0,5746			
2	0,5522	0,5572	0,0155	2,79
3	0,5448			
4	0,5373			
5	0,5299	0,5597	0,0454	8,11
6	0,6119			
7	0,5373			
8	0,5597	0,5348	0,0262	4,90
9	0,5075			
10	0,4925			
11	0,5000	0,5075	0,0197	3,89
12	0,5299			

FONTE: A autora (2017).

TABELA 12 - AVALIAÇÃO DA PRECISÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS FORTIFICADAS EM FUNÇÃO DO DESVIO PADRÃO RELATIVO, RSD, PARA  $n=3$

(continua)				
Amostras	[mg L <sup>-1</sup> ]	Média	Desvio Padrão	RSD (%)
	0,3657			
Amostra sem adição de Pb (branco de amostra)	0,3358	0,3184	0,0580	18,20
	0,2537			
	1,0075			
75 uL Pb (Concentração de 0,50 mg L <sup>-1</sup> )	0,9925	0,9851	0,0269	2,73
	0,9552			

TABELA 12 - AVALIAÇÃO DA PRECISÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS FORTIFICADAS EM FUNÇÃO DO DESVIO PADRÃO RELATIVO, RSD, PARA n=3

Amostras	[mg L <sup>-1</sup> ]	Média	Desvio Padrão	(conclusão)
				RSD (%)
300 uL Pb (Concentração de 2,00 mg L <sup>-1</sup> )	2,5970	2,4900	0,0985	3,95
	2,4701			
	2,4030			
600 uL Pb (Concentração de 4,00 mg L <sup>-1</sup> )	4,4925	4,4030	0,0935	2,12
	4,4104			
	4,3060			

FONTE: A autora (2017).

Em todos os níveis de concentração, verifica-se que os valores foram concordantes ( $\leq 5\%$ ) e, portanto, afirma-se a precisão do método e sua respectiva repetitividade.

### 5.2.5 Conclusões e implicações

A metodologia analítica desenvolvida e proposta para quantificação de chumbo (Pb) em amostras de fezes de *L. longicaudis* pela técnica de F AAS, mostrou-se reproduzível, sensível, precisa, exata, linear na faixa de trabalho e, portanto, adequada para determinar concentrações de elementos metálicos em amostras biológicas da espécie bioindicadora.

### 5.3 Análises e determinações das amostras para Cd, Mn e Pb

Na contagem total, foram analisadas 33 amostras de fezes em triplicatas, coletadas ao longo dos rios tributários Rio Brejatuba, Rio Cambará e Rio das Pombas, do próprio Rio Guaraguaçu, além do Canal DNOS. A escolha pelas áreas de amostragem deu-se de acordo com a inserção local dos corpos hídricos na planície litorânea e com suas respectivas importâncias ecossistêmicas, considerando que os mesmos se encontram nos entornos de áreas prioritárias de conservação. Outro ponto comum de relevância é que tanto o Rio Guaraguaçu quanto o Canal DNOS possuem contato direto com as águas da Baía de Paranaguá e, portanto, sofrem diretamente as influências físico-químicas deste estuário, principalmente aquelas relacionadas às dinâmicas das marés.

As análises em espectrômetro de absorção atômica seguiram os protocolos básicos de química analítica. Anterior à determinação automatizada, foram preparados padrões de Cd, Mn e Pb para a curva analítica em consonância à matriz das amostras extraídas: em HNO<sub>3</sub> 1% (v/v), e em dez níveis de concentração, sendo eles: 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 e 4.0 mg

L<sup>-1</sup> a partir de uma solução intermediária contendo 100 mg L<sup>-1</sup>. Os coeficientes de correlação, demonstraram uma linearidade satisfatória. Para Cd R<sup>2</sup> = 0,995, Mn R<sup>2</sup> = 1 e Pb R<sup>2</sup> = 0,997 reafirmando-se os valores de inclinação e que os parâmetros e desempenho do equipamento respondem ao objetivo desejado.

O Cd foi determinado em 19 amostras, representando 60,61% do total de amostras analisadas e tendo corrido um valor mínimo de 0,030 µg g<sup>-1</sup> e máximo de 56,676 µg g<sup>-1</sup>. As concentrações por triplicata e as médias e os desvios-padrão podem ser verificadas detalhadamente na tabela 13.

TABELA 13 - CONCENTRAÇÕES, MÉDIAS E DESVIOS-PADRÃO DE CÁDMIO (Cd) EM FEZES DE LONTRA COLETADAS EM DIFERENTES REGIÕES

(continua)

Amostra	Local (Rio)	Área	Margem	Substrato	UTM (lon)	UTM (lat)	Méd ± DP (ug g <sup>-1</sup> )
1							
2	Brejatuba	1	Leito	Rocha	48W36'45"	25S38'21"	0,718 ± 0,424
3							
4							
5	Brejatuba	1	Direita	Rocha	48W36''39"	25S38'21"	2,710 ± 0,699
6							
7							
8	Brejatuba	1	Direita	Rocha	48W36''39"	25S38'21"	2,605 ± 2,511
9							
10							
11	Brejatuba	1	Direita	Rocha	48W36''32"	25S38'18"	0,556 ± 0,509
12							
13							
14	Brejatuba	1	Direita	Rocha	48W36''32"	25S38'18"	0,650 ± 0,477
15							
16							
17	Cambará	1	Esquerda	Rocha	48W36'08"	25S43'34"	0,222 ± 0,212
18							
91							
92	Cambará	1	Esquerda	Rocha	48W36'08"	25S43'34"	3,110 ± 0,912
93							
94							
95	Cambará	1	Esquerda	Rocha	48W36'08"	25S43'34"	4,956 ± 0,334
96							

TABELA 13 - CONCENTRAÇÕES, MÉDIAS E DESVIOS-PADRÃO DE CÁDMIO (Cd) EM FEZES DE LONTRA COLETADAS EM DIFERENTES REGIÕES

(continua)

Amostra	Local (Rio)	Área	Margem	Substrato	UTM (lon)	UTM (lat)	Méd ± DP (ug g <sup>-1</sup> )
19							
20	Pombas	2	Direita	Areia	48W33'32"	25S41'01"	Nd
21							
22							
23	Pombas	2	Direita	Areia	48W33'21"	25S41'08"	56,676 ± 98,165
24							
97							
98	Pombas	2	Direita	Areia	48W32'09"	25S41'06"	5,437 ± 0,489
99							
25							Nd
26	Guaraguaçu	3	Direita	Areia	48W28'53"	25S37'42"	Nd
27							
28							
29	Guaraguaçu	3	Direita	Areia	48W28'54"	25S36'27"	0,030 ± 0,051
30							
31							
32	Guaraguaçu	3	Direita	Areia	48W29'01"	25S36'27"	0,050 ± 0,086
33							
34							
35	Guaraguaçu	4	Esquerda	Areia	48W29'35"	25S35'20"	Nd
36							
37							
38	Guaraguaçu	4	Esquerda	Areia	48W29'35"	25S35'20"	Nd
39							
40							
41	Guaraguaçu	4	Esquerda	Areia	48W29'35"	25S35'20"	Nd
42							
43							
44	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	Nd
45							
46							
47	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	Nd
48							

TABELA 13 - CONCENTRAÇÕES, MÉDIAS E DESVIOS-PADRÃO DE CÁDMIO (Cd) EM FEZES DE LONTRA COLETADAS EM DIFERENTES REGIÕES

(continua)

Amostra	Local (Rio)	Área	Margem	Substrato	UTM (lon)	UTM (lat)	Méd ± DP (ug g <sup>-1</sup> )
49							
50	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	Nd
51							
52							
53	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	Nd
54							
55							
56	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	0,200 ± 0,226
57							
58							
59	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	0,452 ± 0,480
60							
61							
62	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	Nd
63							
64							
65	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	Nd
66							
67							
68	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	Nd
69							
70							
71	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	Nd
72							
73							
74	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	0,963 ± 1,355
75							
76							
77	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	2,014 ± 0,369
78							
79							
80	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	1,741 ± 0,266
81							

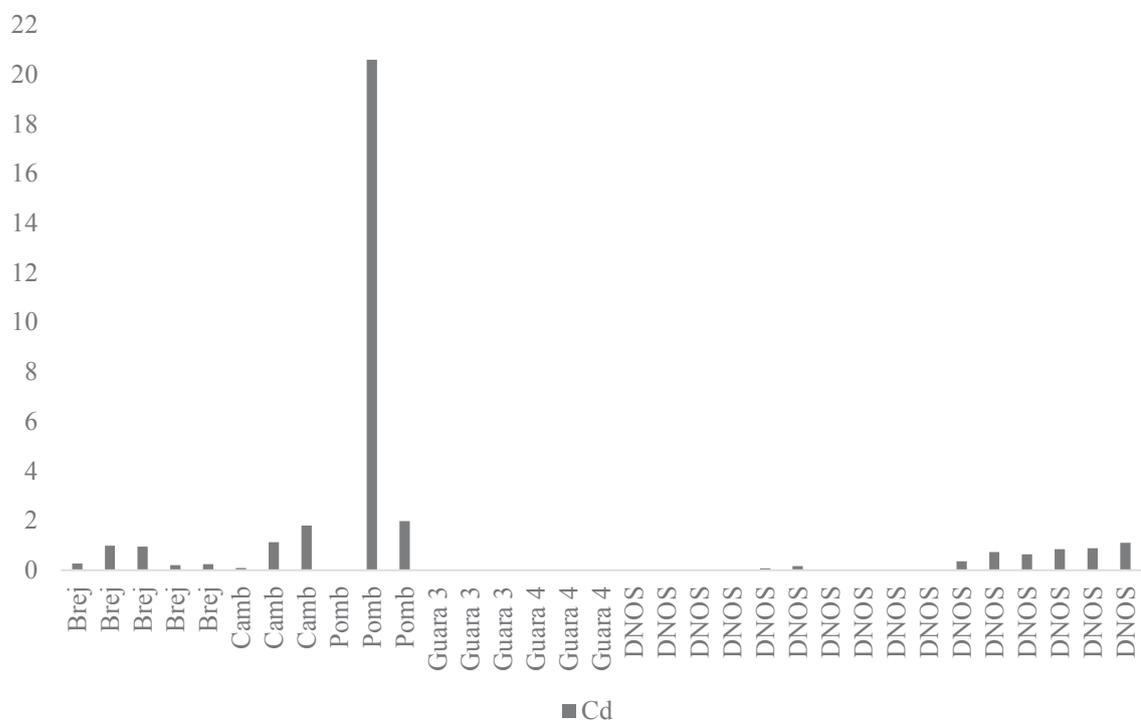
TABELA 13 - CONCENTRAÇÕES, MÉDIAS E DESVIOS-PADRÃO DE CÁDMIO (Cd) EM FEZES DE LONTRA COLETADAS EM DIFERENTES REGIÕES

Amostra	Local (Rio)	Área	Margem	Substrato	UTM (lon)	UTM (lat)	(conclusão)
							Méd ± DP (ug g <sup>-1</sup> )
82	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	2,317 ± 0,280
83							
84							
85	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	2,430 ± 0,752
86							
87							
88	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	3,025 ± 0,356
89							
90							

Nd = não detectado

FONTE: A autora (2017).

FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE CÁDMIO (Cd) ENTRE OS PONTOS DE AMOSTRAGEM



FONTE: A autora (2017).

Partindo-se dos dados tabelados (Tabela 13 FIGURA 10), os valores representados permitiram a construção da representação gráfica (Figura 10 FIGURA 10) e a interpretação das reais circunstâncias e correlações entre os rios amostrados. Pode-se notar que, maioritariamente, nas 19 amostras com Cd detectado, têm-se concentrações baixas, com a exceção do alto valor encontrado no rio das Pombas (amostra 22), na qual a concentração chega a atingir um máximo de  $56,676 \mu\text{g g}^{-1}$ . A média das concentrações para este rio é de  $20,70 \mu\text{g g}^{-1}$ . Os maiores valores encontrados seguem para os rios controle da região serrana, Rio Cambará com concentrações médias de  $2,76 \mu\text{g g}^{-1}$  e Rio Brejatuba com concentrações médias de  $1,44 \mu\text{g g}^{-1}$ . No fim, teve-se resultados também para o Canal DNOS. Neste ponto as concentrações alcançam concentrações médias de  $1,64 \mu\text{g g}^{-1}$ . As menores concentrações detectadas ficaram por conta da área classificada pelas interferências intermediária da maré, ou seja, pela primeira porção do Rio Guaraguaçu na planície litorânea, onde a média dos valores totalizaram  $0,04 \mu\text{g g}^{-1}$ .

O Mn foi determinado em todas as amostras disponibilizadas, tendo corrido um valor mínimo de  $9,512 \mu\text{g g}^{-1}$  e máximo de  $924,7 \mu\text{g g}^{-1}$ . As concentrações por triplicata e as médias e os desvios-padrão podem ser verificados detalhadamente na tabela 14.

TABELA 14 - CONCENTRAÇÕES, MÉDIAS E DESVIOS-PADRÃO DE MANGANÊS (Mn) EM FEZES DE LONTRA COLETADAS EM DIFERENTES REGIÕES

(continua)

Amostra	Local (Rio)	Área	Margem	Substrato	UTM (lon)	UTM (lat)	Méd ± DP (ug g <sup>-1</sup> )
1							
2	Brejatuba	1	Leito	Rocha	48W36'45"	25S38'21"	20,680 ± 0,135
3							
4							
5	Brejatuba	1	Direita	Rocha	48W36'39"	25S38'21"	172,808 ± 7,661
6							
7							
8	Brejatuba	1	Direita	Rocha	48W36'39"	25S38'21"	54,538 ± 1,875
9							
10							
11	Brejatuba	1	Direita	Rocha	48W36'32"	25S38'18"	29,307 ± 1,588
12							
13							
14	Brejatuba	1	Direita	Rocha	48W36'32"	25S38'18"	116,481 ± 1,007
15							

TABELA 14 - CONCENTRAÇÕES, MÉDIAS E DESVIOS-PADRÃO DE MANGANÊS (Mn) EM FEZES DE LONTRA COLETADAS EM DIFERENTES REGIÕES

(continua)

Amostra	Local (Rio)	Área	Margem	Substrato	UTM (lon)	UTM (lat)	Méd ± DP (ug g <sup>-1</sup> )
16							
17	Cambará	1	Esquerda	Rocha	48W36'08"	25S43'34"	236,258 ± 9,422
18							
91							
92	Cambará	1	Esquerda	Rocha	48W36'08"	25S43'34"	40,176 ± 0,281
93							
94							
95	Cambará	1	Esquerda	Rocha	48W36'08"	25S43'34"	59,889 ± 1,431
96							
19							
20	Pombas	2	Direita	Areia	48W33'32"	25S41'01"	924,700*
21							
22							
23	Pombas	2	Direita	Areia	48W33'21"	25S41'08"	127,692 ± 8,107
24							
97							
98	Pombas	2	Direita	Areia	48W32'09"	25S41'06"	150,128 ± 15,375
99							
25							
26	Guaraguaçu	3	Direita	Areia	48W28'53"	25S37'42"	285,803 ± 13,233
27							
28							
29	Guaraguaçu	3	Direita	Areia	48W28'54"	25S36'27"	44,644 ± 2,872
30							
31							
32	Guaraguaçu	3	Direita	Areia	48W29'01"	25S36'27"	175,577 ± 2,424
33							
34							
35	Guaraguaçu	4	Esquerda	Areia	48W29'35"	25S35'20"	42,060 ± 3,312
36							
37							
38	Guaraguaçu	4	Esquerda	Areia	48W29'35"	25S35'20"	9,512 ± 0,155
39							

TABELA 14 - CONCENTRAÇÕES, MÉDIAS E DESVIOS-PADRÃO DE MANGANÊS (Mn) EM FEZES DE LONTRA COLETADAS EM DIFERENTES REGIÕES

(continua)

Amostra	Local (Rio)	Área	Margem	Substrato	UTM (lon)	UTM (lat)	Méd ± DP (ug g <sup>-1</sup> )
40							
41	Guaraguaçu	4	Esquerda	Areia	48W29'35"	25S35'20"	35,252 ± 1,281
42							
43							
44	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	58,315 ± 1,772
45							
46							
47	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	78,996 ± 1,660
48							
49							
50	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	119,349 ± 2,484
51							
52							
53	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	75,274 ± 1,964
54							
55							
56	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	116,904 ± 10,583
57							
58							
59	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	43,190 ± 5,674
60							
61							
62	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	76,110 ± 4,427
63							
64							
65	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	70,256 ± 1,743
66							
67							
68	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	35,744 ± 3,035
69							
70							
71	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	119,812 ± 3,874
72							

TABELA 14 - CONCENTRAÇÕES, MÉDIAS E DESVIOS-PADRÃO DE MANGANÊS (Mn) EM FEZES DE LONTRA COLETADAS EM DIFERENTES REGIÕES

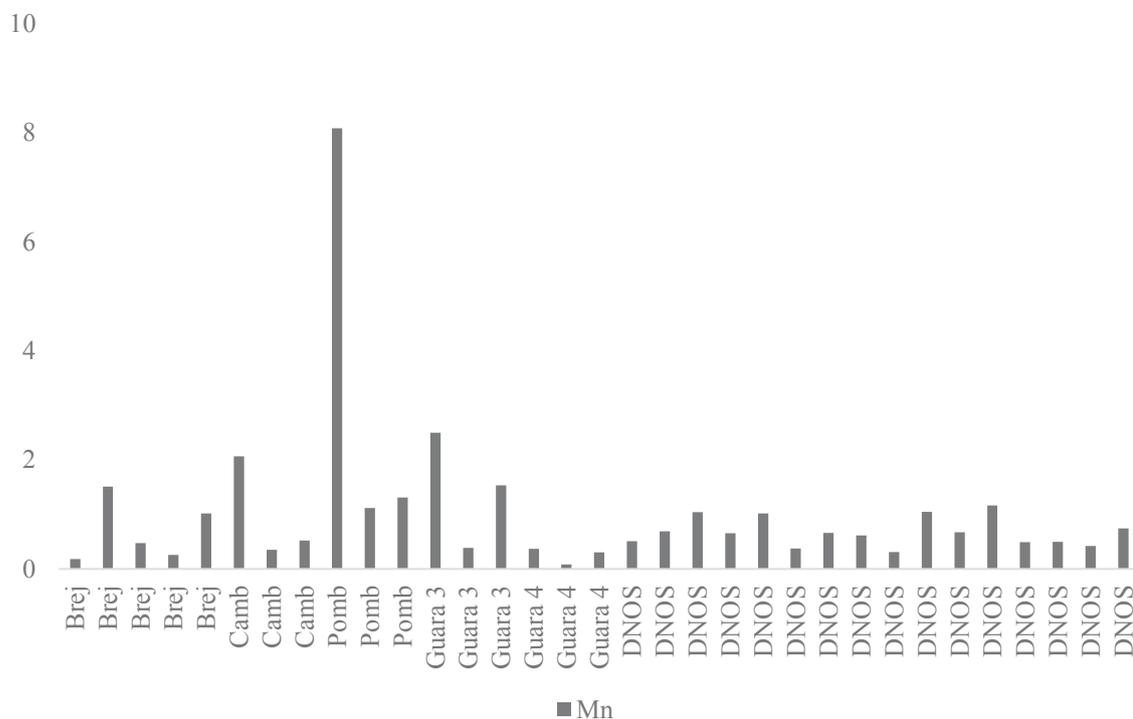
Amostra	Local (Rio)	Área	Margem	Substrato	UTM (lon)	UTM (lat)	(conclusão)
							Méd ± DP (ug g <sup>-1</sup> )
73							
74	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	76,809 ± 2,259
75							
76							
77	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	133,116 ± 1,274
78							
79							
80	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	56,458 ± 3,518
81							
82							
83	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	56,792 ± 3,358
84							
85							
86	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	48,520 ± 6,712
87							
88							
89	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	85,140 ± 5,707
90							

Nd = não detectado

\* Valor único entre as triplicatas e sem DP (desvio-padrão).

FONTE: A autora (2017).

FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE MANGANÊS (Mn) ENTRE OS PONTOS DE AMOSTRAGEM



FONTE: A autora (2017).

No gráfico (Figura 11) podem ser observadas as concentrações de Mn em todas as amostras coletadas ao longo das cinco áreas selecionadas para o presente estudo. Novamente, pôde-se perceber resultados bastante elevados para o Rio das Pombas (amostra 21), onde a concentração de Mn foi de 924,7  $\mu\text{g g}^{-1}$ . A média das concentrações para este rio é de 400,84  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Para os demais, as médias são: Brejatuba com 78,76  $\mu\text{g g}^{-1}$ , Cambará com 112,10  $\mu\text{g g}^{-1}$ , Guaraguaçu área 3 com 168,67  $\mu\text{g g}^{-1}$ , Guaraguaçu área 4 com 28,94  $\mu\text{g g}^{-1}$ , e Canal DNOS com 78,17  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Em ordem decrescente, os pontos com maiores concentrações encontraram-se na seguinte conformação: Rio das Pombas > Guaraguaçu área 3 > Cambará > Brejatuba > DNOS > Guaraguaçu área 4.

O Pb foi determinado em 16 amostras, representando 48,48% do total de amostras analisadas e tendo corrido um valor mínimo de 1,348  $\mu\text{g g}^{-1}$  e máximo de 27,327  $\mu\text{g g}^{-1}$ . As concentrações por triplicata e as médias e os desvios-padrão podem ser verificados detalhadamente na tabela 15 logo abaixo.

TABELA 15 - CONCENTRAÇÕES, MÉDIAS E DESVIOS-PADRÃO DE CHUMBO (Pb) EM FEZES DE LONTRA COLETADAS EM DIFERENTES REGIÕES

							(continua)
Amostra	Local (Rio)	Área	Margem	Substrato	UTM (lon)	UTM (lat)	Méd ± DP (ug g <sup>-1</sup> )
1							
2	Brejatuba	1	Leito	Rocha	48W36'45"	25S38'21"	Nd
3							
4							
5	Brejatuba	1	Direita	Rocha	48W36'39"	25S38'21"	Nd
6							
7							
8	Brejatuba	1	Direita	Rocha	48W36'39"	25S38'21"	Nd
9							
10							
11	Brejatuba	1	Direita	Rocha	48W36'32"	25S38'18"	Nd
12							
13							
14	Brejatuba	1	Direita	Rocha	48W36'32"	25S38'18"	Nd
15							
16							
17	Cambará	1	Esquerda	Rocha	48W36'08"	25S43'34"	Nd
18							
91							
92	Cambará	1	Esquerda	Rocha	48W36'08"	25S43'34"	8,687*
93							
94							
95	Cambará	1	Esquerda	Rocha	48W36'08"	25S43'34"	Nd
96							
19							
20	Pombas	2	Direita	Areia	48W33'32"	25S41'01"	15,688*
21							
22							
23	Pombas	2	Direita	Areia	48W33'21"	25S41'08"	7,589 ± 7,930
24							
97							
98	Pombas	2	Direita	Areia	48W32'09"	25S41'06"	Nd
99							
25							
26	Guaraguaçu	3	Direita	Areia	48W28'53"	25S37'42"	Nd
27							

TABELA 15 - CONCENTRAÇÕES, MÉDIAS E DESVIOS-PADRÃO DE CHUMBO (Pb) EM FEZES DE LONTRA COLETADAS EM DIFERENTES REGIÕES

							(continua)
Amostra	Local (Rio)	Área	Margem	Substrato	UTM (lon)	UTM (lat)	Méd ± DP (ug g <sup>-1</sup> )
28							
29	Guaraguaçu	3	Direita	Areia	48W28'54"	25S36'27"	Nd
30							
31							
32	Guaraguaçu	3	Direita	Areia	48W29'01"	25S36'27"	Nd
33							
34							
35	Guaraguaçu	4	Esquerda	Areia	48W29'35"	25S35'20"	Nd
36							
37							
38	Guaraguaçu	4	Esquerda	Areia	48W29'35"	25S35'20"	Nd
39							
40							
41	Guaraguaçu	4	Esquerda	Areia	48W29'35"	25S35'20"	Nd
42							
43							
44	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	Nd
45							
46							
47	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	Nd
48							
49							
50	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	3,509 ± 4,609
51							
52							
53	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	7,518 ± 3,521
54							
55							
56	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	Nd
57							
58							
59	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	4,193 ± 3,631
60							

TABELA 15 - CONCENTRAÇÕES, MÉDIAS E DESVIOS-PADRÃO DE CHUMBO (Pb) EM FEZES DE LONTRA COLETADAS EM DIFERENTES REGIÕES

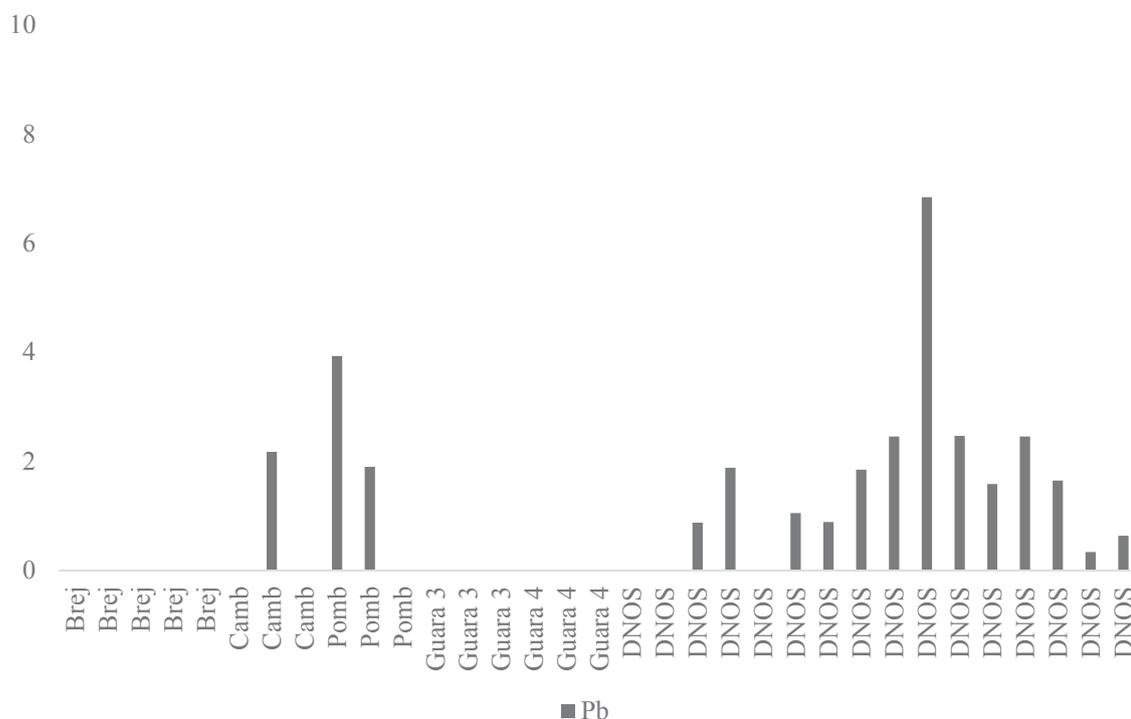
							(continua)
Amostra	Local (Rio)	Área	Margem	Substrato	UTM (lon)	UTM (lat)	Méd ± DP (ug g <sup>-1</sup> )
61							
62	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	3,542 ± 3,937
63							
64							
65	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	7,388 ± 11,679
66							
67							
68	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	9,816 ± 5,074
69							
70							
71	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	27,327 ± 12,848
72							
73							
74	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	9,855 ± 9,898
75							
76							
77	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	6,329 ± 2,921
78							
79							
80	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	9,810 ± 3,653
81							
82							
83	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	6,580 ± 2,836
84							
85							
86	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	1,348 ± 1,403
87							
88							
89	Dnos	5	Trapiche	Concreto	48W21'41"	25S34'09"	2,552*
90							

Nd = não detectado

\* Valor único entre as triplicatas e sem DP (desvio-padrão).

