UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CENTRO DE ESTUDOS GERAIS
INSTITUTO QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA AMBIENTAL

NILVA BRANDINI

BIOGEOQUÍMICA DA BAÍA DE GUARATUBA, PARANÁ, BRASIL: Origem, metabolismo, balanço de massa e destino da matéria biogênica.

Niterói
2008

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

NILVA BRANDINI

BIOGEOQUÍMICA DA BAÍA DE GUARATUBA, PARANÁ, BRASIL: Origem, metabolismo, balanço de massa e destino da matéria biogênica.

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor. Área de Concentração Geoquímica Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. BASTIAAN ADRIAAN KNOPPERS
Co-Orientadora: Prof[a]. Dr[a]. EUNICE DA COSTA MACHADO

Niterói
2008

NILVA BRANDINI

BIOGEOQUÍMICA DA BAÍA DE GUARATUBA, PARANÁ, BRASIL: Origem, metabolismo, balanço de massa e destino da matéria biogênica.

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor. Área de Concentração Geoquímica Ambiental

Aprovada em julho de 2008.

BANCA EXAMINADORA

PROF. DR. BASTIAAN ADRIAAN KNOPPERS
ORIENTADOR / UFF

PROF. DRa. EUNICE DA COSTA MACHADO
CO – ORIENTADORA / UFPR

PROF. DR. RICARDO COUTINHO
IEAPM

PROF. DR.WEBER FRIEDERICHS LANDIM DE SOUZA
INT

PROF. DR. EDISON DAUSACKER BIDONE
UFF

PROF. DR. MARCELO CORRÊA BERNARDES
UFF

NITEROI
2008

Dedico esta tese:

..... À Família de sangue, da ciência, do coração, adoção, amor e de espírito.....

.....À Família.....

.....À Família.....

.....À Família.....

.....À Família.....

AGRADECIMENTOS

.....De muitos lugares (longe e perto) vieram colaborações, empurrões, incentivos, orações e boas vibrações.....

*— Principalmente ao Professor Dr. Bastiaan A. Knoppers pela **ORIENTAÇÃO**, paciência e tremenda compreensão neste período de desafios. – Ao Curso de Pós-Graduação em Geoquímica da Universidade Federal Fluminense (UFF), pela oportunidade de estudo, laboratórios e serviços essenciais ao desenvolvimento desta tese;*

*— Agradecimento a Professora Dr^{a}. Eunice da Costa Machado pela **CO-ORIENTAÇÃO,** longa jornada de trabalhos e orientações, suporte logístico, científico e companheirismo. – Ao Centro de Estudos do Mar (CEM/UFPR), pelo apoio logístico (embarcações, laboratórios e acolhidas de tantos anos), principalmente pela oportunidade de obter o grande número de dados referentes à coluna d'água;*

— Aos projetos que deram suporte a esta gama de informações: 1) CNPq "Dinâmica estuarina da Baía de Guaratuba. (2001-2002)"; 2) Edital Universal "Dinâmica e Biogeoquímica da Baía de Guaratuba, PR." (2004 – 2006); 3) Edital Universal "Processos biogeoquímicos e sua relação com variáveis hidrológicas e ambientais em diferentes estuários no Estado do Paraná – Brasil" (2004 – 2006);

— A CAPES pela concessão da bolsa de estudos, que permitiram a minha estadia no Rio e conseqüentemente a realização deste trabalho;

AOS GRANDES AMIGOS DO CENTRO DE ESTUDOS DO MAR (CEM/UFPR):

— Aos professores: Mauricio Nuremberg, Eduardo Marone, Frederico P. Brandini, Marcelo Lamour, Luiz Lautert (Luizão), Ana Teresa Lombardi e Soraya Patchineelam, pela ajuda, apoio, dicas e conselhos;

— Aos companheiros e grandes amigos de coração, da vida, de sempre, do laboratório de Biogeoquímica Marinha – Liciane Siqueira (mais que um muito obrigaduuu); Fabian Sá e Mariana Nazário – meus grandes colegas juntos no mesmo barco na UFF; Bya minha pequena grande Bya, sempre perto da gente; Luiz Carlos Cotovicz (Junior) valeu muito ter trabalhado com você; sem esquecer Carlos Alberto Cazati (Birigui), Kleber, Felipe e Marília, entre outros;

— Aos amigos, colegas, vizinhos e associados – Clécio, Rafaela Zem, Joaquim, Rangel;

— Ao Professor Irani /UFPR pelas dicas e artigos;

— Aos funcionários: Secretaria (Vilminha, Lala e seu João), Biblioteca (grande Mari...) e os marinheiros de sempre e de coração (Josias, Abrão, Zezé e Ronei)

— Apoio logístico externo: Iate Clube Guaratuba (Fundeios); Iate Clube Caioba (Atracadouro); Emater – informações referente ao município de Guaratuba com seu Amílcar; Miltinho do cultivo de ostras - pelo incentivo e embarcações; CEPEPon (PUC/PR) pelo apoio logístico.

AOS GRANDES AMIGOS CONQUISTADOS NA POS-GRADUAÇÃO EM GEOQUIMICA AMBIENTAL DA UFF/RJ:

— Aos professores da casa, principalmente Marcelo Bernardes (pelas análises das ligninas, grande orientação, dicas na pré-banca e banca); Renato Campello (amizade e apoio laboratorial); Sambasiva Patchineelam (pelo incentivo ao ingressar no programa); Bidone (por suas idéias na defesa);

— Aos Professores externos: Weber Friederichs Landim de Souza (INT/RJ); Ricardo Coutinho (IEAPM/RJ) pelas sugestões na defesa que ajudaram a enriquecer este trabalho; Ao Renato Carreira pelas análises do CN, "Departamento de Oceanografia e Hidrologia, Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ)"; Gertud Spoerl-ZMT Bremen, pelas análises de $\delta^{13}C$; ao CENA - USP pelas análises elementares (CN) e isotópicas ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$);

— Aos funcionários que sempre me ajudaram quando precisei: Meiber Nunes, Nivaldo Camacho e Antônio Romanazzi, sem esquecer das meninas da Biblioteca;

— Aos colegas do curso: Christian Sanders (pelas amostras e dados da datação dos testemunhos); Raphael Pietzsch e Andréa Rocha – gostei de ter vocês em Pontal do Sul; Jailson sempre socorrendo a gente nos cálculos; A grande Renatinha Zocatteli salvadora das ligninas muito obrigado mesmo.....

— As colegas de turma: Brandina minha xará; Patricia grande irmã de coração; Simone sempre Simone, "quantos risos, rsrsr...."; Elenice, Marcela... e, aos demais colegas que sem dúvida tiveram uma grande parcela nesta estadia da minha vida.

— Aos amigos do Laboratório sempre no agito: a sempre disposta a ajudar Elisamara Sabadini; a grande "comadre" de coração Mariana Nazário; Fernanda alegre "fernandinha"; Daniella a Daninini maluca e sonhadora; Negri Dudu-Dudusque, Viviane; Tiago o grande "Tiagão".

— As amigas e companheiras de lar doce lar: Ester, Margarethe, Mayume, Elisamara, Rafaela Zen, Mariana Nazário, e a grande amiga de longas datas Cintinha (Profª. Dra. Cinthya Simone Gomes Santos) e sem dúvida, na reta final a mãinha de Cintinha Dona Tereza.

E por fim, a grande família Brandini:

— Em especial aqueles que sempre me tiveram em pensamentos e orações: ***meus pais Antônio e Irma Catarina; minhas irmãs: Neuza, Carmem, Cleuza e Rose; e meu mais novo irmão Junior Antonio....****um muito mais do que simplesmente obrigado, ...isso não tem preço mesmo.....*

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi investigar a origem, o metabolismo, o balanço de massa e o destino da matéria biogênica (CNP) em relação às forçantes hidrodinâmicas e meteorológicas no estuário da Baía de Guaratuba, PR. Foram abordadas quatro etapas: 1) avaliação do comportamento dos parâmetros físico-químicos e biogeoquímicos ao longo da zona de mistura estuarina (rio-mar), utilizando dados pretéritos (Out/01 a Ago/02) e quatro campanhas (Jun/04, Fev/05 e Fev e Mar/06), avaliando as principais fontes (rios, canais de mangue, efluente e o mar); 2) balanço de massa LOICZ utilizando os dados pretéritos (2001/2002) considerando as diversas escalas de tempo (anual, sazonal e diária) e compartimentos (único *vs* múltiplos); 3) produção primária (PP) aquática utilizando incubações *in situ* nos setores montante, central e jusante entre Jan/05 a Jan/06, estes resultados foram aplicados ao modelo empírico de Cole e Cloern (1987) para estimar a produtividade nas demais campanhas; 4) identificação da origem e taxas de acumulação da matéria orgânica (MO) sedimentar através de marcadores geoquímicos orgânicos utilizando a razão C:N, C:P fenóis das ligninas, clorofila-*a*, MO e isótopos $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ nos sedimentos superficiais (n=37) e em 4 testemunhos (L=45), coletados em Jul/04. Os resultados obtidos na distribuição dos parâmetros físico-químicos, em relação à salinidade (0 a 35) e a distância rio-mar (21 a -5 km), evidenciaram um comportamento do tipo não conservativo para todos os elementos estudados, exceto o silicato. A distribuição espacial dos nutrientes identificou os rios como a principal fonte de nitrato, seguido dos manguezais, que também influenciou fortemente as variações de pH, SH, CO_2, N:P, NID, PT. As altas concentrações de CO_2 e os níveis de %OD sugeriram predominância de heterotrofia em relação à autotrofia, principalmente nos setores montante e central nos períodos de maior aporte fluvial. A aplicação do modelo LOICZ, utilizando os três setores foi mais adequada para a caracterização da variabilidade espacial e contribuição destes nos fluxos de água e matéria e o metabolismo do estuário. O tempo de residência médio anual foi de 9 e 6 dias para 1 e 3 compartimentos, respectivamente. A baía exporta água para área costeira adjacente na taxa de $5{,}34.10^{6}.m^{3}.d^{-1}$ na estação seca (inverno) e $8{,}03.10^{6}.m^{3}.d^{-1}$ durante a estação chuvosa (verão). Em geral, o balanço de massa médio anual do sistema e seus compartimentos indicaram predominância de metabolismo autotrófico. Entretanto, o período chuvoso foi heterotrófico para o setor central e autotrófico para os demais, enquanto que no período seco o setor jusante passou a ser heterotrófico e os demais autotróficos. Quando o balanço foi efetuado no modelo de 1 caixa, a fixação do N supera a denitrificação (anual e sazonal), porém, quando efetuado em 3 caixas (setores) foi observado que há fixação líquida do nitrogênio somente no setor montante do sistema, demonstrando que a principal fonte de nitrogênio é o aporte continental via drenagem dos rios. As taxas de PP pelágica líquida (PPL) e bruta (PBL) da baía foram 106 e $176gCm^{-2}.ano^{-1}$, corroborando com a autotrofia. A PPL dos setores montante, central e jusante foram 123, 114 e $76{,}4gC.m^{-2}.ano^{-1}$, respectivamente. A PP foi potencialmente limitada pelo PID no setor montante e pelo NID jusante. De acordo com o estoque de nutrientes, clorofila-*a* e as taxas de PPL, o sistema pelágico do estuário pode ser classificado como mesotrófico. A PPB estimada através do modelo a partir de dados pretéritos e os obtidos neste estudo foi em média $147gC.m^{-2}.ano^{-1}$. O setor central foi o mais produtivo com $236gCm^{-2}.ano^{-1}$ no períodos chuvoso e $120gCm^{-2}.ano^{-1}$ no período seco, enquanto que nos canais de mangue correspondeu 12% da PP total do estuário. As razões C:N e o isótopo $\delta^{13}C$ evidenciaram o aporte de material terrestre nas regiões de rios e a contribuição de matéria da PP autóctone nos canais de mangue, setores central e jusante. Conforme o $\delta^{13}C$, a contribuição terrestre/mangue nas amostras superficiais foi de 80-90% no setor montante, 50-70% central e 25-50% jusante, enquanto que no mar esteve em torno de 15-20%. A razão entre os grupos fenólicos (S/V= 0,84-1,38 e C/V=0,22-0,92) representou predominantemente a ocorrência de angiospermas lenhosas. As taxas de acumulação nos sedimentos apresentaram visualmente três fases deposicionais em todos os setores, uma atual (F1) entre 0-6cm com maior parte dos processos diagenéticos recente de carbono, intermediária (FII) entre 10-25cm e final (FIII, >25cm) de acumulação até a base dos testemunhos. As taxas de deposição de carbono na superfície de montante para jusante variaram de 90 a $30gCm^{-2}.ano^{-1}$, enquanto a acumulação final na FIII foi de 5 a $10gCm^{-2}.ano^{-1}$, respectivamente.

Palavras-chaves: matéria biogênica, balanço de massa, produção primária, acumulação (C, N, P), fenóis das ligninas, estuário, Baía de Guaratuba.

ABSTRACT

The general purpose of this academic study is to investigate the origin, the metabolism, mass weight and the destination of biogenic matter (C, N and P) in the Baía de Guaratuba estuary (Paraná, Brazil) There were four steps in this study: 1) Evaluation of physical-chemical and biogeochemical behavior between rivers and sea. The data used in this study was obtained from Oct/01 to Aug/02 and four more collections in Jun/04, Feb/05, February and Mar/06. They were conducted in order to evaluate the bay's main sources (rivers, mangrove canals, a sewer and the sea) 2) The LOICZ mass budget was calculated from data obtained between 2001 and 2002, taking into consideration several time frames (annual, seasonal and daily) in addition to divided parts (as a whole vs. parts); 3) Acquatic Fitoplanton Primary Production (PP) by the usage of in situ incubations at the internal, central and external sectors from Jan/05 to Jan/06 and application on the empirical model by Cole and Cloern (1987) to estimate the PP at collections in the bay; 4) Identification of origin and accumulation rates of sedimentary organic matter (OM) by the usage of geochemical markers: C:N, P, lignins, Chlorophyll, OM, isotopes $\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$ in superficial sediments (n=37) and in four cores (L=45), collected in July 04. Furthermore, the results obtained from physical-chemical parameters distribution related to salinity (0 to 35) and the distance river-sea (21 to -5 km) demonstrated a non-conservative behavior in all studied elements apart from silicate. The spatial distribution of nutrients identified the rivers as its main nitrate source, followed by mangroves which also influenced greatly on the variations in pH, SH, CO_2, N:P, NID, PT. High concentrations of CO_2 and saturation levels of DO suggested heterotrophy in relation to autrophy mainly in the internal and central sectors during summer. The usage of the LOICZ model in three sectors was more adequate in order to characterize spatial variability in water fluxes and matter in the estuary metabolism. The mean annual residential time was 9 and 6 days to 1 and 3 compartments respectively. The bay exports water to the coastal area to the rate of $5{,}34.10^6.m^3.d^{-1}$ in winter and $8{,}03.10^6.m^3.d^{-1}$ in summer. Generally, the mean annual mass budget of the system and its compartments indicate the predominance of autrophy. However, in summer it was heterotrophic in the central sector and autrophic in the other sectors. On the other hand, in winter, the external sector changed into heterotrophic. When the budget was used in a box model, the nitorgen fixation surpassed denitrification (annual and seasonal). In contrast, when it was used in three boxes, it could be observed that the liquid nitrogen fixation occurred only in the internal sector, which demontrates that the main source of N is originated from rivers. Moreover, the net PP and gross PP were 106 e $176gCm^{-2}.year^{-1}$, corroborating to autrophy. The net PP in the internal, central and external sectors were 123, 114 and $76{,}4gC.m^{-2}.year^{-1}$, respectively. The PP was potentially limited by DIP in the internal and DIN in the external sectors. According to nutrient stocks, chlorophyll and net PP, the estuary can be classified as mesotrophic. In addition, the gross PP estimated by the mean empiric model of $147gC.m^{-2}.year^{-1}$ and the mangrove canals corresponded to 12% of the total PP of the estuary. The C:N rate and $\delta^{13}C$ proved continental drainage in river regions and the autoctone material in mangrove canals, internal and external sectors. According to land/ mangrove contribution in superficial samples, it was between 80% and 90% to the internal sector. Between 50% and 70% in the central and between 25% and 50% in the external sector, whereas at sea, it was about between 15% and -20%. The rate between the lignin groups (S/V= 0,84-1,38 and C/V=0,22-0,92) represented predominantly the occurrence of wood angiosperm. The accumulation rates showed three visual depositional stages in all sectors. The present one, (F1) between 0 to 6cm showed recent diagenetic carbon, the intermediate one showed (FII) between 10 to 25cm and the final one, (FIII, >25cm) of accumulation up to the base of the cores. The depositional carbon rates in the surface of the sediments from the internal to the external sectors ranged between 90 to $30gCm^{-2}.year^{-1}$, whereas the final FIII accumulation was between 5 to $10gCm^{-2}.year^{-1}$, respectively.

