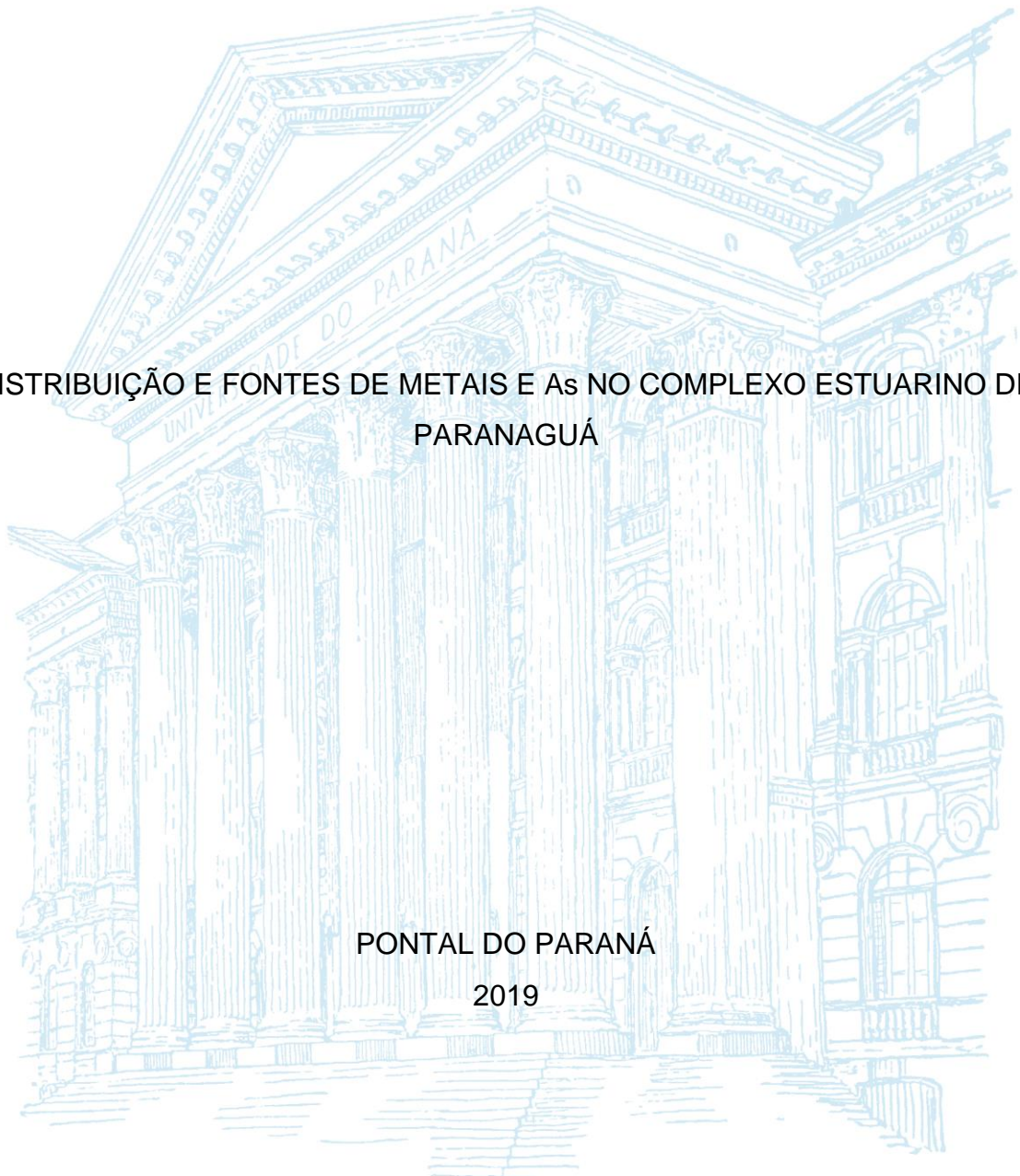


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
ÍTALO MARTINS PALADINO

DISTRIBUIÇÃO E FONTES DE METAIS E As NO COMPLEXO ESTUARINO DE
PARANAGUÁ

PONTAL DO PARANÁ
2019



ÍTALO MARTINS PALADINO

DISTRIBUIÇÃO E FONTES DE METAIS E As NO COMPLEXO ESTUARINO DE
PARANAGUÁ

Monografia apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Bacharel em
Oceanografia, Centro de Estudos do Mar,
Universidade Federal do Paraná.

Orientação: Dra. Renata Hanae Nagai (UFPR)

PONTAL DO PARANÁ

2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE:
UFPR / SiBi - Biblioteca do Centro de Estudos do Mar
Fernanda Pigozzi – CRB 9/1151

Paladino, Ítalo Martins
P153d Distribuição e fontes de metais e As no Complexo Estuarino de Paranaguá. / Ítalo
Martins Paladino. – Pontal do Paraná, 2019.
50 f.: il., 29 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Renata Hanae Nagai.

Monografia (Graduação) – Curso de Oceanografia, Centro de Estudos do Mar, Setor
Reitoria, Universidade Federal do Paraná.

1. Geoquímica. 2. Sedimentos estuarinos. 3. Litoral do Paraná. I. Título. II. Nagai,
Renata Hanae. III. Universidade Federal do Paraná.

CDD 551.9

TERMO DE APROVAÇÃO

Ítalo Martins Paladino

“DISTRIBUIÇÃO E FONTE DE METAIS E As NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ”

Monografia aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos membros:


Prof. Dr. César de Castro Martins - CEM/UFPR


Prof. Dr. Carlos Roberto Soares - CEM/UFPR


Profª. Dra. Renata Hanai Nagai
Presidente

Pontal do Paraná, 09 de julho de 2019.

A minha família e amigos pelo apoio em todos os momentos durante esses anos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Jorge Paladino e Edna Martins pelo carinho, força e incentivo durante todo o curso.

Aos meus irmãos, Danilo, Nuno e Igor por todo apoio que tive dentro dessa jornada

A minha orientadora, Profa. Dra. Renata Hanae Nagai por ter me ensinado muita coisa durante todo o curso, e ter complementado minha formação durante todos esses anos e que tenho como grande inspiração.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa) e Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação que financiou o projeto EQCEP (Panorama histórico e perspectivas futuras frente a ocorrência de estressores químicos no Complexo Estuarino de Paranaguá) proposta (Chamada MCTIC/CNPq - Nº 21/2017 (Baías do Brasil) – processo nº 441265/2017-0) coordenado pelo Prof. Dr. Michel M. Mahiques (USP).

Agradeço meus amigos de Rio Preto, Priscilla, Robson, Marcelo, Matheus Galiano, Matheus Camargo, Yuri e Marcelo, que mesmo longe sempre estiveram me apoiando e ajudando a não enlouquecer.

Em especial agradeço ao Evandro (Candin), por esses 8 anos de amizade e crescimento, sempre me incentivando a buscar o melhor.

Gostaria de agradecer a banca, Prof. Dr. Carlos Roberto Soares que tenho como grande amigo e o Prof. Dr. César de Castro Martins, pelas correções feitas para enriquecer esse trabalho

Aos poucos e bons amigos que ficaram em Pontal do Sul Gabriella, Yan, Camila, Lari, Luiza Schier, Japa, Kata entre outros que encontramos pelos corredores do CEM, agradeço por todos os momentos de conversa, SNO's, viagens, novelas, bolinho de chuva, coca-cola, brigas, momentos de consolo, pelas burradas, os choros, enfim por toda história vivida em Pontal.

Em especial a Gabriella, obrigado por conviver comigo nesses últimos anos e em especial em todos os dias nesse último semestre e fazer perceber que a gente podia ter feito isso antes, por todos os momentos de crise, de choro, as jantas em família assistindo novela.

Ao Yan, um grande amigo que Pontal me deu que mesmo “quebrando” de 3 em 3 meses, sempre foi a melhor pessoa nos momentos difíceis e que sempre faz o melhor em tudo que é proposto para ele. A gente se encontra no Mestrado ainda.

A Julia, que me acompanhou durante todos esses anos da graduação me ensinou muita coisa sobre a vida, e ajudou em meu crescimento. Muito obrigado.

A Amanda Gerotto por todas as risadas, músicas amizade que prevaleceu mesmo com a distância. Johnny Hooker é nosso

A galera do LabPaleo² por todos os cafés, risadas, piadas e comprometimento com a pesquisa.

Por fim, mas não menos importante gostaria de agradecer o pessoal do LaQuiMar-USP, Prof. Dr. Rubens César Lopes Figueira, José Lourenço Friedmann Angeli, Bianca Kim e todo mundo que me recebeu muito bem e ajudou na obtenção dos dados para o trabalho

“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender.”

(Marie Curie)

RESUMO

Os metais e metaloides são elementos que compõem a crosta terrestre. As fontes naturais são os processos de intemperismo e erosão de feições continentais, disponibilizam para ambientes estuarinos sedimentos compostos por esses constituintes. Outra fonte desses elementos para os ambientes estuarinos são as de origem antrópica, utilizados em atividades industriais e domésticas. Esse trabalho tem como objetivo principal compreender os principais fatores que influenciam na distribuição espacial de elementos metálicos (Cr, Cu, Ni, Pb, Sc e Zn) e As em sedimentos superficiais do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), buscando identificar as possíveis fontes e controles hidrodinâmicos nessa distribuição. Para isso foram coletadas 135 amostras de sedimentos superficiais (0–3 cm) ao longo dos eixos Leste-Oeste (baías de Antonina e Paranaguá) e Norte-Sul (baía de Laranjeiras) do CEP. O tamanho dos grãos das amostras foi obtido em amostras livres de matéria orgânica e carbonato de cálcio e determinado com o uso do analisador de partículas a laser Malvern Hydro 2000. As concentrações de metais e As foram obtidas após digestão parcial ácida com o auxílio de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) da marca Varian modelo 710-ES. A relação entre as concentrações dos elementos analisados e a granulometria dos sedimentos superficiais foi avaliada a partir da correlação de Pearson. Uma análise de componentes principais (ACP) foi aplicada na avaliação da variância dos resultados obtidos. A distribuição espacial da concentração dos metais (Cr, Cu, Pb, Ni, Sc e Zn) e As nos sedimentos superficiais do CEP apresenta-se, de maneira geral, como um gradiente de concentração ao longo do estuário, com as maiores concentrações à montante e na Zona de Máxima Turbidez. Nos sedimentos do CEP, as concentrações destes elementos apresentaram correlação positiva ($p < 0,01$) com sedimentos de tamanho silte, cuja distribuição espacial é principalmente controlada pela relação entre a descarga fluvial e as correntes de maré vazante. O As possui uma distribuição espacial diferenciada em relação aos outros elementos, apresenta uma correlação positiva com os sedimentos finos, mas em menor grau, não dependendo intrinsecamente da distribuição dos sedimentos de tamanho silte. O metal Sc, foi utilizado para comparação com os outros elementos, já possui apenas fonte natural. Sua distribuição apresentou padrão semelhante aos demais elementos, indicando que a principal fonte dos metais para o CEP não é antrópica.

Palavras-Chave: ambientes estuarinos, geoquímica, granulometria, sedimento superficial.

ABSTRACT

Metals and metalloids constitute the Earth's crust. Weathering and erosion of continental rocks, form sediments with these elements in their composition, and make these constituents naturally available to estuarine environments. Another source of these elements for estuarine environments are those of anthropic origin, used in industrial and domestic activities. The main goal of this study is to comprehend the main factors that influence distribution of metal elements (Cr, Cu, Ni, Pb, Sc and Zn) and As in surface sediments of Paranaguá Estuarine System (PES), seeking to identify possible sources and hydrodynamic controls of the spatial distribution of these elements. In order to do so, 135 samples of surface sediments (0-3 cm) were collected along the East-West axis (Antonina and Paranaguá Bays) and North-South axis (Laranjeiras Bay) of PES. The grain size of the samples was obtained in free samples of organic matter and calcium carbonate and determined with the use of laser particle analyzer Malvern Hydro 2000. The concentrations of metals and As were obtained after the partial acid digestion with the aid of an optical emission spectrometer with inductively coupled plasma (ICP-OES) model 710-Es/Varian. The relation between concentrations of analyzed elements and granulometry of surface sediments was evaluated using the application of Pearson's correlation. A principal component analysis (PCA) was applied in the variance of results obtained. The spatial distribution of concentration of metals (Cr, Cu, Pb, Ni, Sc e Zn) and As in the surface sediments of PES is generally presented as a concentration gradient along the estuary, with the highest concentrations upstream and in the Maximum Turbidity Zone. In sediments of PES, the concentration of these elements presented positive correlation ($p < 0,01$) with silte size sediments preferably, which the spatial distribution is mainly controlled by the relation between river discharge and ebb tidal currents. As has a unique spatial distribution when compared to other elements and presents a positive relationship with fine sediments, but to a lesser extent, not intrinsically depending on the distribution of silt sized sediments. The metal Sc, which has only natural sources, was used to compare to the distribution of other elements, indicating that the main source of metals for PES is not of anthropic origin.

Key words: estuarine environments, geochemistry, grain size, surface sediment.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	15
3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	16
4 MATERIAIS E MÉTODOS	19
5.1 GRANULOMETRIA	22
5.2 CONCENTRAÇÕES DE METAIS E As.....	23
5.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA	26
6 DISCUSSÃO	29
6.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA E HIDRODINÂMICA.....	29
6.2 DISTRIBUIÇÃO E FONTES DE ELEMENTOS METÁLICOS E As NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ ..	31
6.3 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS PARA METAIS E As	35
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	38
REFERÊNCIAS	39
APÊNDICE 1 – DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE AREIA (A), SILTE (B) E ARGILA (C) NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ	45
APÊNDICE 2 – DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS ELEMENTOS METÁLICOS CROMO (A), COBRE (B), CHUMBO (C), NÍQUEL (D) E ZINCO (E)	47
APÊNDICE 3 – DENDOGRAMA FEITO PELO MÉTODO WARD’S, POSSÍVEL VER O 3 GRUPOS DISTINTOS FORMADOS (A) E MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DOS GRUPOS NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ ATRIBUIDOS PELA ANÁLISE ANTERIOR (B)	50

1 INTRODUÇÃO

Estuários são definidos como corpos costeiros semi-fechados conectados livremente ao oceano nos quais a água do mar é diluída de forma mensurável com água doce do continente (PRITCHARD, 1967 *apud* POTTER et al., 2010). Estes ambientes altamente dinâmicos, considerados como uma interface dos fluxos continente-oceano (HIBMA et al., 2004), integram sistemas fluviais, costeiros e marinhos através de fluxos de água, sedimentos e substâncias dissolvidas. Os sistemas estuarinos são altamente produtivos e desempenham um papel importante no ciclo de vida de diversos organismos marinhos (inclusive de importância econômica) constituindo um sistema de importância ecológica e social.