FONTE: A autora (2017).

FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE CHUMBO (PB) ENTRE OS PONTOS DE AMOSTRAGEM

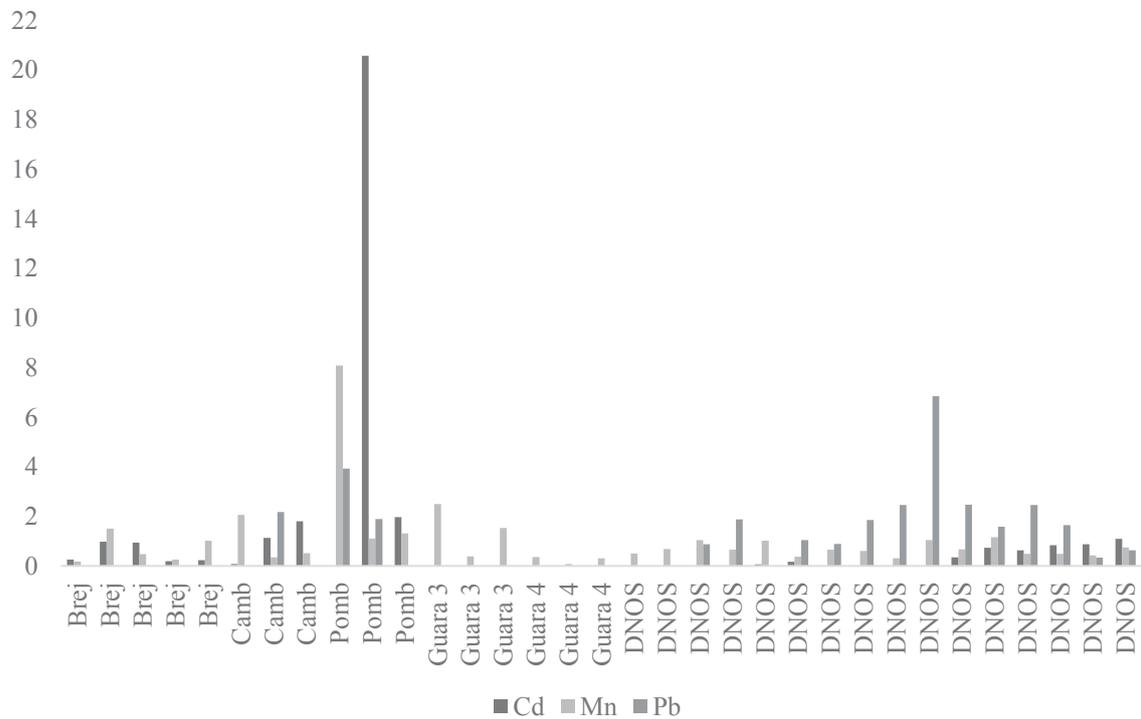


FONTE: A autora (2017).

As determinações de Pb pelas áreas amostradas diferiu quando comparadas ao Cd e ao Mn, sendo que o mesmo pode ser verificado através da representação gráfica (Figura 12). Esta descreveu nitidamente apenas duas divergências quanto aos altos valores distribuídos por entre as amostras. Os mais consideráveis resultados para este elemento permaneceram, assim como para Cd e Mn, proeminentes para o Rio das Pombas (amostras 70, 71 e 72). Por outro lado, distinguiram-se pelos valores encontrados no Canal DNOS e pela ausência nos Rios Brejatuba, Cambará e Guaraguaçu. No Rio das Pombas, as médias de concentrações foram de 7,76  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Enquanto que no DNOS foram de 6,235  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Os resultados fornecidos e todas as suas informações correspondentes encontram-se resumidas no gráfico representado pela figura 13. A união destes gráficos permite uma ampla visualização das concentrações obtidas pelo método F AAS para os três elementos detectados. Demonstra a existência de uma anormalidade nos rios de cabeceira, selecionados como rios de controle em função da localização de cada um deles, assim como da importância para a preservação dos remanescentes de Floresta Atlântica e de sua endêmica biodiversidade.

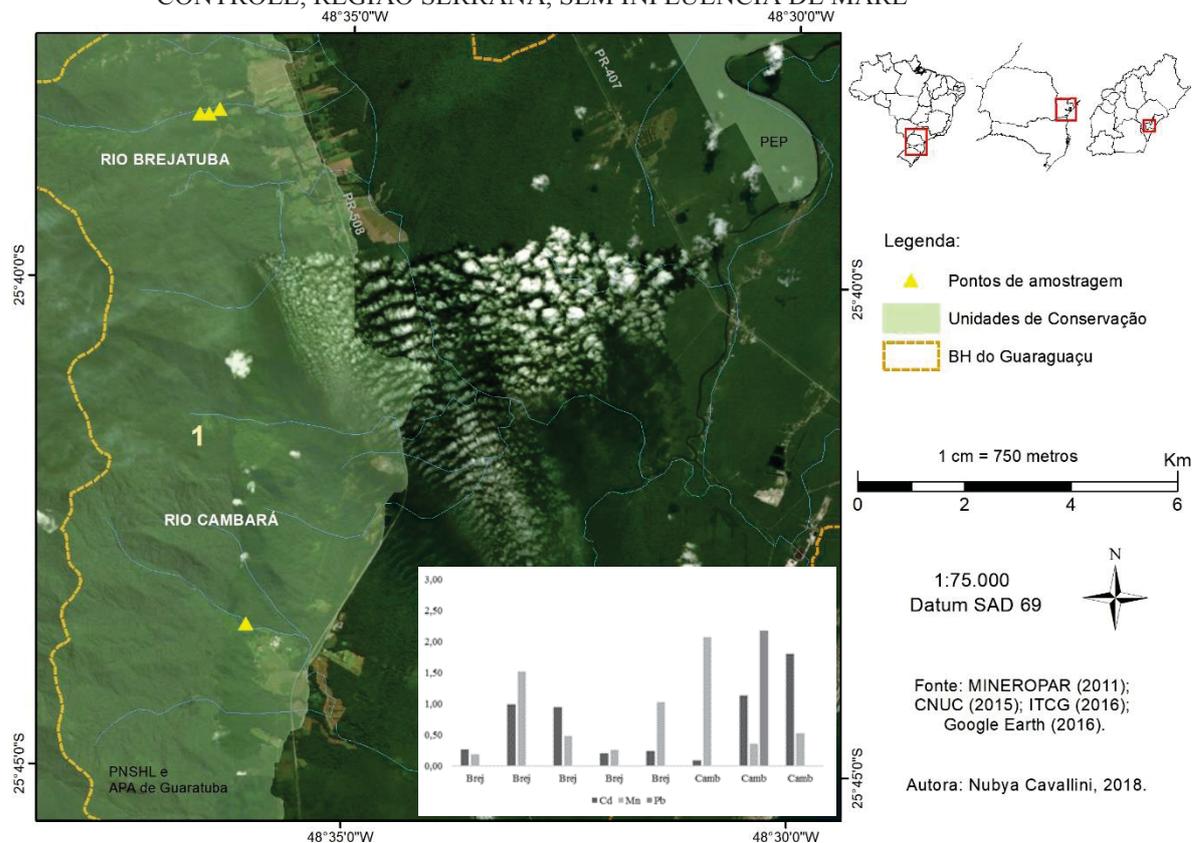
FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA EM BARRAS DA DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE Cd, Mn e Pb ENTRE OS PONTOS DE AMOSTRAGEM



FONTE: A autora (2017).

Ademais, a partir dos mapas individuais das áreas e pontos de amostragem, representados pelas figuras 14, 15, 16 e 17, permitiu contemplar as possíveis fontes dos contaminantes e tecer pressupostas teorias acerca da contaminação ambiental da Bacia do Rio Guaraguaçu e, de novo, de todo um ecossistema que encontra-se interligado aos demais pelos intensos e constantes fluxos de energia.

FIGURA 14 - MAPA DA DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE Cd, Mn e Pb NOS RIOS CONTROLE, REGIÃO SERRANA, SEM INFLUÊNCIA DE MARÉ



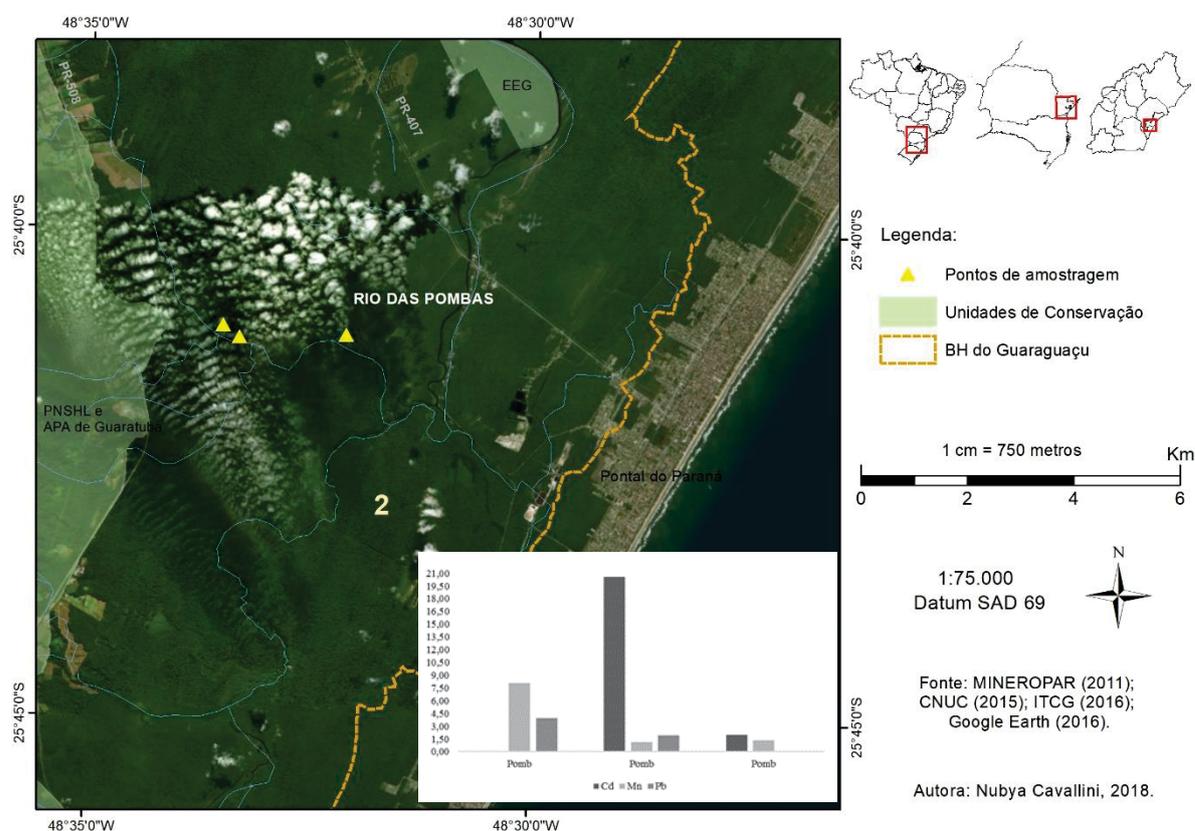
FONTE: Apresentada na imagem.

A área representada pela figura 14 mostra visualmente as concentrações de Cd, Mn e Pb nos rios localizados na vertente serrana, quais presumivelmente deveriam ter apresentado valores nulos ou próximos disso para contaminantes inorgânicos, uma vez que parte do Rio Brejatuba e do Rio Cambará, estão localizados na unidade de conservação de proteção integral do Parque Nacional Saint-Hilaire/Lange. Apesar de terem sido selecionados como rios de controle, pôde-se observar que, dentre os três elementos metálicos analisados, o Mn foi o que se destacou com maiores teores em todas as unidades amostrais. Sendo que a relação entre Cd, Mn e Pb pôde ser estabelecida pela seguinte configuração:  $Pb < Cd < Mn$ .

Desta forma, iniciando a leitura da contaminação em ordem crescente de presença de elementos metálicos e, portanto, pelo Pb, pôde-se observar que apenas uma amostra (amostra 93) coletada no Rio Cambará teve seu valor detectado. Com uma média de concentração em  $8,687 \mu\text{g g}^{-1}$ , expressou uma porcentagem de 12,5% do total amostrado. Para o elemento Cd, todas as oito amostras (amostras 1 a 18 e amostras 91 a 96) demonstraram presença do contaminante. Pôde-se observar que, apesar da proximidade das distâncias entre os pontos coletados, a detecção das concentrações não seguiu um padrão. A primeira metade das amostras expressaram valores com médias entre  $0,222 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $0,718 \mu\text{g g}^{-1}$  e, as demais, médias mínimas

de 2,605  $\mu\text{g g}^{-1}$  e máximas de 5,437  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Já o Mn, todas as amostras apresentaram-se contaminadas (amostras 1 a 18 e amostras 91 a 96) com concentrações médias que variaram dos 20,680  $\mu\text{g g}^{-1}$  até os 236,258  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Assim como para o Cd, não seguiram parâmetros homogêneos. Ainda, estes valores corroboram a afirmação da proeminência comparativa aos demais analitos.

FIGURA 15 - MAPA DA DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE Cd, Mn e Pb NO RIO DAS POMBAS, ÁREA 2, BAIXA INFLUÊNCIA DE MARÉ

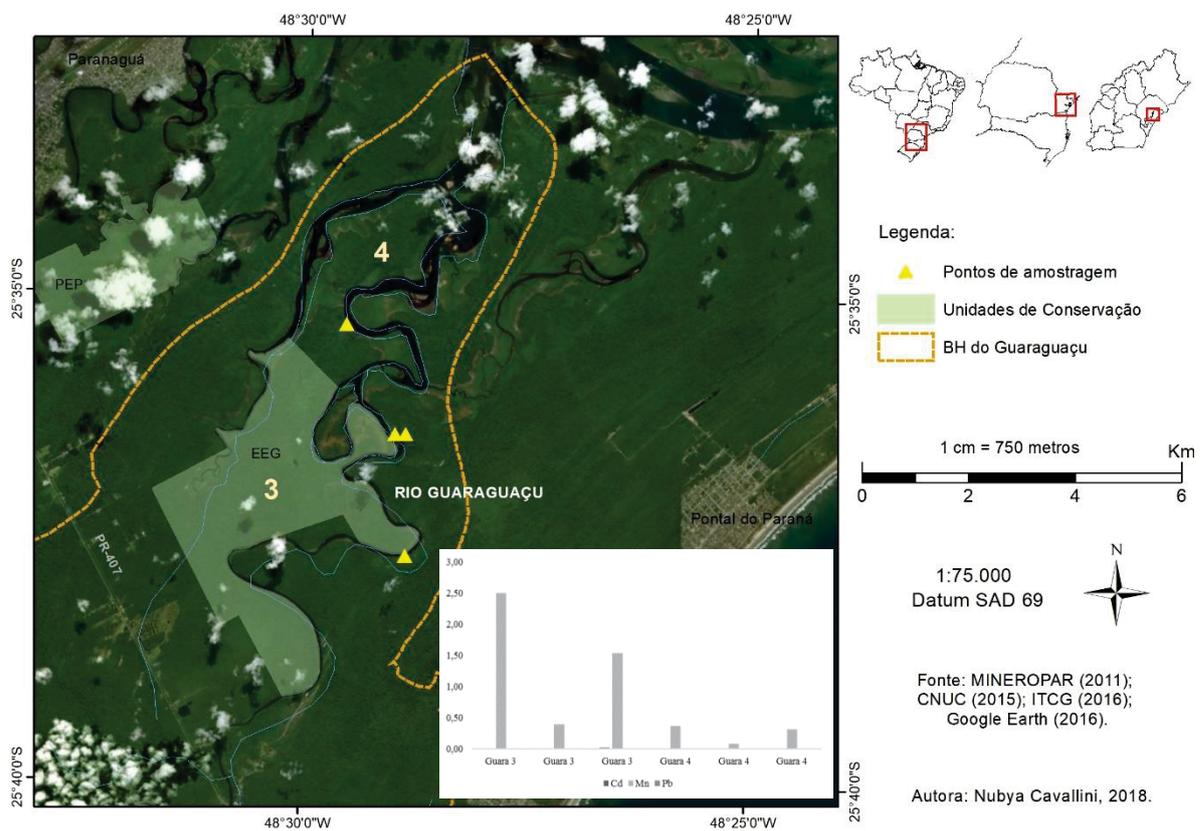


FONTE: Apresentada na imagem.

O Rio das Pombas (Figura 15), ao indicar as amostragens referentes à área de baixas influências de marés, mostrou variadas concentrações de Cd, Mn e Pb. De forma semelhante aos Rios Brejatuba e Cambará, este rio também deveria ter apresentado valores nulos ou próximos de zero para os íons metálicos em questão, dado que é uma importante fonte de captação de água para abastecimento dos municípios litorâneos, ou seja, é desejável que seja uma área livre de contaminação. Contudo, o cenário que se identificou foi o oposto ao que se presumia. As inter-correlações entre Cd, Mn e Pb mais uma vez se estabeleceram pela seguinte conformação:  $\text{Pb} < \text{Cd} < \text{Mn}$ .

Para o elemento Pb, pôde-se detectar que duas das três amostras coletadas estavam contaminadas. A amostra 21 apresentou  $15,688 \mu\text{g g}^{-1}$  como valor único e sem desvio padrão. Já as amostras em triplicatas 22, 23 e 24, expressaram concentração média de  $7,589 \mu\text{g g}^{-1}$ . O Cd também teve concentrações médias detectadas em duas das três amostras analisadas. Das três amostras totais, uma apresentou a concentração média máxima de  $56,676 \mu\text{g g}^{-1}$  e média mínima de  $5,437 \mu\text{g g}^{-1}$ . Por fim, o Mn revelou novamente uma sobreposição aos demais contaminantes, indicando concentrações médias decrescentes de  $924,70 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $150,128 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $127,692 \mu\text{g g}^{-1}$ . Em todos os casos descritos, não houve proporcionalidade entre as concentrações dos elementos amostrados entre pontos relativamente próximos entre si.

FIGURA 16 - MAPA DA DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE Cd, Mn e Pb NO RIO GUARAGUAÇU, ÁREAS 3 E 4, ALTA INFLUÊNCIA E INFLUÊNCIA INTERMEDIÁRIA DE MARÉ

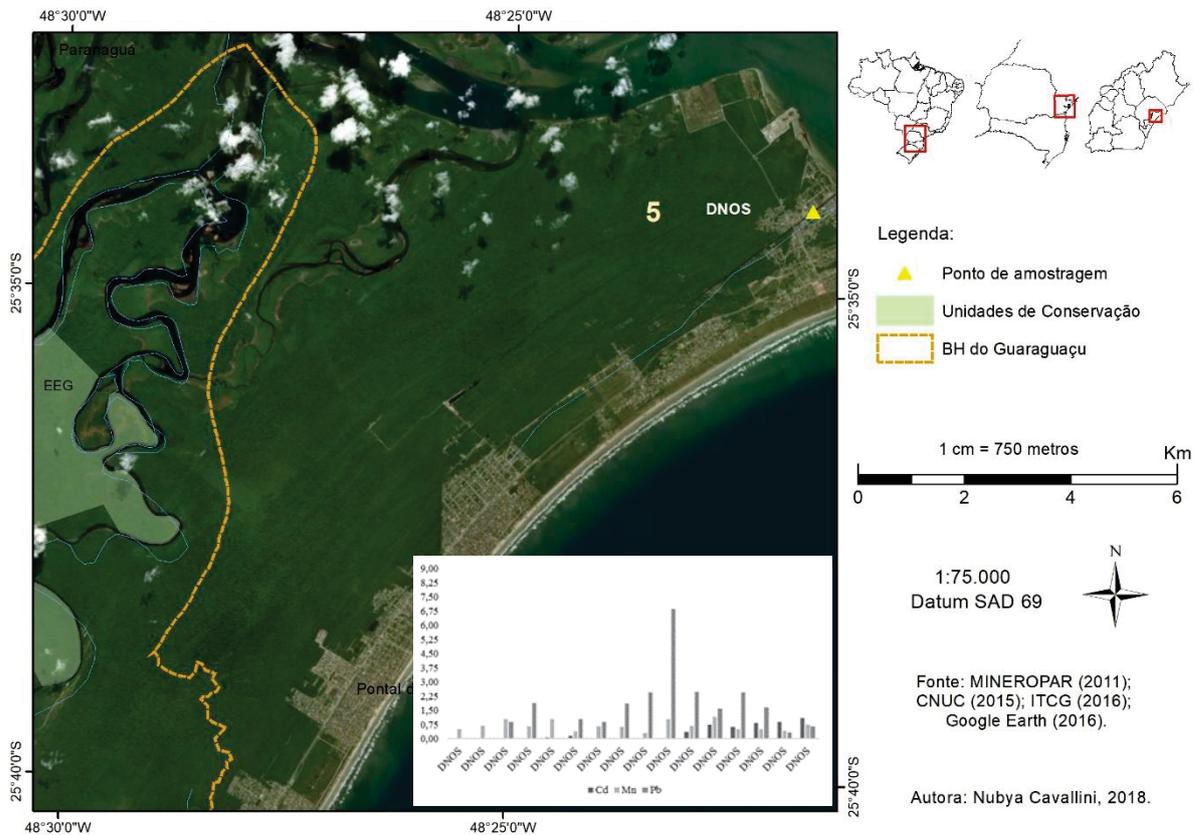


FONTE: Apresentada na imagem.

O Rio Guaraguaçu (Figura 16) foi classificado em duas áreas de amostragem em função das influências de marés e das distâncias até a foz no Canal da Cotinga. Logo, realizou-se campanhas de amostragem e coleta de material nas áreas denominadas de Rio Guaraguaçu (área 3) e Rio Guaraguaçu (área 4). O Rio Guaraguaçu (área 3) localiza-se nos entornos

imediatos da Estação Ecológica do Guaraguaçu. Pelo gráfico apresentado na imagem (Figura 16) verificou-se as diferenças entre as concentrações de Cd e Mn e a sobreposição de Mn sobre o Cd e, ainda mais, da área 3 para com a área 4. Quanto à presença de Cd na área 3, foi detectado a média de  $0,04 \mu\text{g g}^{-1}$  e ausente para a área 4. Para o Mn na área 3 obteve-se médias respectivamente na ordem de  $285,803 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $44,644 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $175,577 \mu\text{g g}^{-1}$ . Contra  $42,060 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $9,512 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $35,252 \mu\text{g g}^{-1}$  para a área 4.

FIGURA 17 - MAPA DA DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE Cd, Mn e Pb NO CANAL DNOS, ÁREA 5, ELEVADA INFLUÊNCIA DE MARÉ



FONTE: Apresentada na imagem.

O Canal DNOS (Figura 17) foi, entre todas as áreas selecionadas, que revelou um maior número de amostras e de concentrações médias para os três metais. Por ser um canal artificial com intensos processos antrópicos, em especial o transporte marítimo de lazer que abriga as estruturas físicas de embarque para o Parque Estadual da Ilha do Mel e seus atrativos turísticos. Foram analisadas 16 amostras, das quais: oito apresentaram concentrações para os três elementos; três para Mn e Pb; duas para Mn e Cd; e, três apenas para Mn. O mesmo quer dizer que, dentre as 16 amostras, oito não apresentaram contaminação por Cd e as oito demais apresentaram valores mínimos de  $0,200 \mu\text{g g}^{-1}$  e máximos de  $3,025 \mu\text{g g}^{-1}$ ; três estavam nulas

para Pb, estando o restante variando entre 1,348  $\mu\text{g g}^{-1}$  e 27,327  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; e, uma totalidade para Mn com concentrações mínimas de 35,744  $\mu\text{g g}^{-1}$  e máximas de 133,116  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

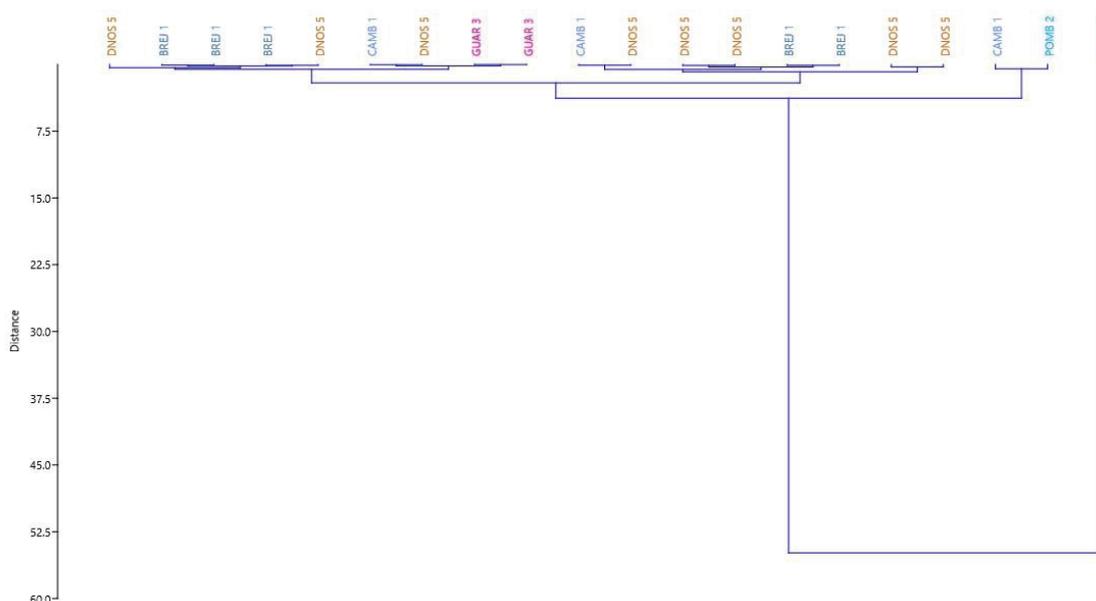
#### 5.4 Análise multivariada de dados: agrupamentos

As leituras foram feitas da direita para esquerda, no qual as linhas verticais (eixo y) indicam as distâncias entre os grupos formados, e a posição da reta na escala (eixo x) representa os grupos unidos onde as variáveis foram agrupadas por ordem decrescente de semelhança. A avaliação, seguiu a semelhança em termos de distância euclidiana entre pares de objetos, sendo que os que possuíam menores distâncias um do outro eram mais similares entre si e comuns ao conjunto de variáveis. Ou seja, menores distâncias entre os pontos indicam maior similaridade entre as amostras; grandes aumentos na heterogeneidade indicam a união de agrupamentos dissimilares naquele estágio; e, conglomerados que se apresentaram bem desassociados são distintos (MOITA NETO; MOITA, 1998; VICINI; SOUZA, 2005; HAIR et al., 2009).

A partir de processos de aglomeração, os resultados expressos em concentrações médias ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) gradualmente se combinaram, se uniram e se convergiram homogeneamente até à formação de um único e abrangente agrupamento agregado com significativa relevância para a classificação particularmente desejada (MOITA NETO; MOITA, 1998; VICINI; SOUZA, 2005; MANLY, 2008; HAIR et al., 2009).