Key words: biogenic matter, mass budget, primary production, accumulation (C, N, P), lignins, estuary, Baía de Guaratuba.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processos físico-químicos e biogeoquímicos da matéria inorgânica e orgânica ao longo do gradiente salino na interface terra-mar. [Modificado de Ribeiro (2006)]. ..30

Figura 2: Diagrama de mistura demonstrando os processos em relação ao comportamento conservativo e não conservativo dos constituintes em estuários. A linha pontilhada indica ganhos ou perdas em relação à linha cheia (diluição teórica) da água doce à marinha. [Modificado de Liss (1976)]. 33

Figura 3: Esquema de um modelo de balanço de massa utilizado pelo programa LOICZ *(Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone).* [Fonte: Gordon *et al.* (1996)]. 34

Figura 4: Mapa do litoral paranaense mostrando os principais rios e manguezais, com o Complexo Estuarino de Paranaguá ao norte e a Baía de Guaratuba ao sul. [Fonte: Lab. Oc. Costeira e Geoprocessamento CEM/UFPR (2005)]. 37

Figura 5: Imagem de satélite representando as bacias de drenagem que deságua no estuário da Baía de Guaratuba. [Fonte: Lab. Oc. Costeira e Geoprocessamento CEM/UFPR (2005)]. 38

Figura 6: Mapa da Baía de Guaratuba destacando as áreas urbanas (Cidade de Caioba ao Norte e Guaratuba ao Sul), regiões de manguezais e baixios. [Fonte: Lab. Oc. Costeira e Geoprocessamento CEM/UFPR (2005)]. 40

Figura 7: (A) Mapa com as estações de coleta relacionadas os dados pretéritos (DP), 0a, 0b e 0c = 0 km, representando o transecto no canal; (B) das campanhas de água realizadas em Junho de 2004 e Fevereiro de 2005; (C) Fevereiro de 2006, na Baía de Guaratuba. 48

Figura 7 (Continuação): (D) março de 2006, círculos maiores os rios e canais de mangue; (E) localização dos setores montante (Est. 3), central (Est. 2) e jusante (Est. 1) relacionadas aos experimentos de produção primária; (F) Estações das amostragens para sedimentos superficiais, destacando em azul os testemunhos (GT4, GT7, GT9 e GT12) utilizados neste estudo. Todas as amostragens estão representadas em relação à distância da desembocadura (km) na Baía de Guaratuba. Círculos menores representam as fontes (rio, mangue, efluente e mar). 49

Figura 8: Distribuição cronológica das campanhas utilizadas neste estudo na Baía de Guaratuba. Legenda: ■ Dados pretéritos; ▲ Rio-Baía-Mar; ● Coletas espaciais (sedimento e água, março de 2006 somente água); ♦ Experimentos de Produção Primária. 50

Figura 9: Médias e desvios-padrão (T) de dados históricos de precipitação referente à 31 anos, na estação meteorológica da Baía de Guaratuba a 10 m de altitude [Fonte: SUDERHSA/PR], e média mensal de 29 anos para a Baía de Paranaguá [Fonte: Ministério da Agricultura e Reforma Agrária; Secretaria Nacional de Irrigação; Departamento Nacional de Meteorologia, (1992)]. 51

Figura 10: Exemplo de cromatograma: (A) Padrão gerado a partir de 9 compostos de recuperação e 16 de identificação, (B) amostra de sedimento superficial do setor montante (GT7 0-2 cm) na Baía de Guaratuba. As abreviaturas para cada composto estão descritas na tabela 7. 65

Figura 11: Exemplo esquemático do balanço de água de um sistema com volume definido (V_1) proposto por Gordon *et al.* (1996). As flechas representam os fluxos ($m^3.d^{-1}$) de entrada e saída do sistema. V_P (precipitação); V_E (evaporação); V_Q (rios); V_G (água subterrânea), V_O (outros tais como escoamento superficial e efluente) e V_R (fluxo residual). 69

Figura 12: Exemplo esquemático do balanço de sal entre um sistema em estudo (S1) e o sistema externo (S2). As flechas representam os fluxos ($m^3.d^{-1}$). A salinidade das águas do continente e das chuvas é considerada zero. Fluxo de sal residual (V_RS_R) em $kg.d^{-1}$; Fluxo de transporte de sal (V_X) em $m^3.d^{-1}$; Tempo de residência da água no sistema (τ) em dias. 71

Figura 13: Exemplo esquemático do balanço de material não conservativo (nitrogênio e fósforo) entre um sistema em estudo (Y_1) e o sistema adjacente (Y_2). As flechas representam o produto da vazão $m^{-3}dia^{-1}$, e da concentração do material, $mmol.m^3$, nas fontes e nos sumidouros do sistema (S_1). A perda de Y pela evaporação é considerada nula. Fluxo residual de Y, (V_RY_R), em $mol.d^{-1}$; Fluxo de mistura de Y ($V_X[Y_2-Y_1]$) em mol.d-1; Fluxo líquido de Y, ΔY, $mol.d^{-1}$ ou $mol.m^2.d^{-1}$. 72

Figura 14: (A) Valores diários de Precipitação (mm), (B) Temperatura do ar (^oC) e Velocidade do Vento ($m.s^{-1}$), no período amostrado entre outubro de 2001 e agosto de 2002 na Baía de Guaratuba. Os losangos representam as datas das campanhas de amostragens. 84

Figura 15: Distribuição mensal da Vazão ($m^3.s^{-1}$) e da Precipitação (mm) no período amostrado entre outubro de 2001 e agosto de 2002 na Baía de Guaratuba e as médias de 9 anos da vazão na estação meteorológica do Rio Cubatão. [Fonte: SUDERHSA, (2005)]. 84

Figura 16: Isolinhas da distribuição espaço-temporal da transparência da água - Secchi (m) e em relação à salinidade, nas marés Sizígias (símbolos e linhas cheias) e Quadratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), para os dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. M=canal de mangue. [Fonte: Mizerkowski (2005)]. 87

Figura 17: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da salinidade e (B) em relação à distância (km) da desembocadura, nas marés Sizígias (símbolos e linhas cheias) e Quadratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), M=canal de mangue; Linhas horizontais classificação em Oligoalino (0-5), Mesoalino (5-25) e Polialinoi (> 25); Linhas tracejadas verticais a desembocadura. Dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. [Fonte: Mizerkowski (2005)]. 88

Figura 18: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal do pH e (B) em relação à Salinidade, nas marés Sizígias (símbolos e linhas cheias) e Quadratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), para os dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. M=canal de mangue. [Fonte: Mizerkowski (2005)]. 89

Figura 19: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da saturação do oxigênio dissolvido (OD %) e (B) em relação à salinidade, nas marés Sizígias (símbolos e linhas cheias) e Quadratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), para os dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. M=canal de mangue. [Fonte: Mizerkowski (2005)]. 90

Figura 20: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da saturação do dióxido de carbono CO_2 (%) e (B) em relação à salinidade, nas marés Sizígias (símbolos e linhas

cheias) e Quadratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), para os dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. M=canal de mangue. [Fonte: Mizerkowski (2005)].91

Figura 21: Isolinhas da distribuição espaço-temporal da sílica dissolvida $Si(OH)_4$ (µM) (A) e em relação a salinidade (B), nas marés Sizígias (símbolos e linhas cheias) e Quadratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), para os dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. M= canal de mangue. [Fonte: Mizerkowski (2005)].....95

Figura 22: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da concentração do ortofosfato PID (µM) e (B) em relação à salinidade, nas marés Sizígias (símbolos e linhas cheias) e Quadratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), para os dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. M=canal de mangue. [Fonte: Mizerkowski (2005)].....96

Figura 23: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal do nitrogênio inorgânico dissolvido NID (NO_2 + NO_3 + NH_4) (µM) e (B) em relação à salinidade, nas marés de Sizígias (símbolos e linhas cheias) e Quadratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), para os dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. M=canal de mangue. [Fonte: Mizerkowski (2005)]. 97

Figura 24: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da razão molar N:P e (B) em relação a salinidade, nas marés Sizígias (símbolos e linhas cheias) e Quadratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), para os dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. M=canal de mangue. Os círculos cheios apresentaram valores acima da escala de 70 µM. [Fonte: Mizerkowski (2005)]. 98

Figura 25: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da clorofila-*a* (µg.L^{-1}) e (B) em relação a salinidade, nas marés Sizígias (símbolos e linhas cheias) e Quadratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), para os dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. M=canal de mangue. [Fonte: Mizerkowski (2005)].....99

Figura 26: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal do material particulado em suspensão MPS (mg.L^{-1}) e (B) em relação a salinidade, nas marés Sizígias (símbolos e linhas cheias) e Quadratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), para os dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. M=canal de mangue. [Fonte: Mizerkowski (2005)].....100

Figura 27: Precipitação acumulada mensal para os dados das campanhas de junho de 2004, fevereiro de 2005, fevereiro e março de 2006 e media mensal de 29 anos para a Baía de Guaratuba (SUDERHSA/PR, 2005). Barras escuras representam os meses das campanhas.....102

Figura 28: Distribuição diária da precipitação (mm) e da vazão (m^3.s^{-1}) referentes as campanhas de junho de 2004 e fevereiro de 2005 na Baía de Guaratuba. Os círculos cheios representam os dias das campanhas.....102

Figura 29: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal do secchi (m), (B) em relação a distância (km) da desembocadura e (C) diagrama de mistura e curva polinomial, das quatro campanhas na Baía de Guaratuba. S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati. 107

Figura 30: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da salinidade e (B) em relação a distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= dos Meros e P= Parati.....108

Figura 31: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal do pH, (B) em relação a distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (C) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati. 109

Figura 32: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal das substancias húmicas (Abs. 320nm), (B) em relação a distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (C) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície e fundo, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati. 110

Figura 33: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da saturação do oxigênio dissolvido (%), (B) em relação a distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (C) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte. 111

Figura 34: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da saturação do CO_2 (%), (B) em relação a distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (C) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati. 112

Figura 35: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da concentração do fósforo total PT (µM), (B) em relação à distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (C) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati. 113

Figura 36: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da concentração do nitrogênio total NT (µM), (B) em relação a distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (C) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati. 114

Figura 37: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da concentração da sílica dissolvido $Si(OH)_4$ (µM), (B) em relação a distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (C) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati. 115

Figura 38: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da concentração do fósforo inorgânico dissolvido PID (µM), (B) em relação à distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (C) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati. 116

Figura 39: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da concentração do nitrogênio inorgânico dissolvido NID=NO_2+NO_3+NH_4 (µM), (B) em relação à distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (C) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati. 117

Figura 40: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da razão N:P (molar), (B) em relação a distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (C) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati.....118

Figura 41: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da clorofila-a (µg.L^{-1}), (B) em relação a distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (C) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati.....119

Figura 42: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal do material particulado em suspensão MPS (mg.L^{-1}), (B) em relação a distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (C) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati.....120

Figura 43: Dendrograma espacial em relação à distância da desembocadura (km), mediana das amostras de superfície e fundo, (A) para o bloco anual, (B) período chuvoso e (C) período seco dos dados pretéritos realizados entre 2001/2002 na Baía de Guaratuba. [Fonte: Mizerkowski (2005)].....126

Figura 44: Dendrograma em relação à distância da desembocadura (km), mediana da amostras de superfície, de 17 variáveis em relação às 103 estações investigadas, na campanha de março de 2006 da Baía de Guaratuba.....127

Figura 45: Digrama conceitual dos processos físico-químicos nos compartimentos Montante, Central e Jusante na Baía de Guaratuba. As setas uni- e bidirecionais representam as entradas e trocas de matéria, e as dispostas em círculos representam a intensidade dos processos em cada compartimento, as intersecções representam as zonas de migração dos compartimentos.....141

Figura 46: (A) Balanço anual, (B) período chuvoso e (C) período seco, para um único compartimento (1 caixa), do balanço hídrico ($10^3m^3.dia^{-1}$) e salino ($10^6.dia^{-1}$), do ciclo anual dos dados pretéritos (DP) de 2001/2002 na Baía de Guaratuba. Volume (V), Área (A), Salinidade (S), Volume do fluxo residual (Vr), Fluxo de mistura (Vx), tempo de residência (τ) e hidráulico (Th) em dias. 147

Figura 47: Balanço hídrico ($10^3m^3.dia^{-1}$) e salino ($10^6.dia^{-1}$), referente a 3 compartimentos (montante/caixa 3, central/caixa2 e jusante/caixa1), (A)=anual, nos períodos (B)=chuvosoe e (C)=seco, média dos dados pretéritos (DP) do ciclo anual de 2001/2002 na Baía de Guaratuba. Volume (V), Área (A), Salinidade (S), Volume do fluxo residual (Vr), Fluxo de mistura (Vx), tempo de residência (τ) e hidráulico (Th) em dias. 148

Figura 48: (A) Balanço anual e para os períodos (B) chuvoso e (C) seco, para um único compartimento (1 caixa), do elemento não conservativo PID (mmol.dia^{-1}), média anual dos dados pretéritos (DP) do ciclo anual de 2001/2002 na Baía de Guaratuba. PID_Q, PIDoc e PIDsist concentração média (µM), fluxos de PID (mmol.dia^{-1}) proveniente do esgoto=$V_O DIP_O$, do rio=$V_Q DIP_Q$, ΔDIP (mol.dia^{-1}) e $(p\text{-}r)_{fito}$ (mmol.m^2.dia^{-1}) baseam-se na razão C:P de 106:1 do material particulado planctônico. 151

Figura 49: Balanço do elemento não conservativo PID (mmol.dia^{-1}) referente a 3 compartimentos (montante/caixa 3, central/caixa2 e jusante/caixa1) (A) anual e nos períodos (B) chuvoso e (C) seco, média dos dados pretéritos (DP) do ciclo anual de 2001/2002) na Baía de Guaratuba. PID_Q, PIDoc e PIDsist concentração média (µM), fluxos de PID (mmol.dia^{-1}) proveniente do esgoto=$V_O DIP_O$, do rio=$V_Q DIP_Q$, ΔDIP (mol.dia^{-1}) e $(p\text{-}r)_{fito}$ (mmol.m^2.dia^{-1}) baseam-se na razão C:P de 106:1 do material particulado planctônico.....152

Figura 50: (A) balanço anual e para os períodos (B) chuvoso e (C) seco, para um único compartimento (1 caixa), do elemento não conservativo NID (mmol.dia^{-1}), média anual dos dados pretéritos (DP) do ciclo anual de 2001/2002 na Baía de Guaratuba. NID_Q, NIDoc e NIDsist concentração média em µM, fluxos de NID (mmol.dia^{-1}) proveniente do esgoto=$V_O NID_O$, do rio=$V_Q NID_Q$, ΔNID=mol.dia^{-1} e $(nfix\text{-}dent)_{fito}$ concentração em mmol.m^2.dia^{-1}. 155

Figura 51: Balanço do elemento não conservativo NID (mmol.dia^{-1}) referente a 3 compartimentos (montante/caixa 3, central/caixa2 e jusante/caixa1), anual (A) e nos períodos (B) chuvoso e (C) seco, média dos dados pretéritos (DP) (2001/2002) na Baía de Guaratuba. NID_Q, NIDoc e NIDsist concentração média (µM), fluxos de NID (mmol.dia^{-1}) proveniente do esgoto=$V_O NIP_O$, do rio=$V_Q NIP_Q$, ΔNID=mol.dia^{-1} e $(nfix\text{-}denit)_{fito}$ concentração em mmol.m^2.dia^{-1}. 156

Figura 52: Valores diários da Precipitação (mm), Temperatura do ar (Temp.ºC) e Velocidade do vento (m.s^{-1}) nos dias dos experimentos de produção primária realizados de janeiro de 2005 a fevereiro de 2006 na Baía de Guaratuba. Triângulos e círculos= data das campanhas. 165

Figura 53: Valores médios (○=Luz do experimento e ●=Luz do dia), erro padrão ( ) e desvio-padrão (T) das variáveis físicas, (A) Radiação fotossínticamente ativa (Luz PAR) e (B) Profundidade do Secchi, obtidas nos experimentos de produção primária nos setores montante=3, central=2 e jusante=1, no período de janeiro de 2005 a janeiro de 2006, na Baía de Guaratuba. A linha tracejada indica a divisão dos períodos chuvosos e seco. 167

Figura 54: Valores médios (○=Superfície e ●=Fundo), erro-padrão ( ) e desvio-padrão (T) das variáveis físico-químicas obtidas nos experimentos de produção primária nos setores montante=3, central=2 e jusante=1, no período de janeiro de 2005 a janeiro de 2006 na Baía de Guaratuba. As linhas tracejadas significam a divisão dos períodos chuvoso e seco. 171

Figura 55: Valores médios (○=Superfície e ●=Fundo), erro-padrão ( ) e desvio-padrão (T) das variáveis físico-químicas obtidas nos experimentos de produção primária nos setores montante=3, central=2 e jusante=1, no período de janeiro de 2005 a janeiro de 2006 na Baía de Guaratuba. A linha tracejada significa a divisão dos períodos chuvoso e seco. PPB=produção primária bruta e PPL=produção primária líquida. 172

Figura 56: Análise de componentes principais (PCA), das médias sazonais de 19 variáveis em relação a 7 casos distribuídos nos períodos chuvoso (ch) e seco (sc) dos experimentos de produção primária (janeiro de 2005 a janeiro de 2006) realizados nas estações montante=3, central=2 e jusante=1 na Baía de Guaratuba. A tabela de significância do PCA encontra-se no Apêndice 17. 175

Figura 57: Análise de regressão logarítmica (n=27) da produção primária na zona eufótica contra a composição de parâmetros B.Zp.Io nas 3 estações (1=jusante, 2=central e 3=montante) na Baía de Guaratuba. Os símbolos vazados (n=8) não foram incluídos na análise e representam experimentos executados no período da tarde. (A) PPB=produção primária bruta, (B) PPL=produção primária líquida, B=biomassa fitoplanctônica (clorofila-*a* em $mg.m^{-3}$), Zp=profundidade da zona fótica (m) e PAR=radiação fotossinteticamente ativa incidente na superfície Io ($E.m^{-2}.d^{-1}$). 176

Figura 58: Valores médios (○=PPB e ●=PPL), erro padrão ( ) e desvio-padrão (T) da estimativa da produtividade para os setores (Rios, Mangue, Montante, Central, Jusante e Mar) nos períodos chuvosos e secos. (A)=dados pretéritos (outubro de 2001 a agosto de 2002), (B)=junho de 2004, (C)=fevereiro de 2005, (D)=fevereiro de 2006 e (E)=março de 2006, na Baía de Guaratuba. PPB=produção primária bruta, PPL=produção primária líquida. Linhas fechadas representam a baía.....179

Figura 59: Modelo conceitual dos ganhos e das perdas de nutrientes em relação à produção primária bruta (PPB) e líquida (PPL) e disponibilidade de luz ao longo do gradiente estuarino da Baía de Guaratuba nos três setores (jusante, central e montante) no período de janeiro de 2005 a janeiro de 2006 na Baía de Guaratuba. 188

Figura 60: Distribuição espacial e em isolinhas dos valores (%) de Areia, Silte, Argila e Matéria Orgânica (MO) em relação à distância (km) da desembocadura (linhas tracejadas), da campanha de junho de 2004 na Baía de Guaratuba. 192

Figura 61: Distribuição espacial e em isolinhas da concentração de C e N ($mg.g^{-1}$), e PO ($\mu g.g^{-1}$) em relação à distância (km) da desembocadura (linhas tracejadas), da campanha de junho de 2004 na Baía de Guaratuba. 193

Figura 62: Distribuição espacial em isolinhas dos valores das razões carbono:nitrogênio (C:N) e carbono e fósforo orgânico (C:PO), e dos isótopos $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ ($^{o}/_{oo}$), em relação a distância (km) da desembocadura=linhas tracejadas, da campanha de junho de 2004 na Baía de Guaratuba. 194

Figura 63: Distribuição espacial, da concentração das ligninas (λ=C, V, S) normalizado por carbono orgânico (mg/100mg CO); das razões S:V, C:V e [(Ad/Al)v] em relação a distância (km) da desembocadura (linhas tracejadas verticais) na Baía de Guaratuba. Linha tracejada horizontal indica degradação das formas aldeídicas e cetônicas [(Hedges *et al.* (1982)]. 196

Figura 64: Dendograma da identificação espacial dos agrupamentos formados (23 casos x 15 variáveis) a partir dos resultados das amostras de sedimentos superficiais na Baía de Guaratuba. Os círculos representam as fontes (pontilhado menor o efluente, pontilhados maiores as estações do mar), os setores da baía estão representados por quadrados escuros (montante), claros (central), pontilhados (jusante) e o mar. 200

Figura 65: Perfil granulométrico: Areia, Finos e MO dos testemunhos GT4, GT7, GT9 e GT12 na Baía de Guaratuba. Linhas pontilhadas horizontais dividem a Fase I da Fase II e a barra a Fase II da III. [Fonte: Sanders (2005)].....205