As intensas interações físico-químicas associadas à mistura da água salgada com a água doce facilitam a deposição de partículas no interior de ambientes estuarinos. Assim, a tendência natural de assoreamento torna os ambientes estuarinos o principal reservatório de grande parte das substâncias químicas de origem natural e/ou antropogênica. Os elementos metálicos e metaloides estão naturalmente presentes na composição das rochas que compõem a crosta terrestre em diferentes estados de oxidação e concentração. De maneira geral, as regiões costeiras possuem como principais fontes de elementos metálicos o intemperismo e erosão das rochas. Estes elementos em concentrações traço desempenham papel de micronutrientes, podendo ser utilizados na manutenção e crescimento de diversos organismos (DE OLIVEIRA & MARINS, 2011; UNDERWOOD, 2012). No entanto, metais também podem ser associados as fontes antrópicas, devido a urbanização e industrialização em áreas costeiras e adjacentes, sendo que em grandes concentrações esses elementos tornando-se tóxicos para os organismos que vivem nesses ambientes (UNDERWOOD, 2012; QIAN et al., 2015).

A ocupação e o desenvolvimento de múltiplas atividades humanas em regiões costeiras globais (MAXWELL et al., 2016), ocasionam impacto sobre estas regiões com o aporte de estressores físicos e químicos (ZIJP et al., 2017). Atualmente, aproximadamente um terço da população mundial (STEINER, 2006), e 24% da população brasileira (IBGE, 2016) habita essas regiões. No geral, as principais atividades humanas nas áreas costeiras são as industriais, portuárias e o turismo em larga escala (GRUBER et al., 2003; DAVENPORT & DAVENPORT, 2006). Hoje, a

economia em torno da indústria portuária marítima tem importante papel na economia global (BURUAEM et al., 2012). O desenvolvimento dessas atividades em áreas costeiras tem potencial de gerar impactos ambientais negativos durante sua instalação, manutenção e funcionamento (p.e. derramamento de óleos, animais invasores transportados pela água de lastro, produtos químicos do casco dos navios, áreas desmatadas, dragagem etc.) (BREBBIA, 2000; BURUAEM et al., 2012).

O Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), situado no litoral centro-norte do estado do Paraná, na costa sul do Brasil, abriga o maior porto comercial da região Sul do país. As atividades portuárias tiveram início no século XVII, na Baía de Antonina, com foco na exportação de madeira e erva-mate e, após a 2ª guerra mundial, houve aumento de investimento no porto de Paranaguá, para a exportação de soja (PIERRI et al., 2006). As atividades associadas à ocupação humana e ao funcionamento do porto de Paranaguá podem imprimir nos sedimentos superficiais do CEP concentrações de metais e metalóides elevadas, quando comparadas com o limite crítico estabelecido pela Legislação Canadense (*Canadian Sediment Quality Guidelines*) (SÁ, 2003). Ainda, o aporte de esgoto urbano auxilia no acúmulo de matéria orgânica nos sedimentos, principalmente próximo às desembocaduras dos rios que aportam no CEP (SÁ, 2003). Além disso, a intensa hidrodinâmica nos sistemas estuarinos, assim como no CEP influenciam diretamente na composição e distribuição dos sedimentos superficiais (p.e., ondas, marés e a descarga de rios) (MANTOVANELLI, 1999; LAMOUR et al., 2004), bem como, afeta as atividades sócio-econômicas de sua área de entorno (NOERNBERG, 2001).

No CEP, os principais fatores que controlam o transporte de sedimentos são o aporte fluvial para a baía (p.e., rios Faisqueira, Nhundiaquara e Cachoeira) (LAMOUR et al., 2004), à ação dos ventos e ondas de maré (MAYERLE et al., 2015). Como reflexo desses fatores, dentro do estuário, principalmente perto da desembocadura dos rios, predominam sedimentos mais grossos, em contrapartida ao longo do canal há presença de areias e siltes finos (LAMOUR et al., 2004). Além disso, temos a formação de uma Zona de Máxima Turbidez (ZMT), diretamente relacionado com as marés de sizígia e as correntes geradas pela interação com o fluxo de água doce, que se encontra entre as Ilhas de Gererês e o Porto de Paranaguá (NOERNBERG, 2001; MANTOVANELLI, 1999).

No interior dos estuários há a presença de poluentes que podem ser associados a ações antrópicas pontuais ou difusas (urbana, industrial e agrícola). Os metais possuem dois tipos de origem, natural e/ou antrópica. Quando em concentrações elevadas acima do natural são considerados como um poluente para o ecossistema, interagindo com o material particulado e dissolvido em suspensão o que facilita sua dispersão no ambiente e logo a sua deposição no sedimento (DE OLIVEIRA & MARINS, 2011; MACHADO, 2011). Ainda podem estar associados a matéria orgânica dissolvida e ser incorporados por organismos habitantes destes ecossistemas (DE OLIVEIRA & MARINS, 2011)

Segundo Noernberg (2001), no interior do CEP um dos pontos com maior acúmulo de material particulado em suspensão está a dentro da ZMT. Outros autores encontraram maiores concentrações de metais (Cr, Cu, Pb, Zn) e As em sedimentos superficiais depositados na região do Porto de Paranaguá, próximos à ZMT, e associaram esse fato a urbanização e atividades portuárias (APPA, 1999 *apud* SÁ, 2003; LAUTERT et al., 2005; SÁ, 2003). No entanto, concentrações de metais nos sedimentos não devem ser vistas como um fator isolado, mas sim como produto de interações entre fontes e variáveis ambientais. Assim, o entendimento da distribuição dos metais em sedimentos superficiais de ambientes costeiros pode nos ajudar a mapear e melhor compreender os impactos de atividades humanas nestes ecossistemas. Tais aspectos serão estudados no presente trabalho, tendo como foco o CEP.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho é caracterizar os sedimentos superficiais do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) quanto a sua granulometria e composição inorgânica buscando compreender os principais fatores que influenciam na distribuição de elementos metálicos e As, bem como identificar as possíveis fontes desses compostos para o CEP. Para isso foram definidos os seguintes objetivos específicos:

(i). Determinar a distribuição de metais (Cr, Cu, Ni, Pb, Sc e Zn) e As em sedimentos superficiais do CEP, com base nas suas concentrações.

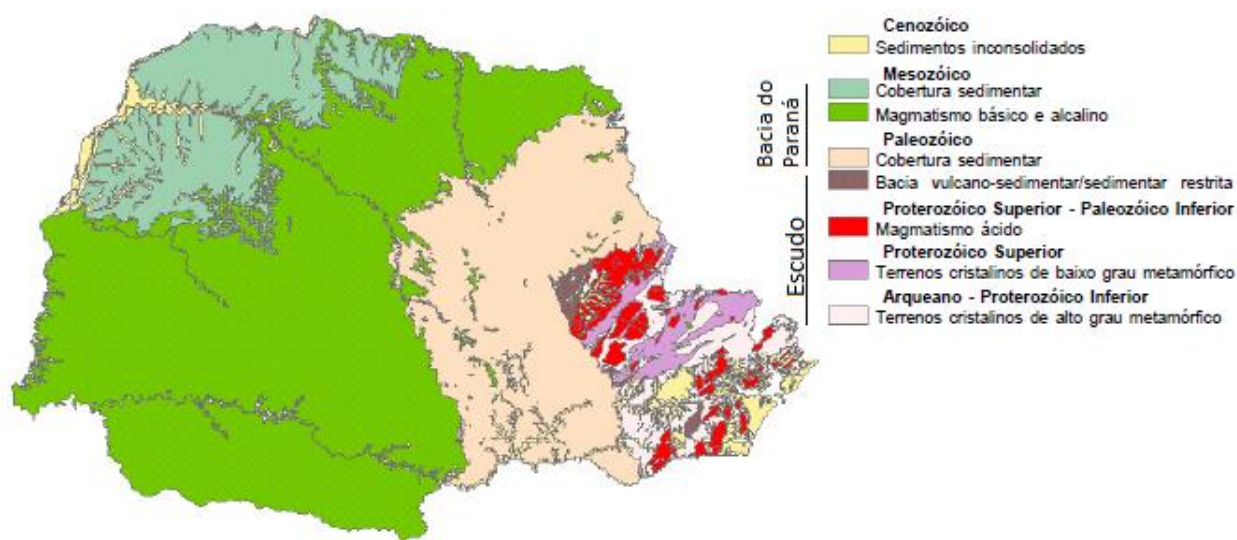
(ii). Avaliar a relação entre a variação das concentrações desses elementos e os parâmetros sedimentológicos;

(iii). Verificar as eventuais fontes desses elementos para os sedimentos superficiais do CEP;

3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

As rochas que compõem o estado do Paraná foram formadas entre 2,8 bilhões de anos atrás e o Presente (MINEROPAR, 2001). Na baixada litorânea, Serra do Mar e no Primeiro Planalto, são encontradas rochas magmáticas e metamórficas mais antigas recobertas de sedimentos recentes de origem marinha ou continental que formam o chamado Escudo Paranaense (FIGURA 1) (MINEROPAR, 2001).

FIGURA 1 – Mapa Litológico do Estado do Paraná.

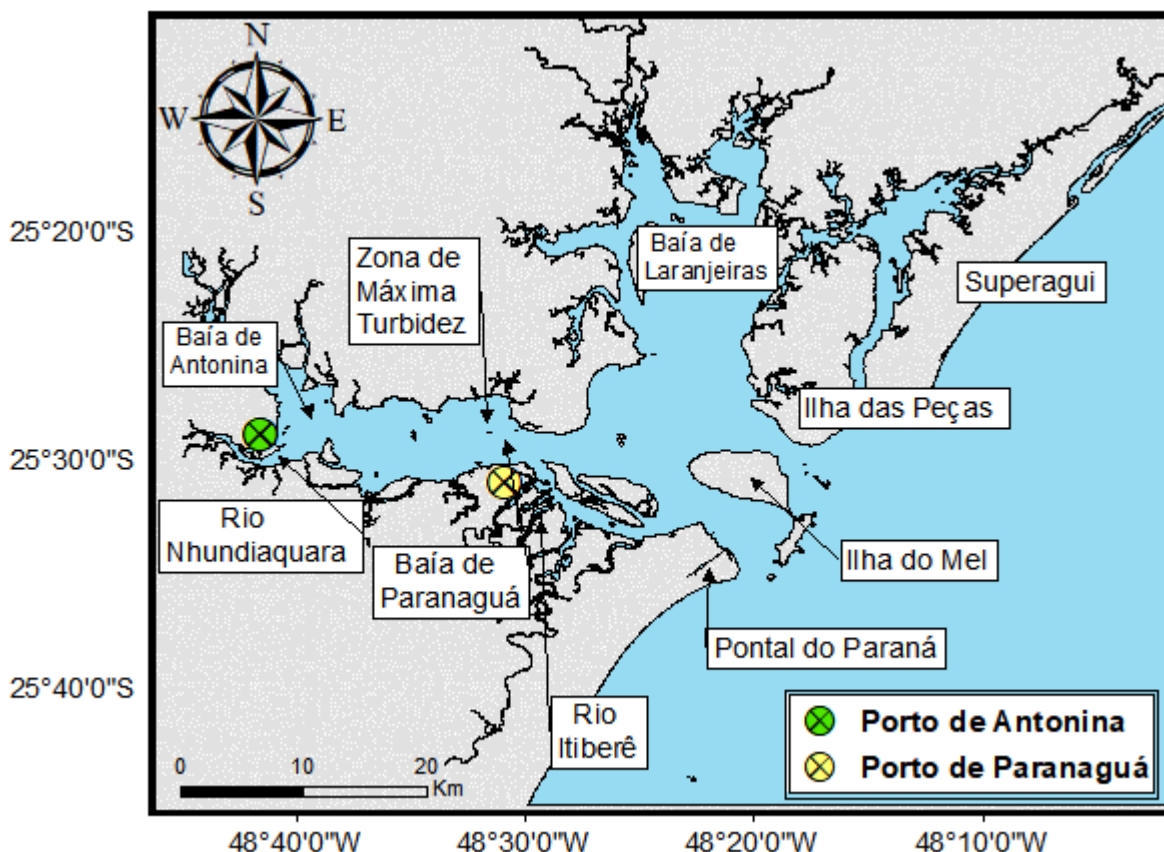


FONTE: Mineropar (2005)

A planície costeira do Estado do Paraná é formada principalmente por sedimentos inconsolidados depositados durante o Cenozóico (MINEROPAR, 2001). O Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) ($25^{\circ}00'S - 25^{\circ}35'S$ e $48^{\circ}15'W - 48^{\circ}40'W$) e ocupa uma área de 612 km^2 (LAMOUR et al., 2004). O CEP, com profundidade média de 5 m, exceto no canal dragado onde pode ter até 20 m de profundidade, pode ser dividido em dois eixos: o eixo Norte–Sul (N-S) representado pela baía de Laranjeiras, e o eixo Leste–Oeste (L-O), composto pelas baías de Antonina e Paranaguá (FIGURA 2) (LAMOUR, 2000; LANA et al., 2001; MARONE et al., 2005). O CEP recebe a drenagem fluvial de mais de 70% da área da bacia hidrográfica litorânea do estado do Paraná (SUDERHSA, 1998) e tem como

principais tributários os rios Nhundiaquara, Guaraguaçu, Faisqueira e Cachoeira, situados no eixo L-O do estuário (SÁ, 2003).

FIGURA 2 – Mapa do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) e seus compartimentos.