Para o elemento metálico Cd obteve-se o dendrograma representado pela Figura 18.

FIGURA 18 - DENDROGRAMA DAS DETERMINAÇÕES QUANTITATIVAS DE CÁDMIO (Cd)

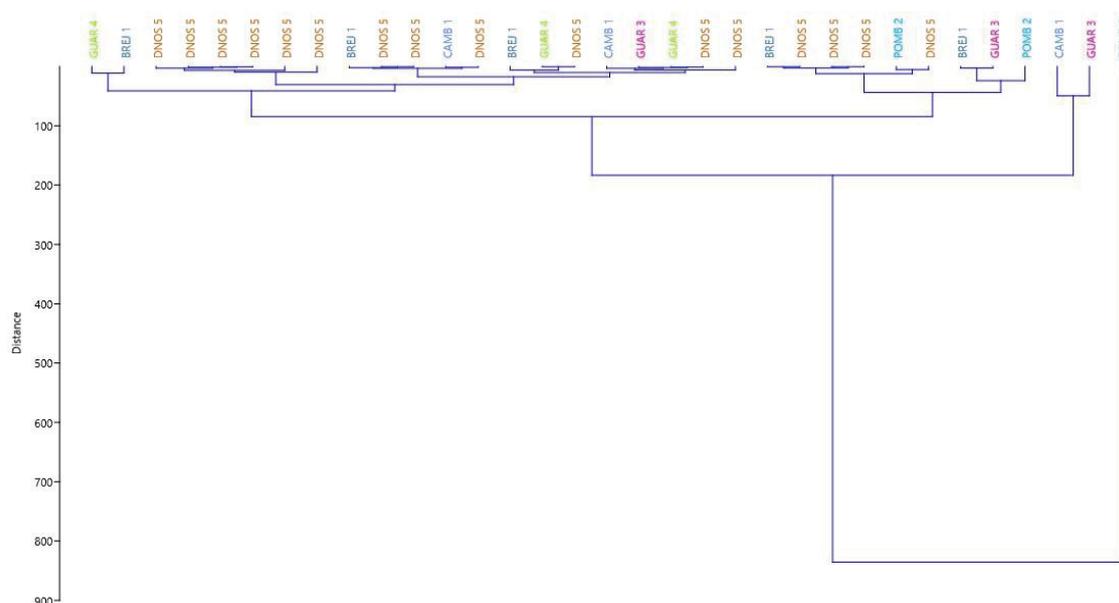


FONTE: A autora (2017).

Nesta representação gráfica, primeiramente, pôde-se constatar grupos distintos que se agregaram analogicamente em função de suas correspondências. Iniciando a partir dos agrupamentos dissimilares, foi observado o do Rio das Pombas. Fato este que chama a atenção pela grande heterogeneidade do mesmo para com o conjunto dos demais rios. Esta observação atípica, indicada por um valor discrepante e isolado, mostra uma realidade verdadeiramente anormal, a qual pode ser verificada com base na tabela 13 e nos gráficos apresentados pelas figuras 10, 11, 12, 13 e 15. Por outras palavras, o mesmo quer dizer que o Rio das Pombas é o ponto de amostragem de menor similaridade, pois não apresenta fortes correlações com as demais áreas. Depois do Rio das Pombas, a menor semelhança com outros rios é demonstrada pelo par Rio das Pombas e Cambará altamente correlacionados. Apesar desta similaridade entre si, ainda mantiveram certa correspondência ou algum ponto em comum com o grupo de menores distâncias compostos por ele, DNOS e Guaraguaçu na altura das influências intermediárias das marés. Significando que as concentrações de Cd entre estes três pontos de amostragem possuíam fortes correlações. Mas superior ainda quando comparado e associado ao canal DNOS. Este por sua vez, além da situação já mencionada, possuiu correlações ainda mais fortes com o Rio Brejatuba, sendo a afirmativa corroborada pelas ocorrências de menores distâncias entre seus grupos individuais. No fim, entre os pares, entre aqueles que possuíam menores distâncias um do outro, Rio Brejatuba, Canal DNOS e Guaraguaçu (área 3) eram os mais similares entre si e comuns ao conjunto de variáveis. Logo, pôde-se verificar que este ponto de amostragem possui grandes semelhanças diretas, principalmente, com o Rio Brejatuba.

As determinações de Mn foram representadas pelo dendrograma (Figura 19) em agrupamentos por ordem de semelhança que gradualmente se uniram até a convergência para uma única representação das dinâmicas singulares da contaminação por Mn.

FIGURA 19 - DENDROGRAMA DAS DETERMINAÇÕES QUANTITATIVAS DE MANGANÊS (Mn)



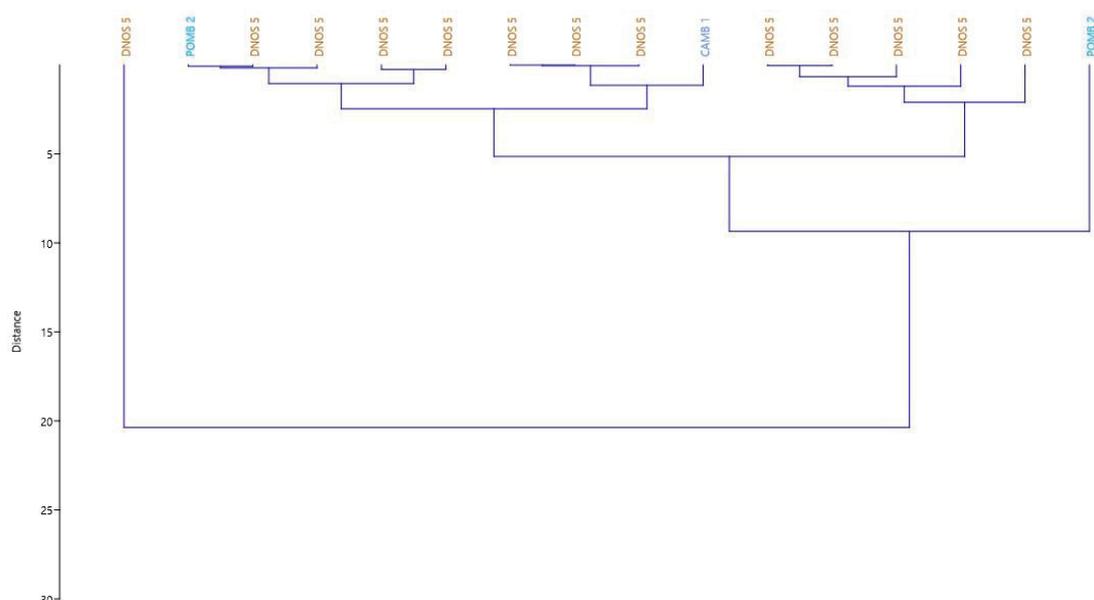
FONTE: A autora (2017).

A totalidade dos grupos foi distinguida em dois blocos, sendo o da direita, menor em números de combinações, e o da esquerda, o oposto. Pôde-se perceber também que, além de um maior número de combinações, o grande grupo da esquerda apresentou distâncias significativamente mais estreitas quando comparadas ao grupo direito. Inicia-se a descrição dos resultados apresentados por este *cluster* pelos grupos da direita. Novamente, pôde-se observar o *outgroup* do Rio das Pombas, o qual é formado pelo fato desta variável possuir pouca similaridade em relação às outras. Após o evento, este rio apareceu mais duas vezes no agrupamento. Primeiramente, isolado, estando em forte ligação com o par Rio Guaraguaçu (área 3) e Rio Brejatuba e, posteriormente, no momento em que esta última junção mencionada se une a um outro grupo de variáveis onde existiram três pares similares: respectivamente, entre um ponto provindo do canal DNOS e Rio das Pombas; do DNOS-DNOS; e, por fim, do DNOS e Rio Brejatuba. De modo a finalizar a análise dos resultados do lado direito do dendrograma, estes grupos descritos se distinguem pelas distâncias estabelecidas entre as variáveis envolvidas, onde Canal DNOS e Rio Brejatuba e Canal DNOS-Canal DNOS apresentaram-se mais fortalecidas em comparação às distâncias entre Canal DNOS e Rio das Pombas. Estes três subgrupos se uniram com significativas distâncias ao lado esquerdo do *cluster*, cuja análise se inicia em sequência. Quanto ao lado esquerdo, teve-se também amostras isoladas referente ao Canal DNOS, Rio Guaraguaçu (área 3), Rio Cambará e Rio Brejatuba, os quais se distingue das amostras do Rio das Pombas pelas significativas menores distâncias medidas entre os demais

conglomerados. O ponto isolado referente ao Rio Guaraguaçu (área 3) se une ao par Rio Guaraguaçu (área 4) e Canal DNOS, o qual recebe o grupo isolado do Rio Cambará que, por sua vez, integra a amostra isolada relacionada ao Canal DNOS. Os demais grupos externos foram concernentes ao Rio Brejatuba. No primeiro caso, este conecta-se ao par correlacionado entre Canal DNOS e Rio Guaraguaçu 4. E já no último, aos pares similares DNOS-Cambará e DNOS-DNOS. Logo, pôde-se notar que a maior representação no *cluster* ficou a cargo das amostras do canal DNOS, pois o ponto de amostragem apareceu em todos os outros grupos mais similares. Ao passo que o final do agrupamento esquerdo apresentou um grupo de seis amostras provindas do canal DNOS altamente interligadas entre si. Posteriormente, pôde-se verificar que este ponto de amostragem possui grandes semelhanças diretas, na respectiva ordem, com o Rio Guaraguaçu 4, com o Rio Brejatuba, com o Rio Cambará e com o Rio das Pombas. No fim, o encerramento do *cluster* geral se deu através do último agrupamento, o qual apareceu na forma de par entre o Rio Brejatuba e Rio Guaraguaçu 4 e como o mais fraco dentre os esquerdos, que foi também o mais variado em composição.

O agrupamento (Figura 20) descreve as possíveis interações de processos contaminantes por Pb distribuídos pelas áreas de amostragem.

FIGURA 20 - DENDROGRAMA DAS DETERMINAÇÕES QUANTITATIVAS DE CHUMBO (Pb)



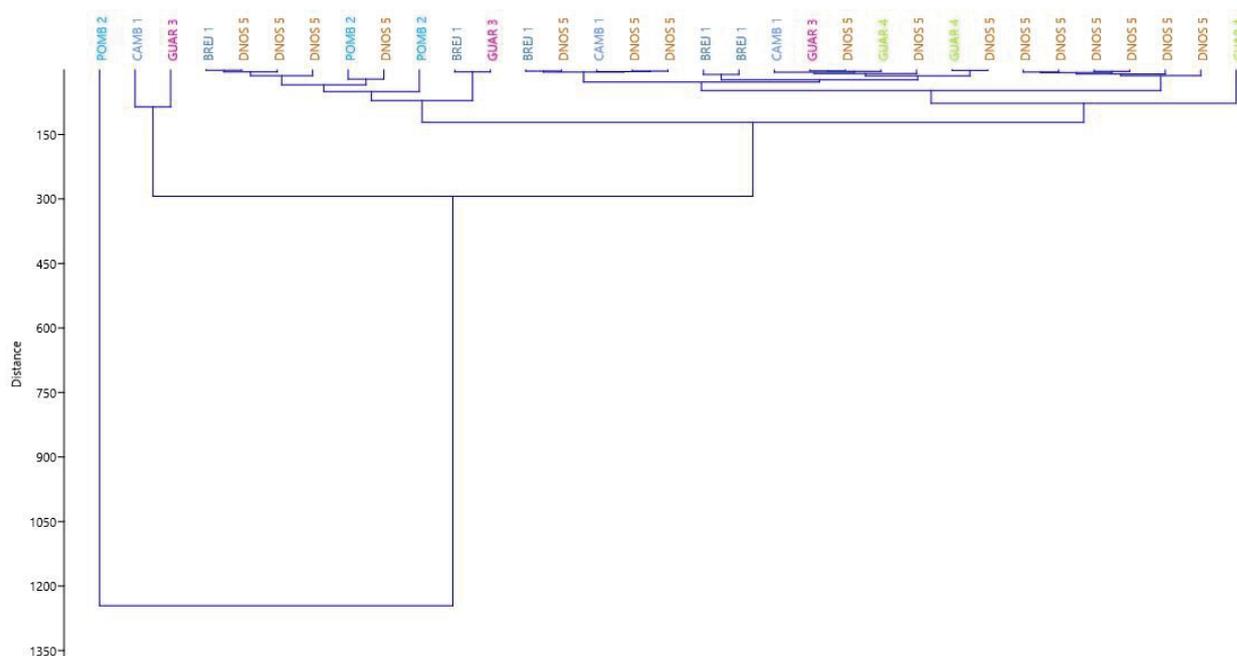
FONTE: A autora (2017).

Quando comparado aos anteriores para Cd (Figura 18) e Mn (Figura 19), o Pb (Figura 20) mostrou uma variação diferenciada quanto ao grupo mais heterogêneo. Antes caracterizado

pelo Rio das Pombas e, agora neste cenário, pelo Canal DNOS. Entretanto, a situação não se alterou de maneira discrepante, dado que o Rio das Pombas ainda seguiu sendo dissimilar, só que em menores distâncias do que nos casos anteriores. Apesar disto, em todas as próximas uniões analisadas, o mesmo ponto do Rio das Pombas apareceu uma vez em menor distância, representando maior semelhança, ou seja, em um conjunto com forte ligação com o Canal DNOS. Exceto por isso, e pelo segundo grupo, ou grupo do meio, onde um *outgroup* proveniente do Rio Cambará se liga ao trio DNOS, todo o processo impactante por Pb encontrou-se reunido em relevantes ligações entre as amostras oriundas do Canal DNOS.

A partir dos resultados individuais para Cd, Mn e Pb, uma nova representação gráfica foi elaborada de forma a reunir os dados e ilustrar as perspectivas interacionais entre o trio de elementos metálicos (Figura 21).

FIGURA 21 - DENDROGRAMA DAS DETERMINAÇÕES QUANTITATIVAS DE CÁDMIO (Cd), MANGANÊS (Mn) E CHUMBO (Pb)



FONTE: A autora (2017).

Ao principiar pelas frequências de grupos isolados, observou-se um *cluster* cujas primeiras correlações ocorreram essencialmente por dissimilaridade. Da esquerda para a direita, o Rio das Pombas foi o rio que apresentou as maiores distâncias de todos os outros grupos do conglomerado. Seguido pelo par Rio Cambará e Rio Guaraguaçu (área 3) e depois, pelo grupo externo do Rio Guaraguaçu (área 4) na extrema direita. O Guaraguaçu (área 4) estava bem menos distante e, portanto, mais semelhante das demais variáveis. Na continuação dos grupos

da esquerda, imediatamente após os dois agrupamentos menos semelhantes para a totalidade do *cluster*, teve-se a presença do par Brejatuba e DNOS, cuja distância indicou uma forte similaridade entre ele. Este par se ligou sucessivamente à três pontos procedentes do Canal DNOS, sendo que este agrupamento se uniu a um outro par formado pelo Rio das Pombas e Canal DNOS e, ainda depois, um pouco mais distante, ao grupo isolado do reincidente Rio das Pombas. Logo, a confluência entre Brejatuba, DNOS e Pombas, ao encontrar o último par de forças intermediárias formado pelo Rio Brejatuba e Rio Guaraguaçu (área 3), constituíram o primeiro grande grupo da esquerda. Na sucessão, pôde-se observar a formação de um pequeno grupo constituídos pela união do *outgroup* do Rio Cambará aos pares respectivos: Rio Brejatuba-Canal DNOS e DNOS-DNOS que, apesar do reduzido número de amostras, demonstrou-se bastante semelhante. Frente a um aumento nas distâncias em relação ao anterior, o próximo grupo é um par integral de amostras que provieram do Rio Brejatuba. Já a formação adjacente, caracterizou-se pelas elevadas similaridades entre os grupos componentes. Começou suas interligações a partir do par formado entre Rio Guaraguaçu (área 3) e Canal DNOS, os quais, por uma distância mínima, se correlacionaram ao ponto referente ao Rio Guaraguaçu (área 4). Esta junção se correlacionou ao grupo externo do Rio Cambará e, encerraram, ao unificar o conjunto pela ligação ao par Rio Guaraguaçu (área 4) e Canal DNOS. A última associação é altamente correspondente e totalizada em subgrupos do Canal DNOS. Neste sentido, pôde-se observar intensas e sólidas relações em decorrência das baixas distâncias e, conseqüente, das maiores semelhanças.

## 6 DISCUSSÕES

A discussão aqui pretendida é desenvolvida a partir de dois eixos, de modo a fazer jus às palavras do sociólogo alemão Ulrich Beck (2010, p. 32) quando o mesmo discorre que “declarações a respeito de ameaças jamais são redutíveis a meras declarações de fato” e devem ser igualmente baseadas em componentes teóricos. A fim de esclarecer a causa e efeito para que tais resultados sejam observados como um produto direto do modo de manutenção e ascensão da produção e da logística agroindustrial, aborda-se o quadro de desenvolvimento da biogeoquímica e da socioeconomia para um encaminhamento até as atuais condições da saúde ecossistêmica (CAIRNS JR; MC CORMICK; NIEDERLEHNER, 1993). O enfoque técnico apresenta as principais medições quantitativas, seus pontos positivos e suas limitações. E, o enfoque teórico, à luz das principais contribuições do Desenvolvimento Territorial Sustentável, o entrecruzamento dos conhecimentos disciplinares para a transcendência de uma unidirecionalidade de pensamentos voltados para a complexidade emergente de um futuro consolidado nas bases alternativas de sustentabilidade como um projeto civilizatório “antes que a racionalidade dominante e a enganosa verdade do mercado globalizado nos arrastem para o abismo da morte entrópica do planeta e para a perda de sentido da existência humana” (LEFF, 2009, p. 24).

### 6.1 Elementos metálicos em fezes de *L. longicaudis* coletadas ao longo da Bacia Hidrográfica do Rio Guaraguaçu e relações causais de acordo com a origem e a toxicidade dos metais

Nesta seção, em menção e continuidade a citação anterior de Leff (2009, p. 24) e sob os preceitos do pensamento da “*Sociedade de Risco*” de Beck (2010), tratamos das indicações observadas que encaminham todos os destinos a um estado de envenenamento a longo prazo do planeta (BECK, 2010). A abordagem seguiu a representação “de cima para baixo” que, de acordo com Cairns Jr, Mc Cormick e Niederlehner (1993), avalia de forma mais bem-sucedida e direta as mudanças em comunidades e ecossistemas para, posteriormente, diagnosticar as problemáticas e agentes causais, uma vez que parâmetros mensuráveis dizem respeito às avaliações das condições ambientais (CAIRNS JR; MC CORMICK; NIEDERLEHNER, 1993). Portanto, o processo de diagnóstico foi diagramado na (1) identificação do impacto ambiental; (2) determinação da extensão dos efeitos com as respectivas formulações de hipóteses causais; e nas (3) conclusões com direcionamentos para estratégias de planos corretivos para a reestruturação de condições já afetadas e para a precaução de deteriorações ainda não identificadas (CAIRNS JR; MC CORMICK; NIEDERLEHNER, 1993).

A interferência produtiva, logística e operacional nos compartimentos hídricos do Rio Guaraguaçu, ao seguir a lógica de desenvolvimento agroindustrial, foi dimensionada à caracterização e classificação sistêmica da contaminação pelos íons metálicos potencialmente tóxicos e bioacumulativos cádmio (Cd), chumbo (Pb) e manganês (Mn). Este tipo de contaminação age por suas consequências deletérias nos recursos hídricos, na biodiversidade e na perda dos serviços dos ecossistêmicos afetados pelas concentrações na coluna d'água, no solo, no sedimento e nos organismos a partir de rotas biológicas e biogeoquímicas. Ou seja, dependentes das propriedades físico-químicas, das condições ambientais e das distribuições espaço-temporais, estas substâncias estão sujeitas a processos combinatórios e interativos que acabam por influir no comportamento ambiental, assim como na destinação final do poluente (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004). Os transportes, acúmulos, mobilizações e transformações acontecem por todos os caminhos: solos e sedimentos, água, ar, teias alimentares e de bens de consumo; por multivariados sistemas de interação (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004; WALDEMARIN, 1999; RAMOS-ROSAS et al., 2012) que acabam por externalizar as complexidades que envolvem a questão da contaminação ambiental.

No entanto, devido à grande quantidade de informação contida neste complexo sistema de parâmetros e variáveis ambientais, o julgamento das compensações entre características desejáveis necessárias de relevância integrativa física, química, biológica e social; de vigilância e monitoramento das tendências a longo prazo; de compromissos metodológicos qualitativos e quantitativos de aplicação, diagnóstico, mensuração e interpretação; e de custos efetivos, encaminhou a escolha para o propósito inserido no contexto de longo prazo de monitoramento e controle ambiental da atividade portuária de Paranaguá em relação ao ecossistema regional, tal qual propõem Cairns Jr, Mc Cormick e Niederlehner (1993). Neste caso, optou-se em limitar, em grau de especificidade, apenas a contaminação química a partir de análises de material biológico do organismo bioindicador. Considerando que a lontra é um mamífero semiaquático e predador incluso em nível trófico superior da teia alimentar, as amostras provenientes de seus hábitos, principalmente alimentares, abrangem o grau da complexidade estabelecida por todas as possíveis rotas de contaminação e maximizam informações de relevância quanto às condições ambientais nos entornos diretos e indiretos do setor produtivo do Porto de Paranaguá. Além disso, possuem ciclo de vida relativamente longos, sofrendo por maiores períodos os efeitos adversos da contaminação por elementos metálicos (BRAIT; ANTONIOSI FILHO; FURTADO, 2009). Isto é, demonstram a interdependência e a integralização nas avaliações dos atuais parâmetros ecossistêmicos e dos processos que são úteis para o direcionamento de objetivos gerais e específicos de gestão, incluindo as questões de saúde humana (CAIRNS JR;

MC CORMICK; NIEDERLEHNER, 1992; YABE; OLIVEIRA, 1998; BRAIT; ANTONIOSI FILHO; FURTADO, 2009; RAMOS-ROSAS et al., 2012), assim como de antecipação e de interpolação de possíveis cenários comparativos para significativos danos e/ou efeitos adversos, como é o caso do novo complexo portuário de Pontal do Paraná.

Sobre os esclarecimentos dados por Gutleb (1995) e Waldemarin (1999), de pertinência a este estudo, salienta-se antes de tudo que para a análise de fezes de lontras, devido ao tratamento com ácido oxidante, os contaminantes inorgânicos são liberados dos resíduos alimentares não digeridos presentes em grandes proporções e com poucas exceções no rol de amostras obtidas. Consequentemente, a variabilidade nas concentrações pode ser resultado direto do hábito alimentar e da proporção quantitativa da dieta das lontras compostas por presas (40 - 54% peixes e 30 - 44% crustáceos) que também refletem a contaminação dos complexos ambientais dos quais fazem parte (RAMOS-ROSAS et al., 2012). Isto faz com que os conteúdos de metais encontrados em fezes pareçam muito mais altos quando comparados continuamente aos tecidos moles de lontras, peixes, moluscos e crustáceos (WALDEMARIN, 1999).

Limitando-se às extensas elucidações a respeito de ciclos tróficos da teia alimentar ecológica e partindo para a significância dos principais itens alimentares da dieta da espécie escolhida como bioindicadora, essencialmente os organismos aquáticos, trata-se daqui em diante dos dinâmicos processos de transferência de concentrações adsorvidas e absorvidas dos elementos metálicos sob a forma de contaminantes inorgânicos, bem como suas interações e mobilizações.

A absorção de contaminantes inorgânicos pela biota aquática abrange a passagem dos mesmos previamente depositados nas águas, solos e sedimentos para os produtores e consumidores primários, secundários e terciários. Segundo Waldemarin (1999), no que tange à fauna aquática a transferência destes compostos ocorrem através do sistema circulatório caracterizado pelo encadeamento através do sistema respiratório, sistema digestório e/ou tegumentar (WALDEMARIN, 1999). As diferenças entre graus de dispersão, adsorção e absorção dos íons metálicos referem-se ao estado em que os elementos se encontram disponíveis, ou seja, de acordo com a especiação química dos metais que são dependentes dos fatores físico-químicos específicos, como: temperatura da água e do ar, pH e oxigênio dissolvido, demanda química e bioquímica de oxigênio, condutividades, solubilidade, salinidade, matéria orgânica suspensa e dissolvida, turbidez, dureza e carga sedimentar (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004). Isto é, um conjunto que define a biodisponibilidade e toxicidade (WALDEMARIN, 1999; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004; ARENZON; RAYA-RODRIGUEZ, 2006; BAIRD; CANN, 2011; RAMOS-ROSAS et al., 2012). Logo, a relação

de comportamento ambiental destes elementos possui atividade relativamente diferenciada e totalmente dependente das formas e interações químicas presentes e associadas à estrutura atômica de orbitais livres (TAVARES, 2013) como as interações iônicas simples, associação com partículas, precipitação, oxidações e reduções químicas e biológicas, complexação, adsorção em partículas e outras superfícies e absorção por organismos vivos (GUILHERME et al., 2005).

Elementos dissolvidos são mais facilmente absorvidos pelas partes anatômicas expostas, como as brânquias dos peixes por exemplo; já elementos particulados, são mais facilmente ingeridos e absorvidos quando solubilizados no trato gastrointestinal (WALDEMARIN, 1999; GUILHERME et al., 2005; BAIRD; CANN, 2011; SÁ; MACHADO, 2007). Ainda segundo Waldemarin (1999), a fauna aquática possui um sistema cinético excretor para tais elementos e, ao nível que é excretado, parece estar diretamente relacionado ao grau de bioacumulação. Igualmente, em relação aos mamíferos, a excreção renal é a principal rota de detoxificação de diversos metais e, a segunda é através das fezes (WALDEMARIN, 1999; ROCHA, 2009).

Contudo, esta absorção primária pode manter-se por tempo indeterminado nas mais variadas partes dos organismos (WALDEMARIN, 1999), a depender das afinidades entre moléculas e das conseqüentes interações celulares e moleculares (BAIRD; CANN, 2011). Pois, como afirma Baird (2011), bioquimicamente, os mecanismos de ação tóxica resultam do aumento da força de afinidade dos cátions com ligantes que contêm enxofre, fósforo, nitrogênio e oxigênio (por exemplo, grupos  $-SH_2$ ,  $-H_2PO_3$ ,  $-NH_2$ ,  $-OH$ ) e que funcionam como doadores de elétrons (WALDEMARIN, 1999; BAIRD; CANN, 2011; PANTALEÃO; CHASIN, 2014). Vale lembrar que, tais grupos são de suma importância biológica, uma vez que controlam a velocidade das reações metabólicas (BAIRD; CANN, 2011) e que, a partir disto interferem no funcionamento de membranas celulares e enzimas, impedindo o desenvolvimento normal de suas atividades (WALDEMARIN, 1999; BAIRD; CANN, 2011).