Figura 66: Perfil de Carbono orgânico, Nitrogênio e Fósforo dos testemunhos GT4, GT7, GT9 e GT12 na Baía de Guaratuba. Linhas pontilhadas horizontais dividem a Fase I da Fase II e a barra a Fase II da fase III. [Fonte: a datação foi realizada por Sanders (2005)]. 206

Figura 67: Perfil da razão C:N, do isótopo $\delta^{13}C$ e do Lambda (somatório dos fenóis das ligninas) nos testemunhos GT4, GT7, GT9 e GT12 na Baía de Guaratuba. Linhas pontilhadas horizontais dividem a Fase I da Fase II e a barra a Fase II da fase III. [Fonte: a datação foi realizada por Sanders (2005)]. 207

Figura 68: Perfil dos fenóis das ligninas Vanilil, Seringil e Cinamil, das razões Cinamil/Vanilil e Sinamil/Vanilil dos testemunhos GT4, GT7, GT9 e GT12 na Baía de Guaratuba. Linhas pontilhadas horizontais dividem a Fase I da Fase II e a barra a Fase II da fase III. [Fonte: a datação foi realizada por Sanders (2005)].....208

Figura 69: Perfil das razões dos fenóis das ligninas [(Ad/Al)v] e (pBn/p) dos testemunhos GT4, GT7, GT9 e GT12 na Baía de Guaratuba. Linhas pontilhadas horizontais dividem a Fase I da Fase II e a barra a Fase II da fase III. [Fonte: a datação foi realizada por Sanders (2005)]. 209

Figura 70: Perfil das taxas de acumulação do Carbono (C), Nitrogênio (N), das formas de fósforo total, inorgânico e orgânico (PT, PI e PO) e de Lambda (por peso seco) dos testemunhos GT4, GT7, GT9 e GT12 na Baía de Guaratuba. Linhas pontilhadas horizontais dividem a Fase I da Fase II e a barra a Fase II da fase III. [Fonte: a datação foi realizada por Sanders (2005)]. 210

Figura 71: Relação entre as razões da composição da matéria orgânica nas amostras superficiais e testemunhos (GT4, GT7, GT9 e GT12). (A) Nitrogênio *vs* Carbono; (B) $\delta^{13}C$ *vs* e C (C) razão $\delta^{13}C$ *vs* C:N. Na campanha de junho de 2004 na Baía de Guaratuba. 213

Figura 72: Relação entre as razões (A) Lambda (λ) *vs* a razão C:N e (B) $\delta^{13}C$ *vs* Lambda (C), relação das razões das ligninas S/V *vs* C/V, nas amostras superficiais e testemunhos (GT4, GT7, GT9 e GT12). Em destaque as fontes principais rio, mangue e mar. #=faixa de valores da distribuição dos grupos de plantas lenhosas proposto por Hedges *et al*. (1988). Para a campanha de junho de 2004 na Baía de Guaratuba.....216

Figura 73: AC= carbono orgânico acumulado ($gCm^{-2}.ano^{-1}$) das fases sedimentares (I, II e III) dos testemunhos das regiões montante (GT4 e GT7), central (GT9) e jusante (GT12), estimativas do carbono fitoplanctônico (FPL= %) da Fase III, na Baía de Guaratuba. 219

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Atividades agrícolas na bacia de drenagem do Rio Cubatão no município de Guaratuba. 43

Tabela 2: Apresentação das informações referentes à coleta das amostras de água na superfície (S), próximo ao fundo (F), e sedimento (Sed.) na Baía de Guaratuba. Legenda: Estação=Est., Maré de sizígia (Siz.), Maré de quadratura (Qua.), Número de amostras (n). 50

Tabela 3: Estações utilizadas para cada setor por Mizerkowski (2005) e as renomeadas neste estudo pela distância (km) da desembocadura na Baía de Guaratuba..... 52

Tabela 4: Estações, data, condições do tempo e da maré; hora inicial (H. ini) e final (H. fin); tempo de incubação (Incub.) e número (n) de amostras dos experimentos de produção primária (PP) (♦) na baía de Guaratuba no período de janeiro de 2005 a janeiro de 2006. 56

Tabela 5: Sumário das campanhas das amostras de sedimento (●), representado pelas datas, marés, estrato amostrado, número de estações (Est.) e número de amostras (Am.) realizados na Baía de Guaratuba. 57

Tabela 6: Sumário dos parâmetros, métodos, compartimentos de coleta no sistema (A=água e/ou Sed.=sedimento), referências utilizadas para cada parâmetro e instituições participantes (IP). 58

Tabela 7: Lista de Compostos utilizados no processo de extração e detecção dos fenóis das ligninas identificando os grupos V (Vanilil), S (Siringil), C (Cinamil) e P (p-Hidroxi). Em itálico os 9 padrões de recuperação adicionados durante a extração. Os 16 compostos restantes correspondem aos padrões de concentração utilizados na fase de detecção. *eVl*=Etil vanilina utilizado para calcular a faixa de recuperação. 66**

Tabela 8: Nomenclatura utilizada no balanço do LOICZ. 75

Tabela 9: Teste de diferença significativa (p<0,05) entre os estratos (superfície e fundo), períodos (chuvoso e seco) e marés (quadratura e sizígia) dos dados pretéritos (2001/2002) para a Baía de Guaratuba. Legenda: não significativo (ns) e N= número de amostras..... 85

Tabela 10: Síntese do comportamento dos parâmetros físico-químicos contra salinidade considerando os dados pretéritos (DP), períodos chuvoso e seco e as campanhas realizadas em junho de 2004, fevereiro de 2005, fevereiro e março de 2006, na Baía de Guaratuba. M = setor montante (21 a 13 km); C=setor central (13 a 6,5 km); J= setor jusante (6,5 a 0 km). 122

Tabela 11: Resumo do comportamento dos elementos por períodos – Sec=seco e Chuv=chuoso (dados pretéritos 2001/2002) e campanhas (2004 a 2006) realizadas na Baía de Guaratuba. Legendas: NID=NO_2+NO_3+NH_4; Si= sílica dissolvida; NP=razão nitrogênio e fósforo; NT e PT= nitrogênio e fósforo total; CO_2= dióxido de carbono; Clorf-*a*=clorofila-*a*; SH=substância húmicas; %OD=saturação do oxigênio dissolvido; MPS=material particulado em suspensão. 128

Tabela 12: Faixa de variação dos descritores ambientais em alguns ecossistemas costeiros brasileiros. 138

Tabela 13: Médias dos dados pretéritos (DP) no período 2001/2002, para um único compartimento (1 caixa), anual e sazonal (chuvoso e seco) na Baía de Guaratuba. Legendas: V_P= volume precipitado; V_E=volume evaporado; V_Q=vazão dos rios; Prof=profundidade do sistema; S=salinidade; PID=fósforo inorgânico dissolvido; NID=nitrogênio inorgânico dissolvido; N e P Antrop= nitrogênio e fósforo antropogênico; Q=rios; 1=sistema analisado; Oc=oceano. 144

Tabela 14: Médias dos dados pretérito (DP) no período de 2001/2002, referentes a 3 compartimentos (3 caixas), anual e sazonal (chuvoso e seco) na Baía de Guaratuba. [Legendas: V_P= volume precipitado; V_E=volume evaporado; V_Q=vazão dos rios; Prof=profundidade do sistema; S=salinidade; PID=fósforo inorgânico dissolvido; NID=nitrogênio inorgânico dissolvido; N e P Antrop= nitrogênio e fósforo antropogênico; Q=rios; 1, 2 e 3=sistemas analisados; Oc=oceano]..... 145

Tabela 15: Sumário dos resultados do balanço dos elementos conservativos água e sal para a Baía de Guaratuba. V_Q=volume dos rios; V_P=volume precipitado; V_E=volume evaporado; Vr=volume residual, Vx=volume de mistura, Ssist=sal do sistema, Sext=sal do sistema externo, Sr=sal residual, Th=tempo hidráulico e τ= tempo de troca total da água. 149

Tabela 16: Sumário dos resultados dos elementos não conservativos, fósforo inorgânico dissolvido (PID) e nitrogênio inorgânico dissolvido (NID), metabolismo líquido do ecossistema *(p-r)* e fixação do nitrogênio menos a denitrificação (*nfix-denit*) para a Baía de Guaratuba. 157

Tabela 17: Balanço do PID e do NID em alguns ecossistemas costeiros brasileiros. Tr= tempo de residência, ΔPIDobs e ΔNIDobs=observados, (*p-r*)=produção menos respiração, Proc=processos, comp=comportamento (sum=sumidouro e font=fonte), aut=autotrófico, het=heterotrófico, fix=fixação do nitrogênio denit=denitrificação do nitrogênio, 1(N:P)prt assumindo ser detrito proveniente de plâncton 16(1*), 2(C:P)part assumindo ser detrito proveniente de plâncton 106(2*). 162

Tabela 17: Continuação – Balanço do PID e do NID alguns ecossistemas costeiros brasileiros. Tr= tempo de residência, ΔPIDobs e ΔNIDobs=observados, *(p-r)*=produção menos respiracao, Proc=processos, comp=comportamento (sum=sumidouro e font=fonte), aut=autotrófico, het=heterotrófico, fix=fixação do nitrogênio, denit=denitrificação do nitrogênio, 1(N:P)part assumindo ser detrito proveniente de plâncton 16(1*), 2(C:P)part assumindo ser detrito proveniente de plâncton 106(2*). . 163

Tabela 18: Taxas de Precipitação (somatório mm), Velocidade do vento (média $m.s^{-1}$) e Vazão do Rio Cubatão (média $m^3.s^{-1}$), nos períodos de 30 e 10 dias que antecederam o dia dos experimentos de produção primária de janeiro de 2005 a fevereiro de 2006 na Baía de Guaratuba. 166

Tabela 19: Valores Médias, desvios-padrão (±), max=máximos e min=mínimos da Profundidade (m), da transparência da água (Secchi) e da Zona eufótica (1 % de luz), no período de janeiro de 2005 a janeiro de 2006 nas estações experimentais da Baía de Guaratuba. 168

Tabela 20: Taxas de produção primária bruta (PPB) e líquida (PPL) nos setores da Baía de Guaratuba entre janeiro de 2005 a janeiro de 2006 (valores Mínimos, Máximos, Médias e desvios-padrão=dp). 174

Tabela 21: Valores médios e desvios-padrão (dp) dos valores dos parâmetros (B.Zp.Io) utilizados nas estimativas da produtividade, nos setores da baía (montante, central e

jusante), para os dados pretéritos (2001/2002), campanhas de junho de 2004, fevereiro de 2005, fevereiro e março de 2006. Fonte: concentração da clorofila-*a* (B), profundidade (m) da zona eufótica, ou seja, (luz a 1 % - Zp) e luz incidente na superfície PAR (Io), Produção primária bruta (PPB) e líquida (PPL). 180

Tabela 22: Valores médios e desvios-padrão (dp) dos valores dos parâmetros (B.Zp.Io) utilizados nas estimativas da produtividade, para as fontes (rios, canal de maré do mangue e mar), para os dados pretéritos (2001/2002), campanhas de junho de 2004, fevereiro de 2005, fevereiro e março de 2006. Fonte: concentração da clorofila-*a* (B), profundidade (m) da zona eufótica, ou seja, (luz a 1% - Zp) e luz incidente na superfície PAR (Io), produção primária bruta (PPB) e líquida (PPL) e CMMangue=Canal de Maré do Mangue. 181

Tabela 23: Valores médios e desvios-padrão da concentração de clorofila-*a* planctônica (μgL^{-1} =mgClor-*a*.m^{-2}), das taxas da produção primária ($gCm^{-2}.d^{-1}$ ou $mgCm^{-2}.d^{-1}$) e da razão N:P em diferentes ecossistemas costeiros da região leste, sul e sudeste do Brasil. Legenda: PPB e PPL= produção primária bruta e líquida, i=inverno, v=verão. 185

Tabela 24: Correlação de *Spearman* da distribuição do sedimento superficial espacial, entre os parâmetros granulométricos e geoquímicos (n=23) na Baía de Guaratuba. Em destaque as diferenças significativas a p<0,05. 197

Tabela 24: Continuação – Correlação de *Spearman* da distribuição do sedimento superficial espacial, entre os parâmetros granulométricos e geoquímicos (n=23) na Baía de Guaratuba. Em destaque as diferenças significativas a p<0,05. 198

Tabela 25: Dados geocronológicos dos testemunhos GT4, GT7, GT9 e GT12, pelo método CRS realizado por Sanders (2005). Legenda: Prof.=profundidade (cm), Dens.=densidade, CRS=taxa de sedimentação ($cm.ano^{-1}$). 202

Tabela 26: Comparação dos valores médios de Carbono Orgânico (CO), Razão C:N, $\delta^{13}C$ e fenóis das ligninas encontrados nos compartimentos do sistema investigado com valores descritos para outros sistemas costeiros. 217

Tabela 27: Sumário das estimativas da acumulação (AC) de carbono orgânico terrestre e da PPL (%), das Ligninas totais normalizadas por peso seco (mg/10g.p.s.) e de Lambda (C+V+S) normalizado por carbono orgânico (mg/100mgCO), nas fases sedimentares (I, II e III) dos testemunhos das regiões montante (GT4 e GT7), central (GT9) e jusante (GT12) na Baía de Guaratuba 220

SUMARIO

1 INTRODUÇÃO 24
1.1 Justificativa do trabalho 25
1.2 Objetivo Geral 26
1.2.1 Objetivos Específicos 26
2 BASE TEÓRICA 28
2.1 Processos físico-químicos e biogeoquímicos em estuários 28
2.2 Impactos antrópicos e interface terra-mar 30
2.3 Abordagens metodológicas 32
2.3.1 Ganhos e perdas de matéria no estuário 32
2.3.2 Balanço de massa 33
2.3.3 Produção primária e metabolismo 34
2.3.4 Origem e acumulação de matéria orgânica sedimentar 35
3 ÁREA DE ESTUDO 37
3.1 A interface terra-mar do Estado do Paraná 37
3.2 Estuário da Baía de Guaratuba 38
3.2.1 Bacia de drenagem 38
3.2.2 Condições Climáticas 39
3.2.3 Caracterização física do sistema 39
3.2.4 Uso do solo e possíveis impactos antrópicos 42
4 MATERIAL E MÉTODOS 46
4.1 Estratégias de amostragem e obtenção de dados 46
4.1.1 Climatologia e vazão dos rios 51
4.1.2 Dados pretéritos 52
4.1.3 Dados do trabalho 54
4.1.3.1 Amostragens da água 54
4.1.3.2 Experimentos de produção primária 54
4.1.3.3 Amostragem dos sedimentos 56
4.2 Variáveis analisadas 58
4.2.1 Análises químicas da água 59
4.2.1.1 Oxigênio dissolvido 59
4.2.1.2 Nutrientes 59
4.2.1.3 Alcalinidade e saturação de CO_2 60

4.2.1.4 Substâncias húmicas (SH) 60
4.2.1.5 Material particulado em suspensão (Seston/MPS) 60
4.2.1.6 Clorofila-*a* e feopigmentos 60

4.2.2 Análises geoquímica dos sedimentos 61

4.2.2.1 Determinação da granulometria, matéria orgânica, carbonato de cálcio e densidade 61

4.2.2.2 Determinação de carbono e nitrogênio orgânico e os isótopos estáveis ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$) 62

4.2.2.3 Fósforo sedimentar 62
4.2.2.4 Pigmentos Sedimentares 63
4.2.2.5 Fenóis das ligninas 64

4.4 MODELOS CONCEITUAIS, EMPÍRICOS E DE BALANÇO DE MASSA 67

4.4.1 Determinação do comportamento conservativo ou não conservativo ao longo do gradiente estuarino 67

4.4.2 Balanço de massa 67

4.4.2.1 Elaboração dos modelos de balanços de materiais conservativos (água e sal) e não conservativos (nutrientes) para a Baía de Guaratuba 67

4.4.2.2 Balanço estequiométrico CNP 72
4.4.2.3 Dados utilizados no balanço de massa 74

4.4.3 Produção primária, respiração e biomassa fitoplanctônica 76

4.4.3.1 Aplicação do modelo empírico Cole e Cloern (1987) para a estimativa de produtividade 78

4.4.4 Taxas de sedimentação e acumulação do C, N e P 79

4.5 Tratamento estatístico dos dados e mapas de isolinhas 80

5 RESULTADOS e DISCUSSÃO 82

5.1 COMPORTAMENTO FÍSICO-QUÍMICO E DA MATÉRIA BIOGÊNICA AO LONGO DO GRADIENTE ESTUARINO 83

5.1.1 Resultados 83

5.1.1.1 Análise de Dados Pretéritos (DP) de 2001/2002 83
5.1.1.2 Condições meteorológicas e hidrológicas (dados pretéritos) 83
5.1.1.3 Variação dos parâmetros físico-químicos em relação à distância da desembocadura e ao gradiente de salinidade (dados pretéritos) 85

5.1.1.4 Comportamento físico-químico e da matéria biogênica ao longo do gradiente estuarino (Campanhas espaciais de 2004 a 2006) 101

5.1.1.5 Condições meteorológicas e hidrológicas (campanhas espaciais de 2004 a 2006) 101

5.1.1.6 Comportamento dos elementos em relação à distância e a salinidade (campanhas espaciais de 2004 a 2006) 102

5.1.1.7 Definição dos compartimentos 123

5.1.2 Discussão 129

5.1.2.1 Variação dos parâmetros físico-químicos em relação à distância da desembocadura e ao gradiente de salinidade. 129

5.1.2.2 Climatologia e aporte fluvial da água e matéria 129

5.1.2.3 Processos biogeoquímicos estuarinos 131

5.1.2.4 Compartimentação do sistema 139

5.2 BALANÇO DE MASSA DA BAÍA DE GUARATUBA 142

5.2.1 Resultados 144

5.2.1.1 Balanço de água e sal 145

5.2.1.2 Balanço do material não conservativo 149

5.2.1.3 Balanço estequiométrico 153

5.2.2 Discussão 157

5.3 PRODUÇÃO PRIMÁRIA 164

5.3.1 Resultados 164

5.3.1.2 Condições meteorológicas e aporte fluvial 164

5.3.1.3 Características óticas e físico-químicas da água 166

5.3.1.4 Taxas de produção primária, Fotossíntese x luz (avaliação *in situ*) 173

5.3.1.5 Análise de Componentes Principais (PCA) 174

5.3.1.6 Calibração do modelo da produtividade Cole e Cloern (1987) com as medições *in situ*. 175

5.3.1.7 Estimativas da Produção Primária da Baía de Guaratuba com o modelo de Cole e Cloern (1987) calibrado 177

5.3.2 Discussão 182

5.4 DETERMINAÇÃO DA ORIGEM E DESTINO DE MATÉRIA ORGÂNICA NO SISTEMA. 189

5.4.1 Resultados 189

5.4.1.1 Composição elementar (C,N,P), isotópica ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$) e de ligninas dos sedimentos superficiais 189

5.4.1.2 Análise de agrupamento (*Cluster*) 199

5.4.1.3 Composição elementar (C, N e P), isotópica e de ligninas das fases sedimentares 201

5.4.2 Discussão 211

5.4.2.1 Origem da matéria orgânica nos sedimentos da Baia de Guaratuba..... 212

5.4.2.2 Taxas de sedimentação e acumulação da matéria biogênica 218

6 CONCLUSÕES..... 221

6.1 Comportamento dos parâmetros físico-químicos e nutrientes da coluna d'água ao longo do gradiente estuarino: 221

6.2 Balanço de Massa de água, sal, nutrientes e o metabolismo 221

6.3 Estimativas da Produção Primária Pelágica..... 222

6.4 Origem e destino (acumulação) de matéria orgânica nos sedimentos do sistema..... 223

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 225

APÊNDICES 248

ANÉXOS 256

1 INTRODUÇÃO

A zona costeira ocupa uma área relativamente pequena (< 20 %) da superfície terrestre, mas é considerada como um dos elos principais que controlam o ciclo hidrológico e biogeoquímico global, é uma zona de transição entre os componentes marinho e terrestre, abrange desde bacias de drenagem fluvial até as frentes oceânicas sobre a plataforma continental (IGBP, 1990; LOICZ, 1994; CROSSLAND *et al.,* 2005). Os estuários como componente da zona costeira, caracterizados pelas transformações e trocas de água e material oriundos de ambientes terrestres e marinhos, além de sustentarem uma alta taxa da produção primária que corresponde a 4 % da produção oceânica (NIXON, 1988; KNOPPERS, 1994; BERLISKI *et al*., 2006), influenciam os processos biogeoquímicos na plataforma interna (CAMERON; PRITCHARD, 1965; DYER, 1973; BURTON; LISS, 1976; MORRIS, 1985; DAY *et al*., 1989). Os sistemas estuarinos são ambientes que correspondem à área de transição onde a água do escoamento continental é misturada com a água marinha (PRITCHARD, 1967; DYER, 1973), controlados por um lado pela variabilidade climática nas bacias de drenagem e por outro, pelas marés. A variabilidade geomorfológica e hidrológica da linha de costa e a tipologia dos rios e as correntes oceânicas de borda, geram uma grande diversidade de estuários (PERRILO, 1995; BRANDINI *et al.,* 2001; KNOPPERS *et al*., 2006). No Brasil, por exemplo, existem ambientes costeiros intercalados ao longo da costa, tais como estuários deltaicos, baías estuarinas, estuários de vales inundados e inúmeros sistemas lagunares.