Os sedimentos superficiais do CEP, são compostos predominantemente por silte fino e areias finas pobremente selecionadas, com pouca presença de material carbonático (CaCO_3) e matéria orgânica (LAMOUR et al., 2004). Na baía de Antonina, sedimentos mais finos (silte e argila) encontram-se nas bordas e os mais grossos nos canais, associados aos processos erosivos da Serra do Mar, perto das desembocaduras dos rios (LAMOUR et al., 2004). Na baía de Laranjeiras, os sedimentos são pobremente ou muito pobremente selecionados, com predomínio de silte médio e areia fina, e com presença de CaCO_3 em teores menores que 5% (LAMOUR et al., 2004)

O clima da região é classificado como subtropical úmido mesotérmico com verão quente, com regime climático influenciado pela ação de anticiclones atmosféricos (ANGULO et al., 2006). O anticiclone do Atlântico Sul é responsável por trazer massas de ar tropicais durante o verão, e o anticiclone Migratório Polar,

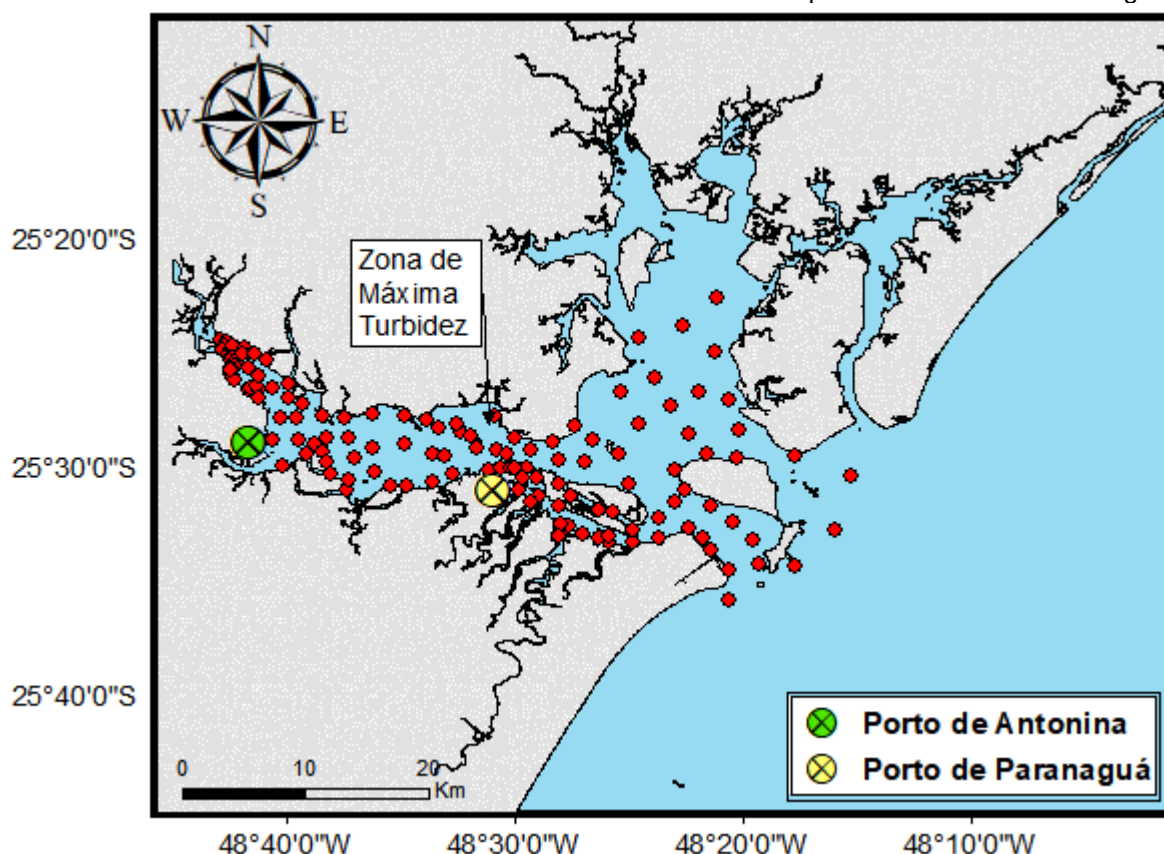
massas polares durante o inverno (VANHONI & MENDONÇA, 1980; ANGULO et al., 2006). A influência dos sistemas de alta pressão tornam o tempo mais instável, resultando em maior precipitação e assim o regime pluviométrico da área de estudo é três vezes maior no verão do que no período de menos intensidade pluviométrica, com variações diárias médias de 230 mm, e anuais chegando a 2500 mm (com máximas de 5400 mm) (LANA et al., 2001; MARONE et al., 2005; ANGULO et al., 2006).

A hidrodinâmica estuarina é controlada pela ação conjunta da descarga dos rios e por correntes geradas por ondas e marés. A descarga dos rios varia em períodos secos e chuvosos, contribuindo para os processos hidrodinâmicos locais em média com 30% a 170%, respectivamente, podendo chegar ao volume de $200 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ em períodos chuvosos (LANA et al., 2001; MARONE et al., 2005). As variações das marés de sizígias atingem 1,7 m e 2,7 m, na entrada do estuário e na parte superior do estuário, respectivamente (LANA et al., 2001; MARONE et al., 2005). A ação das ondas vindas de sudeste tem influência significativa a jusante do estuário (LANA et al., 2001; MARONE et al., 2005).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Um total de 135 amostras de sedimento superficial (0 – 3 cm) foi coletado com o auxílio de um pegador de fundo Van-Veen, em março de 2018, ao longo dos eixos N-S e L-O do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) (FIGURA 3). Este trabalho faz parte do Projeto “Panorama histórico e perspectivas futuras frente a ocorrência de estressores químicos presentes no Complexo Estuarino de Paranaguá (EQCEP)” (Chamada MCTIC/CNPq - Nº 21/2017 (Baías do Brasil) – processo nº 441265/2017-0), sob coordenação do Prof. Dr. Michel M. de Mahiques do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP). As amostras foram armazenadas em potes plásticos, congeladas e, posteriormente, liofilizadas.

FIGURA 3 - Mapa de localização das amostras de sedimentos superficiais (0-3 cm) – pontos vermelhos – coletadas nos eixos Norte-Sul e Leste-Oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá.



As análises granulométricas foram realizadas em alíquotas de 2 g de sedimentos de cada amostra. A descarbonatação foi feita com ácido clorídrico (HCl) a 10% e a remoção de matéria orgânica (M.O.) com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a

10%. A remoção de cada um desses componentes foi feita em etapas distintas sobre chapa aquecida. O tamanho dos grãos foi obtido com o auxílio do analisador a laser Malvern Hydro 2000, do IOUSP. O laser é aplicado na qualificação da granulometria de cada amostra, fornecendo o tamanho dos grãos na escala Φ (phi). Para evitar a floculação de partículas finas, antes de cada análise, as amostras são sonicadas por 5 min. Os dados brutos foram processados com o *Software Sysgran 3.2* (CAMARGO, 2006), obtendo para cada amostra as porcentagens de cascalho, areia, silte e argila.

A quantificação dos elementos metálicos Cr, Cu, Ni, Pb, Sc e Zn e do As foi obtida por meio de extração parcial dos elementos, seguindo o procedimento descrito no método 3050B de digestão ácida parcial para sedimentos (USEPA,1996). O processo foi realizado em chapa aquecida a 95°C com cerca de 1g de sedimento, adicionando-se 5 mL de ácido nítrico (HNO₃) diluído 1:1 (v/v) com água Milli-Q® (10 min) em 1g de sedimento; posteriormente adicionou-se 2,5 ml de HNO₃ concentrado (30 min),e novamente 2,5 mL de HNO₃ concentrado (90 min). A solução foi resfriada com 1 mL de peróxido de oxigênio (H₂O₂) e 1,5 mL de água Milli-Q (120 min), por fim adicionou-se 0,5 mL de H₂O₂ a cada 15 min, até um total de 5mL ou até quando não houvesse mais reação. Para a fixação e finalização do processo, foi adicionado 5 mL de ácido clorídrico (HCl) por 15 min, a amostra foi avolumada em 50mL (USEPA,1996). É importante ressaltar que o produto desse procedimento não é a concentração total de elementos em cada amostra, mas sim a parte “biodisponível” para o ambiente. As concentrações elementares foram quantificadas com o auxílio de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) da marca Varian modelo 710-ES.

O controle de qualidade das análises levou em consideração a menor concentração com taxa de recuperação de 95% a 99% de confinção (limite de detecção do método - LDM) e o limite de quantificação do método (LQM) é a menor concentração determinada com precisão e exatidão (BRUCE et al., 1998). O material de referência certificado (CRM) de solos contaminados SS-2 da SCP Science (EnviroMAT Contaminated Soil/SS2, 104-025-002) e brancos amostrais foram submetidos aos mesmos procedimentos analíticos das amostras. O intervalo de confiança deve estar dentro do valor certificado, com desvio padrão abaixo de 20% e valores de recuperação entre 75% e 125%, conforme recomendado pela USEPA (1996). Os resultados obtidos validam o método empregado, com obtenção,

para o material certificado, de recuperação >80% para todos os elementos analisados (TABELA 1).

TABELA 1 – Concentrações dos metais e metalóide nos materiais de referência certificados pela EnvioMAT Contaminated Soil/SS-2.

	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SS2 a	68,7	24,2	151,6	45,40	90,6	392,4
SS2 b	67,5	21,3	138,3	45,5	83,3	381,6
SS2 c	73,3	28,72	148,2	43,46	87	404,3
SS2 d	72,25	25,0	148	41,6	88,75	395,8
SS2 e	78	35,4	167,7	45,4	102,1	397,1
SS2 f	78,65	32,74	172,1	45,5	103,2	405,3
Branco a	ND	0,01	ND	0,04	ND	0,03
Branco b	0,01	ND	ND	ND	ND	0,01
Branco c	ND	ND	ND	ND	ND	0,06
Média	73,07	27,90	154,30	44,47	92,49	396,07
Valor Certificado	75	34	191	54	126	467
Recuperação (%)	97,43	82,06	80,79	82,36	73,40	84,81

Os mapas granulométricos e elementar da distribuição espacial foram gerados com o auxílio do *Software ArcMap 10.5*. Para isso, os dados foram interpolados com a técnica de Interpolação Ponderada do Inverso da Distância (IDW - *Inverse distance weighting*).

As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do software *Past 3.23* (HAMMER, 2001) e utilizando 103 das 135 amostras, uma vez que estas apresentavam dados para todas as variáveis (granulometria e concentração de metais e metalóides) analisadas neste trabalho. Os dados obtidos não apresentaram distribuição normal, mesmo após tentativa de normalização, o que levou a utilização de dados não-normalizados para as análises estatísticas. Para avaliar a existência de correlação entre as variáveis, foi feita uma análise de correlação de Pearson entre as concentrações de metais e As e os conteúdos de areia, silte e argila. Uma Análise de Componentes Principais (ACP) foi realizada para visualizar como os metais e As se distribuíam em relação às porcentagens de cada tamanho de grão (areia, silte e argila). Por fim uma análise de agrupamento em modo-Q foi realizada com intuito de estabelecer grupos de amostras, utilizando o método *Ward's*.

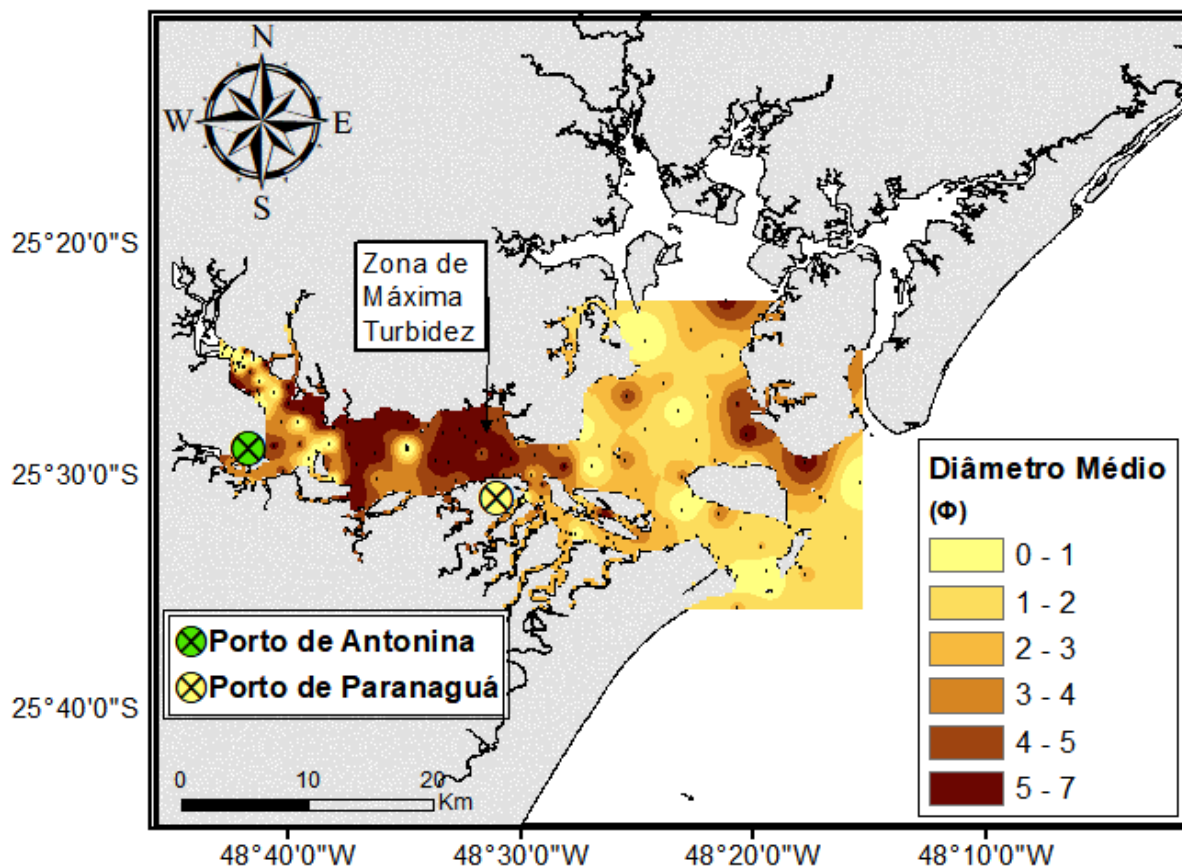
5 RESULTADOS

5.1 GRANULOMETRIA

A distribuição espacial do diâmetro médio dos grãos pode ser observada na Figura 4 e as porcentagens de areia, silte e argila nos sedimentos superficiais do CEP estão listadas no Apêndice 1. O diâmetro médio dos grãos no eixo N–S e nos arredores da Ilha do Mel varia entre areia grossa ($\Phi= 0$ a 1), areia média ($\Phi= 1$ a 2), areia fina ($\Phi=2$ a 3) e areia muito fina ($\Phi= 3$ a 4), exceto em 4 pontos localizados ao norte da baía de Laranjeiras e nas margens da Ilha da Peças, onde são observados diâmetros médios entre silte médio ($\Phi= 5$ a 6) e silte fino ($\Phi= 6$ a 7). Em contrapartida, no eixo L–O, são observados os maiores diâmetro médio dos grãos, silte médio ($\Phi= 5$ a 6) e silte fino ($\Phi= 6$ a 7), evidenciando a presença de sedimentos mais finos em frente ao porto de Paranaguá e nas proximidades do porto de Antonina. Nesse eixo é possível observar a presença de areia grossa ($\Phi= 0$ a 1) e areia muito fina ($\Phi= 3$ a 4) associados as desembocaduras dos rios Nhundiaquara, Guaraguaçu e Cachoeira.