Especificamente relacionado ao chumbo (Pb), este é um elemento metálico potencialmente tóxico, ainda que em baixas concentrações devido ao seu caráter bioacumulativo (WALDEMARIN, 1999; BRAIT; ANTONIOSI FILHO; FURTADO, 2009). Ao encontrar-se presente em corpos hídricos, solos, sedimentos e tecidos biológicos, a quantidade incorporada acaba por se correlacionar ao conteúdo de matéria orgânica (WALDEMARIN, 1999; RAMOS-ROSAS et al., 2012) e a granulometria (WALDEMARIN, 1999). Além de também, como mencionado anteriormente, estar associado aos mecanismos dependentes de especiação química. Geralmente, o Pb em sua forma elementar não apresenta

um problema eminente. A preocupação torna-se real quando o mesmo se dissolve e dá origem a sua forma iônica, o chumbo inorgânico ( $Pb^{2+}$ ), veneno metabólico desencadeador de efeitos deletérios (BAIRD; CANN, 2011). Logo, quanto à toxicocinética, contaminações por Pb atuam de forma lenta e gradual em função da exposição e bioacúmulo (ROCHA, 2009). A introdução no organismo pode-se dar através do contato com o ar atmosférico, sedimento, água, pele e ingestão, sendo esta última a absorção endógena prioritária (WALDEMARIN, 1999; BRAIT; ANTONIOSI FILHO; FURTADO, 2009; ROCHA, 2009; BAIRD; CANN, 2011; PANTALEÃO; CHASIN, 2014). No que refere-se à via digestiva, mais especificamente ao trato gastrointestinal, as taxas de absorção ocorrem primordialmente no duodeno através de mecanismos de difusão e transporte ativo do Pb ionizado ou na configuração de complexos orgânicos ou inorgânico (ROCHA, 2009). Já quanto a sua toxicologia, esta consiste na interação da forma iônica com grupamentos orgânicos e resulta, principalmente, na interferência do funcionamento das membranas celulares e das enzimas (WALDEMARIN, 1999; BAIRD; CANN, 2011; PANTALEÃO; CHASIN, 2014). Assim, a marca da intoxicação define-se pela reversibilidade das alterações bioquímicas e funcionais induzidas pela formação de complexos de Pb e ligações contendo enxofre (S), fósforo (P), nitrogênio (N) e oxigênio (O) (ROCHA, 2009). A maior parte do Pb, inicialmente presente no sangue, acoplados aos eritrócitos, vai se elevando até alcançar um platô. Ao afetar a permeabilidade da membrana das células, provoca a penetração nos tecidos moles, inclusive em órgãos, entre os quais destaca-se os rins, fígado, cérebro, e finalmente, deposita-se nos ossos (95%), dentes, cabelos (WALDEMARIN, 1999; BAIRD, 2002; ROCHA, 2009; PANTALEÃO; CHASIN, 2014) e pelos (RAMOS-ROSAS et al., 2012), nos quais retém e mobiliza o cálcio (Ca) considerando que íons  $Pb^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  são similares em tamanho (BAIRD; CANN, 2011). O desajuste do metabolismo do cálcio fundamenta-se pelo bloqueio dos canais cálcio dependentes de voltagem das membranas e substituição do cálcio na bomba  $Ca^{2+}/Na^{+}$  com altas concentrações em superfícies de membranas de células excitáveis, como por exemplo, dos neurônios. Por este motivo, há o desencadeamento de alterações morfofisiológicas como a desmielinização; degeneração axonal; e, bloqueio pré-sináptico com degeneração das células de Schwann<sup>16</sup> (ROCHA, 2009). Rocha (2009) menciona detalhadamente cada uma destas alterações no sistema nervoso, as interferências no funcionamento da bomba  $Na^{+}/K^{+}$ , no metabolismo mineral, de lipídeos e carboidratos, do DNA e RNA, de vitaminas do grupo B e C, na produção de algumas hormonas

<sup>16</sup> Células não neuronais do sistema nervoso central que proporcionam suporte e nutrição aos neurônios, bem como à formação das bainhas isolantes de mielina dos axônios.

e no metabolismo dos aminoácidos. Os mecanismos de excreção são excessivamente lentos e acontecem por várias vias, sendo que as principais são a renal, por filtração glomerular, e a gastrointestinal, por secreção ativa e/ou eliminação passiva através de glândulas salivares, pancreática e parietais; pela descamação do epitélio intestinal e por excreção biliar (WALDEMARIN, 1999; ROCHA, 2009). Em mamíferos e em indivíduos da fauna aquática, geralmente 10% do Pb consumido é absorvido e 80% do Pb ingerido é eliminado, sendo que 15% deste valor refere-se à excreção fecal (MASON; MACDONALD, 1986; ROCHA, 2009; RAMOS-ROSAS et al., 2012). Supondo que uma determinada lontra consuma 250 g de presas contaminadas, a eliminação por outras vias de excreção, que não a gastrointestinal, refere-se a 200 g. Portanto, 37.5 g deste valor relaciona-se à excreção fecal e 12.5 g à absorção endógena prioritária e bioacúmulo nos rins, fígado, cérebro, nos ossos (95%), dentes, pelos e cabelos. Ramos-Rosas et al. (2012) mencionam o estudo desenvolvido no Rio Guadamar e no Rio Veracruz após um evento de derrame tóxico, onde aplicaram a estatística de consumo e absorção de Pb e Cd. O cálculo demonstrou que para um consumo médio de 3 - 4 mg diários de Pb, há uma absorção anual de 122 mg de Pb. Em seres humanos, a toxicidade aguda do Pb é caracterizada por sede intensa, inflamação gastrintestinal, vômitos e diarreias (BAIRD; CANN, 2011; PANTALEÃO; CHASIN, 2014). Atuante no sistema nervoso central, pode causar irritabilidade, dor de cabeça, perda de memória, agitação, hiperexcitabilidade, possíveis convulsões, diminuição da capacidade neuropsicológica, entre outros; quando o efeito ocorre no sistema periférico, o sintoma é a deficiência dos músculos extensores e do sistema reprodutivo (BAIRD; CANN, 2011; PANTALEÃO; CHASIN, 2014). Entretanto, alguma notoriedade deve ser concedida à encefalopatia, clinicamente sinalizada pela letargia, vômitos, irritabilidade, perda de apetite, desenvolvimento do processo de ataxia e conseqüentemente coma e morte (ROCHA, 2009). Assim como, no caso do composto tetraetilo de chumbo ( $Pb(C_2H_5)_4$ ) que foi largamente utilizado como aditivos de combustíveis como a gasolina, possui uma toxicocinética e uma toxicodinâmica bastante semelhante à do íon  $Pb^{2+}$ , considerando como exceção apenas a alta afinidade pelos lipídeos e pelo tecido nervoso, que acaba por resultar em um vertiginoso metabolismo e toxicidade cerebral, incluindo danos nas membranas, desacoplamento no metabolismo energético e interferência na síntese dos neurotransmissores (ROCHA, 2009).

Em relação ao cádmio (Cd), trata-se de um elemento não essencial que, consoante com suas particularidades de alta lipossolubilidade, bioacumulação e toxicidade (WALDEMARIN, 1999) é uma substância de potenciais efeitos adversos. A partir de sua hidrólise por processos naturais origina o íon  $Cd^{2+}$  e, por conseguinte, compostos orgânicos que, em relação análoga

ao Pb, são pouco estáveis na água, em solos e sedimentos e fortemente interativos aos grupos sulfidril (-SH) (WALDEMARIN, 1999; BAIRD; CANN, 2011; ROCHA, 2009). A contaminação destes compartimentos se dá através de precipitações e deposições do Cd e, sua toxicidade depende de um conjunto que engloba tamanho, forma química e solubilidade das partículas absorvidas; dose ou tempo de exposição; e, via de absorção, sendo que o ingresso no organismo pode ocorrer pela via dérmica, respiratória e gastrointestinal (ROCHA, 2009). Mais especificamente à absorção gastrointestinal, representa uma porcentagem entre 5 a 8% que pode ocorrer por três situações: (1) excreção sem bioacumulação; (2) associação às células sanguíneas, em especial aos eritrócitos responsáveis pelo transporte de oxigênio, com reduzidas taxas de bioacúmulo; e (3) ligação à metalotionina, proteína que contém grupos sulfidril (-SH) e cuja função celular é a proteção do sistema enzimático (WALDEMARIN, 1999; ROCHA, 2009; RAMOS-ROSAS et al., 2012). Para o último caso, o elemento metálico é transportado pelo sangue até o fígado que, ao considerar a ligação, estabelece uma forte afinidade e disponibilidade para formar o complexo cádmio-metalotionina, em especial quando em presença de aminoácidos, aminoaçúcares, polissacarídeos, hidróxidos e ácidos carboxílicos de natureza alifática e aromática (WALDEMARIN, 1999; ROCHA, 2009). Finalmente, do fígado encaminha-se aos rins, onde apesar de filtrado pelos glomérulos renais, é reabsorvido e lentamente catabolizado nos túbulos proximais e depositado nos lisossomos dos mesmos, provocando uma toxicidade renal. Em baixas concentrações, a intoxicação apenas se bioacumula nos rins. Ao passo que, em elevados níveis, quando a metalotionina encontra-se saturada, o Cd se redireciona e acaba por atingir o fígado. Portanto, bioacumula-se nos rins e no fígado pela alta afinidade à cistina das metaloenzimas, aminoácido polar constituinte na composição de proteínas cuja cadeia lateral é caracterizada pela presença de enxofre (-S) (WALDEMARIN, 1999; ROCHA, 2009). A exceção quando comparada à toxicologia do Pb, é que para o Cd fica diretamente relacionada ao metabolismo do zinco (Zn), uma vez que suas moléculas são similares entre si (WALDEMARIN, 1999; BAIRD; CANN, 2011). O Cd passa ocupar os sítios de ligação do Zn de forma a romper ou cessar as atividades enzimáticas (WALDEMARIN, 1999; ROCHA, 2009). Desta maneira, os resíduos metabólicos que contem Cd são eliminados de forma lenta e, assim como no Pb, pelas vias urinárias e intestinais (ROCHA, 2009). Nesta situação, o cálculo de absorção endógena prioritária e bioacumulação nos organismos consumidores também é realizado de forma equivalente ao Pb, dado que a eliminação gastrointestinal de ambos se refere a uma média de 5% do metal ingerido. Neste sentido, se uma determinada lontra consumir 250 g de peixes, moluscos e/ou crustáceos previamente bioacumulados, 12.5 g do valor total ingerido relaciona-se à absorção endógena

prioritária e bioacúmulo nos rins, fígado, cérebro, nos ossos (95%), dentes e cabelos. Logo, 200 g são referentes à eliminação de Pb por outras vias de excreção que não a gastrointestinal e, 37.5 g destes 200 g iniciais, à excreção fecal. Novamente, ao mencionar o estudo de Ramos-Rosas et al. (2012), o cálculo estatístico demonstrou que a partir de um consumo diário de 0,25 mg de Cd, uma lontra consumiria em média de 0,349 mg de Cd. Dado que 5,5% do Cd consumido é absorvido, isso representaria uma absorção anual 8,28 mg de Cd (MASON; MACDONALD, 1986; ROCHA, 2009; RAMOS-ROSAS et al., 2012). Partindo-se do embasamento toxicocinético e toxicodinâmico, o quadro clínico em seres humanos é caracterizado em maiores frequências pelos danos renais com proteinúria<sup>17</sup> em decorrência das lesões nos túbulos proximais, nos túbulos contornados distais e os glomérulos (ROCHA, 2009). Mas também pode-se contar com efeitos ao sistema respiratório, esquelético, cardiovascular e nervoso, cujas repercussões apresentam disfuncionalidades nos sistemas visual e olfativo, assim como polineuropatias, alterações neurológicas e neuropsicológicas, como alterações na memória, alterações cognitivas e da velocidade psicomotora, entre outras (ROCHA, 2009).

Por fim dentre os elementos metálicos analisados e determinados quantitativamente pelo presente trabalho, aborda-se a toxicidade do manganês (Mn). O metal em questão é considerado um micronutriente essencial para o desenvolvimento e funcionamento normal das células, principalmente, no que tange às diversas reações enzimáticas. Embora seja classificado como essencial, quando presente em elevadas concentrações torna-se tóxico em nível de sistema nervoso central (SANTOS, 2007). Ao encontrar-se abundantemente disponível pelo meio ambiente, incluindo os corpos hídricos, solos e sedimentos, como fruto de ações naturais ou da poluição de origem antrópica, as principais vias de exposição são a respiratória e, com maior relevância, a digestória (SANTOS, 2007). As taxas de absorção pelo trato gastrointestinal se estabelecem entre 1 a 5% das concentrações, mas depende diretamente dos níveis plasmáticos de Mn e ferro (Fe), que são controlados por processos homeostáticos (SANTOS, 2007). Novamente, se ao considerar uma porcentagem equivalente aos 5% do Pb e do Cd, tem-se uma absorção endógena prioritária e um processo bioacumulativo idêntico aos outros dois elementos já mencionados anteriormente. A partir de um consumo de 250 g de alimento contaminado, 12.5 g do valor total ingerido relaciona-se à absorção endógena prioritária e bioacúmulo nos rins, fígado, cérebro, nos ossos (95%), dentes e cabelos, 200 g são referentes à eliminação por outras vias de excreção que não a gastrointestinal e, 37.5 g à excreção fecal.

<sup>17</sup> Aumento da excreção urinária de proteínas de baixo peso molecular. Irreversível (ROCHA, 2009).

Sem a intenção de ampliar discussões em torno de mecanismos fisiológicos, o Mn, quando introduzido via alimentar, é transportado dos enterócitos de membranas basolaterais das microvilosidades intestinais para o sistema circulatório sistêmico através de transportadores específicos (SANTOS, 2007). Como o Mn está inversamente associado<sup>18</sup> ao metabolismo exportador de Fe para a medula óssea, ao adentrar na corrente sanguínea, seu íon  $Mn^{2+}$  complexa-se à  $\beta$ -globulina e à albumina<sup>19</sup> (SANTOS, 2007). A redistribuição do Mn pelo organismo não possuiu um padrão homogêneo e, desta forma, o sistema esquelético, hepático, pancreático e renal, em um primeiro momento, são os mais afetados em níveis de concentrações elevadas (SANTOS, 2007). Assim, sua excreção através da urina e das fezes é considerada um bom marcador de exposição da toxicidade. Posterior à introdução no sangue sistêmico, em função das concentrações plasmáticas, o elemento metálico pode ser direcionado ao sistema nervoso central por difusão facilitada ou mediado por proteínas de transporte (SANTOS, 2007). Além disso, baseando-se nos relatos de Santos (2007), o influxo do íon  $Mn^{2+}$  pode também ocorrer pelos canais voltagem dependentes de  $Ca^{2+}$  pois identificam-se em tamanhos de raios iônicos. Dependentes de força motriz que se caracterizam pela diferença de potencial de membranas, o influxo de  $Ca^{2+}$  está vinculado ao ambiente da membrana externa negativa e ao ambiente interno positivo e o  $Mn^{2+}$  é prontamente captado e acumulado nas mitocôndrias causando sua interrupção de curso normal (SANTOS, 2007). Contudo, a conclusão que se chega é que a neurotoxicidade do Mn em si mesma está diretamente relacionada às interações com os níveis celulares e sistêmicos de Fe, já que compartilham algumas similaridades físico-químicas e biológicas (SANTOS, 2007). Novamente, a depender da variação da redistribuição do Mn acumulado em interespecies, os mais comuns sinais clínicos em humanos são as perturbações motoras e psico-neurológicas conhecidas por Disfunções do Sistema Nervoso, denominadas comumente de manganismo e Doença de Parkinson manganico (SANTOS, 2007). Tais doenças neurológicas retratam quadros clínicos de grandes semelhanças, dado que são evidenciados pela hiperatividade seguida de hipoatividade, desequilíbrio na marcha, tremor, rigidez muscular e dificuldade e lentidão de respostas físicas e psíquicas generalizadas em decorrência das degenerações das terminações nervosas (SANTOS, 2007).

<sup>18</sup> Deficiências de Fe aumentam as absorções de Mn e, conseqüentemente, a distribuição para o tecido cerebral (SANTOS, 2007).

<sup>19</sup>  $\beta$ -globulina e albumina, juntamente do fibrinogênio, são proteínas presentes no plasma sanguíneo.

As razões para este tipo de esclarecimento fisiológico e bioquímico conduzem ao entendimento das reais correlações estabelecidas entre introdução, absorção, bioacúmulo e toxicologia na *L. longicaudis*. Isto é, o vínculo estabelecido encaminha-se para um debate correlacionado aos desdobramentos em relação aos graus de bioacumulação e toxicidade na espécie bioindicadora. No que tange à introdução do contaminante no organismo, no caso das lontras o mesmo se dá pela via digestória. Sua dieta é basicamente piscívora, mas tem demonstrado uma grande variedade de presas, incluindo crustáceos e moluscos (EISENBERG; REDFORD, 1999; BRANDT, 2004; CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009; CHEIDA; SANTOS, 2010; QUADROS, 2012; NAVARRO, 2015; RHEINGANTZ et al., 2017). Logo, as fezes constituem-se basicamente por partes de alimentos não digeridos: ossos, escamas e carapaças. Estruturas e peças anatômicas formadas por tecido ósseo constituído por fibras colágenas e vasos sanguíneos, além de sais de cálcio (Ca), fósforo (P) e magnésio (Mg). Isto é, uma composição altamente facilitadora do transporte, da absorção, da formação de complexos com íons metálicos nos ossos, pelos, rins e fígado, e por fim, da bioacumulação e toxicidade com maior relevância e importância em nível de sistema nervoso central. Por esta razão, espera-se que as concentrações de elementos metálicos sejam maiores do que aquelas encontradas nos tecidos moles de peixes, macroinvertebrados e lontras (GUTLEB, 1995). Assim, presas previamente contaminadas transferem concentrações de contaminantes inorgânicos bioacumulados para as lontras que, por sua vez, também bioacumulam e apresentam, de forma diretamente proporcional e dependentes das taxas de absorção, teores exponencialmente tóxicos. Os resultados permitem certificar a ingestão de organismos contaminados através da análise das concentrações a partir das fezes dado que é a via secundária de excreção (WALDEMARIN, 1999).

Relacionar corretamente a origem do contaminante e sua fonte é uma tarefa significativamente difícil em função da ampla variedade de atividades agropecuárias e operações portuárias próximas as áreas afetadas. Ademais, a precisão destas informações é acompanhada pelo viés corroborado por Vieira (2009) de que “a captação precisa desses impactos, por meio de procedimentos de análise sistêmica, esbarra geralmente no fato de que, além do número elevado de fatores a serem considerados, as inter-relações entre os mesmos apresentam caráter não linear” (VIEIRA, 2009, p. 58).

Neste sentido, pela qualidade dos ecossistemas naturais estar sendo amplamente desconfigurada pelas relações causais, próximas e remotas ao uso e ocupação dos espaços territoriais (RAMOS-ROSAS et al., 2012) nas mais diversas escalas pelo agronegócio, a produção e/ou a logística agropecuária vem sendo igualmente associada ao potencial de

contaminação ambiental e humana. Ao gerar e implicar danos físicos, químicos e biológicos generalizados nos corpos receptores decorrentes da adição nociva de substâncias e de formas de energia, torna-se de suma importância ressaltar o conhecimento em prol da identificação das fontes e das origens dos contaminantes. Este estudo pormenorizado de interdependências entre causas, efeitos e consequências contribuiu efetivamente para um melhor entendimento dos danos infligidos ao meio biofísico nos entornos diretos e indiretos da área de estudo. Dentre o inventário das contaminações atmosféricas, pontuais, difusas e mistas concernentes à temática do trabalho desenvolvido, os focos puderam ser classificados em: (1) Dragagens; (2) Água de lastro; (3) Água residuais; (4) Resíduos sólidos; (5) Tinta anti-incrustante (TBT); (6) Reparos e manutenções dos navios; (7) Acidentes ambientais<sup>20</sup>: derrames, vazamentos, incêndios e perdas de *commodities*: produtos primários e agregados para exportação; (8) Combustíveis e derivados de petróleo - Óleos derivados das atividades de operação, transporte e navegação, desde águas oleosas até emissões atmosféricas e de (9) Complexos industriais; (10) *Commodities* - Produção agrícola de larga escala apoiada no uso intensivo de (11) Fertilizantes, agrotóxicos e adubos; (12) Mineração; (13) Agropecuária nas comunidades locais; (14) Piscicultura; (15) Pesca e (16) Turismo - marinas, passeios náuticos e de outras finalidades.

Combinações uni e multivariadas forneceram um amplo e abrangente conjunto de ferramentas para o auxílio na identificação e entendimento das determinações, observações e possíveis estabelecimentos de hipóteses aceitáveis para a complexa e densa temática em foco (HAIR et al., 2009). Desta forma, voltando-se às menções da tabela 1 e das figuras de 10 a 21, pôde-se correlacionar que, dentre os processos antrópicos de significativo destaque no contexto da problemática do presente trabalho, o enriquecimento de Cd, Mn e Pb no ambiente natural listam-se com base nos processos industriais de produção, logística e/ou operação de papel e celulose, químicos orgânicos e petroquímicos, químicos inorgânicos, fertilizantes e defensivos

<sup>20</sup> São exemplos de acidentes altamente impactantes ao ecossistema da Baía de Paranaguá: em 18 de outubro de 2001, vazamento de 392 litros de petróleo por uma área de 3 mil metros quadrados decorrente da colisão do navio petroleiro Norma da Transpetro em uma rocha e; em 15 de novembro de 2004, explosão do navio de bandeira chilena Vicuña que carregava 11 mil toneladas de metanol e afundou com pelo menos metade da carga estimando um vazamento entre 3 a 4 milhões de litros de 3 tipos de combustíveis onde uma mancha de óleo atingiu mais de 30 quilômetros. Já no que diz respeito às perdas físicas das *commodities* desde a recepção na moega até o embarque pelo *shiploaders*, o nível das taxas acaba variando entre produtos em decorrência das densidades de cada um em questão. Os limites giram em torno de 0,25% do volume recebido pelo terminal e, considerando que um determinado terminal receba 60.000 ton, a porcentagem mencionada refere-se a um total equivalente a 150 ton de produtos. As perdas, denominadas no setor por quebras, também ocorrem no transporte rodoviário, e representam 0,20% do volume carregado. De modo a enriquecer as análises das perdas, envolvendo também o transporte dos produtos, nota-se que existe um valor girando em torno de 0,45%. Ou seja, para completar um navio de 60.000 ton, o exportador acaba tendo que enviar um montante de carga que gira em torno de 60.271 ton. Nesse caso, durante o processo de exportação como um todo, o exportador acaba perdendo ao longo do caminho o equivalente a 7,74 caminhões (ESALQ-LOG, 2014).

agrícolas e refinarias de petróleo (WALDEMRIN, 1999; SANTOS, 2007; RAMOS-ROSAS et al., 2012).

A determinação de Cd foi de suma importância, considerando que o Rio das Pombas é uma área localizada no entorno direto de uma unidade de conservação de proteção integral, a qual concede parte de seus recursos à captação de água para o abastecimento de um grande contingente populacional do litoral paranaense. Além do Rio das Pombas, outro aspecto preocupante, relacionou-se aos valores de concentrações obtidas para o Rio Cambará e Rio Brejatuba que, igualmente ao Rio das Pombas, se localizam em área de conservação. No início do planejamento dos trabalhos de campo, o Rio Cambará e o Rio Brejatuba foram selecionados como áreas controle, áreas em que se presumiu, pela lógica teórica, não estarem contaminadas. Entretanto, o que se observou na prática não estava inserido nos princípios desta dialética. As elevadas concentrações de Cd, quando comparadas aos estudos correlatos referenciados pelo presente trabalho (Tabela 16), podem estar associadas às atividades realizadas no entorno desses corpos hídricos, tais quais os processos de cultivo de arroz e piscicultura nos quais há um amplo uso de substâncias químicas potencialmente deletérias à biodiversidade da Mata Atlântica, ao menor fluxo de água e ao alto conteúdo orgânico dos sedimentos (RAMOS-ROSAS et al., 2012). Em relação ao “médio” Rio Guaraguaçu, ou Rio Guaraguaçu área 3, as baixas concentrações presentes nas amostras podem estar relacionadas ao efeito diluatório, considerando o porte do rio e a maior vazão nesta localidade. Ou, ainda, às interações competitivas, pois o Mn pode indisponibilizar metais como o Cd (ARENZON; RAYA-RODRIGUEZ, 2006). Pelas tabelas e gráficos referentes ao Mn (Tabela 14; Figuras 11 e 13 a 17) pode-se verificar que, em condições reais, o Cd poderia ter tido suas disponibilidades afetadas pelo Mn, influenciando os resultados obtidos (ARENZON; RAYA-RODRIGUEZ, 2006).

Ao averiguar as concentrações deste analito encontradas por Mason e MacDonald (1986) variando de  $1,53 \mu\text{g g}^{-1}$  a  $3,97 \mu\text{g g}^{-1}$ , Mason (1989) entre  $0,44 \mu\text{g g}^{-1}$  a  $0,89 \mu\text{g g}^{-1}$  e Gutleb (1995) de  $0,07 \mu\text{g g}^{-1}$  a  $2,99 \mu\text{g g}^{-1}$ , Waldemarin (1999) afirma que seus resultados são inferiores às menores médias encontradas por Mason e MacDonald (1986) e Mason (1989), sendo apenas correlata à Gutleb (1995). Brait, Antoniosi Filho e Furtado (2009), a partir de experimentos com pelos de animais silvestres, determinaram uma concentração média de  $0,34 \text{ mg kg}^{-1}$ . Trevizani (2011), a partir de estudo com bagre-amarelo (*Cathorops spixii*), encontrou uma concentração de valor mínimo variando de  $0,001 \text{ mg kg}^{-1}$  a um valor máximo de  $0,006 \text{ mg kg}^{-1}$ . E, Ramos-Rosas et al. (2012), com estudo voltado para a contaminação do habitat e de toda a teia trófica da Lontra Neotropical, detectaram concentrações médias de  $0,03 \text{ mg L}^{-1}$  em

amostras de água; 6,34  $\mu\text{g g}^{-1}$  em amostras de sedimento; 2,525  $\mu\text{g g}^{-1}$  em amostras de peixes; e, durante os períodos úmidos, 0,69  $\mu\text{g g}^{-1}$  em amostras de fezes de *L. longicaudis*.

Para este trabalho, as 19 amostras que apresentaram Cd expressaram concentrações entre 0,030  $\mu\text{g g}^{-1}$  e 56,676  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Ou seja, apresentou um mínimo abaixo dos observados pelos autores supracitados e um máximo muito superior. Mason e MacDonald (1986) consideram que concentrações acima de 5  $\mu\text{g g}^{-1}$  assinalam vestígios de contaminação. Três amostras encontraram-se em graus superiores ao limite máximo determinado por Mason e MacDonald (1986) (Tabela 16 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**). E igualmente, aos valores orientadores do CONAMA, SDA/MAPA e MERCOSUL (Tabela 19 e 20). Estas legislações com seus respectivos padrões e valores acerca dos contaminantes inorgânicos em amostras de água e alimentos são utilizadas como parâmetros de orientação pois, amostras desta natureza fazem menção à biologia, habitat e modo de vida da espécie. Ou seja, a proposta comparativa baseou-se em confrontar os valores de concentração encontrados nas fezes de lontras com os valores máximos permitidos pelas legislações vigentes em amostras que incorporam parte do ecossistema, biologia e etologia da espécie bioindicadora.