A troca de materiais nesses sistemas é influenciada pelo tempo de residência das massas d'água e pela variabilidade de processos físico-químicos e biológicos, que modificam a concentração, a natureza e o destino do material que reage em função das mudanças abruptas do pH, turbidez, respiração e fotossíntese (CAMERON; PRITCHARD, 1965; BURTON; LISS, 1976; MORRIS, 1985; DAY *et al*., 1989; BERLISKI *et al*., 2006). Parte da fração do material particulado e associado a constituintes químicos é retida por acumulação no sedimento e o restante, mais refratário é transferido para o mar na forma original sem sofrer processos geoquímicos tais como sorção, adsorção entre outros (SMITH e ATKINSON 1994; TURNER; MILLWARD, 2002; MEDEIROS *et al.,* 2007).

A Baía de Guaratuba (PR) Sul do Brasil corresponde a um estuário clássico de vale inundado com canal subaquático de drenagem e fontes fluviais bem definidas. A região encontra-se submetida a impactos ambientais ainda relativamente localizados.

Este estudo aborda os processos biogeoquímicos da Baía de Guaratuba enfatizando os seguintes tópicos:

- O comportamento físico-químico de variáveis ambientais e dos nutrientes ao longo da zona de mistura estuarina, desde as fontes fluviais até a marinha, possibilitando identificar as áreas de ganhos e perdas de materiais, estabelecendo compartimentos estruturais e funcionais do sistema. Para este fim foram utilizados dados pretéritos de Mizerkowski (2005) e deste estudo;
- Os balanços de massa com o modelo LOICZ-IGBP *(Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone)* (GORDON *et al*., 1996; CROSSLAND *et al.,* 2005) considerando as diversas escalas de tempo (anual, sazonal e diária) e compartimentos (único total *vs* múltiplos) do sistema. O modelo permite a confecção de balanços de água, sal, nutrientes e a avaliação do metabolismo do sistema;
- A avaliação do metabolismo e a medição *in situ* da produção primária aquática de um ciclo anual, são utilizadas para a calibração do modelo empírico de Cole e Cloern (1987). Tal modelo baseia-se no uso de um parâmetro empírico composto por clorofila-*a*, profundidade da zona fótica, a radiação fotossinteticamente ativa e a estimativa *in situ* da produtividade do sistema;
- A identificação da origem e das taxas de acumulação da matéria orgânica sedimentar, visando estimar a exportação final de matéria pelos sedimentos do sistema, como também a reconstrução histórica através de marcadores, qualificando e/ou quantificando a acumulação e eventuais impactos ambientais gerados na bacia de drenagem ou no próprio estuário.

O conjunto destas informações e utilizada para uma avaliação dos impactos pretéritos e atuais, bem como da qualidade ambiental do sistema em questão.

1.1 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Acredita-se que a Baía de Guaratuba, em função da alta contribuição da drenagem continental e do aporte lateral de materiais dos manguezais, seja um estuário rico em nutrientes (inorgânicos e orgânicos) o que sustenta a produção biológica. Deve ainda, fertilizar de forma acentuada, através da exportação destes nutrientes, a zona costeira durante o período chuvoso. Por outro lado, supõe-se que o sistema retenha a maior parte do material no período seco. Entretanto, estudos sobre processos biogeoquímicos na Baía de Guaratuba ainda são escassos. Até o início desta década, a maioria dos estudos enfocou aspectos

ecológicos, biológicos e da biologia pesqueira (MARTERER, 1989; CHAVES; VENDEL, 1997; CHAVES, 1998; CHAVES; BOUCHEREAU, 2000; CHAVES *et al*., 2002; HOSTIN, 2003; PINA; CHAVES, 2005; BORDIGNON, 2006). Trabalhos recentes abordaram aspectos físicos (NOERNBERG *et al.*, 2004; MARONE *et al.*, 2005; 2006), físico-químicos e nutrientes (MIZERKOWSKI, 2005; NAZARIO, 2005), geológicos (ZEM *et al.,* 2005a), geoquímicos sedimentar (SANDERS, 2005; RIBEIRO, 2006; COTOVICZ, 2006; COTOVICZ *et al.,* 2007a; 2007b; PIETZSCH, 2007; SANDERS *et al.,* 2008) e de gestão ambiental (CHAVES; ROBERT, 2003; KRUEGER, 2004; SENNES, 2004).

O conhecimento científico sobre o comportamento, a ciclagem, o balanço de massa, o potencial de eutrofização e exportação de material do estuário é de fundamental importância para a sustentabilidade e manejo do sistema, incluindo a bacia de drenagem e a zona costeira. Portanto, o presente trabalho procurou através da análise de alguns parâmetros físicos e biogeoquímicos avaliar a estrutura e funcionamento do ambiente quanto à origem e o destino da matéria biogênica (CNP) do sistema. As ferramentas utilizadas permitem obter informações genéricas, como o estado trófico e o potencial de eutrofização cultural do sistema. Para tanto, este estudo incluiu análises do comportamento físico-químico e do estado trófico das águas, a composição geoquímica dos sedimentos, bem como sua variação espacial ao longo do gradiente rio-mar/oceano.

1.2 OBJETIVO GERAL

Este estudo tem como objetivo geral investigar a origem, o metabolismo, o balanço de massa e o destino da matéria biogênica (C, N e P) em relação às forçantes hidrodinâmicas e meteorológicas no estuário da Baía de Guaratuba, PR.

1.2.1 Objetivos Específicos

a – Investigar em escalas temporais e espaciais as propriedades físico-químicas por meio de diagramas de mistura ao longo do gradiente estuarino;

b – Estabelecer, com base em dados pretéritos e atuais, os compartimentos estruturais e funcionais do sistema para a aplicação na elaboração do balanço de massa;

c – Elaborar o balanço de materiais conservativos (água e sal) e não conservativos (carbono, nitrogênio e fósforo), através da interface continente-mar através do modelo LOICZ (IGBP/ICSU);

d – Avaliar o metabolismo e a mensuração da produção primária a fim de aplicar na calibração e confecção do modelo empírico de produtividade para estuários conforme desenvolvido por Cole e Cloern (1987);

e – Identificar a origem, o estoque e o destino (taxas de exportação e acumulação) da matéria biogênica nos sedimentos identificando fontes de MO e reconstruir possíveis fases sedimentares do sistema no período recente.

2 BASE TEÓRICA

2.1 PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS E BIOGEOQUÍMICOS EM ESTUÁRIOS

Os estuários sempre despertaram interesse científico por constituírem ambientes de acumulação e transformações da matéria na interface continente-oceano, e conseqüentemente, por permitirem intensas e múltiplas atividades humanas (e.g. assentamentos urbanos, industriais, portuários, pesca, agricultura e recreação). São reconhecidos como os ecossistemas mais produtivos e biologicamente mais ricos das regiões costeiras (MANN, 1982; MAGALHÃES *et al*., 2002). Estes ambientes têm suma importância no armazenamento, na ciclagem de nutrientes, além da produção de matéria orgânica (NICHOLS, 1986a; 1986b; DAY *et al.*, 1989). Destacam-se na interface terra-mar como responsáveis pela maior fração global de aporte continental de matéria em suspensão e nutrientes (MILLIMAN; SYVYTSKI, 1992; HAY, 1998; VOROSMARTY; SAHAGIAN, 2000; JENNERJAHN; ITTEKKOT, 2002; SEITZINGER *et al*., 2003; SYVITSKI *et al.,* 2005; JENNERJAHN *et al.*, 2006), inclusive no Brasil (KNOPPERS *et al*., 1999a; LEÃO; DOMINGUES, 2000; EKAU; KNOPPERS, 2003; JENNERJAHN *et al.,* 2007).

O funcionamento de um estuário nos aspectos físicos e biológicos, em termos da aquisição e do processamento de seus produtos e na forma como interagem com o sistema continental e oceânico adjacente, constituem uma questão intrigante e vital para gerenciar as atividades e predizer o impacto potencial de ações humanas específicas (GREEN *et al.*, 1992). O entendimento da dinâmica estuarina depende, portanto, do entendimento mecanístico da variabilidade natural e cultural, da abundância e da composição da comunidade dos produtores primários associados aos processos físicos e geoquímicos que a controlam (LUCAS *et al.*, 1999; CLOERN, 1999). Os estudos da produtividade primária e de suas forçantes ambientais também representam um importante subsídio para o entendimento das relações tróficas nos ecossistemas costeiros (TUNDISI *et al*., 1973). A partir do conhecimento da estrutura trófica, pode-se estimar a disponibilidade de alimento para herbívoros e outros consumidores e, conseqüentemente, o potencial pesqueiro do ecossistema, permitindo a possibilidade de uma exploração econômica racional da região.

Apesar de constituírem áreas de trocas, fluxos de carbono e nutrientes, os processos que compõe os ciclos biogeoquímicos dos elementos C, N e P, para os sistemas costeiros, especialmente no hemisfério sul, são ainda pouco conhecidos (WALSH, 1988; WOLLAST,

1993; BRANDINI *et al.,* 1997; KNOPPERS *et al.,* 2006). Em adição ao aporte de nutrientes oriundo da rápida e eficiente reciclagem pelo sistema bêntico, fazem dos ecossistemas costeiros grandes receptores de nutrientes através da drenagem continental, da atmosfera e do sistema oceânico pelo processo de ressurgência e outros mecanismos de trocas de água em comparação com o oceano aberto (WOLLAST, 1993). Este material é reciclado em conseqüência do tempo de residência da água, da ação das marés, ondas e correntes, e da acentuada relação entre o sedimento e a coluna d'água (MCGLATHERY *et al.,* 2001; HUNG; KUO, 2002; HUNG; HUNG, 2003), que modificam a concentração, a natureza e o destino do material proveniente da drenagem continental (MORRIS, 1985; DAY *et al.,* 1989; BERLISKI *et al*., 2006). As mudanças abruptas do pH, turbidez, respiração e fotossíntese durante a mistura de água doce e marinha, principalmente na zona de máxima turbidez do estuário, atuam diretamente na alteração destes materiais (KNOPPERS *et al*., 2006). Portanto, para o entendimento da ciclagem dos elementos biogênicos em ecossistemas estuarinos, necessita-se de uma descrição quantitativa, em caráter temporal e espacial, das massas destes constituintes no sistema pelágico e bêntico, assim como dos fluxos entre os compartimentos continental e marinho (MORRIS *et al.*, 1982) (Figura 1).

A ação das marés pode também estar associada a outros processos, tais como as ondas induzidas pelos ventos (DEMERS *et al.,* 1987) que influenciam a distribuição da temperatura, salinidade, material particulado em suspensão, bem como a penetração da luz. Estas alterações levam as mudanças acentuadas nas associações biológicas, tais como aquelas dos organismos planctônicos em escalas de tempo, dos ciclos das marés, diurnas e sazonais. A variabilidade espacial torna-se mais pronunciada quando os aportes de água doce são significantes, com a formação de gradientes de salinidade bem definidos (LAPOINTE; CLARKE, 1992), estes, por sua vez, exercem profunda influência na circulação estuarina e nos processos biológicos e bioquímicos (DAY *et al.*, 1989). Um exemplo significante ocorre em áreas rasas onde as correntes de maré podem ser um importante agente de mistura vertical, acarretando uma elevação na taxa de produção primária na superfície devido à remineralização bêntica de nutrientes (NIXON, 1981). Por outro lado, as variações no regime meteorológico, as características geomorfológicas regionais e os impactos antropogênicos nas áreas costeiras estabelecem, em conjunto, o regime hidrográfico particular de cada região e conseqüentemente, as características taxonômicas e a dinâmica espaço-temporal das comunidades biológicas (BRANDINI *et al*., 1997).

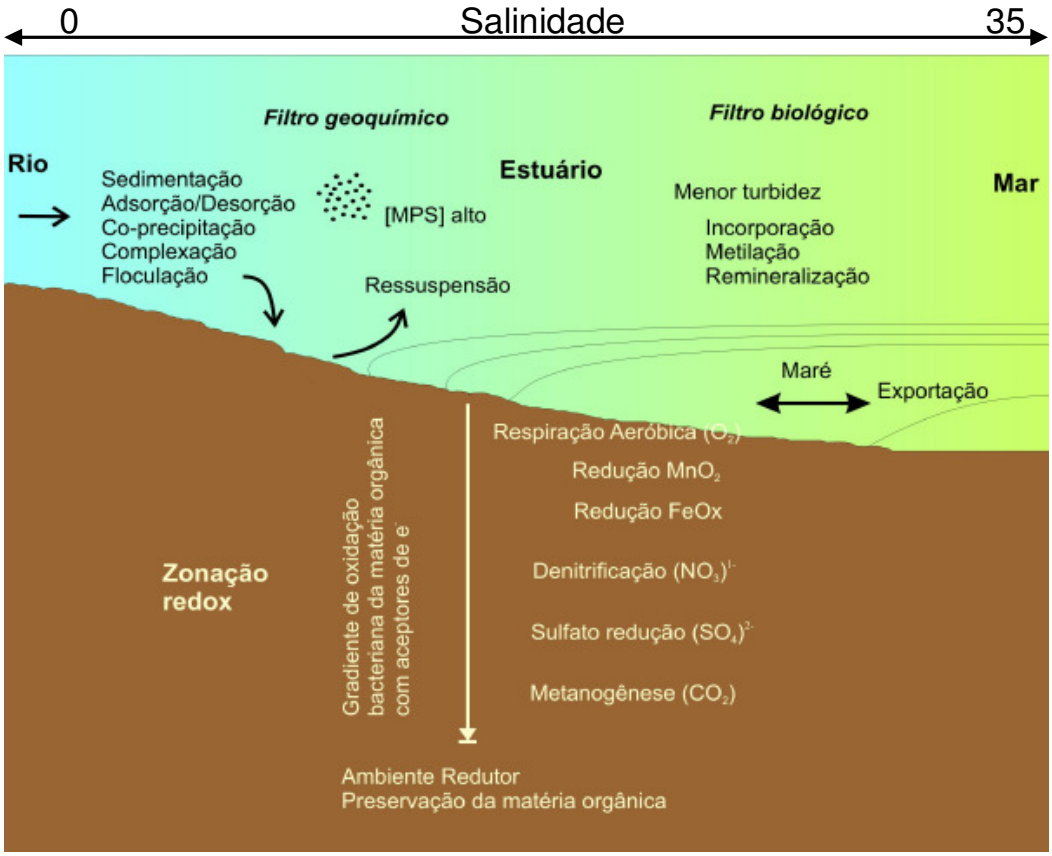


Figura 1: Processos físico-químicos e biogeoquímicos da matéria inorgânica e orgânica ao longo do gradiente salino na interface terra-mar. [Modificado de Ribeiro (2006)].

2.2 IMPACTOS ANTRÓPICOS E INTERFACE TERRA-MAR

Cerca de 50 % da população mundial habita a zona costeira, que representa 12 % da superfície terrestre e sustenta 25 % da produção primária global marinha, estocando mais de 80 % do carbono oceânico nos sedimentos da plataforma continental. Embora represente uma pequena fração da área e do volume dos oceanos, supre cerca de 70 % do estoque pesqueiro (BILLEN *et al*., 1991; MANTOURA *et al*., 1991; CROSSLAND *et al*., 2005).

As mudanças no nível do mar e no regime das correntes, do clima, dos processos morfológicos e dos fluxos de material entre a terra, atmosfera e oceanos são as principais causas de variabilidade natural. Nas últimas décadas os avanços da capacidade tecnológica humana vêm acelerando as taxas do aporte de matéria e aumentando sua influência na variabilidade destes ecossistemas (STEFFEN *et al.,* 2004). Impactos antrópicos múltiplos nas bacias de drenagem, tais como o desmatamento, a agricultura (erosão, uso de fertilizantes e a produção animal), a urbanização, a industrialização, a mineração e a reestruturação física

(barragens, reservatórios, retificações, portos e proteções), estão gerando modificações no balanço hídrico biogeoquímico, no metabolismo e na qualidade da água dos ecossistemas lacustres, estuarinos e costeiros. Estes impactos resultam em alterações dos fluxos de água e matéria na interface terra-mar (JICKELLS, 1998; WCD, 2000; CROSSLAND *et al*., 2005; SYVITSKI *et al*., 2005) incluindo aqueles da costa tropical e subtropical brasileira (KNOPPERS *et al.,* 1999b).