Os mapas de distribuição de silte e argila indicam que no eixo N–S esses sedimentos mais finos são observados no extremo Norte da baía de Laranjeiras e na Ilha das Peças [de 60 – 97 % de lama (silte+argila)], com a presença de sedimentos mais arenosos, em comparação com o tamanho anterior, presentes no centro da baía de Laranjeiras e no canal da Galheta em direção ao oceano. No eixo L–O, sedimentos de tamanho silte e argila são encontrados na ZMT e sedimentos relativamente mais grossos (com 20-40 % de lama) encontram-se entre os portos de Antonina e Paranaguá.

FIGURA 4 – Mapa de distribuição espacial do diâmetro médio (Φ) dos grãos nos sedimentos superficiais do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP). Os pontos pretos indicam localização das amostras.



5.2 CONCENTRAÇÕES DE METAIS E As

De maneira geral as concentrações dos metais e metalóide analisados (Cr, Cu, Ni, Pb, Sc, Zn e As) apresentam distribuição espacial similar. É possível observar diminuição na concentração desses elementos, de montante a jusante, no eixo L–O, com concentrações relativamente maiores na desembocadura Norte do CEP (entre a Ilha do Mel e a Ilha das Peças); e, no eixo N–S, com os menores valores entre a baía de Laranjeiras até a desembocadura Sul do CEP. A Figura 5 mostra a distribuição espacial dos elementos As e Sc, e a distribuição espacial dos outros elementos (Cr, Cu, Pb, Ni, Zn) estão listados no Apêndice 2.

O As apresenta uma distribuição relativamente diferenciada em relação aos outros elementos analisados (FIGURA 5A). As maiores concentrações para o As, entre 16 a $32 \pm 4,03$ mg/kg, são observadas de forma pontual: logo a frente do porto de Antonina e na região da ZMT; e, no eixo N-S, entre a Ilha das Peças e a Ilha do Mel, e a Leste da baía de Laranjeiras. Da região de montante do estuário até o porto

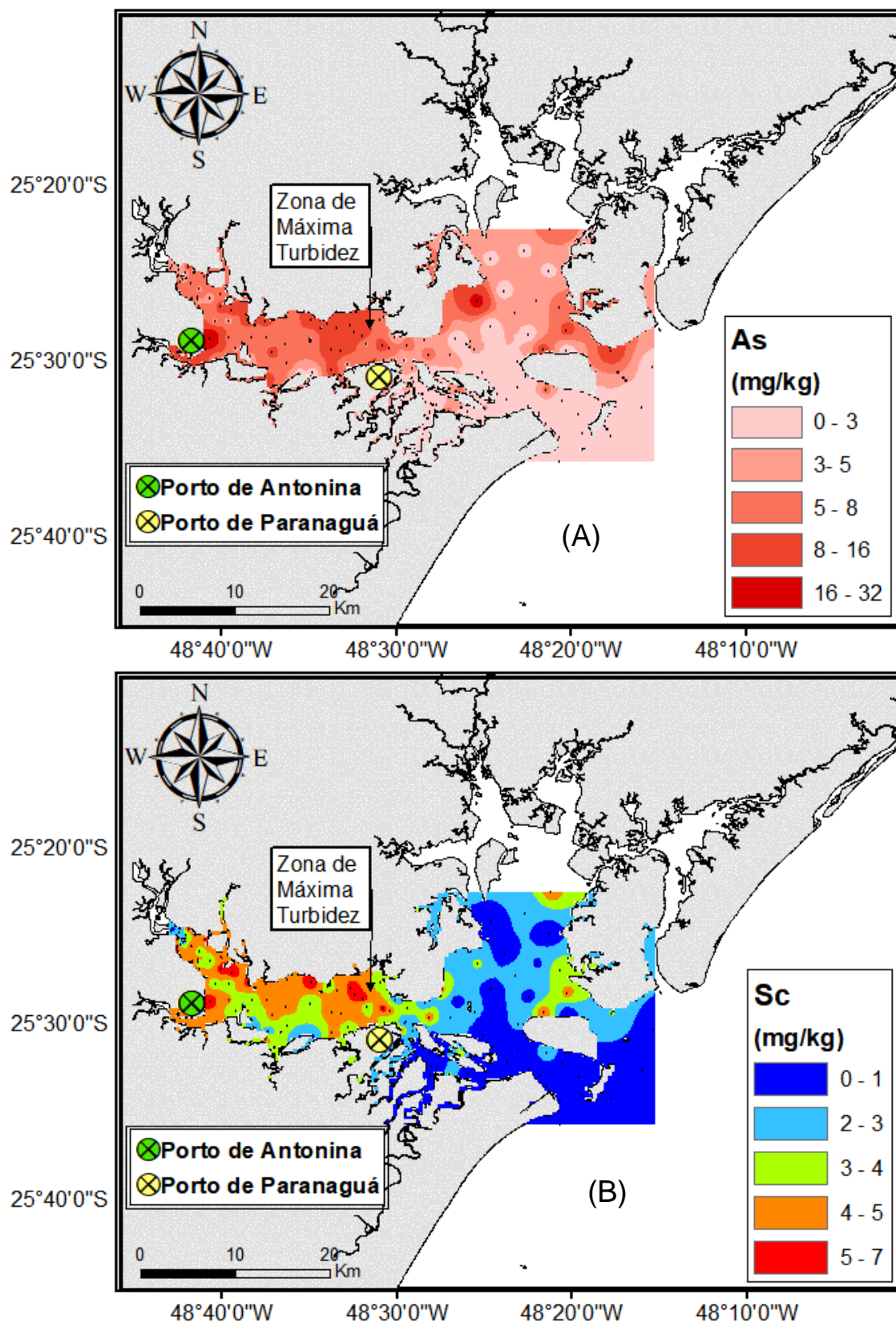
de Paranaguá, e no interior da baía de Laranjeiras, são observadas concentrações intermediárias de As entre $5 - 15 \pm 4,03$ mg/kg e, por fim, as menores concentrações (0,15 a 3 mg/kg) ocorrem no canal da Galheta em direção ao mar.

O Sc, com uma distribuição padrão similar aos outros elementos (exceto o As), possui suas concentrações de $3 - 5 \pm 2,05$ mg/kg entre o município de Antonina e Paranaguá, e altas concentrações ($5 - 7$ mg/kg) são observadas dentro da ZMT, e perto da desembocadura dos rios. Dentro desse mesmo eixo, ainda se encontra a presença de concentrações baixas ($1 - 3$ mg/kg), antes da ZMT. Já no eixo N - S, a predominância é dos valores mais baixos ($0,14 - 1,8$ mg/kg), diferente disso na estação de coleta mais o norte da baía de Laranjeiras e entre a Iha do Mel e Ilha das Peças encontra-se concentrações foram entre $1,78 - 3,4$ mg/kg, e com poucos valores de $3 - 5$ mg/kg (FIGURA 5B)

O Zn apresenta suas maiores concentrações ($50 - 65 \pm 19,07$ mg/kg) dentro da ZMT, e na região entre os portos de Antonina e Paranaguá, perto da Ilha das Peças e na estação mais a Norte na baía de Laranjeiras ocorre em concentrações entre $30 - 50$ mg/kg. No eixo N-S, são observadas as menores concentrações ($2 - 30$ mg/kg) de Zn, com valores mais baixos ($2 - 15$ mg/kg) na desembocadura Sul do CEP. O Cu e o Pb também ocorrem em maior concentração ($10 - 15 \pm 4,61$ mg/kg e $15 - 18 \pm 5,08$ mg/kg, respectivamente) dentro da ZMT e na desembocadura Norte do CEP. No eixo L-O, fora da ZMT, prevalecem concentrações de $3 - 10$ mg/kg e de $9 - 12$ mg/kg (para Cu e Pb, respectivamente), e na desembocadura Sul do CEP encontram-se as menores concentrações para o Cu e Pb ($1,2 - 2$ mg/kg e $0,5 - 6$ mg/kg, respectivamente).

As maiores concentrações de Cr e Ni ($35 - 44 \pm 13,05$ mg/kg e $12 - 17 \pm 4,75$ mg/kg, respectivamente) ocorrem no eixo L-O, estendendo-se de montante do estuário até o porto de Paranaguá. Dentro desse eixo, na região a montante da ZMT, são observadas menores concentrações de Cr e Ni ($18 - 26$ e $4 - 8$ mg/kg, respectivamente). No eixo N-S pode-se observar que as maiores concentrações (entre $18 - 26$ e $4 - 8$ mg/kg, para o Cr e Ni, respectivamente) desses elementos estão associados as regiões próximas às margens da baía de Laranjeiras e da desembocadura Norte do CEP, diminuindo no sentido Sul e na desembocadura Sul do CEP ($1,2 - 8$ e $0,3 - 2$ mg/kg, para o Cr e Ni, respectivamente).

FIGURA 5 – Mapa de distribuição espacial dos elementos As (A) e Sc (B) nos sedimentos superficiais (0-3 cm) do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP). Os pontos pretos indicam localização das amostras.



5.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados da correlação de Pearson, entre metais e As, e os teores de areia, silte e argila são apresentados na TABELA 2. É possível observar correlação positiva significativa ($p < 0,01$) entre o Sc e os outros metais ($r > 0,90$) e os teores de silte ($r = 0,915$), com menor correlação com os teores de argila ($r = 0,778$). O As apresenta menor correlação com o Sc ($r = 0,76$), e com teores de silte ($r = 0,692$) e argila ($r = 0,55$) quando comparadas com os outros elementos. Ainda, todos os elementos apresentam correlação negativa com os teores de areia.

TABELA 2 – Correlação de Pearson entre conteúdos (%) de areia, silte e argila e concentrações de metais (Sc, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) e As. Valores significativos ($p < 0,01$) estão em negrito.

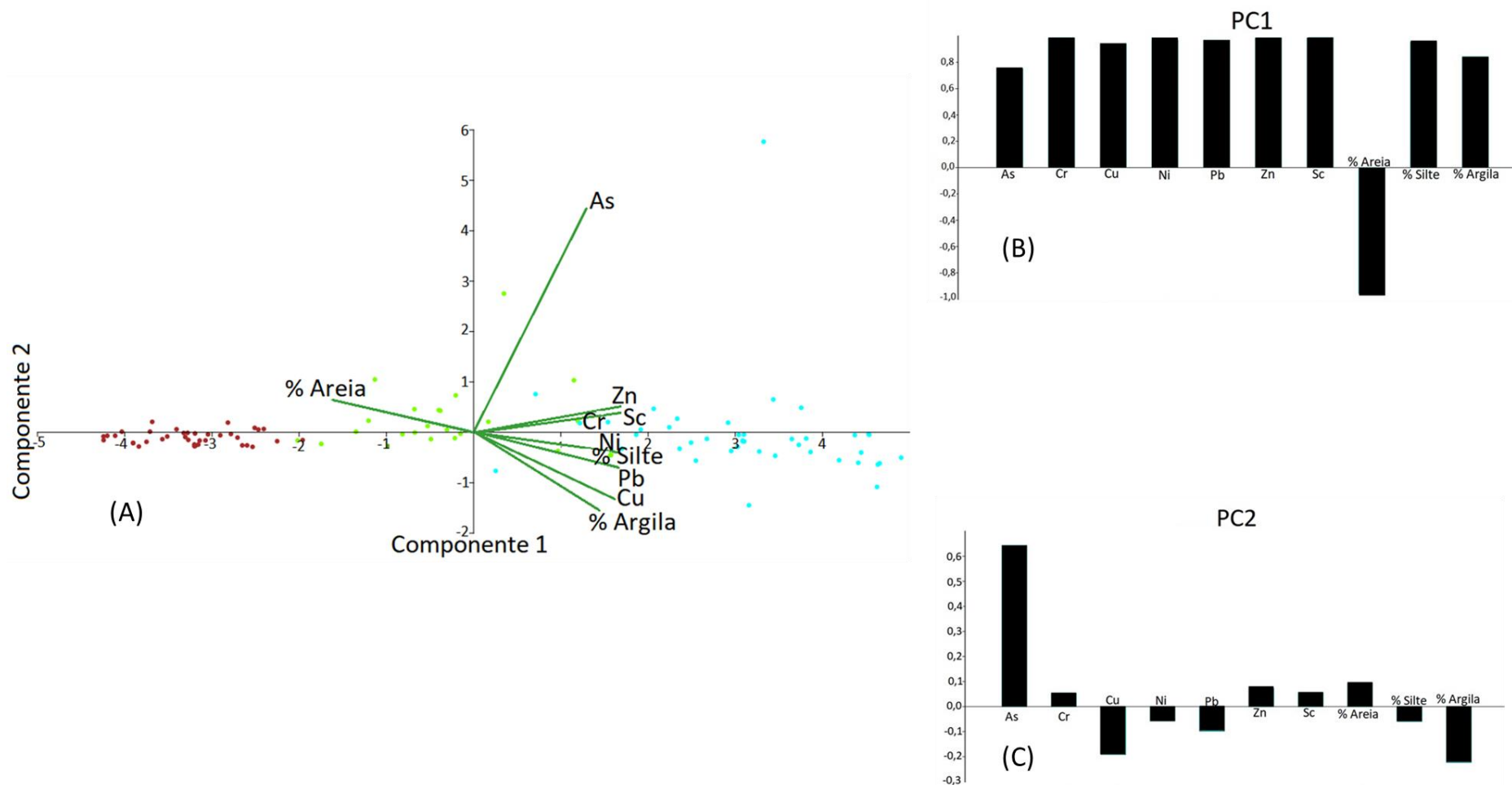
	Sc	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	% Areia	% Silte	% Argila
Sc										
As	0.76236									
Cr	0.98648	0.7561								
Cu	0.93696	0.56338	0.92426							
Ni	0.96794	0.66373	0.98478	0.93121						
Pb	0.96107	0.64597	0.95702	0.96688	0.9529					
Zn	0.95662	0.76452	0.99109	0.93083	0.97687	0.95933				
% Areia	-0.9117	-0.68627	-0.90218	-0.87169	-0.88021	-0.89595	-0.89735			
% Silte	0.91466	0.69798	0.90305	0.87928	0.87734	0.90165	0.90318	-0.99368		
% Argila	0.77794	0.55021	0.78074	0.7272	0.77638	0.75645	0.75722	-0.89595	0.84049	

A ACP, apresentada na Figura 6, revela que a 93% da variância das amostras pode ser explicada por 2 componentes principais. O componente 1, explica 87,6% da variância das amostras e está positivamente correlacionado com sedimentos finos (silte e argila) e com as concentrações de metais e As. O componente 2, explica 5,3% da variância total das amostras e está positivamente correlacionado com maiores concentrações de As, Cr, Zn, Sc e sedimentos mais grossos (areia).