Dentre as amostras analisadas neste estudo, tem-se o material provindo do Rio das Pombas com um valor extremamente superior a esta marca, tendo ocorrido a concentração de 56,676  $\mu\text{g g}^{-1}$  e mais um referente ao valor de 5,437  $\mu\text{g g}^{-1}$ , somados ainda de uma das amostras procedentes do Rio Cambará cujo valor encontrado muito se aproximou do máximo delimitado por Mason e MacDonald (1986), tendo corrido o valor de 4,956  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Há também outros pontos de destaque que, apesar de não possuírem concentrações próximas dos 5  $\mu\text{g g}^{-1}$ , são áreas de significativa importância ecossistêmica. São elas: Rio Brejatuba, com 2,605  $\mu\text{g g}^{-1}$  e 2,710  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; e, Canal DNOS, com 3,110  $\mu\text{g g}^{-1}$ , 3,025  $\mu\text{g g}^{-1}$ , 2,430  $\mu\text{g g}^{-1}$ , 2,317  $\mu\text{g g}^{-1}$ , 2,014  $\mu\text{g g}^{-1}$  e 1,741  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Ao analisar o percentual de amostras acima dos valores orientadores e máximo permitidos, aproximadamente 42% das amostras analisadas encontraram-se em graus superiores de contaminação, exigindo medidas urgentes em função da sua alta solubilidade e toxicidade.

TABELA 16 - CONCENTRAÇÕES DE Cd EM *L. longicaudis* E EM ESTUDOS CORRELATOS

(continua)

Espécie	Matriz	Conc. (mín. - máx.)	Referência
<i>Lutra lutra</i>	Fezes	1,53 - 3,97 mg kg <sup>-1</sup>	Mason e MacDonald (1986)
<i>Lutra lutra</i>	Fezes	0,44 - 0,89 mg kg <sup>-1</sup>	Mason (1989)
<i>Lutra lutra</i>	Fezes	0,07 - 2,99 mg kg <sup>-1</sup>	Gutleb (1995)

TABELA 16 - CONCENTRAÇÕES DE Cd EM *L. longicaudis* E EM ESTUDOS CORRELATOS

(conclusão)			
Espécie	Matriz	Conc. (mín. - máx.)	Referência
<i>Crysocyon brachyurus</i>	Pelos	0,1 - 0,7 mg kg <sup>-1</sup>	Brait, Antoniosi Filho e Furtado (2009)
<i>Cerdocyon thous</i>	Pelos	0,1 - 0,6 mg kg <sup>-1</sup>	Brait, Antoniosi Filho e Furtado (2009)
<i>Leopardus pardalis</i>	Pelos	0,2 - 0,6 mg kg <sup>-1</sup>	Brait, Antoniosi Filho e Furtado (2009)
<i>Cathorops spixii</i>	Músculo dorsal	0,001 - 0,015 mg kg <sup>-1</sup>	Trevizani (2011)
<i>Lontra longicaudis</i>	Fezes	0,030 - 56,676 mg kg <sup>-1</sup>	Presente estudo (2018)

FONTE: A autora (2017).

Analogamente às condições estabelecidas pelo Cd, os altos níveis de concentração de Pb no Rio das Pombas e no Canal DNOS demonstraram expressiva relevância pelos mesmos motivos causais próximos e/ou remotos: os danos infligidos ao ecossistema nos seus entornos diretos e indiretos pela ação antrópica com base nos processos industriais de produção, logística e operação de papel e celulose, químicos inorgânicos, orgânicos e petroquímicos. Além disso, apresenta semelhanças também nos casos de supressão da expressão do metal em determinadas áreas. O Pb não foi detectado no Rio Brejatuba, bem como no Rio Cambará e no Rio Guaraguaçu. Assim, para este analito existe também a possibilidade de que as concentrações ausentes possam ter sido complexadas e adsorvidas ou, até mesmo de que permaneceram abaixo dos limites de detecção. Antes de considerar a não detecção do equipamento, é desejável retornar às questões que se referem às constantes e dinâmicas interações por processos de adsorção ou complexação dos íons metálicos com o meio em que se encontram. Faz-se necessário considerar também que a solubilidade fica totalmente relacionada ao fluxo de água, aos valores de pH e ao alto conteúdo de matéria orgânica. De acordo com Lopes e Magalhães Junior (2010), o pH é uma variável de influência significativa, pois apresenta variabilidades naturais em função de processos de redução, oxidação e dissolução de matéria orgânica e de oscilações de temperatura e de radiação solar. Para ambientes naturais com presença de vegetação nativa, os valores de pH costumam variar pela escala predominantemente ácida, relacionadas à composição dos solos e à presença de matéria orgânica, dado que a acidez é decorrente justamente da presença de ácidos fúlvicos e húmicos<sup>21</sup> resultantes da degradação da matéria orgânica presente nas águas e nos sedimentos. Pela capacidade do íon Pb<sup>2+</sup> formar complexos com compostos húmicos e, conseqüentemente, pela alteração nos teores de nitrogênio, fósforo, oxigênio dissolvido e da redução do pH, a matéria orgânica complexa o

<sup>21</sup> Ácidos húmicos e fúlvicos são originados da decomposição química e biológica de toda e qualquer matéria que apresenta substâncias carbônicas e compostos nitrogenados.

metal. Para os rios localizados na parte serrana que, com seus leitos envoltos por abundante e densa diversidade florística e faunística, apresentaram resultados nulos para a contaminação por Pb, tal fato é totalmente justificável. Sendo que o crescimento, a morte e a decomposição destas plantas e organismos fundamentam os altos teores de matéria orgânica, especialmente, daqueles aportados das vertentes mais íngremes e das proximidades dos corpos de água (LOPES; MAGALHÃES JR., 2010; RAMOS-ROSAS et al., 2012).

O Pb foi analisado também no trabalho proposto por Waldemarin (1999), no qual se comparou as concentrações determinadas com três outros trabalhos. Mason e MacDonald (1986) observaram médias máximas de  $20,9 \mu\text{g g}^{-1}$  e mínimas de  $12,4 \mu\text{g g}^{-1}$ , enquanto que por Mason (1989) as médias variaram entre  $4,1 \mu\text{g g}^{-1}$  a  $8,6 \mu\text{g g}^{-1}$  e por Gutleb (1995) variaram entre  $4,1 \mu\text{g g}^{-1}$  a  $8,6 \mu\text{g g}^{-1}$ . Ao confrontar os resultados, Waldemarin (1999) afirma que as suas médias para o elemento ficaram abaixo dos teores determinados por Mason (1989) e mais ainda por Mason e MacDonald (1986), se assemelhando apenas em Gutleb (1995). Brait, Antoniosi Filho e Furtado (2009) determinaram uma concentração média de  $1,57 \text{ mg kg}^{-1}$ , Trevizani (2011) detectou valores entre  $0,101 \text{ mg kg}^{-1}$  a  $0,266 \text{ mg kg}^{-1}$  e, Ramos-Rosas et al. (2012), concentrações médias de  $0,188 \text{ mg L}^{-1}$  em amostras de água;  $38,701 \mu\text{g g}^{-1}$  em amostras de sedimento; valores mínimos de  $0,133 \mu\text{g g}^{-1}$  e máximos de  $50,334 \mu\text{g g}^{-1}$  em amostras de crustáceos; e, durante os períodos úmidos,  $66,693 \mu\text{g g}^{-1}$  em amostras de fezes de *L. longicaudis*.

Neste caso, quando defrontados pelos valores obtidos pelo presente trabalho, verificou-se que dentre 16 amostras contendo Pb, com valores máximos de  $27,327 \mu\text{g g}^{-1}$  e mínimos de  $1,348 \mu\text{g g}^{-1}$ , todas incorporaram os resultados dos cinco trabalhos mencionados. Com exceção da amostra que apresentou a concentração máxima de  $27,327 \mu\text{g g}^{-1}$ , referente à campanha de coleta no Canal DNOS, estes valores são considerados como normais, pois não atingem o valor próximo de  $20 \mu\text{g g}^{-1}$  (Tabela 17). Entretanto, se considerar variações ambientais físicas e/ou químicas, para o Pb, e igualmente para o Cd, podem tornarem-se biodisponíveis, acarretando possíveis efeitos nocivos às lontras e aos demais organismos. Não obstante, se analisado pelas singularidades de cada contexto ecossistêmico em que se inserem, ou seja, em cada rio em que se manifesta, podem ser indicativos de contaminação local, principalmente quando comparados aos valores orientadores do CONAMA, SDA/MAPA e MERCOSUL (Tabela 19 e 20).

TABELA 17 - CONCENTRAÇÕES DE Pb EM *L. longicaudis* E EM ESTUDOS CORRELATOS

<b>Espécie</b>	<b>Matriz</b>	<b>Conc. (mín. - máx.)</b>	<b>Referência</b>
<i>Lutra lutra</i>	Fezes	12,4 - 20,9 mg kg <sup>-1</sup>	Mason e MacDonald (1986)
<i>Lutra lutra</i>	Fezes	4,1 - 8,6 mg kg <sup>-1</sup>	Mason (1989)
<i>Lutra lutra</i>	Fezes	4,1 - 8,6 mg kg <sup>-1</sup>	Gutleb (1995)
<i>Crysocyon brachyurus</i>	Pelos	0 - 4,3 mg kg <sup>-1</sup>	Brait, Antoniosi Filho e Furtado (2009)
<i>Cerdocyon thous</i>	Pelos	0,9 - 3,6 mg kg <sup>-1</sup>	Brait, Antoniosi Filho e Furtado (2009)
<i>Leopardus pardalis</i>	Pelos	0,3 - 2,5 mg kg <sup>-1</sup>	Brait, Antoniosi Filho e Furtado (2009)
<i>Cathorops spixii</i>	Músculo dorsal	0,004 - 0,484 mg kg <sup>-1</sup>	Trevizani (2011)
<i>Lontra longicaudis</i>	Fezes	1,348 - 27,327 mg kg <sup>-1</sup>	Presente estudo (2018)

FONTE: A autora (2017).

De forma semelhante para o Mn, os altos teores nas áreas correlatas podem ser relacionados ao uso direto de químicos como fertilizantes, adubos e agrotóxicos e/ou indireto na nutrição e suplementação alimentar animal nas atividades agropecuárias. A influência do Mn pode estar associada também aos processos biogeoquímicos e hidroggeoquímicos, levantando a hipótese de que as concentrações observadas devem ser decorrentes da composição geológica local. Em função de suas características geodinâmicas, fitogeográficas e fitofisionômicas, cresce a frequência e a magnitude da suscetibilidade da região litorânea a processos geológicos potencialmente perigosos. De profundas alterações das condições normais, principalmente, quando em condições de altos índices de precipitação, em março de 2011, a planície litorânea paranaense sofreu um grande impacto após o deslizamento das encostas nas vertentes leste e oeste da região ao norte da Serra da Prata no Parque Nacional de Saint-Hilaire/Lange, que incidiram diretamente sobre a área de estudo do presente estudo. Para os Rios Brejatuba, Cambará e das Pombas que estão localizados em uma distância mais próxima da serra, tal fato poderia ter mobilizado o metal para as águas, solos e sedimentos e, devido ao excesso de quantidade, ainda estar presente nestes compartimentos e ciclicamente na teia trófica. Já nas circunstâncias que abrangem o Canal DNOS e as duas áreas do Guaraguaçu, o cenário voltou a se transformar em quadros de alterações essencialmente antrópicas, uma vez que este canal é caracterizado pelo intenso fluxo de embarcações e atividades intrínsecas a este modal. Logo, a constância dos valores obtidos pela determinação em F AAS, demonstram que os impactos são convergentes aos impactos químicos derivados da contaminação petroquímica e relativamente solubilizados pelo intenso fluxo das marés nas primeiras porções da entrada para a Baía de Paranaguá.

O Mn foi estudado por Arenzon e Raya-Rodriguez (2006) sob a temática das influências do metal em ensaios de toxicidade com algas; por Loureiro et al. (2007) em estudos

de determinação em fezes e em rações para peixes; por Menezes et al. (2009) em amostras de águas superficiais e subterrâneas e, por Brait, Antoniosi Filho e Furtado (2009) a partir da utilização de amostras de pelos de animais silvestres para o monitoramento ambiental. Arenzon e Raya-Rodriguez (2006) encontraram concentrações entre 0,024 mg L<sup>-1</sup> e 2,25 mg L<sup>-1</sup>, afirmando ainda que concentrações entre 3 mg L<sup>-1</sup> e 50 mg L<sup>-1</sup> são suficientes para causar toxicidade em algas com efeitos diretos na divisão celular, na fotossíntese e na captura de carbono. Para Loureiro et al. (2007), foram analisadas quatro amostras com diferentes suplementos de manganês usados na dieta de Tilápias do Nilo juvenis (*Oreochromis niloticus juveniles*) e, posteriormente, em suas respectivas fezes, sendo que em ambas metodologias utilizadas as concentrações variam de 10,98 mg kg<sup>-1</sup> a 6,96 mg kg<sup>-1</sup>. Menezes et al. (2009) encontraram Mn em amostras de águas superficiais e subterrâneas com concentrações médias variando entre 0,01 mg L<sup>-1</sup> até os 2,04 mg L<sup>-1</sup>. Já para o último caso, Brait, Antoniosi Filho e Furtado (2009) analisaram amostras de pelos de três espécies silvestres, onde as concentrações observadas foram, respectivamente: 5,0 mg kg<sup>-1</sup> para lobo-guará; 4,6 mg kg<sup>-1</sup> para cachorro-domato; e, 8,3 mg kg<sup>-1</sup> para jaguatirica. Ao confrontar os resultados, verifica-se que as concentrações médias do elemento Mn para as 33 amostras deste trabalho encontram-se muito acima de qualquer uma das referências mencionadas (Tabela 18) e acabam por apresentar fortes indícios de contaminação natural e antrópica. Sendo que o mesmo pode ser comprovado de acordo com os valores orientadores dos limites máximos permitidos estabelecidos pelo CONAMA, SDA/MAPA e MERCOSUL (Tabela 19 e 20).

TABELA 18 - CONCENTRAÇÕES DE Mn EM *L. longicaudis* E EM ESTUDOS CORRELATOS

Espécie	Matriz	Conc. (mín. - máx.)	Referência
<i>Selenastrum capricornutum</i>	Algas	0,024 - 2,25 mg L <sup>-1</sup>	Arenzon e Raya-Rodriguez (2006)
<i>Oreochromis niloticus juveniles</i>	Ração e fezes	6,96 - 10,98 mg kg <sup>-1</sup>	Loureiro et al. (2007)
-	Águas superficiais e subterrâneas	0,01- 2,04 mg L <sup>-1</sup>	Menezes et al. (2009)
<i>Crysocyon brachyurus</i>	Pelos	1,1 - 22,0 mg kg <sup>-1</sup>	Brait, Antoniosi Filho e Furtado (2009)
<i>Cerdocyon thous</i>	Pelos	1,0 - 316,4 mg kg <sup>-1</sup>	Brait, Antoniosi Filho e Furtado (2009)
<i>Leopardus pardalis</i>	Pelos	5,0 - 10,7 mg kg <sup>-1</sup>	Brait, Antoniosi Filho e Furtado (2009)
<i>Cathorops spixii</i>	Músculo dorsal	-	Trevizani (2011)
<i>Lontra longicaudis</i>	Fezes	9,51 - 924,7 mg kg <sup>-1</sup>	Presente estudo (2018)

FONTE: A autora (2017).

TABELA 19 - PADRÕES E VALORES ORIENTADORES SOBRE LIMITES MÁXIMOS DE CHUMBO (Pb), CÁDMIO (Cd) E MANGANÊS (Mn) EM CORPOS DE ÁGUA

Órgão	Amostra	Lim. Máx. Pb	Lim. Máx. Cd	Lim. Máx. Mn
CONAMA <sup>1</sup>	Águas doces classe 1 e 2	0,01 mg L <sup>-1</sup>	0,001 mg L <sup>-1</sup>	0,1 mg L <sup>-1</sup>
	Águas doces classe 3	0,033 mg L <sup>-1</sup>	0,01 mg L <sup>-1</sup>	0,5 mg L <sup>-1</sup>
	Águas salinas classe 1	0,01 mg L <sup>-1</sup>	0,005 mg L <sup>-1</sup>	0,1 mg L <sup>-1</sup>
	Águas salinas classe 2	0,21 mg L <sup>-1</sup>	0,04 mg L <sup>-1</sup>	-
	Águas salobras classe 1	0,01 mg L <sup>-1</sup>	0,005 mg L <sup>-1</sup>	0,1 mg L <sup>-1</sup>
	Águas salobras classe 2	0,21 mg L <sup>-1</sup>	0,04 mg L <sup>-1</sup>	-
Presente estudo	Extrato de fezes <sup>22</sup>	0,158 mg L <sup>-1</sup>	0,066 mg L <sup>-1</sup>	3,488 mg L <sup>-1</sup>

<sup>1</sup> Resolução N°. 357, de 17 de março de 2005. Publicada no DOU N°. 053, de 18/03/2005, pág. 58-63.

FONTE: A autora (2017).

TABELA 20 - PADRÕES E VALORES ORIENTADORES SOBRE LIMITES MÁXIMOS DE CHUMBO (Pb), CÁDMIO (Cd) E MANGANÊS (Mn) EM ALIMENTO

Órgão	Organismos competentes	Amostra	Lim. Máx. Pb	Lim. Máx. Cd	Lim. Máx. Mn
MERCOSUL <sup>2</sup>	Ministério da Saúde (MS)	Peixes	0,3 mg kg <sup>-1</sup>	0,05 mg kg <sup>-1</sup>	-
		Moluscos cefalópodos	1,00 mg kg <sup>-1</sup>	2 mg kg <sup>-1</sup>	-
	Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA)	Moluscos bivalvos	1,5 mg kg <sup>-1</sup>	2 mg kg <sup>-1</sup>	-
		Crustáceos	0,5 mg kg <sup>-1</sup>	0,5 mg kg <sup>-1</sup>	-
SDA/MAPA <sup>3</sup>	Defesa Agropecuária (SDA)	Peixe de captura	0,3 mg kg <sup>-1</sup>	0,1 mg kg <sup>-1</sup>	-
	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA)	Peixe de cultivo	0,3 mg kg <sup>-1</sup>	0,05 mg kg <sup>-1</sup>	-
		Camarão	0,5 mg kg <sup>-1</sup>	0,5 mg kg <sup>-1</sup>	-
Presente estudo	-	Fezes	3,99 mg kg <sup>-1</sup>	2,75 mg kg <sup>-1</sup>	131,9 mg kg <sup>-1</sup>

<sup>2</sup> MERCOSUL/GMC/RES - N°. 12/11. Regulamento técnico MERCOSUL sobre limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>.

<sup>3</sup> Manual de procedimento do plano nacional de controle de resíduos e contaminantes: PNCRC para laboratórios: área animal/vegetal, MAPA, 2017.

FONTE: A autora (2017).

Apesar de algumas amostras de fezes terem demonstrado que a população de lontras de determinadas áreas não está sendo impactada no momento pela contaminação com Cd, Pb e Mn, o comportamento dos metais leva a crer que de acordo com as configurações físicas e/ou químicas neste ambiente, os analitos em questão podem estar biodisponíveis mesmo com a supressão da expressão. A partir disto, se elucidou apenas um conhecimento especializado de

<sup>22</sup> - <sup>21</sup> Resíduos alimentares não digeridos. Constituição: ossos, escamas e carapaças de peixes e crustáceos.

substâncias tóxicas isoladas. E então, o que fazer com o silêncio das interações que continuam a entorpecer as bases da vida? A preservação e conservação deste “capital natural” e sua biodiversidade são fundamentais devido à importância no ciclo hidrológico, na situação e localização em regiões tropicais e subtropicais em que processos físicos, químicos, biológicos interagem de forma ainda não totalmente conhecida cientificamente e necessitam de determinada imprescindibilidade de investimentos ativos em pesquisas para uma continuação de estudos que garantam respostas às interrogações e lacunas ainda presentes (CAIRNS JR; MC CORMICK; NIEDERLEHNER, 1992; TUNDISI, 2014). Por isso, além de analisar unicamente o comportamento químico acerca da toxicidade de cada um dos metais analisados, tornou-se de suma importância e urgência detalhar e compreender as interações e mobilizações dos íons metálicos com o meio em que se encontram em constantes e peculiares fluxos dinâmicos. Sendo que as mesmas podem ocorrer por meio de processos de adsorção, reações de troca catiônica ou por complexação (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004; BEZERRA; TAKIYAMA; BEZERRA, 2009), considerando que outros fatos devem ser igualmente ponderados pela contribuição essencialmente ativa nestes processos. A título de exemplo, Rocha, Rosa e Cardoso (2004) e Bezerra, Takiyama e Bezerra (2009) apontam as elevadas concentrações salinas, as modificações nas condições redox, as diminuições de pH e os aumentos de agentes complexantes naturais e/ou sintéticos (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004; BEZERRA; TAKIYAMA; BEZERRA, 2009).

O contato direto ou indireto com mar através das marés, no qual a riqueza em eletrólitos resulta em composições de maiores forças iônicas, nas quais os cátions alcalinos e alcalinos terrosos competem e, incidem em possibilidades de interferências da matriz com os elementos metálicos pelos sítios de complexação (BEZERRA; TAKIYAMA; BEZERRA, 2009) e vice-versa. Bem por isso, à medida que se regride no tempo geológico, geomorfológico e orgânico, percebe-se também que grande parte das regressões e transgressões marinhas pleistocênicas e holocênicas são ainda hoje responsáveis (AB’SÁBER, 2006) pelas relações anteriormente mencionadas. Pois, as variações do nível relativo dos oceanos fizeram com que ficassem depositados e retidos sobre a litosfera continental elementos presentes em cada era, como os sais marinhos e materiais orgânicos, que ainda hoje apresentam seus traços pretéritos.

Ao considerar a organização espacial, vale lembrar também que as lontras são organismos em constantes fluxos de movimentação e que tais deslocamentos variam em aspectos e padrões de territorialidade, mapeamento de recursos da dieta, reconhecimento individual, atração e sobreposição sexual, incluindo a influência pelo parentesco e pelo

comportamento filopátrico<sup>23</sup> (EISENBERG; REDFORD, 1999; LARIVIÈRE, 1999; BRANDT, 2004; CHEIDA et al., 2006; QUADROS, 2009; CHEIDA; SANTOS, 2010; QUADROS, 2012; TRINCA; JAEGER; EIZIRIK, 2013; COLETTI et al., 2013; NAVARRO, 2015). As bases de referência da organização espaço-temporal em função dos aspectos sexuais têm seus respectivos respaldos nos enunciados de Trinca, Jaeger e Eizirik (2013) que a partir de análises genéticas não invasivas, obtiveram a estimativa ecológica e da dinâmica populacional de *L. longicaudis* em uma área de Mata Atlântica no sul do Brasil. Os parâmetros demográficos na área de estudo de Trinca, Jaeger e Eizirik (2013) demonstraram densidades populacionais cuja organização espacial em função dos deslocamentos cumulativos ocorre majoritariamente pelo sexo masculino em função das variações dos aspectos de tamanho de área de vida e da sobreposição de seções de fluxos aquáticos. Logo, os movimentos masculinos quase sempre compreendem distâncias maiores quando comparados aos deslocamentos femininos: o deslocamento cumulativo médio masculino foi de  $11,49 \pm 6,45$  km, enquanto o das fêmeas foi de  $3,01 \pm 2,18$  km. Além disso, a tendência de dispersão masculina contrapõe-se ao comportamento filopátrico e parental mais pronunciado pelo sexo feminino (TRINCA; JAEGER; EIZIRIK, 2013). Posto isto, apoia-se a hipótese de que a organização espacial é provavelmente uma consequência da estrutura social, altamente influenciada pelo parentesco, especialmente para as fêmeas. Tal constatação é de considerável importância, pois quando associadas aos comportamentos reprodutivos e parentescos genealógicos tornam-se componentes determinantes para conduzir uma ampla variedade de estudos que contribuam para uma melhor compreensão da biologia e do estado de conservação das espécies ao longo do tempo (TRINCA; JAEGER; EIZIRIK, 2013).

Ainda, pela introdução de Rocha, Rosa e Cardoso (2004) e Bezerra, Takiyama e Bezerra (2009), são possibilitados o reconhecimento e a identificação das (des)semelhanças pela determinação das concentrações de analitos em fezes. Este tipo de material, assim como a substância húmica mencionada pelos autores, salienta sua natureza de matéria orgânica e suas marcantes interações dependentes da estrutura química complexa e da heterogeneidade da composição química (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004; BEZERRA; TAKIYAMA; BEZERRA, 2009). Sendo que o mesmo pode ser verificado através do trecho que diz que “a interação dos íons metálicos com este material não depende somente da concentração das citadas espécies, mas também da força iônica, podendo ser descrito empiricamente pela

<sup>23</sup> Tendência comportamental existente em algumas espécies animais, baseada na migração de regresso para locais específicos para alimentação e reprodução.

seletividade da função ligante” (BEZERRA; TAKIYAMA; BEZERRA, 2009, p. 640). Neste sentido, a complexação é um dos fatores que mais interferem nas inter-relações pois acometem a biogeoquímica dos íons em questão, alterando suas características de solubilidade, carga e potencial redox e, conseqüentemente, de seu transporte, migração, transformação e biodisponibilidade pelos sistemas e complexos ambientais e biológicos (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004; BEZERRA; TAKIYAMA; BEZERRA, 2009).

Neste caso, sobre o comportamento dos metais analisados e sob os constantes e dinâmicos processos de interações, mobilizações e transformações das espécies metálicas, analisando a construção da curva analítica construída em 10 níveis de concentração e os brancos preparados sob mesmas circunstâncias, pôde-se observar uma situação ideal decorrente de ausência de metais livres em solução, com pouca ou sem nenhuma interferência de outros constituintes. Mas quando em extratos, em devido contato com o material de análise, percebeu-se um padrão oposto, uma relativa diminuição da expressão dos analitos de interesse. A suposição foi exatamente a possibilidade de ocorrência dos processos de complexação com a matéria orgânica que foram abertas pelos sucessivos procedimentos de digestão ácida e, por conseguinte, pela alteração das forças iônicas. Demonstrando também a grande afinidade e estabilidade entre elementos metálicos e matéria orgânica (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004; BEZERRA; TAKIYAMA; BEZERRA, 2009; RAMOS-ROSAS et al., 2012).

A interferência não linear da disponibilidade, da estabilidade termodinâmica e cinética, da caracterização de grupos funcionais (O-, N-, e S-), da capacidade complexante e de adsorção, e dos rearranjos intermoleculares desses metais e, sucessivamente, da influência na estabilidade de transporte, acúmulo, toxicidade e biodisponibilidade (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004; BEZERRA; TAKIYAMA; BEZERRA, 2009) não permitiu descartar a possibilidade de que as capacidades de complexação estão associadas ao aumento das quantidades de matéria orgânica dissolvida com os íons (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004; BEZERRA; TAKIYAMA; BEZERRA, 2009). Assim com, refletiu a eficiência na captação e/ou redução de espécies metálicas em ambientes aquáticos através da adsorção, co-precipitação e, substancialmente, das trocas iônicas quanto aos tamanhos similares de raios atômicos (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004; ARENZON; RAYA-RODRIGUEZ, 2006; BEZERRA; TAKIYAMA; BEZERRA, 2009) ente Ca e Fe. Tanto o íon  $Cd^{2+}$  quanto o  $Pb^{2+}$  seguiram a mesma tendência, ou seja, apresentaram maiores capacidades complexantes, o que sugere que há presença de sítios discretos de complexação ou de competição entre ligantes com excepcional afinidade pelos íons metálicos (BEZERRA; TAKIYAMA; BEZERRA, 2009).