Os impactos na zona costeira podem ter origem local, regional e mundial, e o entendimento destes, obrigatoriamente envolve as mudanças globais, incluindo o clima. A preocupação atual com estes impactos reflete-se na existência de programas (LOICZ-IGBP, GOO, UNEP-SCOPE, JOFS) que abordam a interface terra-oceano e os vários aspectos do papel destes sistemas de transição.

O programa LOICZ-IGBP (LOICZ, 2006) levanta questões de grande interesse atual, envolvendo o transporte de matéria, seus mecanismos de controle e impactos antrópicos na interface terra-mar e sua zona costeira, tais como: a) Os sistemas costeiros, como estuários, servem como uma fonte ou um sumidouro de matéria biogênica para a zona costeira? b) Como o metabolismo líquido do sistema está sendo alterado pelas intervenções humanas e afetando as mudanças dos fluxos e o balanço de materiais? c) Qual é a diversidade espacial e a dinâmica temporal da produtividade, dos fluxos e do metabolismo da zona costeira em função da sua tipologia local e regional? d) Quais são as conseqüências das alterações da zona costeira quanto aos fluxos de água e matéria no quadro das mudanças globais?

Neste contexto, enquadram-se as estimativas dos balanços biogeoquímicos e do processo de eutrofização, relacionados à mobilização e emissão de nutrientes pelas atividades antrópicas nas suas bacias e seu destino na zona costeira (CROSSLAND *et al.,* 2005).

A maior parte das informações detalhadas sobre o funcionamento dos processos fundamentais que operam em estuários foram obtidas em sistemas temperados de pequeno e médio porte, bem como nos sistemas tropicais com elevado aporte e dispersão referentes aos grandes rios mundiais (MEYBECK, 1993; WRIGHT; NITTROUER, 1995; HAY, 1998).

Pouco se sabe sobre estuários tropicais e subtropicais úmidos e sobre seus rios de pequeno porte que, devido ao grande número, também contribuem de forma significativa no balanço de água e matéria dos oceanos (MILLIMAN; SYVITSKI, 1992). Entretanto, está cada vez mais difícil sintetizar informações sobre os processos naturais destes estuários, isto porque a maioria deles vem sendo alterada por intervenções humanas, como citadas acima,

interferem na qualidade da água dos sistemas costeiros (MEYBECK, 1993; ITTEKKOT *et al*., 2000; LOICZ, 2001; RABOUBILLI *et al*., 2001; RICHTER *et al*., 2001; MEYBECK, 2003).

2.3 ABORDAGENS METODOLÓGICAS

A biogeoquímica estuarina adota uma série de métodos e abordagens desde as mais simples às mais complexas. Tais abordagens permitem inferir sobre aspectos estruturais e funcionais do sistema, incluindo potencial de eutrofização, estado trófico, balanço de entrada, retenção e exportação dos nutrientes que variam no espaço e no tempo. Soma-se a estes a quantificação de fluxos, das taxas de respiração e produção ao longo da mistura estuarina, do balanço de massa e a quantificação da exportação perante medições *in situ*, a compreensão dos ciclos de maré e acumulação no sedimento, utilizando-se de marcadores de taxas de sedimentação. Estes conhecimentos têm-se mostrado de grande valia na caracterização ambiental dos sistemas estuarinos.

2.3.1 Ganhos e perdas de matéria no estuário

Materiais provenientes do aporte fluvial são transportados e transformados durante a sua passagem ao longo da área de mistura estuarina (BURTON; LISS, 1976; HEAD, 1985; MORRIS, 1985). Uma das maneiras clássicas de identificar os ganhos e perdas, bem como os sítios de transformação de partículas e substâncias em estuários, consiste em comparar a concentração da espécie química de interesse em função da salinidade. O resultado representa a propriedade conservativa do processo de diluição de água doce à marinha (LISS, 1976; HEAD, 1985) (Figura 2).

Os materiais, ao percorrerem o sistema estuarino, podem demonstrar um comportamento não conservativo. Suas concentrações podem ser alteradas por processos físico-químicos durante o seu transporte do rio ao mar, apresentando padrões de dispersão desproporcional à linha teórica de diluição, que no diagrama representa uma linha reta entre as concentrações das fontes fluvial à marinha. Estes desvios observados indicam a ocorrência de processos físico-químicos e biogeoquímicos, que resultam na adição e/ou remoção dos constituintes da coluna d'água. A distribuição das concentrações em relação à linha teórica de diluição pode ser côncava, que indica uma perda ou remoção do material durante a diluição, ou convexa, que sugere a presença de adição, ganho ou fonte no sistema (LISS, 1976; HEAD, 1985).

Os processos que regulam as fontes (ganhos) ou sumidouros (perdas) dos elementos no estuário são: i) os fluxos advectivos e difusivos; ii) reações químicas, (precipitação, adsorção, desorção e floculação); iii) assimilação biológica e denitrificação; iv) degradação da matéria orgânica e excreção (PRITCHARD; SCHUBEL, 1981). Aos processos naturais, somam-se os aportes antrópicos, tais como o aporte de efluentes domésticos e industriais.

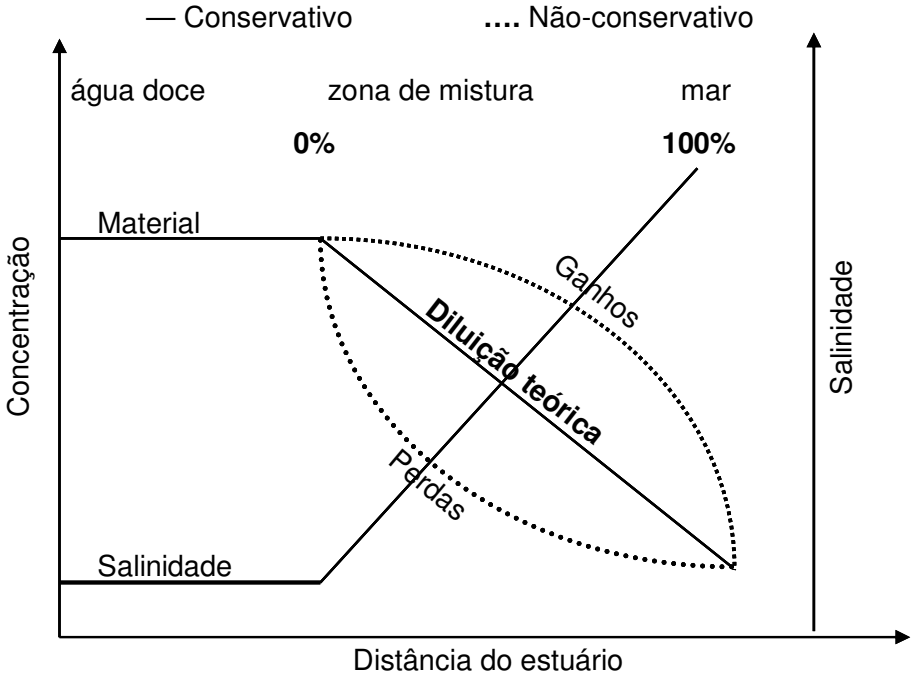


Figura 2: Diagrama de mistura demonstrando os processos em relação ao comportamento conservativo e não conservativo dos constituintes em estuários. A linha pontilhada indica ganhos ou perdas em relação à linha cheia (diluição teórica) da água doce à marinha. [Modificado de Liss (1976)].

2.3.2 Balanço de massa

Os ciclos biogeoquímicos dos nutrientes relacionam um conjunto de processos que regulam a sua presença, concentração e especiação dentro de um ecossistema. Estes processos são avaliados através de estudo do balanço entre os processos de produção e decomposição de matéria orgânica e também da alteração antropogênica destes balanços. Estas informações fornecem dados sobre a base da estrutura da cadeia trófica e implicações sobre os ciclos biogeoquímicos.

Um dos modelos utilizados pelo programa LOICZ *(Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone)* é o de balanço através de modelo de caixas *(Budget Model)*, que tem como base a determinação matemática do balanço de massa de uma determinada substância (água e

nutrientes) em uma área geográfica, num tempo específico (dia, mês, ano, dentre outros). Neste caso, o modelo pode ser considerado como a representação simplificada de alguns aspectos do mundo real através de um modelo matemático representado na simplificação de uma série de equações matemáticas (GORDON *et al*., 1996).

O modelo proposto por Gordon *et al*. (1996) considera o sistema de estudo como uma "caixa preta" cujo volume constante, é definido pelo conceito de estado estacionário ou *"steady state"*, e baseia-se na conservação de massa, onde o balanço desta corresponde à igualdade entre a entrada e a saída. A diferença entre os materiais exportados do sistema (∑ saídas) e dos materiais importados do sistema (∑ aportes) é explicada pelos processos que ocorrem dentro do sistema (∑ [regeneração – consumo]) (Figura 3).

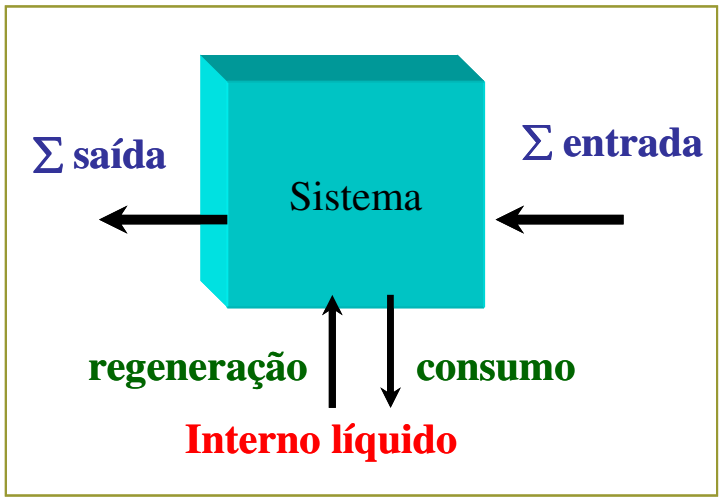


Figura 3: Esquema de um modelo de balanço de massa utilizado pelo programa LOICZ *(Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone).* [Fonte: Gordon *et al*. (1996)].

Este modelo, em termos gerais, segue quatro passos: a) confecção de um balanço de água; b) balanço de sal (material conservativo); d) balanço de materiais não conservativos (C, N e P); e) avaliação do metabolismo do sistema inferido através de ligações estequiométricas de C:N:P. Os principais processos biogeoquímicos envolvidos na modelagem são as entradas a partir de ecossistemas adjacentes (rio, mar, manguezais, entre outros) e antropogênicos tais como efluentes domésticos e industriais, além dos processos metabólicos nestes ecossistemas (GORDON *et al*., 1996; CROSSLAND *et al.,* 2005).

2.3.3 Produção primária e metabolismo

Além da avaliação do comportamento dos constituintes ao longo do gradiente salino e do balanço de massa, outra maneira de averiguar o metabolismo líquido do ecossistema é através da quantificação das taxas dos processos de produção e respiração. Tais processos autotróficos de produção de matéria orgânica (produção primária) é principalmente a fotossíntese e, em menor escala, a quimiossíntese. A autotrofia líquida ocorre quando um estuário apresenta uma produção (P) maior que a mineralização/decomposição (D) ao longo de um determinado período de tempo (P>D). Por outro lado, os processos heterotróficos de decomposição de matéria orgânica são constituídos pela respiração e fermentação. Ou seja, quando os processos de mineralização superam os de produção (P<D) tem-se a heterotrofia liquida (CARMOUZE, 1994).

Uma das maneiras de se estimar a produtividade em sistemas estuarinos é através da calibração de um modelo empírico de Cole e Cloern (1987), utilizando dados de produção primária *in situ,* contra parâmetro compostos tais como a clorofila-*a*, a profundidade da zona fótica, e a radiação fotossinteticamente ativa, permitindo assim a estimativa da produtividade para o sistema. O uso de modelos na simulação da produtividade é altamente utilizado como importante ferramenta para estudos de gerenciamento em ecossistemas marinhos costeiros. Estes modelos têm sido amplamente utilizados em sistemas estuarinos tais como Baía de Narragansett (KREMER; NIXON 1978), Baía de Chesapeake (CERCO; COLE 1994), Delaware (CERCO *et al.,*1994), lagoa de Venice (BERGAMASCO *et al.,* 1998) e estuários sul africanos (ANANDRAJ *et al.,* 2007).

2.3.4 Origem e acumulação de matéria orgânica sedimentar

A acumulação da matéria orgânica nos sedimentos de estuários, baías e lagoas é composta por uma mistura de material particulado e dissolvido proveniente de várias fontes autóctones e alóctones (ALONGI, 1998). Considerando-se a sua origem, a maior fonte de matéria orgânica autóctone para os sedimentos estuarinos são os detritos de organismos unicelulares do fitoplâncton. Os detritos de plantas terrestres correspondem a uma importante fonte de matéria orgânica alóctone, incluindo os efluentes domésticos e industriais, além do escoamento superficial (MEYERS, 1997; MIDDELBURG; NIEUWENHUIZE, 1998).

A degradação da matéria orgânica é acelerada na zona fótica, onde uma proporção superior a 95 % é mineralizada por processos biológicos, e intensificada na superfície bioturbada dos sedimentos (HAAS *et al.,* 2002). Uma pequena proporção da matéria orgânica primária e secundária é preservada nos sedimentos, e, portanto, este material constitui o

registro orgânico geoquímico do ambiente estudado. As condições ambientais e as circunstâncias de sua deposição determinam o quanto a matéria orgânica original resiste para passar a fazer parte do registro sedimentar (CANFIELD, 1994; GOÑI *et al.,* 1997; MEYERS, 1997; GOÑI *et al.,* 2003).

Apesar das perdas na diagênese, e de alguns de seus componentes biomarcadores, vários parâmetros são indicadores relativamente seguros de fonte da matéria orgânica (KILLOPS; KILLOPS, 2003). As composições elementares e isotópicas fornecem um registro da origem biológica da matéria orgânica depositada em sedimentos de lagos, estuários e oceanos ao longo do tempo. A identificação da origem e da qualidade e/ou natureza da matéria orgânica no sedimento pode ser realizada utilizando diversos marcadores orgânicos geoquímicos que se caracterizam pela natureza específica, resistência aos processos de degradação e estabilidade química temporal (ALONGI, 1998; MARTINS, 2005). Estes marcadores orgânicos são representados pela relação entre Carbono, Nitrogênio, P-fósforo, isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}C$) e nitrogênio ($\delta^{15}N$), a composição dos fenóis das ligninas (HEDGES e ERTEL 1982; GONI *et al.,* 1990; 1995), bem como a quantificação microscópica da origem da matéria orgânica (EGLINTON; MURPHY, 1969; LIBES, 1992; KILLOPS; KILLOPS, 2003).

A utilização de testemunhos para a obtenção da distribuição vertical das fácies sedimentares pode fornecer informações sobre as concentrações dos marcadores analisados associados às estimativas de taxas de sedimentação, obtidas através do radioisótopo de ^{210}Pb. Estes testemunhos permitem estimar a taxa de acumulação do composto, como também, a reconstrução histórica da origem do material depositado. As mudanças dos sinais isotópicos da origem da matéria orgânica dado pelos $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$, das concentrações e das taxas de sedimentação fornecem informações sobre eventuais impactos naturais ou antrópicos oriundos da bacia de drenagem ou do próprio estuário, que por sua vez podem ou não estar relacionadas às atividades humanas (LIBES, 1992; ALONGI, 1997; MEYERS, 1997).

3 ÁREA DE ESTUDO

3.1 A INTERFACE TERRA-MAR DO ESTADO DO PARANÁ

A interface terra-mar do estado do Paraná (25º19”S – 25º58’30”S, 48º06”W – 48º35’30”W) no sul do Brasil (Figura 4) é caracterizada por formações distintas: i) a planície costeira formada durante o quaternário, com uma linha de costa de 105 km de extensão e uma área total de 6600 km^2; ii) e a Serra do Mar se expande cerca de 40-60 km costa adentro e caracteriza-se por escarpas abruptas e de alto relevo que atinge cerca de 1000 a 1500 m de altitude seguindo até o primeiro planalto (MAACK, 1968; BIGARELLA *et al.,* 1978; ANGULO, 1992; 1993).

Na região das planícies também ocorrem morros e colinas sustentados por rochas do embasamento pré-cambriano e, em alguns casos, por sedimentos cenozóicos. O interior das baías apresenta uma forma recortada e uma constituição granulométrica geralmente lamosa. A faixa entre-marés apresenta-se coberta por manguezais, com uma extensão no interior dos complexos estuarinos-lagunares paranaenses estimada em 310 km^2 (ANGULO, 1993).

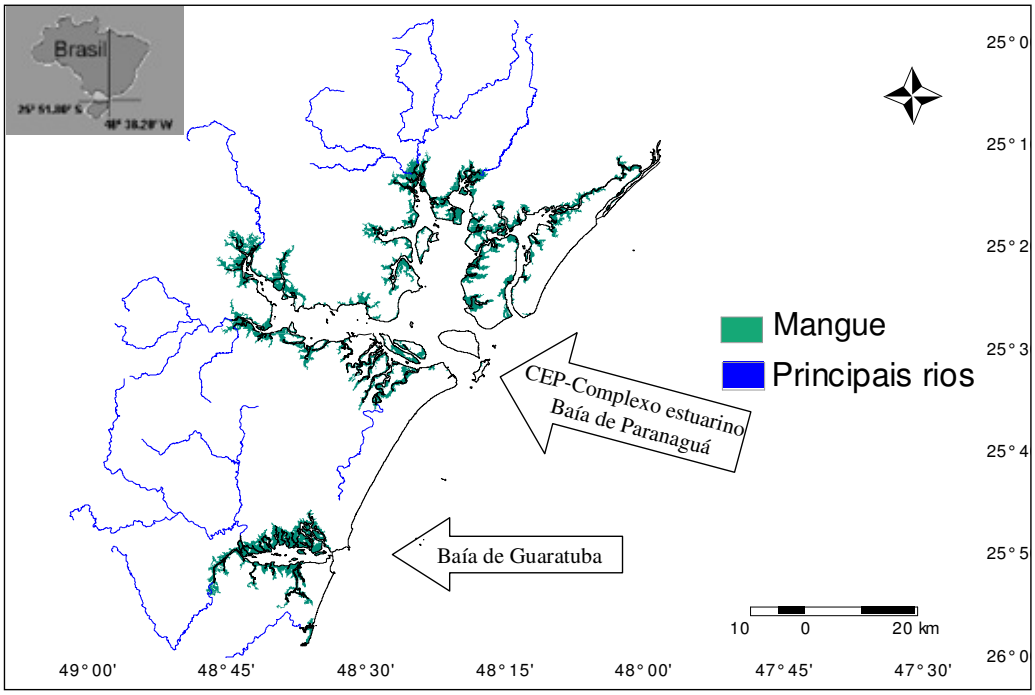


Figura 4: Mapa do litoral paranaense mostrando os principais rios e manguezais, com o Complexo Estuarino de Paranaguá ao norte e a Baía de Guaratuba ao sul. [Fonte: Lab. Oc. Costeira e Geoprocessamento CEM/UFPR (2005)].