A análise de agrupamento em Modo-Q (APÊNDICE 3) permite separar as amostras em 3 grupos distintos: no Grupo 1 estão as amostras compostas por sedimentos grossos (areias) e menores concentrações de metais e As; Grupo 2, composto por amostras com sedimentos de tamanho variado, apresentando uma mistura de areia e silte, e concentrações intermediárias de metais e As; e, o Grupo 3, composto por amostras com maiores conteúdos de silte e maiores concentrações

de metais e As. Com isso foi possível fazer um mapa da distribuição dessas amostras dentro do CEP em relação aos grupos formados (APÊNDICE 3).

FIGURA 6 –Biplot contendo a distribuição das amostras e variáveis obtidas pela ACP, e *loadings* das variáveis (concentrações de As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Sc, e teores de areia, silte e argila) para cada um dos componentes principais obtidos na ACP, que juntos explicam 93% da variância dos dados (A): PC1 (87,6%) (B) e PC2 (5,3%) (C). As amostras estão com cores de acordo com os grupos formados na análise de agrupamento em Modo-Q (Apêndice 3): Grupo 1 – vermelho, Grupo 2 – verde, e Grupo 3 – azul.



6 DISCUSSÃO

A partir de dados de granulometria e concentração de metais (Cu, Cr, Ni, Pb, Sc e Zn) e As em sedimentos superficiais do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) foi possível melhor compreender as possíveis fontes e controles de distribuição espacial desses elementos nesse ambiente estuarino. A seguir, discutiremos os resultados obtidos buscando relacionar a distribuição granulométrica dos sedimentos ao longo do CEP com a hidrodinâmica local; e a relação da distribuição dos metais e As, com o tamanho dos sedimentos e suas possíveis fontes naturais e antrópicas para o CEP.

6.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA E HIDRODINÂMICA

De maneira geral, os sedimentos superficiais do CEP apresentam distribuição espacial granulométrica heterogênea (Figura 4). No eixo L–O, os sedimentos finos (silte e argila) são depositados entre os municípios de Paranaguá e Antonina. A porção N–S apresenta predominância de sedimentos com maior diâmetro médio (areias) e apenas, com presença de lama (silte+argila) em alguns pontos (por exemplo, entre as ilhas das Peças e do Mel). A predominância de sedimentos finos nas baías de Antonina e Paranaguá, e de sedimentos mais grosseiros (areias finas e/ou muito finas) na baía de Laranjeiras também foi reportada por Lamour et al. (2004). Estes autores propõem que na foz dos principais tributários do CEP (rios Faisqueira, Cachoeira e Nhundiaquara) a presença de maior diâmetro médio representaria o intenso processo de erosão que acontece na Serra do Mar. De fato, os resultados deste trabalho evidenciam maiores conteúdos de areia nesses locais, no entanto, a deposição de sedimentos mais grossos nesses locais provavelmente está associada a diminuição da competência dos fluxos fluviais frente às forçantes do ambiente estuarino.

A heterogeneidade dos parâmetros granulométricos dos sedimentos superficiais do CEP já foi previamente explorada e pode ser associada a variável

hidrodinâmica resultante de diferentes forçantes estuarinas (por exemplo, fluxos fluviais e correntes de maré). Soares et al. (1996), por exemplo, subdivide o eixo L-O do CEP em 3 zonas com influências hidrodinâmicas distintas: (1) superior, que compreende a baía de Antonina, influenciada predominantemente pela drenagem fluvial, apresenta sedimentos superficiais compostos por uma mistura de sedimentos relativamente mais grossos e finos, prevalecendo os mais finos em relação às demais localidades no estuário; (2) intermediária, que fica na região de Paranaguá, onde além da drenagem fluvial há influência marinha, contando ainda com a presença da ZMT, e com a presença de sedimentos superficiais grossos e finos, mas com menor presença de sedimentos mais finos comparado com a feição anterior e; (3) inferior, próximo a desembocadura do CEP, com predomínio da influência marinha e de sedimentos mais grossos (areias finas e muito finas).

Os sedimentos transportados fluvialmente são heterogêneos, e a forma de transporte e a deposição desse material são definidos pelo tamanho de grão e pela capacidade de transporte do fluxo (DYER, 1995). Com isso, é possível relacionar, de forma simplificada, o tamanho dos grãos depositados nos sedimentos superficiais do CEP com a velocidade das correntes neste ambiente estuarino onde, sedimentos mais grossos seriam depositados em áreas com as maiores velocidades de corrente. Herrling (2003) apresenta uma simulação numérica da intensidade e direção das correntes no CEP, durante períodos de maré vazante e enchente. A comparação entre a distribuição espacial do diâmetro médio dos grãos depositados no CEP e a intensidade das correntes de maré vazante do modelo de Herrling (2003) sugere que, de fato, os sedimentos mais grossos estão depositados nas zonas com maiores intensidades de corrente de maré (por exemplo, na desembocadura dos rios e na desembocadura do CEP).

Os maiores conteúdos de areia observados nos sedimentos da desembocadura Sul do CEP, por exemplo, podem ser resultado de correntes mais intensas nessa região. De acordo com Lamour et al. (2004), devido à dragagem permanente do canal de navegação do porto de Paranaguá, os fluxos de maré são direcionados preferencialmente para esta desembocadura Sul do CEP. Em contrapartida, na desembocadura Norte do CEP, a presença de sedimentos com menor diâmetro médio entre a Ilha do Mel e das Peças (FIGURA 4) pode estar relacionada a um maior transporte de material particulado em suspensão (MPS)

junto ao fundo (na camada nefelóide), conforme mencionado por Mayerle et al. (2015).

6.2 DISTRIBUIÇÃO E FONTES DE ELEMENTOS METÁLICOS E As NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ

A distribuição espacial da concentração dos metais (Cr, Cu, Pb, Ni, Sc e Zn) e As nos sedimentos superficiais do CEP mostra, de maneira geral, como um gradiente de concentração ao longo do estuário, com as maiores concentrações à montante do mesmo (FIGURA 5). Outros estudos realizados no CEP também observam a presença de um gradiente na distribuição espacial dos metais e As no CEP (p.e., SÁ, 2003; MACHADO & SÁ, 2007). Sá (2003), por exemplo, explica esse gradiente a partir do padrão de mistura dinâmica das águas doce e salgada entre as baías de Antonina e Paranaguá. No entanto, os resultados aqui obtidos sugerem ainda que estes elementos apresentam maiores concentrações em sedimentos finos, principalmente aqueles com maiores conteúdos de silte (TABELA 2). A relação entre maiores concentrações de metais e o tamanho do grão em sedimentos superficiais do CEP já havia sido relatada, de forma pontual (devido ao tamanho da malha amostral) por Choueri et al., (2009) e Martins et al., (2012).

Aproximadamente 90% dos metais está associado aos sedimentos superficiais (VIERS, et al. 2009; TESSIER & CAMPBELL, 1987). Assim, a granulometria é um importante fator controlador da distribuição espacial de elementos metálicos e metalóides, uma vez que a maior superfície específica de siltes e argilas contribuem para a adsorção desses elementos. Isso faz com que, independentemente de sua origem, as maiores concentrações desses elementos são encontradas em associação aos sedimentos finos. A dispersão dos metais na coluna d'água é feita pelo aporte de material particulado em suspensão, que utiliza a combinação entre salinidade, pH, temperatura, concentração de oxigênio dissolvido para a deposição (JESUS et al., 2004; DE OLIVEIRA & MARINS, 2011; MACHADO, 2011; TESSIER & CAMPBELL, 1987; MARTINS et al. 2012).

No eixo N-S as maiores concentrações de metais são observadas nos sedimentos superficiais da última estação ao Norte, e entre a Ilha do Mel e das Peças, e as menores concentrações em direção a desembocadura Sul do estuário.

Na baía de Laranjeiras, Martins et al. (2012) consideram que a descarga de rios atuaria como uma fonte natural para esses elementos. No entanto, levantam a possibilidade da cidade de Paranaguá e seu porto também atuarem como possíveis fontes antrópicas de metais para essa região do CEP.

No eixo L–O do CEP, as maiores concentrações de metais e As são observadas nos sedimentos superficiais da Zona de Máxima Turbidez (ZMT), na zona intermediária do CEP, onde também são encontrados os sedimentos finos. A ZMT é a região onde a intrusão da cunha salina promove intenso gradiente das condições físico-químicas. Na ZMT, há ainda maior concentração de partículas em suspensão e condições hidrodinâmicas favoráveis para a deposição de partículas.

Como os elementos metálicos estão presentes na composição das rochas, é considerado como fonte natural os metais que são liberados na bacia de drenagem devido aos cursos fluviais, que escoam essas rochas e alimentam o CEP. Além disso, as fontes de origem antrópica estão relacionadas ao uso desses elementos nas áreas industriais e urbanas. Os sedimentos que recobrem a planície litorânea do Paraná são originados por erosão e deposição dos produtos do intemperismo de rochas antigas, formadas no Arqueano e Proterozóico, que têm em sua composição elementos como As, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn e Sc com concentrações médias e muito baixas (MINEROPAR, 2005). A Serra do Mar localizada entre o Primeiro Planalto e a Planície Litorânea, é considerada uma escarpa abrupta chegando a 1900 metros de altitude (por exemplo., Pico Paraná) (MINEROPAR, 2005)

Em relação às fontes antrópicas de metais e As para o CEP, Procopiak *et al.* (2007) aponta como as principais fontes: 1) depósitos de lixo, localizados principalmente nos municípios de Antonina e Morretes; 2) fabricação e armazenamento de fertilizantes, localizados no município de Paranaguá; 3) efluentes domésticos e industriais, despejados no CEP sem tratamento, constatados no município de Antonina; 4) produtos químicos diversos, utilizados por exemplo na fabricação de óleo vegetal, ácido sulfúrico, papel, produtos petroquímicos etc; 5) retirada de sedimento dos areiais e extração de seixos, principalmente no município de Morretes; e, 6) armazenamento geral de produtos (exceto fertilizantes).

O Cr é amplamente utilizado na indústria metalúrgica na fabricação de ligas metálicas e metais cromados. Além disso, podem ser utilizados na fabricação de tintas, explosivos, cerâmicas, e endurecimento de aço (MINEROPAR, 2005; SÁ, 2003). Esse elemento é encontrado em baixas concentrações nos minerais máficos,

principalmente a cromita, presentes na Planície litorânea do estado do Paraná (MINEROPAR, 2005). Sá (2003), encontrou concentrações mais elevadas desse elemento na baía de Antonina, associando esse fato à influência do Canal do Anhaia e do Rio Itiberê. O Cu possui como principais fontes antrópicas a corrosão que ocorre nas tubulações de cobre por águas ácidas, uso agrícola em pesticidas/fungicidas e efluentes de tratamento de esgoto (SÁ, 2003). Além disso, esse elemento está presente nas rochas da Planície Litorânea em baixas concentrações. O autor relata que duas das principais fontes, não apenas para o Cu, mas também para o Cr, seria o píer da Petrobrás/Catallini e o rio Itiberê.

O elemento Ni está associado à combustão de combustíveis fósseis, minérios, fundição/refino, indústrias eletrônicas e fabricação de aços inoxidáveis (MINEROPAR, 2005; SÁ, 2003). Além disso, esse elemento, presente na crosta terrestre, está associado a rochas ultramagnéticas, principalmente em silicatos ferromagnesianos detríticos, óxidos de ferro detríticos e hidratados encontrados em valores muito baixos na Planície Litorânea. Sá (2003) lista que as principais fontes para esse elemento no CEP seriam os efluentes domésticos e industriais em torno do porto de Paranaguá, e pelo Rio Itiberê. Em contrapartida, o Pb é comercialmente utilizado na fabricação de aditivos de gasolina, indústria metalúrgica, construção civil, elétricos e eletrônicos, plástico, tintas, vidros etc (MINEROPAR, 2005; SÁ, 2003). Sá (2003) descreve que esse elemento teve aumento significativo apenas no setor mediano do CEP correspondente entre o porto e a ZMT, e diferente dos outros elementos, o Pb não possui fonte antrópica conhecida para o CEP.

Por fim, o Zn é usado principalmente para proteger o aço e o ferro em ligas, baterias e construções, e no ambiente aquático esse material chega através dos efluentes municipais, mineração, beneficiamento de zinco, combustão de madeira, produção de ferro e aço e incineração de lixo. No CEP sua distribuição é bem concentrada entre o porto de Paranaguá e a cidade de Antonina (SÁ, 2003; MINEROPAR, 2005). Esse elemento ocorre em baixas concentrações na Planície Litorânea, associado as rochas magmáticas. Sua principal forma, nos sedimentos transportados pela drenagem são os silicatos ferromagnesianos e óxidos detríticos (MINEROPAR, 2005). Sá (2003) analisou esse elemento apenas na região de Paranaguá, porque as concentrações na baía de Antonina foram muito baixas. Esse elemento, comumente iguais aos outros, tem sua principal fonte associada ao rio Itiberê.