## 6.2 A complexidade e a incerteza das facetas interacionais: uma delação do obscurantismo da geodinâmica terrestre e das atrações produtivas

A estruturação, o funcionamento e a articulação entre territórios são estados circunstanciais intimamente relacionados aos processos histórico-evolutivos dos componentes e sistemas dos espaços e das sociedades neles estabelecidas (SANTOS, 2006). São também, processos dinâmicos evidenciados pela coesão sucessiva de seus elementos ativos e passivos e naturais e sociais pelos quais se intensificam e se moldam possíveis inter-relações (SANTOS, 2006).

Iniciando-se a partir de uma visão da herança historicista de Furtado (2007), no caso brasileiro, por entre seus vários episódios cíclicos de decisões e atos colonizadores, no que diz respeito à ocupação, ao uso e à exploração do território, pode-se observar linhas com fatores atuantes que se firmam como uma das consequências da construção ideológica da expansão comercial europeia (FURTADO, 2007). Não obstante, ainda, pelos intensos discursos e pressões políticas exercida sobre Portugal (FURTADO, 2007). No decorrer dos períodos referentes à etapa colonial, sob constantes turbulências econômicas e políticas, a partir da segunda metade do século XVII, Portugal encontrava-se fragilizado enquanto potência e, necessitava de novas alternativas em prol de sua recuperação. Fato este caracterizado pelo estabelecimento de alianças, sua manutenção e sobrevivência significou a configuração de uma articulação fundamental com o sistema econômico em mais plena ascensão na época: a economia inglesa. Seus acordos eram fundamentados na jurisdição extraterritorial, na liberdade de comércio e no controle tarifário, em vistas da defesa territorial e da Coroa lusitana. Com a transferência e a instalação do Estado português para o Rio de Janeiro, os privilégios de que se beneficiavam os ingleses foram automaticamente redirecionados ao Brasil. A colônia, antes de escasso interesse, passou a constituir parte reprodutiva de técnicas e capitais aplicados, primariamente no setor agrícola e, mais tarde, no agroexportador. Neste contexto, dentre todos os cenários impostos, o ano de 1808 foi considerado um marco que evidenciou em quais medidas a decisão da “Abertura dos Portos às Nações Amigas” constituiu efetivamente as relações políticas e econômicas. Assim como, sucessivamente em 1810, a assinatura do “Tratado de Aliança de Comércio e Navegação” com a Inglaterra inaugurou os primórdios de um outro regime comercial na história do Brasil, as bases de um novo sistema econômico autônomo (FURTADO, 2007; MATTOS, 2017).

Diante das estabelecidas implicações sociais do diálogo entre fatores naturais e humanos e dos episódios que daí se sucederam, demarcou-se profundamente o destino da

sociedade e do desenvolvimento brasileiro em seus aspectos socioeconômicos, socioculturais e socioambientais (FURTADO, 2007; SILVEIRA, 2010; MATTOS, 2017).

A substituição da doutrina mercantilista fez com que o comércio com outros países passasse a atuar como principal forma de impulso no crescimento econômico. A reestruturação política e econômica estabeleceu o liberal sistema econômico e inseriu o Brasil no âmbito das relações internacionais que, seguido pelos períodos da Revolução Industrial, da Segunda Guerra Mundial, da Guerra Fria, até se firmar na globalização neoliberal do século XX, evidenciou os progressos científicos-tecnológicos e revelou a dependência da composição técnica do capital: finanças, informações, modernidade, métodos de produção e consumo (SILVEIRA, 2010).

Deste modo, o processo de racionalização dos aspectos de produção de bens e excedentes, mercado de consumo e acumulação de capital ocorreram a partir do momento em que a produção em expansão criou mercados consumidores e, realizou nestes a mais-valia gerada ainda na produção (BOTELHO, 2013). Ou seja, a viabilização do desenvolvimento econômico foi, e ainda é, a intensificação, a expansão e, conseqüentemente, a reestruturação geográfica interna e externa (BOTELHO, 2013). Logo, o espaço é a natureza condicional da expansão geográfica do capitalismo que não aparece apenas como resultado de sua dinâmica, mas como uma necessidade para a manutenção e para a reprodução de seus processos de expropriação dos meios de produção, investimento, circulação, distribuição e consumo (SANTOS, 1999, 2006; BOTELHO, 2013). Além de que, considerando que ao constituir a base dos aspectos de integração e de articulação das multiplicidades (MATTOS, 2017), a presença de capitais fixos e constantes instituem também uma complexa trama formada por diferentes conjuntos de redes (PEREIRA; KAHIL, 2006), com novas oportunidades de especialização territorial produtiva (SANTOS, 1999; CLAVAL, 2005; SILVEIRA, 2010). São estes arranjos pluriescalares que definem espaços de fluxos reguladores, que permitem a promoção e a aceleração dos processos valorativos da materialidade do território e, que reformulam os padrões de abrangência dos ritmos do sistema globalizado dos mercados quanto à produtividade, circulação, trocas e acúmulo de capital (SANTOS, 1999; CLAVAL, 2005; PEREIRA; KAHIL, 2006; SILVEIRA, 2010; BOTELHO, 2013; ABRAHÃO, 2016; MATTOS, 2017).

Do ponto de vista das eficiências do comércio mundial, a interligação de todos estes fatores fundamentais em um único fluxo de cadeias produtivas e logísticas têm como principal elo o transporte marítimo. Ao mesmo tempo, os portos passam a atuar como pontos de conexão com elementos socioespaciais incorporados que se caracterizam como redes organizacionais ordenadas em circuitos globais e que objetivam a reprodutibilidade dos coeficientes

subsidiários da produtividade, da agilidade, da competitividade, da inovação, da modernização e da redução de custos (CASTRO, 2012; PEREIRA; KAHIL, 2006; FIM, 2015; ABRAHÃO, 2016). Sendo um intercâmbio comercial ampliado, tipificam em termos espaço-temporais o desenvolvimento capitalista. Os territórios passam a ser regidos segundo uma lógica dominante e, em circunstâncias de maiores e mais intensas inter-relações articuladas, promovem um impulso ao crescimento econômico que, não obstante, encontra-se alicerçado nas fragilidades históricas, políticas, sociais, culturais e ambientais herdadas dos territórios a que se fixam (SANTOS, 1999, 2006; CLAVAL, 2005; ACSELRAD, 2008; BOTELHO, 2013; FIM, 2015). Portanto, são a garantia do funcionamento do sistema econômico, segregador, poluidor e explorador.

E então, parafraseando Porto (2008, p. 146), “qual o balanço social, ecológico e sanitário decorrente do modelo de desenvolvimento num território e no momento histórico, o que inclui os processos de produção e consumo nele presentes?”.

Diante disso, a reflexão que se inicia é sobre como a visão do espaço contribui para a interpretação dos vínculos estabelecidos entre o caráter do próprio processo de desenvolvimento e as (trans)formações espaciais (CLAVAL, 2005; SANTOS, 2006; BOTELHO, 2013; FIM, 2015). Passa-se à compreensão da complexidade da instituição das atividades agropecuárias e agroindustriais, que a partir das alterações na materialidade conduz transformações territoriais. A abordagem aqui descrita permite não somente o desdobramento acerca do espaço, mas também sobre a crise ambiental e civilizatória como um produto da racionalidade econômica e tecnológica dominante no capitalismo (ESTADES, 2003; LEFF, 2000, 2009; LOYOLA; LEWINSOHN, 2009; BOTELHO, 2013).

Mais especificamente, evidenciando o setor portuário local e tendo em vista o atual estágio econômico e ambiental litorâneo-paranaense, projeta-se a discussão ao cenário realista do Complexo Portuário de Paranaguá. A conjuntura em torno deste terminal é cada vez mais arquitetada por um modal pré-concebido em função da integração ao mercado mundial e da perspectiva de atração de capitais, atuantes em consonância ao modelo de desenvolvimento orientado sob as amarras da expansão do agronegócio para a exportação de recursos naturais e energia (ACSELRAD, 2008). E por encontrar-se atualmente como um dos mais importantes centros para o comércio agroindustrial exportador, pode ser analisado sob diferentes enfoques.

No âmbito do dinamismo das relações indissociáveis entre sistemas de objetos e sistemas de ações, o Porto de Paranaguá é o espaço central da globalização, uma extensão territorial, contínua e descontínua, (re)organizada e (re)normatizada pelas externalidades conectadas aos nexos econômicos (SANTOS, 1999, 2006; PEREIRA; KAHIL, 2006;

CAVALCANTI, 2010; SILVEIRA, 2010; BOTELHO, 2013). Assim, é uma configuração espacial recriada e ressignificada para o atendimento de capitais, trabalho, técnicas e mecanização. Ao propiciar o aproveitamento de matérias-primas e de espaços geográficos, possibilita ainda a homogeneização, a fragmentação e a modificação do equilíbrio preexistente que, sem interlocuções positivas aos contextos inatos, geram intervenções negativas. Incompatibilidades que se apresentam fundamentalmente como impactos nocivos, sobretudo, como conflitos nas questões de meio ambiente (SANTOS, 1999, 2006; PEREIRA; KAHIL, 2006; VALOIS, 2009; CAVALCANTI, 2010; SILVEIRA, 2010; BOTELHO, 2013; FIM, 2015).

Há neste ponto uma evidente implicação da hierarquização das redes hegemônicas, dos conglomerados transnacionais do agronegócio, para com o subsistema territorial físico-ambiental. Como detentores do poder de domínio e exploração, ordenam-se pela lógica inerente do capitalismo baseada na eficiência produtiva. Os ambientes naturais passam a ser vistos como variáveis multiplicativas na função da produção, como insumos produtivos (CAVALCANTI, 2010), sem ao menos considerar a capacidade estrutural limitada de manutenção, de resiliência e de autorregulação de seus elementos constitutivos (LEFF, 2000; RIGOTTO, 2002; PEREIRA; KAHIL, 2006; VIEIRA, 2003, 2009, 2013). Por consequências de uma operação predatória e, portanto, insustentável, no longo prazo tem-se territórios socioambientais completamente consumidos, corrompidos, depredados e velados sob o poder destruidor dos ganhos econômicos imediatos (LEFF, 2000, 2009; VIEIRA, 2003). Então, pergunta-se, o “quanto pode ser extraído e quanto pode ser devolvido ao meio ambiente por meio do processo econômico? Ou seja, qual é a escala da economia compatível com sua base ecológica?” (CAVALCANTI, 2010, p. 57).

Vale aqui ressaltar que as imposições de efeitos externos negativos advindos da valoração das atividades produtivas, logísticas e operacionais do setor agropecuário e portuário excedem a capacidade dinâmica de (re)construção, sustentação, regeneração e acolhimento dos ecossistemas na medida que vão sendo deteriorados (RIGOTTO, 2002). As degradações do meio ambiente tornam-se em si as deturpações econômicas resultantes de um processamento não incorporativo dos valores da saúde e automanutenção ecossistêmica nas decisões econômicas, em que, substancialmente, o meio ambiente paga o ônus sem troca compensatória.

Em vista disso, a inserção no enquadramento de relações de poder, apropriação, controle, uso e exploração, cria fenômenos com efeitos sistêmicos e/ou cumulativos que se desdobram e se estendem para as suscetibilidades dos perigos e dos riscos (CAIRNS JR; MCCORMICK; NIEDERLEHNER, 1992; RIGOTTO, 2002; PORTO, 2008; BECK, 2010). Sob a perspectiva de Beck (2010), a produção, a definição e a distribuição dos riscos estão no

centro das questões de forma totalmente dependente das forças de uma superprodução industrial nas fases específicas do processo de modernizações e, se precipitam sob a forma de ameaça e destruição das bases ecológicas e naturais da vida em todas as suas formas e em escalas de alcance global (BECK, 2010).

Neste contexto, os sistemas produtivos em questão, em seu conjunto total de atividades, infraestruturas e ações voltadas às demandas do comércio e da circulação local e mundial, podem ser interpretados a partir da perspectiva da esfera dos riscos civilizatórios atuais tipicamente inseridos no campo das fórmulas físico-químico (BECK, 2010).

O conflito que interconecta todos os outros de interesse a esta pesquisa, principia-se nas intercessões aos recursos hídricos e em suas respectivas áreas de mananciais, conforme os indicativos de Tundisi (2006, 2008, 2014). O mesmo quer dizer que o centro do debate encontra-se instaurado nas questões de uso dos recursos hídricos e na preservação ambiental, sendo que a bacia hidrográfica do Rio Guaraguaçu permite em totalidade este discernimento de integração e de interação entre os meios físico, biótico, social, econômico e cultural, tal qual expostos por Porto e La Laina-Porto (2008).

A desconstrução lesiva observada tem suas principais crises associadas à desordenação dos ciclos biogeoquímicos a partir da interrupção gradual dos fluxos de energia e de matéria. É o desencadeamento interconectado de perturbações que impedem, em determinado momento a depender das capacidades estruturais limitadas, a adaptação e a renovação das dinâmicas naturais por intervenções propriamente naturais ou antrópicas. Considerando a navegação marítima e a atividade portuária uma idealização da inventividade dos seres humanos, trata-se, portanto, somente dos efeitos e processos que se desdobram em conflitos substancialmente de gênese antropogênica.

As variáveis e processos problemáticos caracterizam-se substancialmente pela mudança das propriedades físico-químicas decorrentes da exacerbação generalizada da contaminação das águas agravada pelos setores econômicos, conforme atesta Tundisi (2006, 2008, 2014), associados a uma política econômica puramente agroindustrial (TUNDISI, 2014). Generalizada, para a bacia hidrográfica, tem-se uma unidade biogeofisiográfica que possui amplas relações a partir da cobertura vegetal, da drenagem e das influências de marés que afetam direta ou indiretamente a biogeofísica e a biogeoquímica dos tributários, do próprio rio, do estuário em que deságua e da biodiversidade florística e faunística aquáticas e terrestres a nível trófico e que, em maioria, encontram-se localizados em áreas protegidas. Ou seja, mostra que a continuidade dos alarmantes níveis de elementos metálicos em processos de contaminação, como demonstrou este estudo, pode ocorrer de uma bacia hidrográfica para áreas

estuarinas e costeiras e, vice-versa, a depender das complexas interações entre condicionantes climáticas, químicas, geológicas, físicas e biológicas (TUNDISI, 2014). São os riscos da modernização<sup>24</sup>, invisíveis, imprevisíveis, que esquivam a capacidade perceptiva humana imediata e desencadeiam impactos em níveis intoleráveis e irreversíveis, exemplificados pelos confrontos às dinâmicas ambientais (BECK, 2010) mas também ecológicas constatadas pela contaminação crescente e acumulativa *dos e entre* os compartimentos ecossistêmicos: ar, solos, flora, fauna e água (ACSELRAD, 2008; PORTO, 2008; BECK, 2010; TUNDISI, 2014).

Entretanto, ao considerar a imutabilidade da gestão econômica para a pluralidade de interesse dos empreendimentos agroindustriais e, portanto, a iminente capacidade de destruição cada vez mais vulnerável frente aos ciclos de geração-exposição-efeitos (PORTO, 2008), as marcas das ameaças antes ocultas, passam a se tornar visíveis (BECK, 2010). A natureza é pluralmente socializada de forma integral à civilização, convertendo-se em produto social, elemento constitutivo da dinâmica social, econômica e política pelo fenômeno da capitalização intensiva da natureza (VIEIRA, 2003, 2009; BECK, 2010). E “é precisamente essa transformação de ameaças civilizacionais à natureza em ameaças sociais, econômicas e políticas sistêmicas que representa o real desafio do presente e do futuro, o que justifica o conceito de sociedade de risco” (BECK, 2010, p. 99). Se no esforço pelo aumento da produtividade, sempre foram e são negligenciados os riscos implicados, que fazem menção à degradação ambiental e à exaustão quantitativa e qualitativa dos bens naturais de uso comum, logo, torna-se imperativo relevar o componente futuro (BECK, 2010). Os riscos de um sistema em colapso precisam ser integralmente e interdisciplinarmente projetados, previstos e precavidos a partir de prognósticos revelados ativamente para intervir, planejar e controlar os perigos de uma crise que insere amplos ecossistemas sob a atemorização de um fatalismo ecológico (PORTO, 2008; BECK, 2010). Bem como, sincrônica e diacronicamente, frente a aproximação de uma tangibilidade de potenciais problemáticas planetárias, ser situação problemática que manifesta uma indispensável reforma paradigmática no campo filosófico que seja capaz de mudar o pensamento e a ação coletiva em direção à consciência, percepção, sensibilidade, moral, racionalidade e responsabilidade diante das suscetibilidades de um risco ambiental e civilizatório (PORTO, 2008; LEFF, 2000, 2009; VIEIRA, 2003, 2009, 2013; BECK, 2010).

<sup>24</sup> “Os “riscos da modernização” são o arranjo conceitual, o enquadramento categorial no qual violações e destruições da natureza inerentes à civilização são socialmente concebidas, com base no qual são tomadas decisões a respeito de sua validade e urgência e definida a modalidade de sua eliminação e/ou de seu manejo” (BECK, 2010, p. 99).

Subterfúgios alternativos se voltam para a percepção aos diferentes modos de vida e organizações culturais, onde considera-se amplamente a subjetividade e, a mesma altera o enfrentamento e o desenvolvimento. O desafio metodológico consiste na oportunidade de reorganização de novas estratégias para um aproveitamento adequado de ser humano e ser natureza, ou seja, ser concomitantemente objeto e sujeito em estado sobre e justaposto.

A indissociabilidade entre sociedade e ambiente retrata justamente esta busca de enfrentamento a partir da dinâmica inter-relacional e de novas formas sinérgicas de organização socioeconômica, sociopolítica, sociocultural e socioambiental que reinsiram a história das sociedades humanas na história das relações que se mantém com a natureza (CAIRNS JR; MC CORMICK; NIEDERLEHNER, 1992; VIEIRA, 2003, 2009, 2013; CAVALCANTI, 2010) e, que levem em consideração a multiplicidade e a heterogeneidade dos componentes físico-químicos, bioecológicos e socioculturais, como também a não-linearidade das interações e as diferentes escalas espaciais e temporais (CAIRNS JR; MC CORMICK; NIEDERLEHNER, 1992; VIEIRA, 2003, 2009, 2013; SACHS, 2012). Ou seja, a premissa considerada evidente deve ser fundamentada em compatibilidade a um fenômeno multidimensional democrático (VIEIRA, 2003, 2009, 2013), na qual sua gestão deve ser equivalente aos enunciados para uma sociedade “ecologicamente correta, socialmente justa, economicamente viável e culturalmente diversa”. E somente a capacidade intuitiva, criativa, crítica, reativa e proativa de atores contra hegemônicos pode, nestas circunstâncias, em oposição à lógica do interesse, planejar sobre ações futuras, uma cultura de justiça e de direitos civis, cívicos e políticos (ACSELRAD, 2008; LEFF, 2000, 2009; VIEIRA, 2003, 2009; SACHS, 2012).

O empoderamento progressivo e a formação de senso de identidade da sociedade civil como parte integrante de um fenômeno ecossistêmico-complexo assume além de uma realidade objetiva, mas também uma elucidação das relações subjetivas que se estabelecem entre patrimônio natural e cultural e espaço de tomada de decisão coletiva (VIEIRA, 2003, 2009, 2013; LEFF, 2000, 2009; SACHS, 2012). O fortalecimento participativo e negociado de gestão patrimonial de recursos naturais, bem como das noções sistêmicas emancipadoras de endogeneidade, descentralização e autonomia voltados para o exercício da governança local e territorial, fortalece as alternativas de desenvolvimento territorial sustentável (VIEIRA, 2003, 2009, 2013; PORTO; LA-LAINA PORTO, 2008; SACHS, 2012) e, como sugere Vieira (2003),

“O que está em jogo, portanto, é o fortalecimento progressivo de um vigoroso processo de aprendizagem social contínua, priorizando o avanço cumulativo da capacidade coletiva de resolução de problemas e de adaptação flexível a configurações socioecológicas sempre mutáveis e incertas” (VIEIRA, 2003, p. 271).

Ou seja, um projeto civilizador de desenvolvimento local e territorial (VIEIRA, 2003, 2009, 2013). Cujo processo cumulativo da construção e da produção de sentido acrescenta um elo adicional para reformular uma rede complexa de resultados sobre um determinado fenômeno local a partir da localização no tempo e no espaço de um grupo de pessoas que percebem seu mundo e como agem sobre ele. Esta construção pela abordagem do pensamento, da reflexão, da contextualização e do desenvolvimento específico de cada ser envolve o domínio e a apropriação do tempo e, conseqüentemente, dos espaços territoriais. Assim, a apropriação das noções de territorialização a partir de dado questionamento, mudam os paradigmas pelo questionamento da complexidade e pela organização da interatividade no contexto da problemática, e geram uma diversidade.

Neste sentido, a criação e a sustentação de determinado argumento com base em uma escolha feita por interesses comuns via diálogo permanente e horizontal são separadas e constituídas por elementos epistemológicos, os quais refletem com base teórica a discussão e a argumentação em torno da natureza, etapas e limites (HOUAISS, 2001). Além disso, permitem a desconstrução de uma ideologia própria e única em prol das polaridades do processo cognitivo numa relação convergente para o todo. Esta forma de construir considera os objetos, bem como os métodos e conclusões das teorias e práticas e, avalia sua validade cognitiva descrita em trajetórias evolutivas, paradigmas estruturais e suas relações com a sociedade e a história (HOUAISS, 2001) de modo a vir integrar conhecimento racional ao conhecimento sensível. Igualmente, restaura a relação sistêmica entre a vida e o conhecimento como contribuição na transformação da sociedade civil a partir de uma reapropriação subjetiva em prol da compreensão da indissociabilidade dos setores ambientais, éticos, sociais, culturais, econômicos, políticos, científicos e tecnológicos e, do auxílio no processo de construção, reforma e reapropriação do pensamento, do conhecimento, das crenças, valores e atitudes baseada na formação de uma nova racionalidade, de novos projetos de sociedade e novos estilos de vida (LEFF, 2000, 2009; VIEIRA, 2003, 2009, 2013). O mesmo quer dizer que, baseando-se na construção coletiva dos valores e da sensibilidade, a mudança de paradigma possibilita trazer à luz da complexidade o dualismo da apreensão destes valores próprios e decorrente dos sentidos associados à cultura específica, se distanciando cada vez mais da hierarquia dominante dos atuais cenários globalizados subjacentes à ideologia agroindustrial.

Assim, para uma reinterpretação da problemática ambiental contemporânea revela-se a necessidade de transfiguração das óticas prevalecentes (LEFF, 2009). O fomento à integração interdisciplinar e transdisciplinar destacam-se como requisitos suplementares de relevante

importância estratégica (VIEIRA, 2003, 2009, 2013; CAVALCANTI, 2010; TUNDISI, 2006, 2014) no contexto teórico e empírico no qual se insere o problema. Mais especificamente,

“Trata-se de alcançar uma compreensão mais adequada de como as atividades humanas impactam destrutivamente o meio ambiente biofísico e construído, quais seriam as intervenções que poderiam em princípio ser acionadas para mitigar esses impactos, que tipos de ações seriam consideradas desejáveis e como viabilizá-las, e que tipos de consequências possíveis a curto, médio e longo prazos poderiam ser detectados e em que áreas” (VIEIRA, 2003, p. 294).

Ademais, o entendimento e a concentração das identidades integradas, compartilhadas e inseridas no contexto das singularidades culturais incorporam princípios éticos que dispõem de valor inestimável para a consolidação do planejamento estratégico e da racionalidade ambiental a partir de uma abordagem da identidade pessoal, da identidade social e da identidade organizacional embasada em um conjunto de significações, valores, saberes e comportamentos socioculturais e para com os recursos naturais, o espaço territorial e a qualidade dos habitats, numa perspectiva de complexidade emergente para um futuro sustentável (SACHS, 2012; LEFF, 2000, 2009; VIEIRA, 2003, 2009, 2013; TUNDISI, 2006, 2008, 2014). A relevância é consumada a partir de um fortalecimento progressivo e conscientizador de cogestão autônoma que seja capaz de vincular artifícios de ações corretivas, incluindo diretrizes da legislação ambiental baseada nos fundamentos do direito ambiental, em avanços para um sistema de cogestão adaptado às interdependências dinâmicas entre meio ambiente, sociedade e desenvolvimento (CAIRNS JR; MC CORMICK; NIEDERLEHNER, 1992; VIEIRA, 2003, 2009).

Entretanto, apesar de todos os preceitos das iniciativas em curso de um desenvolvimento diferencial conduzido pela redefinição do viés tecnocrático (VIEIRA, 2003, 2009), a linha tênue perceptível é a do encontro entre a fatalidade da hipertrofia do real e a superobjetivação dos tempos dos ciclos da natureza e das inovações tecnológicas como inter-relações do processo civilizador com a natureza (LEFF, 2000). As incidências de impactos ambientais produzidos pela agropecuária local e pelo setor portuário de Paranaguá ainda exteriorizam o entrelaçamento, principalmente nos conflitos ambientais, que perduram através dos entretencimentos temporais, onde há a convergência entre a natureza física e biológica, a tecnológica e a ordem simbólica (LEFF, 2000). É o ponto de inflexão da crise ambiental decorrente da confluência de um desenvolvimento unidimensional; é a vulgarização da racionalidade modernizadora que tem conduzido as externalidades econômicas e sinergias

negativas de um crescimento sem limite para um modelo de insustentabilidade que revela o caráter da sua natureza autodestrutiva (LEFF, 2000).

Por fim, acerca das concepções fundamentadas de estratégias alternativas de desenvolvimento voltado para a sustentabilidade a longo prazo, a compreensão analítica que se faz é que ainda há carências de conhecimento e direcionamento de investimentos e de metodologias para planejamento, avaliação, fiscalização, monitoramento e controle ambientais dos elementos constitutivos da crise ambiental e civilizatória no setor portuário de Paranaguá. A percepção interdependente da contaminação hídrica e da perda intensiva de biodiversidade biológica em corpos hídricos, na abordagem de ecossistema e da restauração e manutenção da integridade física, química e biológica, encontra-se ainda sobre a falácia econômico-ecológica globalizada frente a ordem política-tecnológica-agroindustrial. Divergências na expressividade das políticas e planejamentos ambientais, nas assimetrias de poder em níveis federais, estaduais e municipais e na fragmentação dos programas de gestão, solapam o intenso crescimento das condicionantes estruturais da crise planetária do meio ambiente. Além disso, se acrescenta os contraditórios interesses e uma auto-organização deficitária entre setores do governo, administrativos, de corporações transnacionais e atores locais.

Enquanto se espera uma resolução dos gargalos que obstruem a base dos recursos naturais necessários à subsistência dos espaços territoriais e, conseqüentemente, da saúde ecossistêmica, as incertezas constitutivas, contingentes e de viabilidade permanecem atreladas à hegemonia tradicional produtivista e à minimização das ameaças e riscos implicados (VIEIRA, 2003, 2009; BECK, 2010).

Portanto, o caminho das escolhas deve seguir rumo à conservação da biodiversidade da Mata Atlântica, onde o controle e a fiscalização; a integração dos instrumentos regulatórios, políticas públicas e novas oportunidades e mecanismos de incentivo, além dos vários projetos de estabelecimento de redes de paisagens sustentáveis (ou corredores de biodiversidade), são essenciais como fundamento básico de estratégia para a conservação, para a proteção e para restauração da floresta (TABARELLI et al., 2005; CAMPANILI; PROCHNOW, 2006; MACIEL, 2007).