3.2 ESTUÁRIO DA BAÍA DE GUARATUBA

3.2.1 Bacia de drenagem

As bacias hidrográficas que deságuam na Baía de Guaratuba apresentam uma extensão total de 1724 km^2 com uma densidade de drenagem de 1,87 rios por km^2 (NOERNBERG *et al.*, 2004) (Figura 5). O aporte de água doce é proveniente de dois rios principais, o Cubatão ao Norte e o São João ao Sul, que nascem na Serra do Mar e apresentam mais de 80 $m^3.s^{-1}$ de vazão. A bacia do Rio Cubatão é a mais expressiva da região (1085,72 km^2) e encontra-se localizada em uma Área de Proteção Ambiental (APA), com cobertura vegetal íntegra e bem preservada da Mata Atlântica Brasileira (IPARDES, 2000; MARONE *et al.,* 2006).

Os principais rios que formam as baías litorâneas apresentam seu curso superior localizado na área serrana, região metropolitana de Curitiba. A região de serra e morros apresentam alta instabilidade natural, devida à acentuada declividade (maior que 45º) associada ao grande desnível entre o planalto e o nível do mar (ANGULO, 1992, OKA-FIORI; CANALI, 1998). Nas regiões baixas, os rios correm em calhas rasas e largas com meandros (BIGARELA *et al*., 1978).

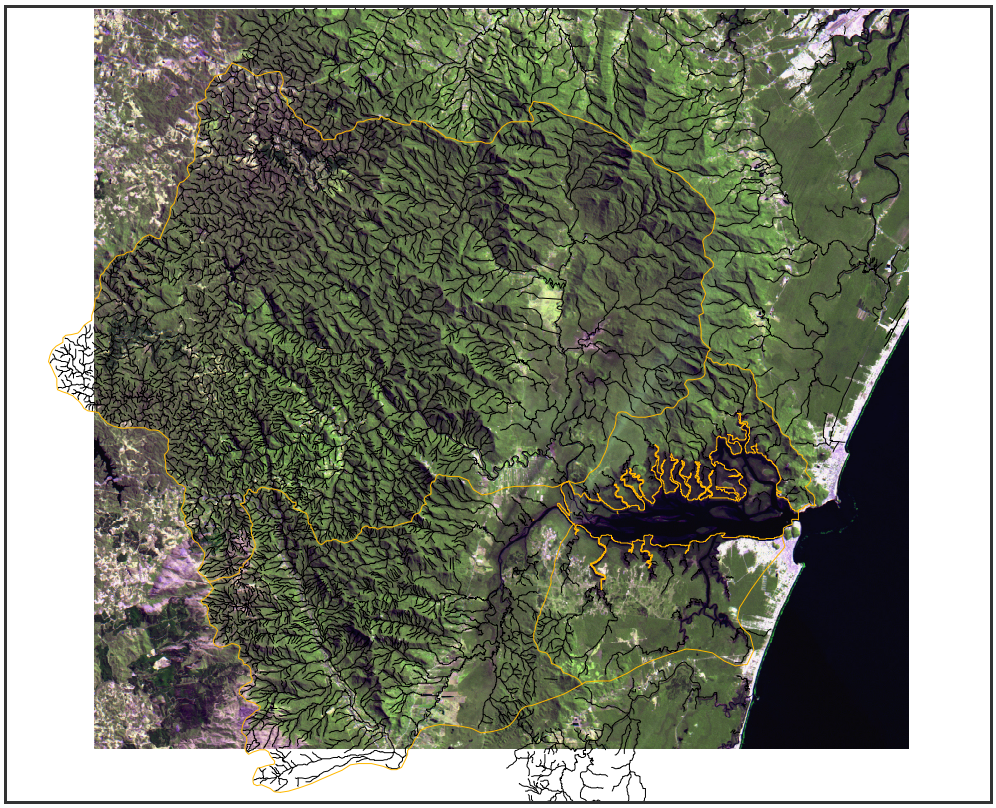


Figura 5: Imagem de satélite representando as bacias de drenagem que deságua no estuário da Baía de Guaratuba. [Fonte: Lab. Oc. Costeira e Geoprocessamento CEM/UFPR (2005)].

As bacias desta região constituem importantes reservas de água e apresentam considerável potencial de escoamento, o que faz alguns rios possuir potencial hidroelétrico apreciável. Na bacia hidrográfica de Guaratuba na região serrana, encontram-se as usinas Guaricana (22.500 Kw) localizada na bacia do Rio São João e a Chaminé (22.500 Kw) na bacia do Rio Arraial, ambas a 200 m de altitude que são utilizadas na geração de energia (MAACK, 1968; BIGARELLA *et al.,* 1978; ÂNGULO, 1993; ZEM *et al.,* 2005a). Os rios São João e Arraial são formadores do Rio Cubatão, que juntamente com os rios Cubatãozinho e Negro vão formar a maior bacia de drenagem que deságua na Baía de Guaratuba (1085,7 km^2).

3.2.2 Condições Climáticas

O clima da região, segundo classificação de Koeppen, é do tipo Cfa; onde: C= pluvial temperado; f= sempre úmido com chuvas em todos os meses do ano; a= temperatura média do mês mais quente acima de 22 ºC. O período mais chuvoso corresponde ao verão, com picos em fevereiro, o mais seco ocorre no inverno, principalmente entre Julho e Agosto (BARROS JR, 1997; LANA *et al.,* 2001). Segundo IPARDES (1990), o clima é definido como subtropical úmido mesotérmico com verão quente, sendo a temperatura o principal elemento regionalizador do clima do litoral paranaense. A temperatura média anual do ar fica em torno de 21 ºC. Segundo Jacobi (1953), a temperatura chega a ultrapassar 28 ºC e baixar a pelo menos 15 ºC conforme a estação do ano.

A pluviosidade anual média de 1988 mm foi registrada para a Baía de Guaratuba, enquanto nas proximidades (Serra do Mar), foram verificados valores mínimo de 1275 mm e máximo de 3187 mm (SIMEPAR; ANEEL, 2005). Os maiores valores ocorrem durante o verão e os menores durante o inverno, condições climáticas estas que constituem mecanismos de importância primária para o funcionamento e saúde do ecossistema em questão. Os ventos predominantes são de sentido SE, E e NE, e os mais fortes são dos quadrantes S e SSW, enquanto a ocorrência de frentes frias é freqüente nos meses de final de inverno.

3.2.3 Caracterização física do sistema

A Baía de Guaratuba (25º47’40” - 25º54’52” S e 48º30’48” - 48º44’27” W) é um estuário encaixado na planície costeira do litoral sul do Estado do Paraná no município de Guaratuba. Localiza-se na porção meridional, tendo como limites as escarpas da Serra do

Mar a Oeste, e o Oceano Atlântico a leste (Figura 6). A baía está delimitada na margem sul pela cidade de Guaratuba (33.058 hab.) e na margem norte pelo município de Matinhos (32.240 hab.) (IBGE, 2005).

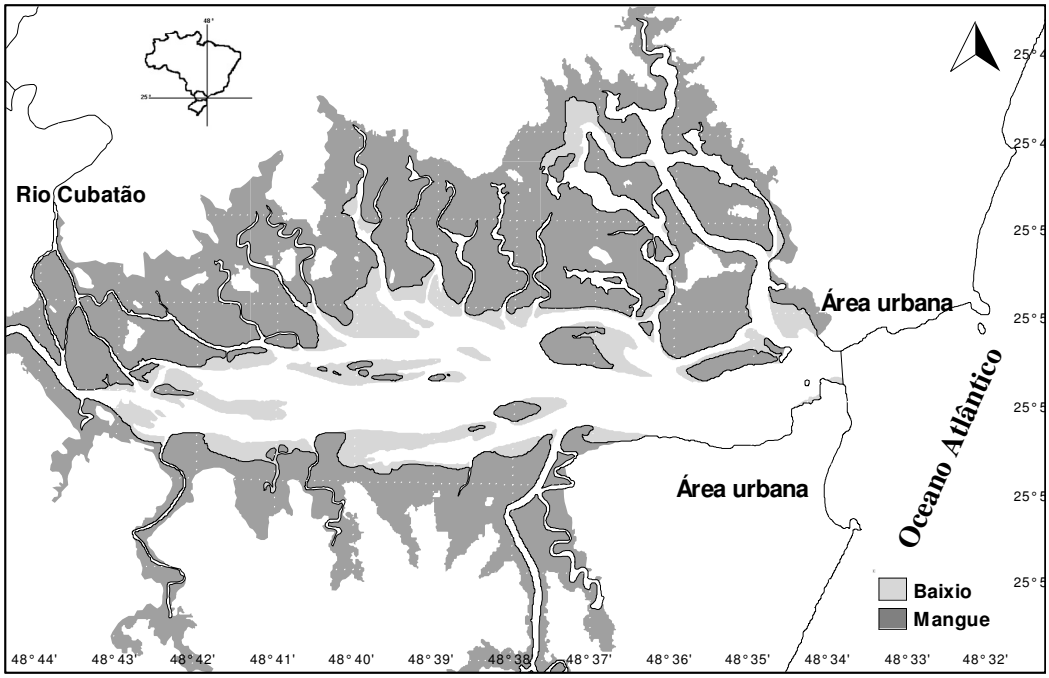


Figura 6: Mapa da Baía de Guaratuba destacando as áreas urbanas (Cidade de Caioba ao Norte e Guaratuba ao Sul), regiões de manguezais e baixios. [Fonte: Lab. Oc. Costeira e Geoprocessamento CEM/UFPR (2005)].

Caracteriza-se por ser um estuário raso com aproximadamente 24 % da área líquida da baía composta por ambientes com bancos de lama e areia (MARONE *et al.,* 2006) e 15 % da área com profundidade média de 3 m, que em alguns pontos alcança 6 m (CHAVES; CORRÊA, 1998). Os extensos baixios e planícies de maré ficam expostos em condições de baixa-mar de sizígia. Observam-se também numerosos canais e ilhas e extensos manguezais margeando quase todo seu perímetro (ANGULO, 1993).

A área líquida da Baía de Guaratuba de 50,2 km^2 prolonga-se por 15 km para dentro do continente, com uma largura máxima de 3 km, onde a linha da maré baixa é de 10 km se consideradas as planícies de maré. Apresenta uma foz estreita que se comunica com o Oceano Atlântico por uma abertura de aproximadamente 500 metros de largura com profundidade de 27 m (JACOBI, 1953; MARONE *et al.,* 2006). O tempo médio de residência das águas na baía é de aproximadamente 9,3 dias (MARONE *et al.,* 2006).

A salinidade da água atinge os valores mais elevados no inverno (37) e os mais baixos no verão (3) (JACOBE, 1953). Em eventos extremos de fortes chuvas a salinidade na desembocadura chega próxima à zero, inviabilizando o cultivo camarão nesta região, segundo informações de pescadores e moradores locais.

A estratificação da coluna d'água pode inicialmente ser atribuída às características geomorfológicas da baía, com a presença de um estreito e profundo canal na desembocadura e profundidades menores no interior, além da extensa bacia de drenagem (MARONE *et al*., 2006). Em diferentes escalas de tempo o estuário pode mudar de águas bem estratificadas para águas bem misturadas, dependendo principalmente de fatores como a maré e a mistura pelos ventos (NOERNBERG *et al.,* 2004). Esta estratificação se intensifica em situações de maré de quadratura e de baixa descarga de água doce no sistema, intensificando a componente baroclínica da força do gradiente de pressão. Por outro lado, nas situações de maré de sizígia e/ou elevada descarga de água doce, os processos de difusão turbulenta se intensificam, resultando em uma coluna d'água menos estratificada. A Baía de Guaratuba é um sistema mais estratificado que o de Paranaguá localizado adjacente a Guaratuba, apesar de este apresentar uma área 12 vezes maior e densidade de drenagem ligeiramente menor (NOERNBERG *et al.,* 2004; MARONE *et al.,* 2006). Portanto, a Baía de Guaratuba pode ser colocada no grupo de sistemas costeiros semi-fechados, onde a principal forçante é a maré, seguida pela descarga dos rios.

As marés são caracteristicamente semi-diurnas, alcançando amplitudes máximas e mínimas de 2,0 e 0,5 m (MARONE *et al.,* 2006). Os únicos registros sobre ondas na região (PORTOBRAS, 1983) foram realizados durante cinco meses, e as maiores alturas foram observadas nos quadrantes ESSE e SE. O regime de ondas está vinculado aos seus longínquos centros de geração em áreas oceânicas distantes, com ondas mais altas provenientes dos quadrantes ESSE e SE e direção média principal de chegada SE, gerando uma deriva litorânea orientada para norte que é intensificada em eventos de chegada de sistemas frontais (RIBEIRO, 2006).

Em relação aos processos de transporte é possível identificar a existência de extensos baixios em forma de arco, que se estendem da desembocadura em direção ao mar na plataforma continental, configurando um delta de maré vazante (ÂNGULO, 1992), onde foi notada a eficiência de transporte nas correntes de maré vazante (SALAMUNI; BIGARELLA, 1962; ÂNGULO,1993).

Os mapas batimétricos e de distribuição dos sedimentos de fundo cedidos por Zem *et al*. (2005a) indicam que a Baía de Guaratuba possui características sedimentológicas e morfológicas espacialmente diversificadas, resultado da complexa interação entre a hidrodinâmica, a geomorfologia e o leito estuarino. Segundo estes autores, a baía pode ser classificada em três grandes áreas:

1 – setor montante ou de domínio fluvial: ocorrem processos de transporte e sedimentação, e a conformação do fundo parece estar sendo influenciada principalmente pela descarga fluvial;

2 – setor intermediário ou de amortecimento: onde os padrões de distribuição dos sedimentos nas diferentes profundidades são resultados do decréscimo das correntes, relacionado tanto à diminuição do aporte de águas fluviais quanto à necessidade das águas se redistribuírem numa maior e mais irregular superfície de inundação, caracterizando ambientes de baixa energia. Nesta área, os fundos são rasos e representados por baixios e planícies de maré;

3 – setor de domínio da desembocadura ou de alta energia: esta região é caracterizada por canais profundos (variando entre 5 e 27 m) e por depósitos arenosos formados por processos de arrasto e saltação, caracterizando um ambiente de alto hidrodinamismo, onde provavelmente predominam processos erosivos e sedimentos inconsolidados.

Classificação similar foi sugerida por Mizerkowski (2005) em seu trabalho sobre a qualidade de água na Baía de Guaratuba, utilizando o gradiente de salinidade e parâmetros físico-químicos da água. O mesmo padrão foi notado por Sanders (2005), principalmente para teores de matéria orgânica e fluxos de mercúrio. Ribeiro (2006) evidenciou um gradiente espacial nítido de concentrações de metais nos sedimentos (Al, Fe, Ti, Mn, Cr e Ni) em três compartimentos da baía, diminuindo desde fontes fluviais até a desembocadura do estuário. Cotovicz *et al.,* (2007a e 2007b) verificou um gradiente geoquímico horizontal crescente de jusante para montante da baía, com as maiores concentrações de P nos sedimentos relacionadas à maior porcentagem de finos, a baixa hidrodinâmica e a maior aporte de matéria orgânica fluvial.

3.2.4 Uso do solo e possíveis impactos antrópicos

O desenvolvimento urbano concentra-se na região da desembocadura, com maior impacto nas margens sul, onde esta localizada a cidade de Guaratuba (ZEM *et al.,* 2005a). As

principais atividades desenvolvidas na região são o turismo, a pesca do camarão, o cultivo de ostras e camarão (em menor escala), e a agricultura, principalmente o plantio intensivo de banana na área a montante da baía. Na plataforma continental adjacente ocorre a pesca empresarial de mercado (ANDRIGUETTO, 1999), predominando o arrasto de camarão, enquanto a pesca artesanal se restringe próximo e/ou ao interior da baía. Nas últimas três décadas, a desembocadura da Baía de Guaratuba vem sofrendo forte pressão urbana devido ao desenvolvimento das cidades às suas margens, e utilizam a sua vocação turística como importante recurso financeiro, já que as praias e a própria baía oferecem boas opções de lazer e recreação.

Em relação aos aspectos antrópicos, as principais evidências estão relacionadas ao impacto ocasionado pela agricultura. Segundo Sanders (2005) tais alterações foram evidenciadas no aumento nas taxas de sedimentação, no fluxo de mercúrio (Hg) e ferro (Fe), indicando mudanças ambientais, como o desmatamento e aumento das atividades agrícolas na bacia de drenagem a partir da década de 1960. Todeschini (2004) sintetizou as principais atividades agrícolas em escala temporal desenvolvidas nas bacias de drenagens que por sua vez podem contribuir para os impactos antrópicos na bacia de drenagem (Tabela 1).

Tabela 1: Atividades agrícolas na bacia de drenagem do Rio Cubatão no município de Guaratuba.

Tipo de Cultivo	**Ano do início da atividade**	**Área cultivada**
Fazendas de banana	1980	2800 ha
Fazendas de arroz	1965	470 ha
Cultivo de palmáceas	NA	250 ha

[Fonte: Todeschini (2004)].

Segundo Todeschini (2004), no entorno do Rio Cubatão ocorre agricultura intensiva além da criação de gado. A vida sócio-econômica da maior parte da população ribeirinha, desde o início dos anos 80, é baseada no cultivo de banana (2800 ha), arroz irrigado (470 ha) e outros 250 ha no cultivo de palmáceas (pupunha, palmeira real, palmito *Jussara*). Tais cultivos utilizam-se de agrotóxicos (99 % dos produtores) e corretivos do solo (carbonato de cálcio) que provavelmente contaminam o mesmo curso d'água que é utilizado para uso doméstico dessas populações. Os agrotóxicos incluem herbicidas, fungicidas e inseticidas, (EMATER, 2004; TODESCHINI, 2004). Por outro lado, a partir de uma estimativa grosseira, foi verificado que somente 3 % da bacia de drenagem do Rio Cubatão com 1713 km^2 é

utilizada por área agrícola localizada principalmente nas áreas menos elevadas, o restante é essencialmente ocupada por vegetação de Mata Atlântica.

Ainda em relação à produção agropecuária dos municípios do entorno da baía, a cidade de Matinhos explora a avicultura, a agricultura permanente de banana (142 ton.), laranja (8 ton.), tangerina (17 ton.) e palmito (1 ton.) (IBGE, 2005). Os municípios de Guaratuba e Matinhos apresentam pecuária de bovinos (1770 cabeças) e frangos (8500 cabeças), agricultura permanente de banana (76334 ton.), laranja (96 ton.) maracujá (20 ton.) e tangerina (150 ton.). Além dos produtos acima mencionados como cultivo incluem-se o arroz, a cana-de-açúcar, a mandioca e o milho, importantes em certas épocas do ano para os dois municípios, principalmente devido à sazonalidade do fluxo turístico, para a qual é direcionada a produção nos meses de verão (IBGE 2005).