A distribuição do As, no entanto, apresenta comportamento relativamente diferente dos demais elementos metálicos aqui estudados, com menor correlação com sedimentos siltsos (TABELA 2). Nos sedimentos do CEP, Sá (2008) também encontrou menor correlação entre o As e sedimentos finos, e maior correlação entre esse elemento e os teores de matéria orgânica e carbonato de cálcio, sugerindo que o As possui comportamento menos específico em relação ao diâmetro médio do grão. Assim como os outros elementos estudados, o As pode ter fontes naturais e antrópicas. Nos sedimentos, o metaloide se encontra associado a argilas e óxidos de hidratados de Mn, com maiores concentrações em sedimentos fosfatados, uma vez que o comportamento dos arsenatos (AsO_4^{3-}) se assemelha ao dos fosfatos e vanadatos (MINEROPAR, 2005). Ainda, o As presente na coluna d'água é mobilizado para o sedimento pelo processo de adsorção e co-precipitação com oxi-hidróxidos de ferro (SÁ, 2008). O As encontrado nos sedimentos superficiais do CEP teria, além de fontes naturais (por meio da lixiviação de rochas e os solos presentes na bacia de drenagem), fontes antrópicas, relacionadas a sua utilização na fabricação de vidros, inseticidas, e em ligas de Pb e Cu, conservantes de madeira e agroquímicos (MINEROPAR, 2005; Sá 2003).

Outra possível fonte pouco discutida, é o próprio sedimento através da ressuspensão dos mesmo por correntes de fundo ou perturbação humana (p.ex. dragagens) (SÁ, 2003; SÁ, 2008). O contato desses sedimentos ressuspensos com condições físico-químicas, principalmente adequados ao pH, podem promover a remobilização e disponibilização dos metais e As que estavam adsorvidos nos sedimentos finos. A constante dragagem do canal de acesso ao porto de Paranaguá gera uma pluma de sedimentos disponibilizando poluentes (orgânicos e inorgânicos) para o ecossistema estuarino (SÁ, 2003; SÁ, 2008).

Uma ferramenta útil na identificação de potenciais fontes, natural ou antrópica, de elementos metálicos e metalóides em sedimentos, é a comparação da distribuição desses elementos com a de um elemento conservativo, ou seja, que é aportado para o ambiente por apenas uma dessas fontes (ZAMBETTA, 2006). O Sc é comumente usado como um elemento normalizador por possuir apenas origem natural (ACKERMANN, 1980). A correlação significativa ($p < 0,01$) e positiva entre os elementos As, Cr, Cu, Pb, Ni Zn e o Sc (TABELA 2) sugere que estes elementos têm majoritariamente origem natural, ou seja, são oriundos do intemperismo das rochas que suportam a Bacia hidrográfica Litorânea do Paraná.

6.3 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS PARA METAIS E As

A operação de portos e terminais portuários demanda a realização de atividades de dragagem dos canais de navegação para garantir a navegabilidade dessas áreas (BRASIL, 2012). No CEP, a constante dragagem do canal de navegação do porto de Paranaguá interfere diretamente nas condições físico-químicas da região (SÁ, 2003; SÁ, 2008; CHOUERI et al., 2009). A pluma de sedimentos produzida durante essa atividade e a disponibilização de elementos, substâncias e compostos adsorvidos nos sedimentos depositados podem causar impactos ambientais significativos para a biota local (CHOUERI et al. 2009). Soma-se a isso a intensa ocupação humana no entorno do CEP e a grande capacidade de importação/exportação dos portos de Paranaguá e Antonina, que também representam potenciais fontes poluidoras para o ambiente estuarino.

A qualidade dos sedimentos depositados em águas salobras pode ser monitorada a partir da definição de níveis de concentração de poluentes, que nos auxiliam a qualificar o grau de impacto antrópico em regiões estuarinas. Uma forma de avaliar a qualidade ambiental dos sedimentos superficiais do CEP é comparar os valores de concentração encontrados para metais e As com valores de referência estabelecidos na lei brasileira. A Resolução N° 454/2012, de 1° de novembro de 2012, do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) estabelece níveis de referência de concentração de metais e As para materiais dragados em águas sob jurisdição nacional (BRASIL, 2012). Esse referencial possui dois níveis (1 e 2) para efeitos comparativos:

“Nível 1- limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota;

Nível 2- limiar do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota.”
(BRASIL, 2012).

A comparação entre os dados obtidos e os valores de referência (Nível 1 e 2) estabelecidos pela Resolução N° 454/2012 (TABELA 3) evidencia que, com exceção

do As, as concentrações de metais (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) os sedimentos superficiais do CEP encontram-se abaixo do Nível 1, ou seja, em concentrações com menor probabilidade de efeitos adversos à biota. Isto sugere que as condições hidrodinâmicas do CEP propiciam um ambiente altamente dinâmico e de intensa troca e mistura de águas e sedimentos transportados. O As, em contrapartida, apresentou concentrações superiores às estabelecidas para o Nível 1. Isso ocorreu nos pontos específicos, logo a frente do porto de Antonina, perto da desembocadura do rio Nhundiaquara, onde foram encontrados valor máximo de 32,33 mg/kg, o que sugere que além da fonte natural, esse elemento provavelmente é aportado antropicamente para o CEP.

TABELA 3 – Concentrações (mg/kg) máximas, mínimas e médias para os metais e As nos sedimentos superficiais do CEP, e valores definidos para os Níveis 1 e 2 da Resolução N°454/2012 do CONAMA.

	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Máximo	32,3	43,8	16,5	16,6	18,8	66,0
Mínimo	0,1	0,7	0,09	0,2	0,4	2,0
Média	5,2	18,9	5,7	6,9	7,6	30,4
Desvio	4,0	13,0	4,6	4,7	5,0	19,0
CONAMA 454 Nível 1	19	81	34	20,9	46,7	150
CONAMA 454 Nível 2	70	370	270	51,6	218	410

De maneira geral, este trabalho encontrou maiores concentrações de metais e As em sedimentos localizados nas regiões próximas ao porto de Paranaguá, na ZMT, e na região do porto de Antonina. Similar a outros trabalhos realizados no CEP (p.e., APPA, 1999 *apud* SÁ, 200; SÁ, 2003; CHOUERI et al., 2009), que concentraram esforços amostrais em zonas de maior influência dos portos de Paranguá e Antonina. Em 1999, um estudo realizado por APPA, durante uma atividade de dragagem do canal de navegação do porto de Paranaguá, reportou concentrações de Cr, Pb e Zn acima do limite crítico definido pela SEMA (1980). Sá (2003) analisou áreas de pós e pré dragagem e observou valores de As, Ni, Zn, Cu e Cr acima do limite crítico estabelecido pela legislação canadense. Lautert et al. (2005) encontrou maiores concentrações de Cr, Cu e Zn em sedimentos localizados na área de influência do porto e indústrias, so que os resultados das análises químicas das mesmas não ficaram acima das diretrizes canadenses de qualidade de sedimento.

Numa tentativa de comparar os resultados obtidos neste trabalho com estudos previamente realizados no CEP, notou-se valores médios de concentração de metais e As nas amostras que foram amostradas nas áreas de maior influência dos portos de Paraguá e Antonina. De maneira geral, há um aumento nas concentrações de elementos metálicos e As nos sedimentos superficiais do CEP entre 1999 e 2018 (TABELA 4). O acréscimo nas concentrações desses elementos só pode estar associado ao contínuo aporte desses elementos de origem natural e antrópica para o CEP. No entanto, uma avaliação mais detalhada de taxas de sedimentação (assoreamento) e melhor controle amostral e metodológico seriam necessários para melhor compreender a evolução nas concentrações de metais e As na região, bem como identificar suas fontes de forma mais assertiva.

TABELA 4 – Quadro comparativo entre o presente estudo e outros realizados na região de influência do porto de Paraguá e Antonina.

	APPA (1999)	Sá (2003)	Choueri et al. (2009)	Paladino (2019)
Ano de coleta das amostras	1998-1999	2001	2009	2018
As	3,17	25,5	5,7	12,4
Cr	28,2	51,1	31,3	40,4
Cu	6,6	9,3	6,8	14,4
Ni	11,4	13,9	12,8	15,4
Pb	43,4	22,2	15,2	16,2
Zn	43,0	540	48,7	63,2

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nas análises de distribuição granulométrica e concentração de metais (Cr, Cu, Ni, Pb, Sc e Zn) e o metalóide As nas amostras de sedimentos superficiais coletadas no Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), foi possível avaliar a distribuição desses elementos e sua relação com possíveis fontes e forçantes hidrodinâmicas estuarinas. A distribuição granulométrica e dos elementos em questão é principalmente influenciada pela descarga fluvial e correntes de marés vazantes.

A distribuição dos metais (Cu, Cr, Ni, Pb, Sc e Zn) e As nos sedimentos superficiais do CEP está associada a granulometria dos sedimentos, onde sedimentos mais finos (tamanho siltes) apresentam maiores concentrações desses elementos. O As apresenta distribuição espacial um pouco diferenciada dos outros elementos metálicos, possui menor correlação com sedimentos finos (silte e argila). A distribuição granulométrica e das concentrações de metais e As, está relacionada com a distribuição de sedimentos mais finos, sendo assim as maiores concentrações desses elementos está localizado na região do porto de Paranaguá e ZMT observada no eixo L-O. Essa distribuição está relacionada a interações entre as forçantes fluviais e estuarinas no interior do CEP. No eixo N-S, as correntes de maré mais intensas na vazante associadas às atividades de dragagem na desembocadura Sul do CEP, favorecem a maior presença de sedimentos tamanho areia; e na desembocadura Norte, grandes concentrações de material particulado em suspensão contribuem para o acúmulo de sedimentos tamanho silte e argila e maiores concentrações de metais e As.

O Sc, de origem natural, foi aplicado na identificação da principal fonte para os elementos metálicos e As. A correlação positiva significativa entre As, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn, e Sc indica que a principal fonte desses elementos para o CEP é natural. Com exceção do As, nenhum dos elementos analisados nos sedimentos superficiais do CEP mostrou concentrações acima do Nível 1 estabelecido pelo CONAMA nº 454/2012. A presença de As em concentrações acima do Nível 1 da CONAMA nº 454/2012 em sedimentos amostradas logo à frente do Porto de Antonina e na desembocadura do rio Nhundiaquara, sugerem que além do aporte natural há influência antrópica nesse elemento para região.

REFERÊNCIAS

ANGULO, R.J; SOARES, R.S; MARONE, E; SOUZA, M.C; ODRESKI, L.L.R; NOERNBERG, M.A. PARANÁ. I: MUEHE, D. C. E. H. **Erosão e progradação do litoral brasileiro. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2006, p. 348 – 397**

ACKERMANN, F. **A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments.** Environmental Technology, v.1, n.1, p.518-527, 1980.

BREBBIA, C. A. **Environmental impact of port activities** C. Trozzi, R. Vaccaro Techne srl, Via N. Zabalia 3, 00153 Rome (Italy), 2000

BURUAEM, L. M.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E.; LOTUFO, L. V. C.; ABESSA, D. M. S. et al. **Contamination of port zone sediments by metals from large marine ecosystems of Brazil.** Marine Pollution Bulletin, v. 64, n. 3, p. 479–488, 2012.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 454, de de 01 de novembro de 2012. **Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional.** 2012.

BRUCE, P.; MINKKINEN, P.; RIEKKOLA, M.-L. **Practical method validation: validation sufficient for an analysis method.** Microchimica Acta, v. 128, n. 1-2, p. 93-106, 1998.

CAMARGO, M. G. **SysGran: um sistema de código aberto para análises granulométricas do sedimento.** Revista Brasileira de Geociências, v.36, n.2, p.371-378, 2006

CHOUERI, R. B.; CESAR, A.; TORRES, R. J.; ABESSA, D. M. D. S.; MORAIS, R. D.; PEREIRA, C. D. S.; DELVALLS, T. A. **Integrated sediment quality assessment in Paranaguá estuarine system, southern Brazil.** Ecotoxicology and Environmental Safety, v.72, n.7, p.1824-1831, 2009

DAVENPORT, J. & DAVENPORT, J. L. **The impact of tourism and personal leisure transport on coastal environments: A review.** Estuarine, Coastal and Shelf Science, v. 67, n. 1–2, p. 280–292, 2006.

DE OLIVEIRA, R. C. & 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.** Revista Virtual de Química, v.3, n.2, p. 88-102, 2011.

DYER, K. R. **Sediment transport processes in estuaries.** In Developments in Sedimentology. Elsevier. v. 53, p.423-449, 1995.

GRUBER, N.; BARBOZA, E.; NICOLODI, J. **Geografia dos sistemas costeiros e oceanográficos: subsídios para gestão integrada da zona costeira.** Gravel, n. 1, p. 81–89, 2003.

HAMMER, O; HARPER, D.A.T.; RYAN. P.D. PAST: **Paleontological statistics software package for education and data analysis.** Paleontologia Electronica 4(1):9, 2001.

HERRLING, G. **Development of a numerical model for the Paranaguá Bay in Brazil.** Kiel–Alemanha, 106f. Dissertação de Mestrado–Coastal Research Laboratory, Institute of Geosciences, Christian Albrechts University, Kiel, Alemanha, 2003.

IBGE. **Brasil uma visão geográfica e ambiental no início do século XXI.** 2016

JESUS, H. C.; DE ACOSTA, E.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. **Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES.** Química Nova, v.27, n.3, p.378-386, 2004.

HIBMA, A.; STIVE, M. J. F.; WANG, Z. B. **Estuarine morphodynamics.** Coastal Engineering, v. 51, n. 8–9, p. 765–778, 2004.

LAMOUR, M. R. **Dinâmica sedimentar do canal da Galheta, via de acesso ao porto de Paranaguá PR.** Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre Curso de Pós-Graduação em Geologia, Setor de Ciências da Terra, Depart. p. 102, 2000.

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

LANA, P. C.; MARONE, E.; LOPES, R. M.; MACHADO, E. C. et al. **The subtropical Estuarine Complex of Paranaguá bay, Brazil.** Coastal Marine Ecosystem of Latin America, v. 144, n. Ecological Studies, p. 131–145, 2001.

LAUTERT, L.F.; SÁ, F.; MACHADO, E.; BRANDINI, N.; MARONE, E.; NOERNBERG, M.A.; MAURO, C. **Diagnosis and environmental planning for Paranaguá - PR - Brazil.** *Journal of Coastal Research*, SI 39. (Proceedings of the 8th International Coastal Symposium), 966 - 969. Itajaí, SC, Brasil, ISSN 0749-0208, 2005.

MANTOVANELLI, A. **Caracterização da dinâmica hídrica e do material particulado em suspensão na baía de Paranaguá e em sua bacia de drenagem,** 1999.

MACHADO, E. C.; SÁ, F. A. **Qualidade dos sedimentos na área de influência das atividades do Porto de Paranaguá, PR.: Elementos traço e contaminantes orgânicos,** 2007.