## 7 IMPLICAÇÕES

De acordo com a lógica dos princípios delineados para um sistema jurídico internacional de preservação, conservação e fortalecimento ao meio ambiente humano, todos os indivíduos têm o direito a um meio ambiente ecologicamente equilibrado pois constitui-se de um patrimônio comum essencial à reprodução e à manutenção da qualidade de vida em suas relações de inseparabilidade entre direitos humanos, meio ambiente e desenvolvimento. Entretanto, partindo-se das conferências mundiais sobre economia e meio ambiente, a reflexão para uma nova via de desenvolvimento e crescimento econômico equilibrado conduziu à necessidade de uma revisão a serviço da concomitância entre atividade e passividade em plenos direitos, deveres e responsabilidades humanas no que tange às transformações sem precedentes da funcionalidade da biosfera, assim como da internalização de uma ordem política, social e econômica na dimensão ambiental e em seus respectivos impactos negativos.

Neste contexto, especializações em importações e exportações de produtos agroindustriais, principalmente das denominadas “*commodities*”, trazem à tona o conceito de “comércio ecologicamente desigual”, pois desconsideram a exaustão dos bens naturais de uso comum, bem como as externalidades dos locais primários de produção (MARTÍNEZ-ALIER, 2008). Ou seja, os custos derivados do modo como estão sendo utilizados os bens naturais em toda a cadeia dos processos produtivos (PORTO; LA LAINA-PORTO, 2008).

Estes usos do meio ambiente devem vir acompanhados de uma tomada de consciência dos custos socioambientais das dinâmicas de crescimento econômico (VIEIRA, 2009).

Os resultados da metodologia aplicada para este trabalho possuem em sua natureza um emaranhado de informações que esperam ser transformadas em parâmetros voltados para um instrumento de planejamento e gestão de disciplinamento e/ou de incentivo e/ou de apoio que, a partir de sua base de dados consolidados, auxiliam eficaz e prioritariamente na organização dos pontos críticos dos usos dos bens e processos naturais para um enfrentamento intensivo em prol da recuperação e preservação dos segmentos impactados (PORTO; LA-LAINA PORTO, 2008; TUNDISI, 2006, 2008, 2014): escassez, estresse e deterioração da qualidade da água e, por conseguinte, de toda uma cadeia cíclica, considerando a interligação e interdependência entre os ecossistemas (RAMOS-ROSAS et al., 2012).

Por esta abordagem da pesquisa, a elaboração e sistematização de dados, junto do gerenciamento, transfigura a capacitação integrada e preditiva com foco ao estabelecimento de heranças locais e regionais como parte de atitudes ecológicas rumo à sustentabilidade (PORTO; LA LAINA-PORTO, 2008; TUNDISI, 2006, 2008, 2014). Em outras palavras, a partir do

embasamento para a fiscalização e monitoramento adequados para uma governança territorial, antecipa necessidades de intervenções e oportunidades de desenvolvimento de saúde ecossistêmica regional e desenvolvimento sustentável (CAIRNS JR; MC CORMICK; NIEDERLEHNER, 1992; PORTO; LA LAINA-PORTO, 2008; TUNDISI, 2006, 2008, 2014). Portanto, deve ser considerada como um importante suporte para ações futuras, para a base de uma governabilidade adequada dos recursos hídricos (TUNDISI, 2006, 2008, 2014) que possibilitam o alçamento do tratamento legal que lastreia políticas ambientais consolidadas (PORTO; LA LAINA-PORTO, 2008; TUNDISI, 2006, 2008, 2014) e voltadas ao desenvolvimento e planejamento regional e territorial da bacia de maior importância para a planície litorânea paranaense, a qual também faz parte do Sistema Lagamar Iguape-Cananéia-Paranaguá, um dos mais importantes estuários do planeta.

Além disso, o conjunto em suas particularidades e totalidades, permitem avaliar economicamente os “serviços” hídricos e dos ecossistemas terrestres e aquáticos (PORTO; LA LAINA-PORTO, 2008; TUNDISI, 2006, 2008, 2014). A expressão valorativa de formas diferenciadas, principalmente quando associados ao pluralismo de valores de justiça ambiental, atua de forma a responsabilizar os agentes causadores, social e ambientalmente, pelos prejuízos e danos causados (MARTÍNEZ-ALIER, 2008). Serve como amparo para uma regulação socioambiental de atividades vigentes, de tal maneira que as suas realizações econômicas não violem os direitos previstos na legislação ambiental em vigor (ACSELRAD, 2008, p. 114). Sendo que um dos princípios mais comumente conhecidos como incentivo econômico para se atingir o objetivo de uso racional, é o princípio do poluidor-pagador. Ele destaca as noções de externalidades ambientais, ou seja, de que os custos socioambientais das dinâmicas de crescimento econômico (VIEIRA, 2003) derivados de processos potencialmente degradantes devem ser eficientemente internalizados e suportados pelos próprios agentes poluidores (TUNDISI, 2006; PORTO; LA LAINA-PORTO, 2008). Não se trata de simples compensações, mas de uma indicação de prevenção e responsabilidade ambiental e de direitos humanos onde o poluidor arca pelos custos dos efeitos externos produzidos (VIEIRA, 2003; MARTÍNEZ-ALIER, 2008; PORTO; LA-LAINA PORTO, 2008).

A saber, as penas aplicáveis às pessoas jurídicas variam entre:

- Multas;
- Restritivas de direitos - Suspensão parcial ou total de atividades: quando estas não estiverem obedecendo às prescrições legais; interdição temporária de estabelecimento, obra ou atividade; proibição de contratar com o Poder Público, bem como dele obter subsídios, subvenções ou doações;

- Prestação de serviços à comunidade - Custeio de programas e de projetos ambientais; execução de obras de recuperação de áreas degradadas; manutenção de espaços públicos; contribuições a entidades ambientais ou culturais públicas.

Entretanto, antes de se curvar à avaliação econômica do princípio do poluidor-pagador, Estado, empreendedores e sociedade deveriam se atrelar ao maior princípio inspirador do ordenamento jurídico: o princípio da prevenção, considerando que este é o objetivo primordial de toda e qualquer norma ambiental. Faz-se necessário repensar a cadeia produtiva e renovar os sistemas de planejamento e gestão nas mais diversas escalas territoriais que sejam capazes de promover um desenvolvimento local gradativamente mais endógeno, participativo, integrado, prudente (PORTO; LA LAINA-PORTO, 2008; TUNDISI, 2006, 2008, 2014; VIEIRA, 2009).

Por isso, riscos iminentes devem estar embutidos nos instrumentos dispostos pelos Estudos Prévios de Impacto Ambiental, Zoneamento Ambiental, Licenciamento Ambiental e EIA-RIMA dotados de transparência e fidedignidade às realidades e capacidades locais, com a urgente necessidade da consumação bem conjugada dos modernos mecanismos empresariais com a construção do pacto de desenvolvimento sustentável e responsabilidade corporativa.

Neste sentido, ecotécnicas e ecotecnologias sempre se apoderaram de valiosos préstimos para os caminhos intercorrentes de estratégias inovadoras de desenvolvimento eco-regional a nível ecossistêmico integrado. A validação e o uso da subsequente da técnica analítica passa a atuar como variável multidimensional para a identificação de aspectos irregulares a fim de tecer previsões, novos métodos aplicáveis a vigilância ambiental e da saúde ecossistêmica, bem como contribuir no desenvolvimento de ações diretas de sistemas de monitoramento e controle ambiental das atividades presentes no território litorâneo paranaense e, no fortalecimento da verificação do cumprimento dos mesmos. Permite ainda interpolar análises conjuntas de potenciais contaminantes em água, sedimento, itens secundários de teia alimentar (peixes, moluscos e crustáceos) e/ou demais amostras de origem biológicas, como: pelos, sangue, urina, muco e, até mesmo, em tecidos (fígado, cérebro, rins, pulmões) desses animais mortos. Bem como, a identificação de indivíduos ou populações através de análises de DNA, cujo objetivo seria o esclarecimento das mobilidades por uma determinada área e, conseqüentemente, da proveniência das fezes. E a complementação de dados de elementos ainda inexistentes em tabelas normativas, considerando que nenhuma atividade econômica em vigência vai deixar de ser polo produtivo. Paranaguá não vai deixar de ser polo portuário. Pelo contrário, está recebendo cada vez mais incentivos públicos e privados para a modernização de suas instalações de forma a melhorar e ampliar suas condições de operação. Além do mais,

contabiliza-se a estes incentivos a proposta de implantação, já em andamento, de mais um porto na cidade de Pontal do Paraná. Portanto, uma vez já conhecido o risco pelo estudo científico e pela atividade já ter um parâmetro prévio, este possui a obrigação de adotar medidas mitigadoras e corretivas para reduzir ou eliminar os impactos ambientais. Logo, impera-se a necessidade comparativa de uma análise retrospectiva e periódica que forneça as hipóteses principais via trabalho previamente testado sobre transformações e alterações dos padrões socioambientais (LEFF, 2000, 2009; VIEIRA, 2003, 2009, 2013) entre a dinâmica do terminal já instalado e em funcionamento e do novo empreendimento de modo que, a partir da constatação de que os conflitos hoje existentes são frutos da própria ação humana frente aos interesses econômicos do grande capital internacionalizado, possa-se repensar os padrões tradicionais de desenvolvimento portuário em vigência (ACSELRAD, 2008; BECK, 2010).

Ou seja, desarraigado do hodierno e ponderar o que ainda não foi reflexionado frente às incertezas distintas; transmutar a capacidade criativa a fim de gerar ineditismos “para poder decidir o que ainda não é” (LEFF, 2009, p. 20) e “tornar visível o futuro que já se anuncia no presente” (BECK, 2010, p. 11).

## 8 CONCLUSÕES

A técnica estatística de planejamento fatorial permitiu verificar a inexistência de diferenças significativas entre os níveis e os fatores avaliados e a ausência de interferências de matriz na alteração química do elemento na amostra. Atestou ainda, a eficiência equivalente entre os níveis e os fatores e viabilizou a escolha mais ágil, econômica e segura, direcionando para método de moagem automatizada por moinho de facas do tipo Willey, a seguir de tratamento com 2 mL de HNO<sub>3</sub> 65% (v/v) pelo período de 1,5 horas em bloco digestor. Ademais, corroborou a adequação da metodologia analítica para a determinação de elementos metálicos em matrizes biológicas desta natureza.

A validação do método analítico foi desenvolvida a fim de confirmar que as variáveis previamente obtidas pelo planejamento fatorial eram adequadas e satisfatórias para avaliar com garantia os objetivos pretendidos, ou seja, determinar quantitativamente os contaminantes inorgânicos (Cd, Mn e Pb) oriundos das atividades agrícolas e portuárias na Bacia do Rio Guaraguaçu por meio de material orgânico provindo do organismo bioindicador, um mamífero predador incluído no nível trófico superior da teia alimentar, a lontra. Para tanto, a proposta da validação envolveu características de desempenho e parâmetros analíticos como linearidade, exatidão, precisão, limites de detecção e quantificação e demonstrou a significativa reprodutibilidade, sensibilidade, precisão, exatidão, linearidade na faixa de trabalho e, portanto, a adequação para determinar concentrações de elementos metálicos em amostras biológicas da espécie bioindicadora pela técnica de F AAS.

Com os respectivos fatores e níveis selecionados e validados, as 33 amostras coletadas ao longo das cinco áreas classificadas para o estudo foram analisadas e, apresentaram como principais resultados de contaminação: 60,61% do total de amostras com presença para Cd, 48,48% com presença para Pb e, com expressão em totalidade para Mn.

Estes valores quando tratados em médias de concentração demonstram que os valores mínimos e máximos determinados para Cd, Mn e Pb ultrapassam em maioria os valores e padrões orientadores sobre limites máximos previstos pelas resoluções do CONAMA, MERCOSUL e SDA/MAPA (Tabela 19 e 20).

Quando tratadas em nível de áreas ou de sub-bacias da Bacia Hidrográfica do Rio Guaraguaçu, pode-se notar o real impacto destas elevadas concentrações em função da localização dos corpos hídricos contaminados por Cd, Mn e Pb. Na área correspondente aos Rios Brejatuba e Cambará, da área controle a qual é integralmente protegida por uma unidade de conservação de proteção integral, constatou-se uma relação estabelecida pelo predomínio de

Mn e configurada pela relação Mn>Cd>Pb. Isto por si só já é um grave indicativo da perda da qualidade do ambiente natural. Para o Rio das Pombas, o cenário identificado se faz bastante semelhante aos rios serranos, tanto pela relação entre os elementos metálicos, expressa por Mn>Cd>Pb, quanto para a importância ecossistêmica, dado que é uma importante fonte de captação de água para abastecimento dos municípios litorâneos. Nas duas segmentações do Rio Guaraguaçu, nos entornos da Estação Ecológica do Guaraguaçu, pode-se notar a ausência de Pb e, baixos teores de Cd fazendo contraposição aos extremos de Mn. O excesso deste elemento nestas áreas é também um fator altamente impactante uma vez que estas áreas são detentoras de solos com elevados teores de salinidade e matéria orgânica que abrigam uma grande diversidade florística e faunística. Por fim, o Canal DNOS foi a área de amostragem que dentre todas as outras relevou um maior número de amostras contaminadas com os três elementos de interesse, evidenciando a relação Mn>Pb>Cd. Apesar de ser um canal construído para o lazer marítimo, este ponto merece igual atenção quando comparado às áreas naturais, ao passo que está em contato direto com as águas da Baía de Paranaguá e, portanto, sofrendo e influenciando as propriedades físico-químicas deste estuário.

A partir da ótica possibilitada pelas análises de agrupamentos individuais e consolidados, a agregação de similares em função das características basais permitiu classificar e avaliar as medidas interdependentes dos valores obtidos pela determinação de contaminantes inorgânicos e suas respectivas relações. Revelou que as populações de lontras Rios Brejatuba e Cambará estão expostas a uma contaminação intimamente relacionadas entre si, com elevadas concentrações de cádmio e manganês. A contaminação por chumbo para estes dois rios pode ser considerada não significativa quando comparada a de cádmio e manganês. O que não significa dizer que há uma população livre deste contaminante, mas que o chumbo pode não estar biodisponibilizado para os compartimentos ambientais nos momentos referentes às coletas. Posto isso, vale ressaltar que através de processos físico-químicos do ambiente o chumbo complexado ou adsorvido pode ainda vir a se disponibilizar à população bioindicadora.

Além da correlação entre Rio Brejatuba e Rio Cambará, os mesmos apresentaram grande semelhanças quanto às contaminações do Rio Guaraguaçu 3 que, ao confrontar os valores médios individuais para cada um dos contaminantes inorgânicos, pode-se verificar menores concentrações de cádmio, a inexistência de chumbo e a forte analogia de manganês. Ao Rio Guaraguaçu 3 se interliga as concentrações presentes no Rio Guaraguaçu 4. Pela pouca distância entre os pontos amostrados, pode-se contemplar iguais concentrações, fontes, efeitos e consequências das contaminações por cádmio e chumbo. A exceção para o Rio Guaraguaçu 4 baseia-se apenas nos valores médios referentes ao manganês, os quais foram

significativamente inferiores aos apresentados pelo Rio Guaraguaçu 3. Novamente, teores nulos e/ou em baixas concentrações não comprovam a ausência de contaminação, apenas demonstram a possibilidade de supressão da expressão em decorrência das circunstâncias ambientais momentâneas à coleta. Ademais, em dependência do elemento metálico, pondera-se a complexa toxicidade. Cádmio e chumbo são dois contaminantes inorgânicos que, mesmo em baixas concentrações, são altamente prejudiciais aos processos bioquímicos e fisiológicos, tanto para seres humanos quanto para a lontra, duas espécies predadoras incluídas no nível trófico superior da teia alimentar e essencialmente bioacumuladoras.

Enfim, tratamos das duas últimas áreas de amostragem, o Rio das Pombas e o Canal DNOS. Esta análise foi feita em paralelo pela lacuna comparativa aos demais rios da área de estudo, pois foram os locais que expressaram as maiores contaminações para todos os elementos analisados. Os teores de cádmio, manganês e chumbo para o Rio das Pombas encontraram-se em níveis que ultrapassam as medidas estabelecidas pelos parâmetros máximos permitidos. O Canal DNOS, apesar de contar com uma redução nesta contaminação por cádmio e manganês e, por um aumento considerável para a presença de chumbo, quando comparado ao Rio das Pombas, demonstram-se altamente impactados e enquadrados em graves quadros de deterioração da qualidade em decorrência da contaminação pelas referidas substâncias tóxicas de origem urbana, industrial e agroindustrial. Logo, deixam um significativo alerta para a qualidade dos habitats, da qual um *pool* de populações torna-se totalmente dependentes.

O planejamento de execução dos procedimentos de amostragem e de coleta de dados foi inicialmente estruturado em função das circunstâncias em que se insere a área de estudo, caracterizada por um grande abismo estabelecido e fundamentado nas frágeis contradições ecológicas, históricas, culturais e econômicas. A lógica da amostragem do presente estudo foi direcionada de modo a obter informações acerca da contaminação por elementos metálicos inorgânicos decorrentes das atividades agropecuárias e portuárias que se encontram presentes na população do organismo bioindicador, habitantes das áreas amostradas ao longo da Bacia Hidrográfica do Rio Guaraguaçu, bem como de todo o ecossistema em comum à sua biologia e etologia. Ou seja, foram desenvolvidos para o próprio contexto ambiental, priorizando-se a minimização de interferências no ambiente natural, a facilidade e baixos custos de coleta; e, a disponibilidade laboratorial. Neste contexto, o planejamento experimental especificou e estabeleceu a classificação das unidades amostrais, dos critérios de estratificação, dos procedimentos de preparo e tratamento das amostras a partir da técnica de planejamento fatorial completo, da validação do método analítico proposto e, por fim, da determinação quantitativa

de Cd, Mn e Pb nas amostras de fezes disponíveis no meio e da análise qualitativa a partir da espécie bioindicadora.

Desta forma, o uso de material biológico proveniente da espécie bioindicadora permitiu não somente realizar as determinações quantitativas da contaminação por Cd, Mn e Pb advindas das atividades produtivas do setor agropecuário e portuário locais, mas também exponenciar a compreensão da complexidade e da inseparabilidade dos impactos ambientais de origem, efeitos e consequências *no* e *do* uso e exploração desordenada e indiscriminada dos bens comuns. Ao aportar resultados científicos sobre a contaminação na Bacia do Rio Guaraguaçu, como uma lacuna à exacerbação dos riscos iminentes à saúde ecossistêmica, os resultados apresentados por este estudo consentem com a urgente necessidade de um alerta para sistemas efetivos de procedimentos de prevenção, monitoramento, controle, fiscalização e remediação ambiental das atividades que provocam contaminação, tendo em vista tratar-se de área prioritária para a conservação do patrimônio nacional da Mata Atlântica, além de fazer parte do Sistema Lagamar Iguape-Cananéia-Paranaguá, um dos mais importantes estuários do planeta.

Acentua-se o fato de que todas as interações tratadas pelo estudo estão ao nível de hipóteses, pois ainda não foi possível averiguar em totalidade as vertentes que se incluem. Os dados obtidos revelaram uma investigação que ainda carece de aprofundamento e desenvolvimento no que tange à contaminação e à bioacumulação nas lontras locais por contaminantes inorgânicos, uma vez que as fezes determinam apenas os teores biodisponibilizados pelos resíduos alimentares momentâneos à coleta. Logo, seriam desejáveis o planejamento e a implantação de projetos baseados em novas técnicas de monitoramento que façam análises conjuntas de contaminantes.

Contudo, esses resultados permitiram interpolar dados referentes à eventos futuros, considerando que, devido a lontra ser um mamífero predador incluído no nível trófico superior da teia alimentar, seus vestígios permitem descortinar a integralidade dos fluxos e dinâmicas dos metais nos compartimentos ambientais em que habita e que compartilha com demais grupos de organismo. Logo, frente a tal, a pesquisa teve um amparo quantitativo e uma compreensão qualitativa em relação à contaminação do Rio Guaraguaçu por contaminantes inorgânicos a partir do uso de um bioindicador animal e, troficamente, das espécies animais em âmbito regional. Ou seja, os resultados incluíram o fornecimento de dados aplicáveis à vigilância ambiental e saúde ecossistêmica nas áreas de influência direta e indireta da Bacia Hidrográfica do Rio Guaraguaçu e, a identificação de aspectos irregulares para o futuro desenvolvimento de estratégias de conservação da diversidade específica e ecossistêmica. Portanto, subsidia a

continuidade de estudos que objetivem um acompanhamento para ações de conservação ecossistêmica e para a espécie em nível regional, levando em consideração os planos de conservação para a espécie em nível estadual e nacional.

“Cantemos pues la sustentabilidad en clave de sol. Articulemos los tiempos cósmicos y planetarios con los procesos globales desde la diversidad de racionalidades ambientales y culturales locales. Pensemos la sustentabilidad desde los procesos entrópicos que rigen el devenir del universo, pero sobre todo, desde ese proceso neguentrópico que da su singularidad al planeta Tierra, de donde emerge la vida que alimenta la evolución biológica y determina su productividad ecológica. Lo que determina la sustentabilidad no es ese proceso entrópico que luego del big-bang rige el devenir del universo a través de la «flecha del tiempo». La muerte del universo está inscrita en un horizonte temporal que desborda el interés más cercano de nuestros mundos del vida y de la equidad transgeneracional. Lo que nos interesa son los tiempos en los que se reflejan las formas actuales de dominación y explotación de la naturaleza; tiempos que están conduciendo hacia una precipitada muerte entrópica del planeta” (LEFF, 2000, p. 9).

## REFERÊNCIAS

- ABRAHÃO, C. M. S. O Porto de Paranaguá frente às pressões do novo cenário da geografia econômica do capitalismo. In: REIS, R. A. et al. (Org.). **Litoral do Paraná: território e perspectivas volume 1 sociedade, ambiente e gestão**. Curitiba, PR: Brazil Publishing, 2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Guia para qualidade em Química Analítica: uma assistência a acreditação**, ANVISA. 1 ed., Brasília: ANVISA, 2004.
- AB'SÁBER, A. N. **Brasil Paisagens de exceção: o litoral e o Pantanal Mato-Grossense: Patrimônios básicos**. Cotia, SP: Ateliê Editorial, 2006.
- ACSELRAD, H. Sustentabilidade, Território e Justiça Ambiental no Brasil. In: MIRANDA, A. C. et al. (Orgs.). **Território, ambiente e saúde**. Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, p. 101-116. 2008.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Guia para qualidade em Química Analítica: uma assistência a acreditação**, ANVISA. 1 ed., Brasília: ANVISA, 2004.
- AMORIM, F. A. C.; LOBO, I. P.; SANTOS, V. L. C. S.; FERREIRA, S. L. C. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. **Quim. Nova**, Vol. 31, Nº. 7, 1784-1790, 2008.
- ANGULO, R. J. **Mapa cenozoico do Litoral do Estado do Paraná**. Paraná, UFPR, Boletim Paranaense de Geociências, n. 55, p. 25-42. 2004.
- ANGULO, R. J.; SOARES, C. R.; MARONE, E.; SOUZA, M. C.; ODRESKI, L.L.R.; NOERNBERG, M. A. Paraná. In: MUEHE, D. (Org.). **Erosão e progradação do litoral brasileiro**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, p. 347-400. 2006.
- ANTAQ, **Agência Nacional de Transportes Aquaviários**. Disponível em: <<http://www.antaq.gov.br/>>. Acesso 05 ago. 2016.
- APPA, **Administração dos Portos de Paranaguá e Antonina**. Disponível em: <<http://www.portosdoparana.pr.gov.br/>>. Acesso 05 ago. 2016.
- ARENZON, A.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T. Influência do manganês em ensaios de toxicidade com algas em amostras ambientais. **J. Braz. Soc. Ecotoxicol.**, n. 1, v. 1, p. 7-11, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração**, ABNT ISO/IEC 17050, 2005.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- BARBOSA, F. G.; WALLNER-KERSANACH, M.; BAUMGARTEN, M. G. Z. Metais traço nas águas portuárias do estuário da Lagoa do Patos, RS. **Braz. J. Aquat. Sci. Technol.**, n. 16, v. 2, p. 27-36, 2012.

BECK, U. **Sociedade de risco: rumo a uma outra modernidade**. São Paulo: Ed. 34, 2010.

BEZERRA, P. S. S.; TAKIYAMA, L. R.; BEZERRA, C. W. B. Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida e aplicação em sistemas reais. **Acta Amazônica**, n. 39, v. 3, p. 639-648, 2009.

BIGARELLA, J. J. Contribuição ao estudo da planície litorânea do Estado do Paraná. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Jubilee Volume (1946-2001), p. 65-110. 2001.

BIGARELLA, J. J.; PAROLIN, M. Aspectos geográficos e geológicos do Estado do Paraná. In: PAROLIN, M.; VOLKMER-RIBEIRO, C.; LEANDRINI, J. A. (Orgs.). **Abordagem ambiental interdisciplinar em bacias hidrográficas no Estado do Paraná**. Campo Mourão: Editora da Fecilcam, 2010.

BLUM, C. T. **A Floresta Ombrófila Densa na Serra da Prata, Parque Nacional Saint-Hilaire/Lange, PR**: caracterização florística, fitossociológica e ambiental de um gradiente altitudinal. 185 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

BLUM, C. T.; RODERJAN, C. V.; GALVÃO, F. O clima e sua influência na distribuição da Floresta Ombrófila Densa na Serra da Prata, Morretes, Paraná. **FLORESTA**, Curitiba, PR, v. 41, n. 3, p. 589-598, jul./set. 2011.

BOTELHO, M. L. Desenvolvimento, espaço e crise estrutural. **Espaço e Economia**, n. 2, p. 1-7. 2013.

BRAIT, C. H. H.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; FURTADO, M. M. Utilização de pelos de animais silvestres para monitoramento ambiental de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1384-1388, 2009.

BRANDT, A. P. **Dieta e uso do habitat por *Lontra longicaudis* (Carnivora: Mustelidae) no Parque Estadual de Itapuã, Viamão, RS**. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

BRASIL. Atualização da lista nacional oficial de espécies da fauna ameaçadas de extinção. Portaria nº 444, de 17 de dezembro de 2014. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, p.121-126. 2014.

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 02 set. 1981.

BRASIL. Decreto Estadual nº 1.230 de 21 de março de 1992.

BRASIL. INSTITUTO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE. Portaria nº 88, de 27 de agosto de 2010. Aprova o Plano de Ação Nacional para a Conservação da Ariranha – 1º Ciclo. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 01 set. 2010.

BRASIL. INSTITUTO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE. Portaria nº 85, de 24 de agosto de 2016. Aprova o Plano de Ação Nacional para a Conservação da Ariranha, estabelecendo seu objetivo, metas, prazo, abrangência e formas de implementação e supervisão – 2º Ciclo (Processo Administrativo nº 02070.004196/2010-93). **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 02 set. 2016.

BRASIL. Lei Federal nº. 9.985, de 18 de julho de 2000. Regulamenta o art. 225, § 1o, incisos I, II, III e VII da Constituição Federal, institui o Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 19 jul. 2000.

BRASIL. Lei nº 10.227, de 23 de maio de 2001. Cria o Parque Nacional Saint Hilaire/Lange, no Estado do Paraná e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 mai. 2001.