Além da agropecuária, atividades como o progressivo uso das águas para aqüicultura, a ocupação irregular e desordenada e a falta de tratamento de esgotos tem contribuído para aumentar a pressão sobre o sistema da baía, onde até 2003, o município contava com apenas 30 % das residências com manilhamento (SANTOS, 2003). A possibilidade de aumento de barragens, do turismo e as propostas de obras na infra-estrutura (ponte Caiobá-Guaratuba), de apoio ao turismo e à navegação, entre outras, demandam o conhecimento da ecologia, da hidrodinâmica, da qualidade da água e sedimentos, bem como o zoneamento ambiental da baía.

A flutuação populacional que a região sofre ao longo do ano também merece destaque. Na época de veraneio, principalmente no feriado de ano novo e no carnaval, a população das cidades de Guaratuba e Matinhos pode até triplicar. A circulação de embarcações é constante ao longo do ano, mas, nos meses de verão, o fluxo é exacerbado principalmente na travessia de *ferry-boat* que liga a cidade de Guaratuba ao balneário de Caiobá (cidade de Matinhos).

Apesar de toda a problemática acima exposta, 95 % da área total dos 1316,51 km^2 que constitui o município de Guaratuba fazem parte da APA (Área de Proteção Ambiental Estadual de Guaratuba) instituída pelo Decreto n.º1.234/92. A APA é composta pelos municípios de Guaratuba, Matinhos, São José dos Pinhais, Tijucas do Sul e Morretes, que englobam porções da mata atlântica, várzeas, mangues, lagoas e parte da baía. O Município de Guaratuba abriga ainda dois parques, o Parque Estadual do Boguaçu (6.600,64 ha), criado pelo Decreto Estadual n.º 40.056/98, e o Parque Nacional Saint Hilaire-Lange (25.000 ha), criado pela Lei Federal n.º 10.227/01, elevando o grau de comprometimento da região em relação às fragilidades ambientais. Essas unidades de conservação objetivam preservar

belezas cênicas, proteger recursos hídricos e incentivar o desenvolvimento regional, através da conservação e uso sustentável dos recursos naturais, além servir como zona-tampão entre áreas de proteção mais rigorosas.

A Baía de Guaratuba apresenta uma natureza exuberante, com bosques de manguezais e marismas ainda preservados, principalmente na margem norte, além de abrigar uma das florestas mais ricas e ameaçadas no mundo inteiro, a Mata Atlântica. Segundo Chaves e Bouchereau (2000), a baía abriga populações de peixes para fins reprodutivos, constituindo um local importante no ciclo de vida de diversas espécies estuarinas e marinhas que ocupam a região costeira.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 ESTRATÉGIAS DE AMOSTRAGEM E OBTENÇÃO DE DADOS

O trabalho compreende 4 etapas que no seu conjunto passam a dar suporte ao conhecimento da estrutura e funcionamento biogeoquímico do estuário:

Etapa 1: Comportamento dos parâmetros físico-químicos e biogeoquímicos ao longo da zona de mistura estuarina, desde a fonte fluvial até a marinha

Para esta etapa, foram utilizados dados pretéritos obtidos durante um ciclo anual com 6 coletas na maré de quadratura e 6 na sizígia, realizada por Mizerkowski em 2005 (Figura 7A). Foram realizadas ainda campanhas de varredura horizontal e vertical em junho de 2004 e fevereiro de 2005 (Figura 7B), fevereiro e março 2006 (Figura 7C e 7D).

A figura 8 apresenta a cronologia das campanhas de amostragens e a natureza dos dados utilizados conforme os objetivos propostos neste estudo. Os blocos de dados são referente a coluna d'água (dados pretéritos, campanhas espaciais e produção primária) e sedimentos (superficial e testemunhos).

As campanhas de 2004 à 2006 foram executadas com uma maior malha amostral incluindo rios, canais de mangue e efluentes, principalmente a de março 2006 (n= 102) onde foram amostradas as fontes fluviais e dos manguezais, com maior refinamento desde a salinidade entre 0 a 5, e com menor detalhamento até a salinidade 35, na desembocadura do sistema. Na tabela 2 estão representadas as datas das campanhas com horário, condições da maré, estrato amostrado e número de amostras. O anexo A e B representam as condições dos ciclos das marés para cada dia amostrado.

Etapa 2: Construção do Balanço de Massa

Para a construção do balanço de massa conforme o modelo LOICZ (GORDON *et al*., 1996) foram utilizados dados de Mizerkowski (2005), considerando diversas escala no tempo e no espaço (Figura 7A).

Etapa 3: Produção Primária

Realização de experimentos de produção primária utilizados na calibração de um modelo empírico para a obtenção das estimativas de produtividade dos demais setores e campanhas, bem como para estudos futuros (Figura 7E). O anexo C representa os ciclos das marés nos dias dos experimentos *in situ*.

Etapa 4: Origem e destino da matéria orgânica sedimentar

A origem e destino da matéria orgânica sedimentar foram investigados utilizando amostras de sedimento superficial e testemunhos (Figura 7F), na campanha de junho de 2004.

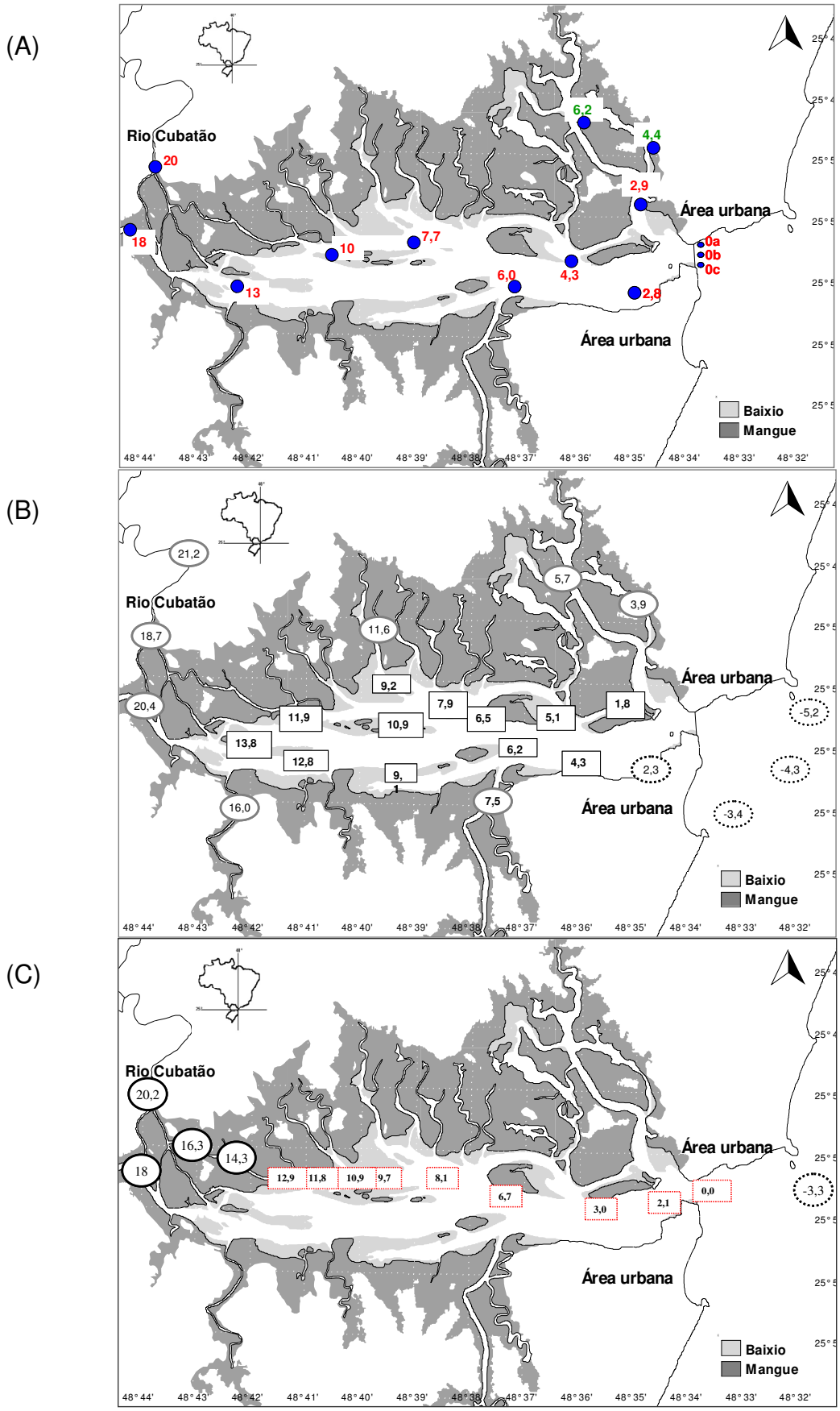


Figura 7: (A) Mapa com as estações de coleta relacionadas os dados pretéritos (DP), 0a, 0b e 0c = 0 km, representando o transecto no canal; (B) das campanhas de água realizadas em Junho de 2004 e Fevereiro de 2005; (C) Fevereiro de 2006, na Baía de Guaratuba.

(D)

(E)

(F)

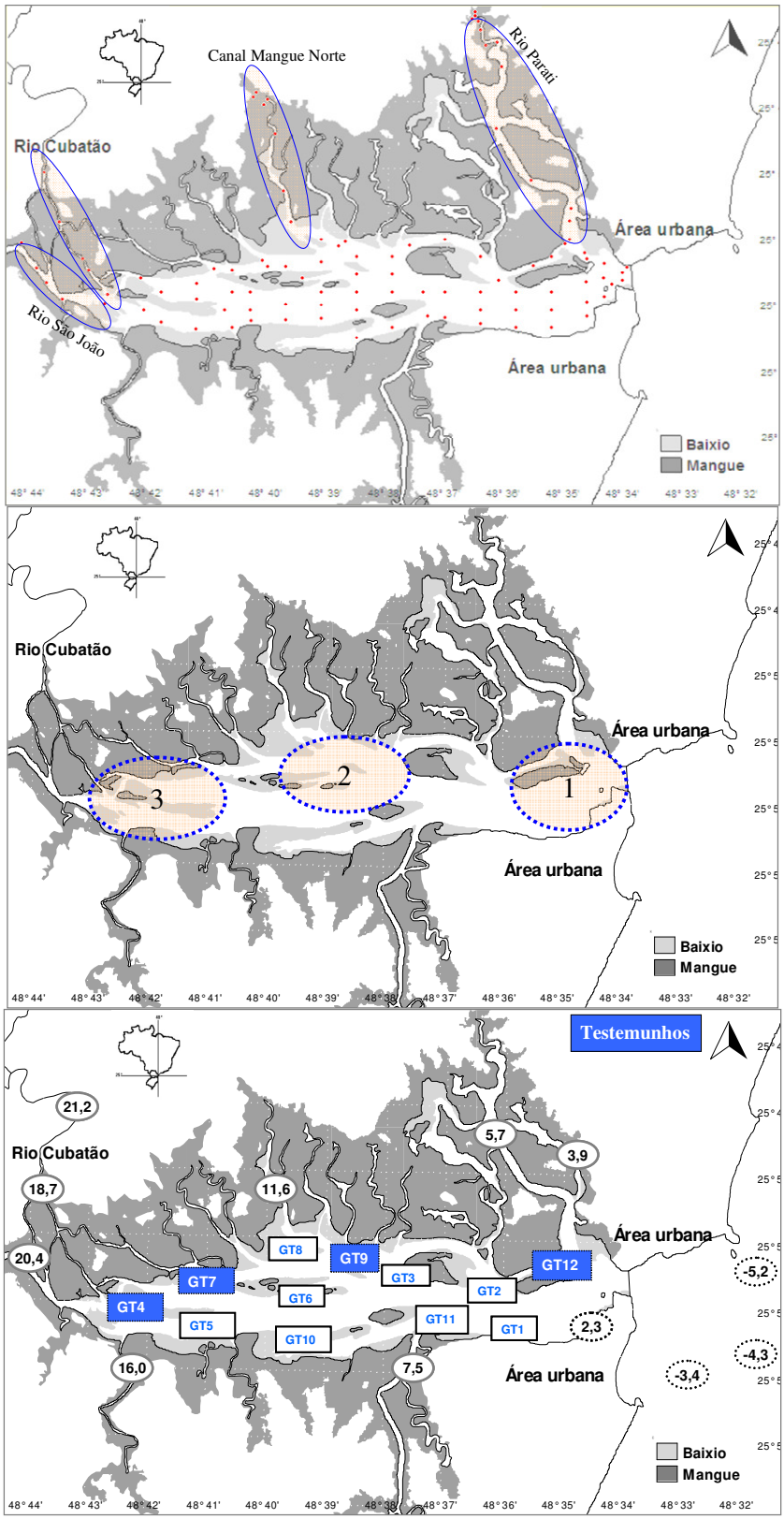


Figura 7 (Continuação): (**D**) março de 2006, círculos maiores os rios e canais de mangue; (**E**) localização dos setores montante (Est. 3), central (Est. 2) e jusante (Est. 1) relacionadas aos experimentos de produção primária; (**F**) Estações das amostragens para sedimentos superficiais, destacando em azul os testemunhos (GT4, GT7, GT9 e GT12) utilizados neste estudo. Todas as amostragens estão representadas em relação à distância da desembocadura (km) na Baía de Guaratuba. Círculos menores representam as fontes (rio, mangue, efluente e mar).

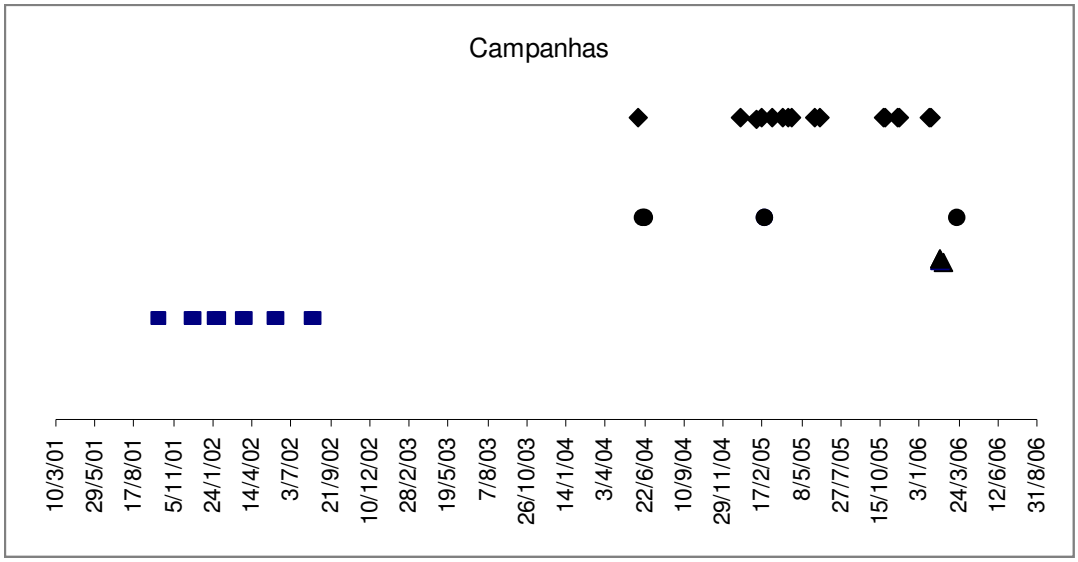


Figura 8: Distribuição cronológica das campanhas utilizadas neste estudo na Baía de Guaratuba. Legenda: ■ Dados pretéritos; ▲ Rio-Baía-Mar; ● Coletas espaciais (sedimento e água, março de 2006 somente água); ♦ Experimentos de Produção Primária.

Tabela 2: Apresentação das informações referentes à coleta das amostras de água na superfície (**S**), próximo ao fundo (**F**), e sedimento (**Sed**.) na Baía de Guaratuba. Legenda: Estação=**Est**., Maré de sizígia (**Siz**.), Maré de quadratura (**Qua**.), Número de amostras (**n**).

Água	Data	Est. (n)	Maré	Estrato	Amostra (n)
Dados pretéritos (■)	03Out01	13	Siz.	S e F	25
	10Out01	13	Qua.	S e F	26
	12Dez01	14	Siz.	S e F	28
	20Dez01	15	Qua.	S e F	28
	29Jan02	15	Siz.	S e F	28
	06Fev02	14	Qua.	S e F	26
	27Mar02	14	Siz.	S e F	28
	04Abr02	14	Qua.	S e F	27
	29Mai02	14	Siz.	S e F	26
	06Jun02	14	Qua.	S e F	28
	15Ago02	14	Qua.	S e F	28
	28Ago02	14	Siz.	S e F	28
Rio-Baía-Mangue-Mar (●)	23 e 24Jun04	25	Qua.	S e F – Sed.	48
Rio-Baía-Mangue (●)	22, 23 e 24Fev05	23	Qua.	S e F	29
Rio-Baía-Mar (▲)	13 e 14Fev06	Rios	Siz.	S e F	19
	13 e 14Fev06	Montante	Siz.	S e F	12
	13 e 14Fev06	Central	Siz.	S e F	28
	13 e 14Fev06	Jusante	Siz.	S e F	30
	13 e 14Fev06	Delta	Siz.	S e F	10
Rio-Baía-Mangue (●)	20 e 21Mar06	102	Qua.	S	102

[Fonte: este estudo].

4.1.1 Climatologia e vazão dos rios

Os dados climatológicos como pluviosidade (mm), evaporação (mm), radiação ($W.m^{-2}$) e intensidade do vento ($m.s^{-1}$), para todos os períodos amostrados, foram cedidos pelo Instituto Tecnológico do Paraná (SIMEPAR/PR), obtidos em estações meteorológicas próximas as áreas estudadas nas coordenadas em UTM de 7136829 S e 743839 N. Os dados históricos de precipitação e vazão dos rios Cubatão e São João foram fornecidos pela SUDERSA (ANEEL). As estações de medição diária da vazão se encontram no rio Cubatão a 10 m de altitude nas coordenadas em UTM de 7142774 S e 720573 N e também no Rio São João, efluente do Rio Cubatão localizada na Serra do Mar na altitude 200 m.

Com base no regime pluviométrico mensal (somatória dos valores diários) para a região, o período seco foi definido entre abril e setembro e o chuvoso de outubro a março, com o volume precipitado entre 100 a 150 mm. Os critérios utilizados para dividir os períodos seco e chuvoso, foram também baseados em dados pretéritos obtidos nas estações meteorológicas de Guaratuba do período de 1974 a 2005 (SIMEPAR/PR-SUDERHSA, 2005). Além dos dados pretéritos obtidos na área de estudo, foram consideradas informações para a Baía de Paranaguá, a 40 km ao Norte da Baía de Guaratuba, extraídas das Normas Climatológicas de 1961 – 1990 (DNM, 1992) e da revisão apresentada por Lana *et al.* (2001) (Figura 9).