MACHADO, C. G. **Caracterização química dos agregados e sedimentos superficiais na zona de máxima turbidez no Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP).** Boletim Paranaense de Geociências, v.65, p.40 - 47 2011.

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

MARTINS, C. C.; BÍCEGO, M. C.; FIGUEIRA, R. C.; ANGELLI, J. L. F.; COMBI, T.; GALLICE, W. C.; CESCHIM, L. M. **Multi-molecular markers and metals as tracers**

of organic matter inputs and contamination status from an Environmental Protection Area in the SW Atlantic (Laranjeiras Bay, Brazil). Science of the Total Environment, v.417, p.158-168, 2012

MINEROPAR. Minerais, do Paraná. S.A. **Atlas geológico do Estado do Paraná.** Curitiba: v.1., 2001

MINEROPAR. Minerais do Paraná S.A. **Geoquímica de solo – Horizonte B: Relatório final de projeto.** Curitiba, v.2, 2005

MAXWELL, S.L., FULLER, R.A., BROOKS, T.M., WATSON, J.E. **Biodiversity: The ravages of guns, nets and bulldozers.** Nature v.536, p.143-145, 2016

MAYERLE, R.; NARAUANAN, R.; ETRI, T.; WAHAB, A. K. A. et al. **A case study of sediment transport in the Paranagua Estuary Complex in Brazil.** Ocean Engineering, v. 106, p. 161–174, 2015.

NOERNBERG, M.A. **Processos morfodinâmicos no Complexo Estuarino de Paranaguá - PR, Brasil: um estudo a partir de dados" in situ" e landsat-tm.** Boletim Paranaense de Geociências, v. 51, 2001.

PIERRI, N.; ÂNGULO, R. J.; SOUZA, M. C.; KIM, M. K. et al. **A ocupação e o uso do solo no litoral Paranaense: condicionantes, conflitos e tendências.** Desenvolvimento e Meio Ambiente, v. 13, p. 137–167, 2006.

POTTER, I. C.; CHUWEN, B.; HOEKSEMA, S. D.; ELLIOTT, M. et al. **The concept of an estuary: a definition that incorporates systems which can become closed to the ocean and hypersaline.** Estuarine, Coastal and Shelf Science, v. 87, n. 3, p. 497–500, 2010.

PROCOPIAK, L. K., DOS REIS, D. T., SCHROEBER FILHO, G. P., SANTANA FILHO, V.; ROBERT, M. C. **Uso e ocupação do solo na orla marítima no município de Antonina e poluição no Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP).** In BOLDRINI; EB, SOARES; CR, VEDOR DE PAULA, E. Dragagens Portuárias No Brasil, Licenciamento E Monitoramento Ambiental. Governo do estado do Paraná, Antonina, p.203-212, 2007.

QIAN, Y.; ZHANG, W.; YU, L.; FENG, H. et al. **Metal pollution in coastal sediments. current pollution Reports**, v. 1, n. 4, p. 203–219, 2015.

SÁ, F. **Distribuição de elementos metálicos nos sedimentos superficiais do Complexo Estuarino da baía de Paranaguá**. Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Curso de Pós-Graduação em Geologia, Setor de Ciências da Terra, 2003.

SÁ, F. **Geoquímica do arsênio no complexo estuarino da baía de Paranaguá-Paraná-Brasil**. Tese de Doutorado. Universidade Federal Fluminense, 2008.

SEMA. **Avaliação dos projetos de metais pesados**. Relatório SEMAMINTER, Brasília, 1980.

STEINER, A. **A year of change, a year of reform**. UNEP in, 2006.

SUDERHSA. **Mapa de Bacias Hidrográficas do Estado do Paraná**. In: Instituto das Águas do Paraná. Atlas de Recursos Hídricos do Estado do Paraná. Disponível em: <http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/mp01.pdf> (data da consulta: 24/06/2019), 1998.

SOARES, C. R.; LESSA, G. C.; NETO, A. G.; RIESEMBERG, C. E.; SILVA, C. B. **Caracterização da distribuição dos sedimentos de fundo das baías de Paranaguá e Antonina, Estado do Paraná**. In Congresso Brasileiro de Geologia v.39, n. 3, p. 390-393, 1996

TESSIER, A; CAMPBELL, P. G. C. **Partitioning of trace metals in sediments: relationships with bioavailability**. In Ecological Effects of In Situ Sediment Contaminants. Springer, Dordrecht, p. 43-52, 1987.

UNDERWOOD, E. **Trace elements in human and animal nutrition**. Elsevier, 2012.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **Method 3050B Acid digestion of sediments, sludges and soils**. Revision 2, 1996.

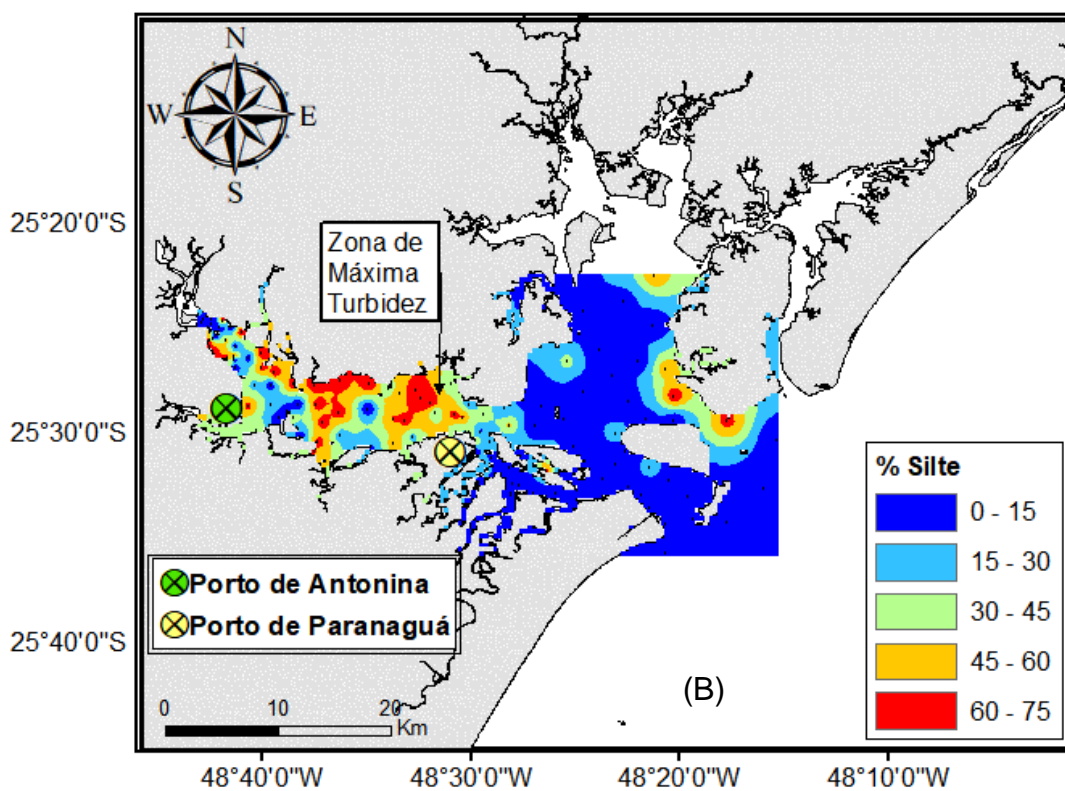
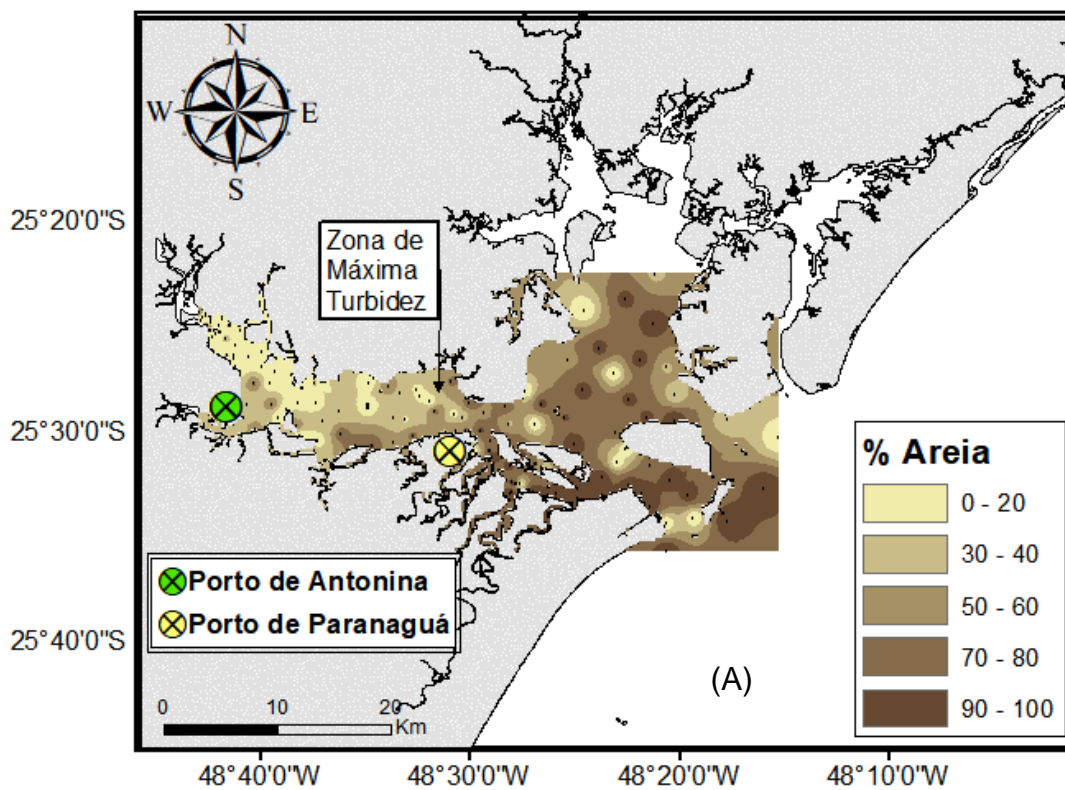
VANHONI, F. & MENDONÇA, F. **O Clima do litoral do Estado do Paraná**. 1980.

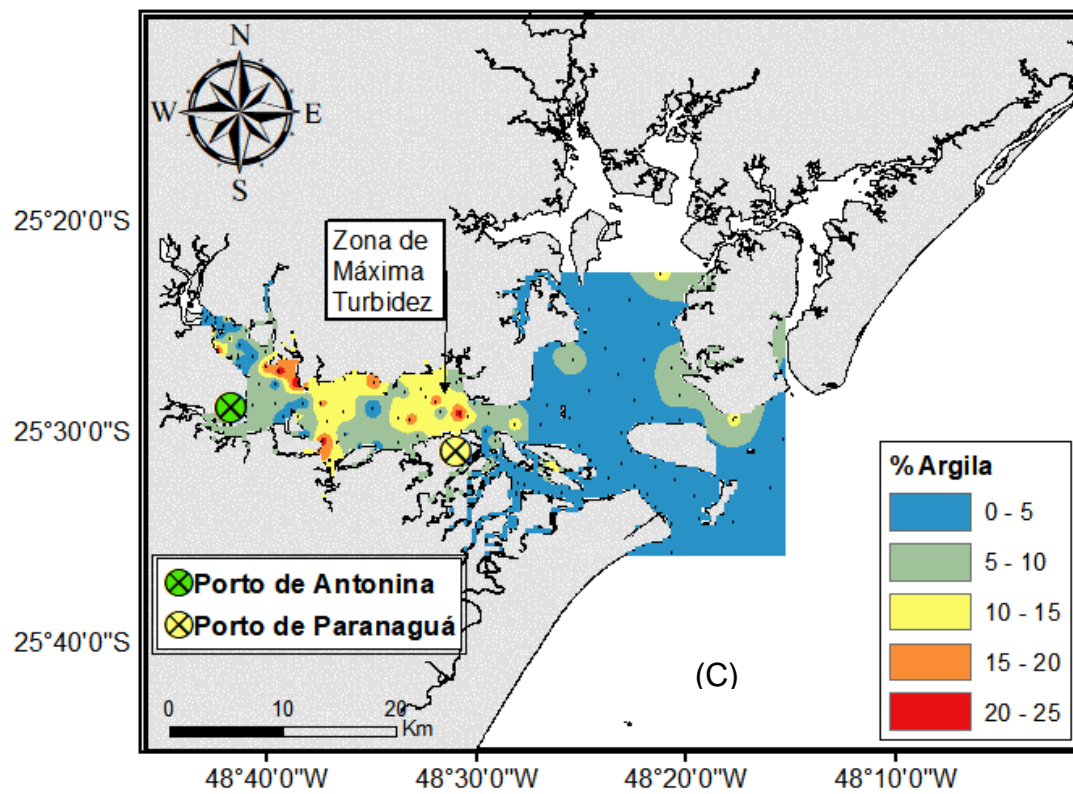
VIERS, J., DUPRÉ, B., GAILLARDET, J. **Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database**. Science of the total Environment, v.407, n.2, p.853-868, 2009.

ZAMBETTA, P. M. A. **Espécies químicas inorgânicas (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Sn) no sedimento e nos sólidos em suspensão do rio Corumbataí, SP**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2006.