BRASIL. Lei nº 12.815, de 05 de junho de 2013. Dispõe sobre a exploração direta e indireta pela União de portos e instalações portuárias e sobre as atividades desempenhadas pelos operadores portuários; altera as Leis nos 5.025, de 10 de junho de 1966, 10.233, de 5 de junho de 2001, 10.683, de 28 de maio de 2003, 9.719, de 27 de novembro de 1998, e 8.213, de 24 de julho de 1991; revoga as Leis nos 8.630, de 25 de fevereiro de 1993, e 11.610, de 12 de dezembro de 2007, e dispositivos das Leis nos 11.314, de 3 de julho de 2006, e 11.518, de 5 de setembro de 2007; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 5 jun. 2013.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE, CONAMA. Resolução nº 001, de 23 de janeiro de 1986. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para a avaliação de impacto ambiental. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 17 fev. 1986.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE, CONAMA. Resolução nº 303, de 13 de março de 2002. Dispõe sobre parâmetros, definições e limites de Áreas de Preservação Permanente. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 13 mai. 2002.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE, CONAMA. Resolução nº 344, de 25 de março de 2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 07 mai. 2004.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE, CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mar. 2005.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE, CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de

17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Diário Oficial da União**, n. 92, p. 89, Brasília, DF, 16 mai. 2011.

CAIRNS JR, J; MCCORMICK, P. V.; NIEDERLEHNER, B. R. A proposed framework for developing indicators of ecosystem health. **Hydrobiologia**, v. 263, p. 1-44. 1993.

CAMPANILI, M.; PROCHNOW, M. (Orgs). **Mata Atlântica – Uma Rede pela Floresta**, Brasília: RMA, 2006.

CASTRO, S. M.; ALMEIDA, J. R. Dragagem e conflitos ambientais em portos clássicos e modernos: uma revisão. **Soc. & Nat.**, Uberlândia, v. 24, n. 3, p. 519-534. 2012.

CAVALCANTI, C. Concepções da economia ecológica: suas relações com a economia dominante e a economia ambiental. **Estud. av.**, São Paulo, v. 24, n. 68, 2010.

CAVECCI, B. **Caracterização por espectrometria de massas de metaloproteínas em amostras de tilápia do Nilo**. 60 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia), Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, Botucatu, 2014.

CHEIDA, C. C.; OLIVEIRA, E. N.; COSTA, R. F., MENDES, F. R.; QUADROS, J. Ordem Carnívora. In: REIS, N. R.; PERACCHI, A. L., PEDRO, W. A.; LIMA, I. (Eds). **Mamíferos do Brasil**. Londrina, PR, 2006. p. 231-275.

CHEIDA, C. C.; SANTOS, L. B. Ordem Carnívora. In: REIS, N. R., PERACCHI, A. L., PEDRO, W.A.; LIMA, I. (Eds). **Mamíferos do Brasil: Guia de Identificação**. Londrina, PR, 2010. p. 462-494.

CLAVAL, P. Geografia econômica e economia. **GeoTextos**, v. 1, n. 1, p. 11-27. 2005.

COLETTI, L. D.; MICHEL, T.; SANFELICE, D.; JARDIM, M. M. A. Uso do espaço por *Lontra longicaudis* (Mustelidade, Carnívora) em ambiente alterado no rio Caí, Rio Grande do Sul, Brazil. **Iheringia, Série Zoologia**, Porto Alegre, v. 103, n. 3, p. 240-245, set. 2013.  
CUNHA, I. Conflito ambiental em águas costeiras: relação porto-cidade no canal de São Sebastião. **Ambiente & Sociedade**, v. 6, n. 2, p. 83-98, jul./dez. 2003.

CUNHA, I. A. Fronteiras da gestão: os conflitos ambientais das atividades portuárias. **RAP**, Rio de Janeiro, v. 40, n. 6, p. 1019-1040, nov./dez. 2006.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v. 9, n. 1, p. 23-32, jan./jun. 2008.

DIEGUES, A. C. **Diversidade biológica e cultural no Complexo Estuarino Lagunar de Iguape-Cananéia-Paranaguá**. São Paulo: NUPAUB/USP, 1997.

DIEGUES, A. C. O Vale do Ribeira e Litoral de São Paulo: meio-ambiente, história e população. São Paulo: Cenpec, 2007.

DUFFUS, J. H. Heavy metals: a meaningless term (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

EISENBERG, J. F.; REDFORD, K. H. **Mammals of the Neotropics, v. 3, The Central tropics: Ecuador, Peru, Bolivia, Brazil**. Chicago, London, University of Chicago Press. 609 p. 1999.

ESTADES, N. P. O Litoral do Paraná: entre a riqueza natural e a pobreza social. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, n. 8, p. 25-42, jul./dez. 2003. Editora UFPR.

EUROPEAN UNION. Commission decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results, (2002/657/EC). **Official Journal of the European Communities**. 2002.

FERREIRA, C. J. S. **Impacto automotivo em populações de *Ctenomys minutus* na planície costeira do RS**: avaliação do teor de metais tóxicos e mediação de lipoperoxidação. Dissertação (Mestrado em Ecologia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Biociências, Porto Alegre, 2003.

FERRETTI, A. R.; SCHRAPPE, C. R.; BRITTEZ, R. M. Os estados da Mata Atlântica: Paraná. In: CAMPANILI, M.; PROCHNOW, M. (Orgs). **Mata Atlântica – Uma Rede pela Floresta**, Brasília: RMA, 2006. p. 59-77.

FIM, M. **Atividade portuária e processos territoriais: uma abordagem urbanística – Grande Vitória (ES)**. Dissertação (Arquitetura e Urbanismo), Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Artes, Espírito Santo, 2015.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Analytical procedures and methods validation: chemistry, manufacturing, and controls documentation**, FDA. Washington: United States Department of Health and Human Services, 2000.

FOSTER-TURLEY, P.; MACDONALDS, S.; MASON, C. Otters: an action plan for their conservation. **IUCN**, Cambridge, 126 p. 1990.

FURTADO, C. **Formação Econômica do Brasil**. 34 ed. São Paulo: Companhia das Letras, 2007.

GAZOLA-SILVA, F. F.; MELO, S. G.; VITULE, J. R. S. *Macrobrachium rosenbergii* (Decapoda: Palaemonidae): possível introdução em um rio da planície litorânea paranaense (PR, Brasil). **Acta Biol. Par.**, Curitiba, 36 (1, 2, 3, 4): 83-90. 2007.

GAZOLA-SILVA, F. F. **Composição e distribuição da ictiofauna do Rio Guaraguaçu (Paranaguá, Paraná-BR) e biologia alimentar de três espécies**. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas - Zoologia) – Setor de Ciências Biológicas – Zoologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPO, M. L.; MARCHI, G. Elementos traço em solos e sistema aquáticos. **Tópicos Ci. Solo**, n. 4; p. 345-390. 2005.

GUTLEB, A. C. **Umweltkontaminanten und fischotter in Österreich eine risikoabschätzung für Lutra lutra**. Tese (Pós-Doutorado) – Universidade de Viena, 1995.

HAIR JR., J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, B. J. ANDERSON, R. E.; TATHAN, R. L. **Análise multivariada de dados**. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HENRIQUES, J. F. P. **Contaminação de cadeias tróficas em zonas húmidas: implicações para a conservação**. Dissertação (Mestrado em Biologia da Conservação) – Faculdade de Ciências, Departamento de Biologia Animal, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2010.

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ, IAP. 2006. **Plano de Manejo da Estação Ecológica do Guaraguaçu**.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, IBGE. **Censo Demográfico**, 2010.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL, INMETRO. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos, DOQ-CGCRE-008**, INMETRO. 2007.

KITZMANN, D; ASMUS, M. Gestão ambiental portuária: desafios e possibilidades. **RAP**, v. 40, n. 6, p. 1041-1060, nov./dez. 2006.

KITZMANN, D. I. S.; ASMUS, M. L.; KOEHLER, P. H. W. Gestão ambiental portuária: desafios, possibilidades e inovações em um contexto de globalização. **Espaço Aberto**, PPGG, UFRJ, v.5, n. 2, p. 147-164. 2014.

KRUG, F. J.; NOBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Espectrometria de Absorção Atômica Parte 1 - Fundamentos e Atomização com Chama. **Disciplina de Pós-Graduação**. Espectrometria de Absorção Atômica, ESALQ, 40 p., 2004.

LARIVIÈRE, S. 1999. *Lontra longicaudis*. **Mammalian Species**, n. 609, p.1-5.

HOUAISS, A. Dicionário Houaiss da Língua Portuguesa. Rio de Janeiro, Ed. Objetiva, 2001.

LEEF, E. Tiempos de sustentabilidade. **Ambiente&Sociedade**, n. 6/7, p. 5-13, 2000.

LEFF, E. Complexidade, racionalidade ambiental e diálogo de saberes. **Educação&Realidade**, n. 34, v. 3, p. 17-24, 2009.

LOPES, F. W. A.; MAGALHÃES JR, A. P. Influências das condições naturais de pH sobre o índice de qualidade das águas (IQA) na bacia do Ribeirão de Carrancas. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos (RBRH)**, v. 6, n. 2, p. 134-147, jul./dez. 2010.

LOUREIRO, V. R.; SALEH, M. A. D.; MORAES, P. M.; NEVES, R. C. F.; SILVA, F. A.; PADILHA, C. C. F.; PADILHA, P. M. Manganese determination by GFAAS in feces and fish feed slurries. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 18, n. 6, p. 1235-1241. 2007.

LOYOLA, R. D.; LEWINSOHN, T. M. Diferentes abordagens para a seleção de prioridades de conservação em um contexto macrogeográfico. **Megadiversidade**, v. 5, n. 1-2, p. 27-42, dez. 2009.

MAACK, R. Geografia física do Estado do Paraná. Rio de Janeiro: J. Olympio, 1968.

MACHADO, E. C.; LOMBARDI, A. T.; SÁ, F.; CESCHIM, L. M. M.; JORGE, M. B. Toxidade dos sedimentos dos canais de acesso aos portos de Paranaguá e Antonina (PR). In: BOLDRINI, E. B.; SOARES, C. R.; PAULA, E. V. (Orgs.). **Dragagens Portuárias no Brasil: licenciamento e monitoramento ambiental**. Antonina: Governo do Estado do Paraná; Secretaria de Estado do Meio Ambiente do Paraná (SEMA/PR); Associação de Defesa do Meio Ambiente e Desenvolvimento de Antonina (ADEMADRAN); Faculdades Integradas Espírita (UNIBEM), 2007.

MACIEL, B. A. **Mosaico de Unidades de Conservação**: uma estratégia de conservação para a Mata Atlântica. 182 p. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Desenvolvimento Sustentável) – Centro de Desenvolvimento Sustentável – Política e Gestão Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

MANLY, B. J. F. Métodos estatísticos multivariados: uma introdução. Porto Alegre: Bookman, 2008.

MARQUES, M. N.; COTRIM, M. B.; PIRESM. A. F. Avaliação do impacto da agricultura em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, São Paulo. **Quim. Nova**, v. 30, n. 5, p. 1171-1178. 2007.

MARTÍNEZ-ALIER, J. Perfis Metabólicos dos Países e Conflitos de Distribuição Ecológica. In: MIRANDA, A. C. et al. (Orgs.). **Território, ambiente e saúde**. Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, p. 117-151. 2008.

MASON, C. F.; MACDONALD, S. M. Levels of cadmium, mercury and lead in otter and mink faeces from United Kingdom. **The Science of the Total Environment**, n. 53, p. 139-146. 1986.

MATTOS, R. Versões e interpretações: revisitando a historiografia sobre a abertura dos portos brasileiros (1808). **HiSTORELo Revista de História Regional y Local**, v. 09, n. 17, p. 471-506. 2017.

MELO, L. C. A. **Caracterização físico-química e comparação de métodos de digestão de resíduos orgânicos**. 72 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia - Área de Concentração em Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

MELO, L. C. A.; SILVA, C. A. Influência de métodos de digestão e massa de amostra na recuperação de nutrientes em resíduos orgânicos. **Quim. Nova**, v. 31, n. 3, p. 556-561. 2008.

MENEZES, J. M.; PRADO, R. B.; JÚNIOR, G. S.; MANSUR, K. L.; OLIVEIRA, E. S. Qualidade da água e sua relação espacial com as fontes de contaminação antrópicas e naturais: Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos – RJ. **Eng. Agríc.**, v. 29, n. 4, p. 687-698, out./dez. 2009.

MERCOSUL/GMC/RES. N.12/11. **Regulamento técnico MERCOSUL sobre limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos**, Mercosul, 2011. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/rdc0042\\_29\\_08\\_2013.pdf/c5a17d2d-a415-4330-90db-66b3f35d9fbd](http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/rdc0042_29_08_2013.pdf/c5a17d2d-a415-4330-90db-66b3f35d9fbd)>.

MIURA, A. K. **Identificação e quantificação de áreas de formação pioneira de influência fluvial do litoral centro-sul paranaense, por meio de técnicas de sensoriamento remoto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 1999.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, MAPA. **Manual de garantia da qualidade analítica: Resíduos e Contaminantes em Alimentos**, MAPA. 1 ed., Brasília: MAPA/ACS, 2011.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, MAPA. **Manual de procedimento do plano nacional de controle de resíduos e contaminantes: PNCRC para laboratórios: área animal/vegetal**, MAPA, 2017.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, MMA. Portaria Nº. 09 de 23 de janeiro de 2007. Dispõe sobre o conhecimento de áreas prioritárias para conservação, utilização sustentável e repartição de benefícios da biodiversidade brasileira. **Diário Oficial da União**, p. 55, Brasília, DF, 24 jan. 2007.

MOCOCHINSKI, A. Y. **Campos de altitude na Serra do Mar Paranaense: aspectos florísticos e estruturais**. 65 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Conservação) – Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2006.

MOCOCHINSKI, A. Y.; SCHEER, M. B. Campos de altitude na Serra do Mar Paranaense: aspectos florísticos. **FLORESTA**, Curitiba, PR, v. 38, n. 4, p. 625-640, out./dez. 2008.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 467-469. 1998.

MORAES, P. M. de. **Fracionamento de mercúrio em amostras de tecido muscular de peixes coletados na área de influência do AHE Jirau – Bacia do rio Madeira utilizando estratégias metaloproteômicas**. Tese (Doutorado em Biologia Geral e Aplicada, Área de Concentração Biomoléculas: estrutura e função), Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Botucatu, 2014.

MOREIRA, E. G. **Preparo de caracterização de um material de referência de mexilhão *Perna perna* (Linnaeus, 1758)**. 283 p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

NASCIMENTO; C. B.; HAHN, E. Responsabilidade civil decorrente do dano ambiental causado por dispensação da água de lastro, na costa brasileira. **Revista Eletrônica Direito e Política**, Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciência Jurídica da UNIVALI, Itajaí, v. 11, n. 2, 2016.

NAVARRO, M. A. **Ocorrência e dieta da Lontra Neotropical, *Lontra longicaudis* (Offers, 1818), em dois rios do Parque Nacional Saint Hilaire/Lange, Serra da Prata, Paraná.** 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas – Zoologia) – Setor de Ciências Biológicas – Zoologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

NAVARRO, M. A.; QUADROS, J. Impacto de um desastre natural sobre o habitat e a ocorrência de *Lontra longicaudis* (Mustelidae, Carnivora) na Serra da Prata, Paraná, Brasil. **Iheringia Zoo**, Rio Grande do Sul, v. 107, p. 1-8. 2017.

NEVES, R. C. F. **Desenvolvimento de metodologias analíticas para avaliar a digestibilidade de nutrientes metálicos utilizados na nutrição de peixes.** Dissertação (Mestrado em Zootecnia), Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, Botucatu, 2008.

NIENCHESKI, L. F.; MACHADO, E. C.; SILVEIRA, I. M. O.; FLORES MONTES, M. J. Metais traço em peixes e filtradores em quatro estuários da costa brasileira. **Tropical Oceanography**, Recife, v. 42, n. 1, p.94-106. 2014.

OBREGÓN, M. F. Q; FABRIZ, D. C. O dever fundamental de proteção ambiental no mar territorial e nas águas interiores: águas portuárias – poluição por derramamento de água de lastro. **Derecho y cambio social**, Lima, v. 12, n. 41, p. 1-15, 2015.

OLIVEIRA, R. C. B. de; MARINS, R. V. Dinâmica de metais traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: revisão. **Rev. Virtual Quim.** (Online), v. 3, n. 2, p. 88-102, jun. 2011. Disponível em: <<http://www.uff.br/rvq>>. Acesso em: 12 outubro 2016.

PANTALEÃO, S. Q.; CHASIN, A. A. M. O chumbo como agente contaminante do meio. **Revista Acadêmica Oswaldo Cruz**, v. 1, n. 2, abr./jun. 2014.

PARANÁ. Atualização da lista de espécies de mamíferos pertencentes à fauna silvestre ameaçadas de extinção no Estado do Paraná. Decreto 7262/2010 nº 4.771, de 01 de junho de 2010. **Diário Oficial do Estado do Paraná**, Curitiba. 2010.

PARIZOTTI, T. D.; CATTANI, A. P.; SANTOS, L. O.; FERREIRA, T. L.; SPACH, H. L. Influência das atividades de dragagem sobre a ictiofauna do Complexo Estuarino de Paranaguá, Estado do Paraná. **Arq. Ciên. Mar**, Fortaleza, n. 48, v. 2, p. 19-31. 2015.

PAROLIN, M.; GUERREIRO, R. L.; KUERTEN, S.; MENEZES, H. R. Bacias Hidrográficas Paranaenses. In: PAROLIN, M.; VOLKMER-RIBEIRO, C.; LEANDRINI, J. A. (Orgs.). **Abordagem ambiental interdisciplinar em bacias hidrográficas no Estado do Paraná.** Campo Mourão: Editora da Fecilcam, 2010.

PEREIRA, M. F. V; KAHIL, S. P. O território e as redes: considerações a partir das estratégias de grandes empresas. In: GERARDI, L. H. O.; CARVALHO, P. F. (Orgs.). **Geografia: ações e reflexões.** Rio Claro: UNESP/IGCE: AGETEO, 2006.

PEREIRA, R. S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**, v. 1, n. 1, p. 20-36, jul./set. 2004.

PERES, C. K.; BRANCO, C. C. Z.; KRUPPEK, R. A. Distribuição ambiental e temporal das comunidades de macroalgas de riachos da Serra da Prata, Estado do Paraná, Sul do Brasil. **Revista Brasil. Bot.**, v. 32, n. 4, p. 625-633, out./dez. 2009.

PIERRI, N.; ANGULO, R. J.; SOUZA, M. C.; KIM, M. K. A ocupação e o uso do solo no litoral paranaense: condicionantes, conflitos e tendências. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, n. 13, p. 137-167, jan./jun. 2006. Editora UFPR.

PORTO, M. F. S. Entre a Prevenção e a Precaução: riscos complexos e incertos e as bases de uma nova ciência da sustentabilidade. In: MIRANDA, A. C. et al. (Orgs.). **Território, ambiente e saúde**. Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, p. 143-157. 2008.

PORTO, M. F. A.; LA LAINA-PORTO, R. Gestão de bacias hidrográficas. **Estud. av.**, São Paulo, v. 22, n. 63, p. 43-60. 2008.

QUADROS, J. *Lontra longicaudis*. In: **Planos de conservação para espécies de mamíferos ameaçados**. IAP Projeto Paraná Biodiversidade, 2009.

QUADROS, J. Uso do habitat e estimativa populacional de lontras antes e depois da formação do reservatório de Salto Caxias, rio Iguaçu, Paraná, Brasil. **Neotropical Biology and Conservation**, v. 7, n. 2, p. 97-107, 2012.

RAMOS-ROSAS, N. N.; VALDESPINO, C.; GARCÍA-HERNÁNDEZ, J.; GALLO-REYNOSO, J. P.; OLGUÍN, E. J. Heavy metals in the habitat and throughout the food chain of the Neotropical otter, *Lontra longicaudis*, in protect Mexican wetlands. **Environ. Monit. Assess.**, n. 185, p. 1163-1173, 2012.

RHEINGANTZ, M. L.; MENEZES, J. F. S.; THOISY B. Defining Neotropical otter *Lontra longicaudis* distribution, conservation priorities, and ecological frontiers. **Tropical Conservation Science**, v. 7, n. 2, p. 214-229. 2014.

RHEINGANTZ, M. L.; MENEZES, J. F. S.; GALLIEZ, M.; FERNANDEZ, F. A. S. Biogeographic patterns in the feeding habits of the opportunist and semiaquatic Neotropical otter. **Hydrobiologia**, 2017.

RIGOTTO, R. Produção e consumo, saúde e ambiente: em busca de fontes e caminhos. In: MINAYO, M. C. S., MIRANDA, A. C. (Orgs.). **Saúde e ambiente sustentável: estreitando nós** [online]. Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, p. 233-260. 2002.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. Introdução à química ambiental. Porto Alegre: Bookman, 2004.

RODERJAN, C.V.; GALVÃO, F.; KUNIYOSHI, Y.S.; HATSCHBACH, G.G. As unidades fitogeográficas do Estado do Paraná. **Ciência e Ambiente**, v. 24, n. 1, p. 75-42, 2002.

SÁ, F.; MACHADO, E. C. Metais pesados e arsênio em sedimentos do canal de acesso aos portos do Estado do Paraná (PR). In: BOLDRINI, E. B.; SOARES, C. R.; PAULA, E. V. (Orgs.). **Dragagens Portuárias no Brasil: licenciamento e monitoramento ambiental**. Antonina: Governo do Estado do Paraná; Secretaria de Estado do Meio Ambiente do Paraná

(SEMA/PR); Associação de Defesa do Meio Ambiente e Desenvolvimento de Antonina (ADEMADRAN); Faculdades Integradas Espírita (UNIBEM), 2007.

SACHS, I. De volta à mão invisível: os desafios da Segunda Cúpula da Terra no Rio de Janeiro. **Estud. av.**, São Paulo, v. 26, n. 74, p. 7-20. 2012.

SANTOS, D. M. **Desenvolvimento de um modelo “in vitro” para o estudo do mecanismo de toxicidade do manganês a nível do sistema nervoso central**. Dissertação (Mestrado em Química Farmacêutica e Terapêutica) – Faculdade de Farmácia, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2007.

SANTOS, M. Modo de produção técnico-científico e diferenciação espacial. **Território**, Rio de Janeiro, n. 6, p. 5-20, jan./jun. 1999.

SANTOS, M. **A natureza do espaço: Técnica e Tempo, Razão e Emoção**. 4 ed., São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2006.

SCHEER, M. B. **Ambientes altomontanos no Paraná: florística vascular, estrutura arbórea, relações pedológicas e datações por <sup>14</sup>C**. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

SECRETARIA DO ESTADO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS, SEMA. **Bacias hidrográficas do Paraná: série histórica**. Curitiba: SEMA. 140p. 2010.

SILVA, F. A. **Selênio em tilápia do Nilo utilizando eletroforese em gel e espectrometria atômica**. Tese (Doutorado em Zootecnia) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, Botucatu, 2009.

SILVA, A. R. **Métodos de agrupamento: avaliação e aplicação ao estudo de divergência genética em acessos de alho**. Dissertação (Mestrado em Estatística e Biometria) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

SILVA, O. R.; GOMES, M. B. M. Impactos das atividades portuárias no Sistema Estuarino de Santos. **Revista Metropolitana de Sustentabilidade**, São Paulo, v. 2, n. 2, p. 64-81, mai./ago. 2012.

SILVEIRA, M. L. Região e globalização: pensando um esquema de análise. **REDES**, Santa Cruz do Sul, v. 15, n. 1, p. 74-88, jan./abr. 2010.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed., São Paulo: Cengage Learning, 2008.

STEVAUX, J. C.; PAROLIN, M. Síntese do período Quaternário do Estado do Paraná. In: PAROLIN, M.; VOLKMER-RIBEIRO, C.; LEANDRINI, J. A. (Orgs.). **Abordagem ambiental interdisciplinar em bacias hidrográficas no Estado do Paraná**. Campo Mourão: Editora da Fecilcam, 2010.

SVOLENSKI, A. C. **Aspectos fitossociológicos e pedológicos de três superfícies de agradação do rio Guaraguaçu, litoral do Paraná**. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

TABARELLI, M.; PINTO, L. P.; SILVA, J. M. C.; HIROTA, M. M.; BEDÊ, L. C. Desafios e oportunidades para a conservação da biodiversidade na Mata Atlântica. **Megadiversidade**, Volume 1, N° 1, Julho, 2005.

TAVARES, S. R. de L. **Remediação de solos e águas contaminadas por metais pesados: conceitos básicos & fundamentos**. Rio de Janeiro, RJ: 2013.

TIEPOLO, L. M. A inquietude da mata atlântica: reflexões sobre a política do abandono em uma terra cobiçada. **Guaju**, Matinhos, v. 1, n. 2, p. 96-109, jul./dez. 2015.

TREMARIN, P. I.; LUDWIG, T. A. V.; MOREIRA FILHO, H. Thalassiosirales (Diatomacea) do rio Guaraguaçu, Bacia Litorânea, PR, Brasil. **Acta Botanica Brasilica**, v. 22, n. 4, p. 1101-1113. 2008.

TREVIZANI, T. H. **Elementos-traço em *Cathorops spixii* (Pisces, Ariidae) no Complexo Estuarino de Paranaguá**. 75 p. Monografia (Graduação em Oceanografia com Habilitação em Pesquisa Oceanográfica) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, 2011.

TREVIZANI, T. H. **Bioacumulação de metais pesados e avaliação da biomagnificação na biota da Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica**. 117 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Oceanografia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

TRINCA, C. S.; JAEGER, C. F., EIZRIK, E. Molecular ecology of the Neotropical otter (*Lontra longicaudis*): non-invasive sampling yields insights into local population dynamics. **Biological Journal of the Linnean Society**, n. 109, p. 932-948, 2013.

TUNDISI, J. G. Novas perspectivas para a gestão de recursos hídricos. **Revista USP**, São Paulo, n. 70, p. 24-35, jun./ago. 2006.

TUNDISI, J. G. Recursos hídricos no futuro: problemas e soluções. **Estud. av.**, São Paulo, v. 22, n. 63, p. 7-16. 2008.

TUNDISI, J. G. **Recursos hídricos no Brasil: problemas, desafios e estratégias para o futuro**. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Letras, 2014.

VALOIS, N. A. L. **Proposição do uso de indicadores ambientais na avaliação de desempenho de portos brasileiros**. 135 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

VICINI, L.; SOUZA, A. M. **Análise multivariada: da teoria à prática**. Santa Maria: UFSM, CCNE, 2005.

VIEIRA, S. **Análise de variância (ANOVA)**. São Paulo: Atlas, 2006.

VIEIRA, S. **Introdução à bioestatística**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2011.

VIEIRA, P. F. Rumo ao desenvolvimento territorial sustentável: esboço de roteiro metodológico participativo. **Eisforia**, v. 1, n. 1, p. 249-309, jan./jun. 2003.

VIEIRA, P. F. Políticas ambientais no Brasil: do preservacionismo ao desenvolvimento territorial sustentável. **Rev. Política & Sociedade**, Florianópolis, v. 8, n. 14, p. 27-75, 2009.

VIEIRA, P. F. Do desenvolvimento local ao ecodesenvolvimento territorial. **R. Inter. Interdisc. INTERthesis**, Florianópolis, v. 10, n. 2, p. 119-141, jul./dez. 2013.

WALDEMARIN, H. F. **Análise da contaminação da lontra (*Lontra longicaudis*) por metais pesados em uma unidade de conservação e uma área com forte influência antrópica**. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. O. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. **Química Nova**, n. 21, p. 551-556, 1998.