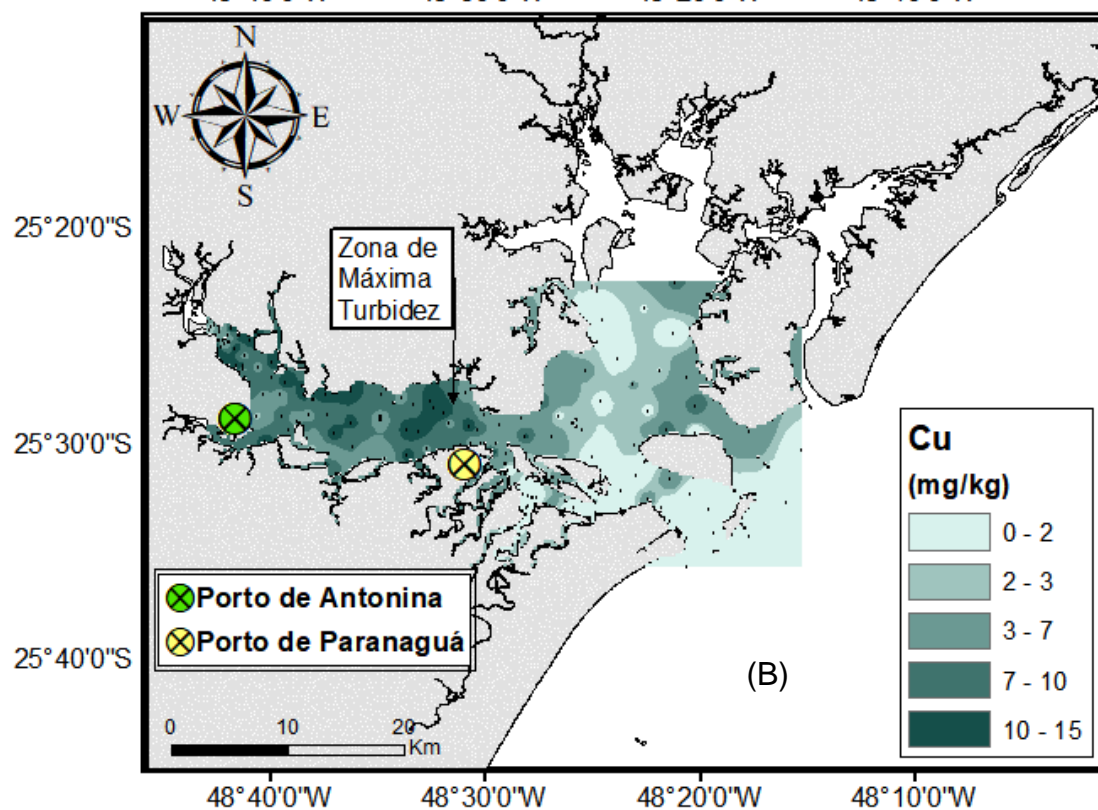
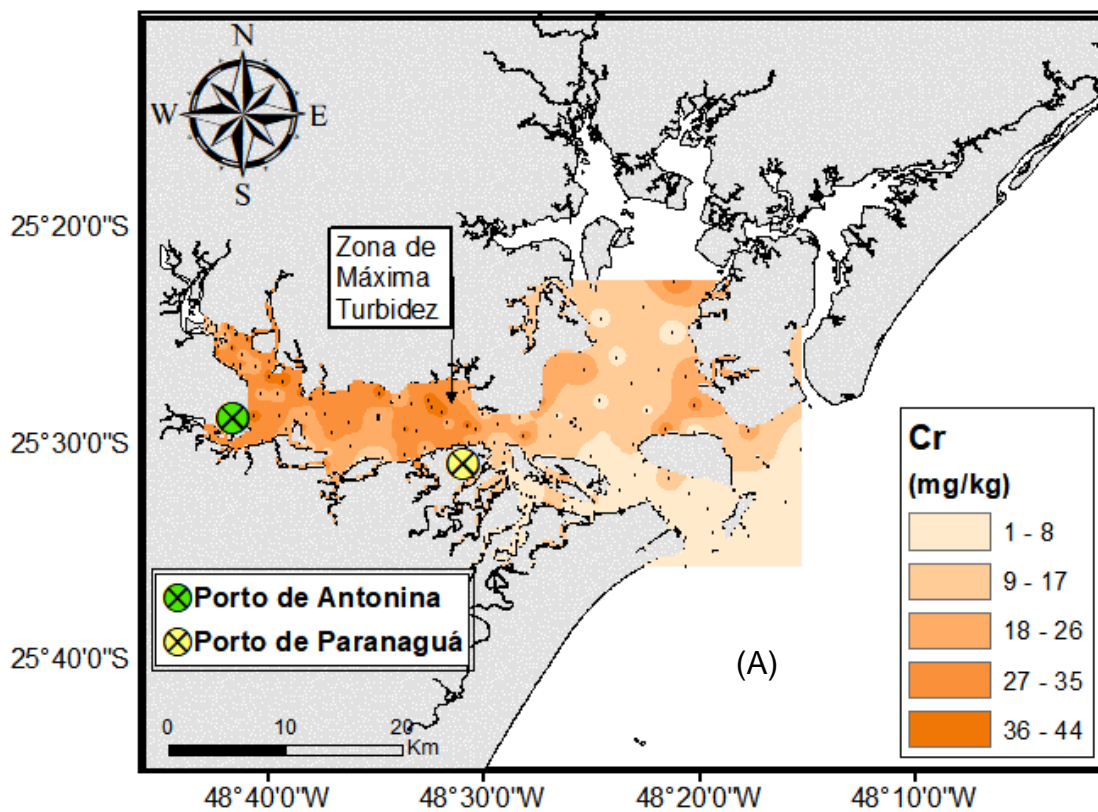
ZIJP, M.C., HUIJBREGTS, M.A.J., SCHIPPER, A.M., MULDER, C., POSTHUMA, L. **Identification and ranking of environmental threats with ecosystem vulnerability distributions**. Scientific Reports p.7, v.9298, 2017.

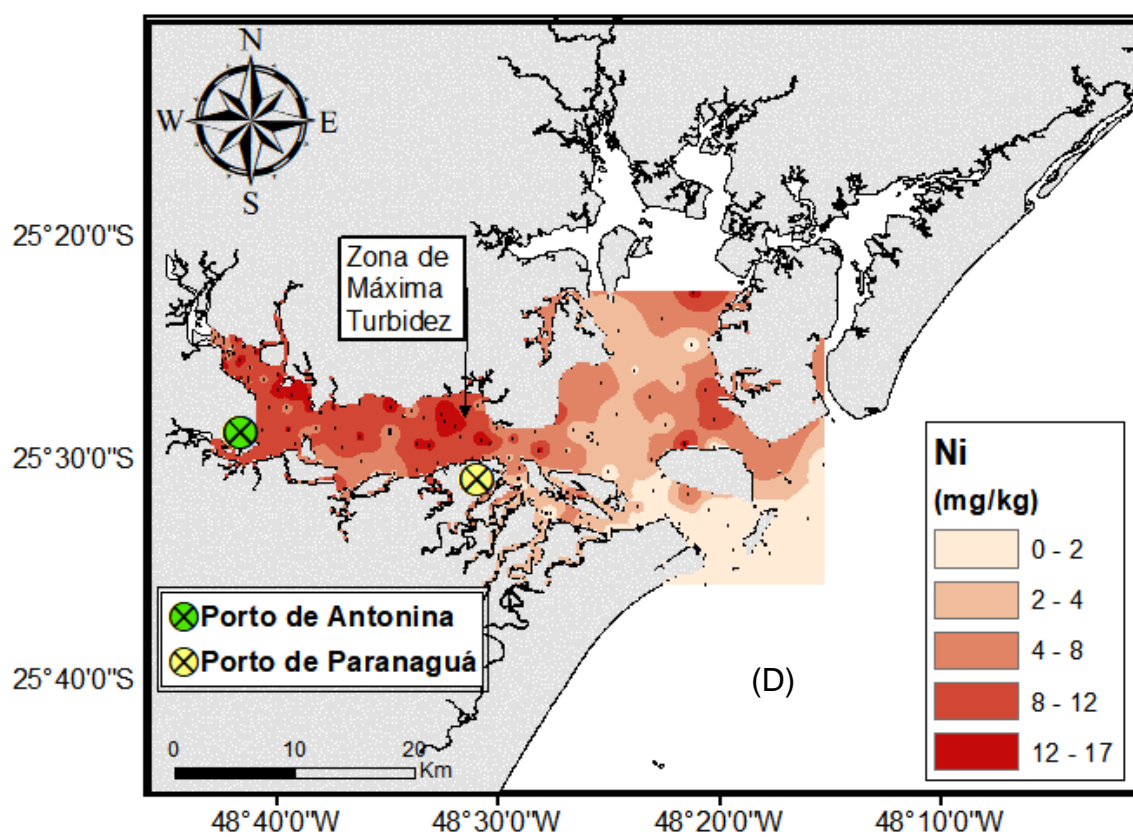
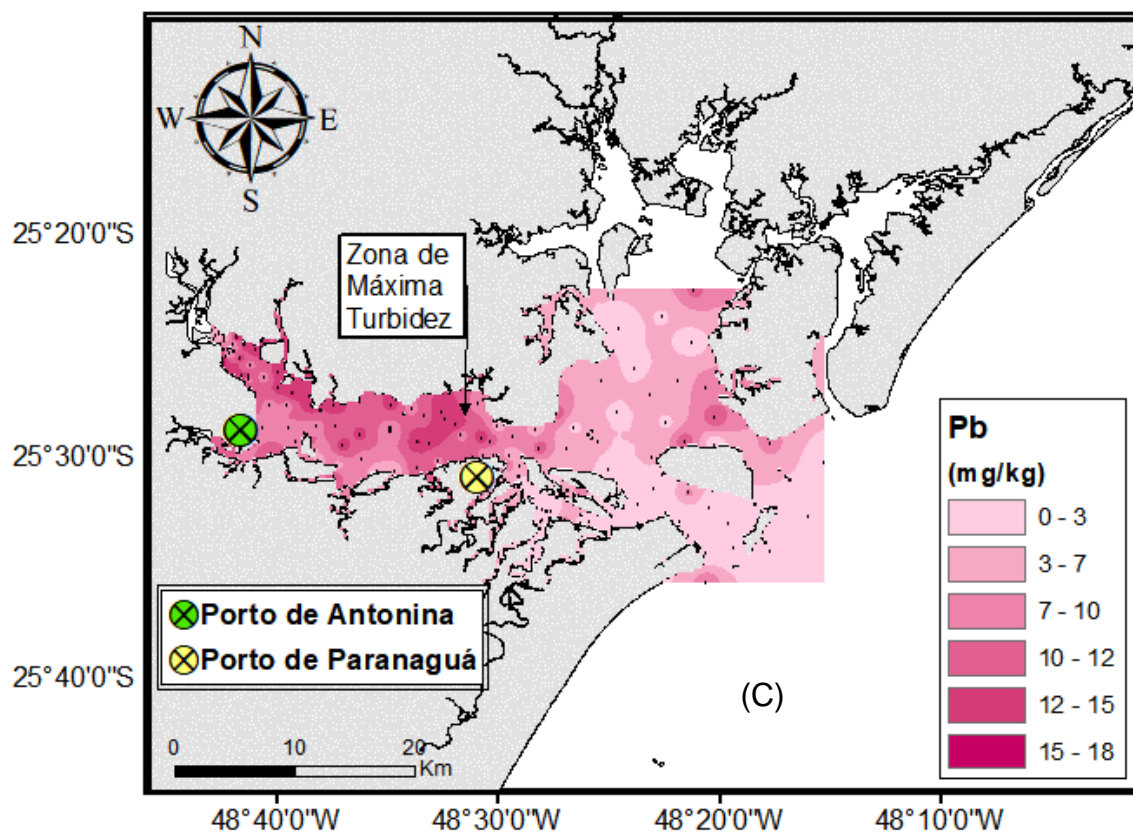
APÊNDICE 1 – DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE AREIA (A), SILTE (B) E ARGILA (C) NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ

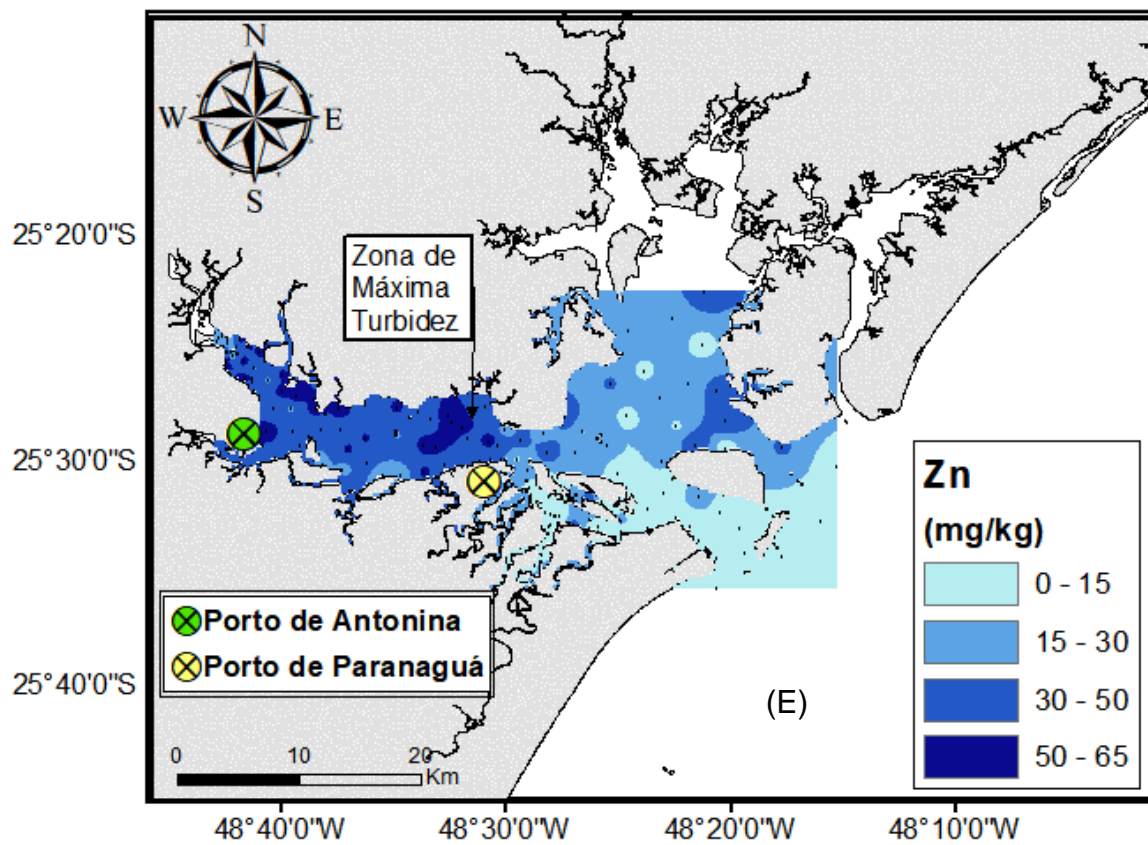




APÊNDICE 2 – DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS ELEMENTOS METÁLICOS
CROMO (A), COBRE (B), CHUMBO (C), NÍQUEL (D) E ZINCO (E).







APÊNDICE 3 – DENDOGRAMA FEITO PELO MÉTODO WARD'S, POSSÍVEL VER O 3 GRUPOS DISTINTOS FORMADOS (A) E MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DOS GRUPOS NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ ATRIBUIDOS PELA ANÁLISE ANTERIOR (B).