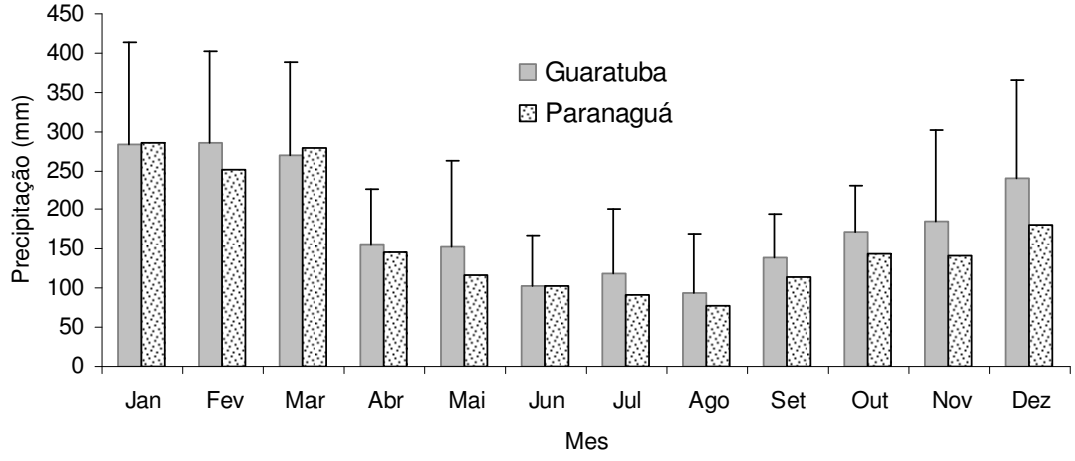


Figura 9: Médias e desvios-padrão (T) de dados históricos de precipitação referente à 31 anos, na estação meteorológica da Baía de Guaratuba a 10 m de altitude [Fonte: SUDERHSA/PR], e média mensal de 29 anos para a Baía de Paranaguá [Fonte: Ministério da Agricultura e Reforma Agrária; Secretaria Nacional de Irrigação; Departamento Nacional de Meteorologia, (1992)].

4.1.2 Dados pretéritos

Os dados pretéritos cedidos por Mizerkowski (2005), coletados em 2001/2002, foram utilizados para a análise espaço-temporal do comportamento dos materiais ao longo da zona de mistura estuarina e no balanço de massa. Estes dados são originais de um ciclo anual de amostragem em 14 estações (superfície e fundo), distribuídos pela Baía de Guaratuba (Figura 7A). As coletas foram realizadas bimensalmente em marés de quadratura (n=6) e sizígia (n=6), entre outubro de 2001 e agosto de 2002 (Tabela 2). Os dados foram obtidos no âmbito do projeto: *"Dinâmica hídrica da Baía de Guaratuba, PR",* financiado pela fundação Araucária, como parte do subprojeto *"Avaliação da Qualidade da Água da Baía de Guaratuba, Paraná"*.

Mizerkowski (2005) propôs uma divisão da baía em setores interno, mediano e externo, de acordo com o gradiente salino. Desta forma, o setor externo/jusante proposto pela autora foi delimitado pelas estações 1, 2, 3, 4, 5 e 6; o setor mediano/central pelas estações 7, 8 e 9; e o setor interno/montante pelas estações 10, 11 e 12. No entanto, no presente estudo as estações foram renomeadas em relação à distância da desembocadura (Figura 7A; Tabela 3). A estação 4,3 km não foi utilizada na avaliação da qualidade da água por Mizerkowski (2005), apenas para este estudo (Figura 7A).

As ferramentas utilizadas na avaliação espaço temporal da qualidade de água nos setores interno, mediano e externo por Mizerkowski (2005), foram: médias, desvios-padrão, análise de componente principal (PCA) e teste-T. Os valores de profundidade média são de 1,6 m para o setor interno/montante, 1,9 m para o setor mediano/central e de 5,6 m para o setor externo/jusante.

Tabela 3: **Estações** utilizadas para cada setor por Mizerkowski (2005) e as renomeadas neste estudo pela **distância** (km) da desembocadura na Baía de Guaratuba.

Setor	Estações	Distâncias (km)
Externo/jusante	1; 2; 3; 4 e 5	0,0; 2,8; 2,9; 4,3; 4,4 e 6,2
Mediano/central	7; 8 e 9	7,7; 6,0 e 10
Interno/montante	10; 11 e 12	13; 19 e 20

[Fonte: este estudo].

As variáveis ambientais do estudo pretérito utilizadas para a avaliação da qualidade da água por Mizerkowski (2005) foram: Secchi (m), temperatura (TºC), salinidade, pH, saturação do CO_2 e oxigênio dissolvido (%). Os nutrientes (μM) analisados foram: nitrato (NO_3^-),

nitrito (NO_2^-), amônio (NH_4^+), nitrogênio inorgânico dissolvido (NID), fósforo inorgânico dissolvido (PID), sílica dissolvida ($Si(OH)_4$), fósforo e nitrogênio orgânico total (POT e NOT), a razão N:P, material particulado em suspensão (MPS $mg.L^{-1}$) e Clorofila-*a* ($mg.L^{-1}$). De forma geral, a partir das informações físico-químicas, os três setores definidos por Mizerkowski (2005) da Baía de Guaratuba foram caracterizados por:

a) Setor interno (montante): maior influência fluvial; menor profundidade, baixos valores de salinidade e pH; altas concentrações de dióxido de carbono e nitrogênio inorgânico dissolvido; baixas concentrações de clorofila-*a* e oxigênio dissolvido;

b) Setor mediano (central): zona de mistura; turbidez mais elevada; altas concentrações de clorofila-*a*, teores intermediários de NID e oxigênio dissolvido;

c) Setor externo (jusante): influência marinha; maior profundidade; menor concentração de dióxido de carbono e de nitrogênio inorgânico dissolvido.

A utilização dos dados pretéritos no presente estudo somados a outras ferramentas de análises tem como objetivo obter informações sobre o comportamento da matéria ao longo do gradiente estuarino para estabelecer as regiões de ganhos e perdas de material, confirmando e/ou reavaliando os compartimentos já descritos, necessários para a confecção do balanço de material não conservativo *sensu* LOICZ.

As estações de amostragens utilizadas na reavaliação dos dados pretéritos e definição dos compartimentos estruturais fazem parte do eixo principal da baía, enquanto as estações dos canais de mangue 4,6 e 6,2 km foram desconsiderados para a compartimentação do sistema (Figura 7A). Neste estudo a avaliação dos dados pretéritos seguiu as seguintes etapas:

- Análise da variação espaço-temporal das propriedades físico-químicas da água, com a distribuição dos elementos em mapas de isolinhas;
- Avaliação do comportamento (conservativo e não conservativo) do sistema em relação à distância da desembocadura (km);
- Linha teórica de diluição ao longo do gradiente salino. Para a análise de curvas de misturas (fontes e sumidouro) foram utilizados dados das amostras de superfície;
- Análises estatísticas não-paramétricas adicionais segundo a rotina *"Man-Whitney U test"*. Este teste possibilita comparar 2 grupos independentes, que neste trabalho foram utilizados para testar as diferenças entre sazonalidade (chuvoso e seco), estratificação (superfície e fundo) e marés (sizígia e quadratura).

4.1.3 Dados do trabalho

As campanhas de água ao longo do gradiente salino, em junho de 2004 e fevereiro de 2005, foram realizadas juntamente com a coleta de sedimento superficial e de testemunhos (Figura 7B e 7F). Estas coletas além de cobrirem o eixo principal da baía, também incluíram os canais de mangue e efluentes. A campanha de fevereiro de 2006 foi realizada somente no eixo principal da baía desde a fonte principal dos rios São João e Cubatão até a desembocadura do sistema, e desta até as águas costeiras adjacentes ao mar (Figura 7C). A campanha de março de 2006 foi efetuada na maré de quadratura somente na água de superfície, porém com maior resolução, desde salinidade zero nos rios e canais de mangue seguindo o eixo principal da baía até a desembocadura do sistema (Figura 7D).

4.1.3.1 Amostragens da água

Em cada estação foram realizadas medições *in situ* da temperatura da água (ºC), medida com termômetro de campo, e do pH através de um pH-metro portátil dotado de sensor de T ºC (modelo HANNA, com precisão de 0,01). A salinidade também foi determinada *in situ* com um refratômetro (ATAGO). A condutividade foi averiguada, quando possível, principalmente nos canais e rios, por meio de um condutivímetro de campo acoplado ao termômetro modelo GEHAKA CG-220. A transparência da água foi medida com auxílio do disco de Secchi (30 cm diâmetro) e a zona eufótica foi deduzida considerando aproximadamente três vezes a profundidade do disco de Secchi (ODEBRECHT; CARUSO, 1987).

As amostragens na água, superfície e fundo, foi realizada com uma garrafa do tipo "*Van Dorn*", as amostras foram armazenadas em frascos de polietileno e mantidas no escuro, resfriadas e acondicionadas em uma caixa térmica até a chegada em laboratório, onde foram processadas conforme metodologia proposta para cada parâmetro. Todas as estações foram geo-referenciadas com auxílio de um GPS – Garmin Etrex.

4.1.3.2 Experimentos de produção primária

Os experimentos de produção primaria (n=35) foram realizados cobrindo os setores jusante até à montante (estações 3, 2 e 1) da Baía de Guaratuba (Figura 7E). As campanhas foram realizadas nos períodos de janeiro de 2005 a janeiro de 2006. Por motivos logísticos a maioria dos experimentos foram realizados nas marés de quadratura nos períodos chuvosos, e

somente na estação 1 foi possível realizar experimentos no período seco de 2005 (Tabela 4). Paralelamente aos experimentos foram coletadas amostras de água para análises físico-químicas (salinidade, temperatura, pH, alcalinidade e saturação do CO_2, oxigênio dissolvido, nutrientes ($Si(OH)_4$, PO_4, NO_2, NO_3, NH_4, NT e PT), material particulado em suspensão (MPS) e clorofila-*a*.

Os dados de produção primária bruta (PPB) e líquida (PPL) obtidos na Baía de Guaratuba, foram utilizados para a calibração de um modelo empírico conforme Cole e Cloern (1987). Este modelo, tem por objetivo o cálculo das estimativas de produtividade nos sistemas através da utilização de três parâmetros empíricos, tais como a profundidade do disco de Secchi (m), a biomassa (Clorofila-*a* - $\mu g.L^{-1}$) e a luz incidente na superfície (PAR $E.m^{-2}.d^{-1}$).

Tabela 4: **Estações**, **data**, condições do **tempo** e da **maré**; hora inicial (**H. ini**) e final (**H. fin**); tempo de incubação (**Incub.)** e número (**n**) de amostras dos experimentos de produção primária (PP) (♦) na baía de Guaratuba no período de janeiro de 2005 a janeiro de 2006.

Estação	Data	Tempo	Maré	H. ini	H. fin	Incub. (h)	n
1 jusante (♦)	5/1/2005	nublado	cheia	13:10	15:05	1,92	3
	3/2/2005	nublado c/ chuva	cheia parada	12:15	14:50	2,75	1
	16/2/2005	sol	cheia vazando	10:40	12:50	2,17	3
	10/3/2005	nublado	enchendo	14:30	16:30	2,00	3
	31/3/2005	sol	baixa	11:25	14:40	3,25	3
	18/4/2005	sol	cheia	12:00	14:00	2,00	3
	18/4/2005	sol	cheia	12:45	15:40	2,90	4
	2/6/2005	nublado	enchendo	10:55	13:00	2,08	3
	16/6/2005	nublado	enchendo	12:34	14:15	1,68	3
	21/10/2005	sol	baixa	10:30	13:15	2,58	5
	26/10/2005	nublado	cheia	11:20	13:55	2,59	4
	26/10/2005	nublado	cheia	11:54	14:45	2,35	1
	26/10/2005	nublado	cheia	13:45	15:15	1,50	1
	24/1/2006	nublado	enchendo	12:15	14:15	2,00	1
	26/1/2006	nublado	baixa	10:20	13:15	2,92	3
2 central (♦)	15/2/2005	sol	baixa	11:40	14:10	2,50	3
	16/2/2005	sol	vazando	10:15	12:40	2,42	3
	21/10/2005	sol	enchendo	12:25	14:10	1,60	2
	25/10/2005	nublado	cheia	10:50	13:17	2,45	3
	26/10/2005	nublado	enchia	10:50	13:20	2,50	3
	23/11/2005	sol	cheia	13:13	15:45	2,53	1
	23/11/2005	sol	baixa	10:17	12:15	1,97	3
	23/11/2005	sol	vazando final	09:58	12:42	2,73	2
	24/1/2006	nublado	enchendo	11:40	14:15	2,58	2
	26/1/2006	nublado	Enchendo baixa	10:45	13:00	2,25	6
	26/1/2006	nublado	enchendo	13:40	15:15	1,58	2
3 montante (♦)	15/2/2005	sol	baixa	11:15	14:30	3,25	3
	10/3/2005	nublado	baixa	10:15	12:30	2,25	2
	10/3/2005	nublado	baixa	10:40	12:53	1,75	2
	25/10/2005	nublado	cheia	11:48	14:15	2,45	4
	21/11/2005	sol	baixa	9:15	12:10	2,45	3
	21/11/2005	sol	baixa	12:52	14:45	1,88	3
	24/1/2006	nublado	enchendo	11:10	13:15	2,08	3
	26/1/2006	nublado	Enchendo baixa	11:10	13:50	2,66	2

[Fonte: este estudo].

4.1.3.3 Amostragem dos sedimentos

As amostras dos sedimentos superficiais foram coletadas com auxílio de um pegador de fundo tipo *petite-ponar* de aço inox ao longo de transectos entre a fonte fluvial e marinha em período seco (junho de 2004), para detectar as transformações da quantidade, qualidade e os padrões de deposição da matéria orgânica em relação à mistura das massas de água. Além dos transectos foram efetuadas amostragens nas fontes potenciais de MO, tais como canais de efluente (esgoto doméstico e/ou industrial e escoamento superficial da chuva), canais de

mangue (impactado e/ou natural) e as entradas dos rios São João e Cubatão na Baía de Guaratuba (Figura 7F; Tabela 5).

Adicionalmente, foram coletados 12 testemunhos (GT1 a GT12) por Sanders (2005) em maio de 2004, através de mergulho autônomo, utilizando testemunhadores (tubos de acrílico), nos setores jusante, central e montante do estuário. Variáveis tais como granulometria, densidade, matéria orgânica (MO) e a taxa de sedimentação dos testemunhos, realizados pelo mesmo autor, foram utilizados como dados secundários para a interpretação dos resultados propostos neste estudo.

Tabela 5: Sumário das campanhas das **amostras** de sedimento (●), representado pelas **datas**, **marés**, **estrato** amostrado, número de estações (**Est.)** e número de amostras (**Am**.) realizados na Baía de Guaratuba.

Amostragem	**Data**	**Maré**	**Estrato**	**Est. (n)**	**Am. (n)**
Sedimentos (●)	Maio de 2004	Quadratura	Testemunhos	5	69
	Maio de 2004	Quadratura	Superficial	12	12
	21junho de 2004	Quadratura	Superficial	10	10
	23 e 24junho de 2004	Quadratura	Superficial	15	15

[Fonte: este estudo].

Os testemunhos com cerca de 7 cm de diâmetro e 50 de comprimento foram seccionados em campo com uma resolução vertical de 2 cm do topo até os 25 cm de profundidade, a partir de onde se utilizou a resolução de 5 cm até a base do testemunho. Em seguida, as amostras foram armazenados em sacos plásticos identificados e condicionados em isopor com gelo até o processamento posterior em laboratório. No laboratório uma parte de cada amostra foi acondicionada em placas de Petri para as análises radioquímicas e de porosidade (PATCHINEELAM; SMOAK, 1999; SANDERS, 2005), sendo as restantes congeladas para posteriores análises geoquímicas. As amostras dos testemunhos (réplicas) utilizadas para as análises geoquímicas, fazem parte do projeto *"Dinâmica e Fluxos Hídricos na Baía de Guaratuba – PR."*

Do total de doze testemunhos (GT1 a GT12) como representado na figura 7F, quatro deles foram analisados do topo até a base (GT4=13,8 km, GT7=11,9 km, GT9=7,9 km e GT1=21,8 km), os demais utilizou-se somente a camada superficial de 0 a 2 cm. As análises geoquímicas espaciais e dos testemunhos representando o setor montante (GT4 e GT7), central (GT9) e jusante (GT12) analisadas foram: fósforo total (orgânico e inorgânico) e clorofila-*a* sedimentar, C orgânico e N total, isótopos ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$) e os fenóis das ligninas. O objetivo foi sincronizar as análises da composição elementar dos testemunhos à

quantificação das taxas de sedimentação com ^{210}Pb (contagem gamma), para estimativas das taxas de acumulação de C, N e P.

4.2 VARIÁVEIS ANALISADAS

A tabela 6 a seguir resume todas as metodologias e referências utilizadas para cada parâmetro analisado, bem como os laboratórios e instituições participantes.

Tabela 6: Sumário dos **parâmetros**, **métodos**, compartimentos de coleta no sistema (**A=água e/ou Sed.=sedimento**), **referências** utilizadas para cada parâmetro e instituições participantes (**IP**).

Parâmetro	Estrato	Métodos	Referências	IP
Localização dos pontos.	A/Sed	GPS - Garmin Etrex		*In situ*
Temperatura, salinidade e pH.	A	termômetro, pHmetro e refratômetro.		*In situ*
Alcalinidade e CO_2.	A	Titrimetria (HCl 0,01M).	Carmouze (1994)	CEM/UFPR
Oxigênio dissolvido.	A	Potenciométrico (Titrino-METROHM).	Grasshoff *et al.* (1999)	CEM/UFPR
Material em Suspensão.	A	Gravimétrico (Filtros GF/C).	Strickland; Parsons (1972)	CEM/UFPR
Pigmentos fotossintetizantes.	A/Sed	Fluorometria e Espectrofotometria (Extração - Aceton 90% e sed PA).	Strickland; Parsons (1972); Lorenzen (1967)	CEM/UFPR UFF/RJ
Nutriente inorgânico dissolvido.	A	Espectrofotômetro UV/VIS UV-1601, SHIMADZU.	Grasshoff *et al*. (1983)	CEM/UFPR
Nitrogênio e fósforo total.	A	Oxidação por Persulfato e Espectrofotômetro UV-1601, SHIMADZU.	Grasshoff *et al*. (1999)	CEM/UFPR
Fósforo total, inorgânico e orgânico sedimentar.	Sed	Ataque ácido e Espectrofotômetro UV-1601, SHIMADZU.	Aspila *et al*. (1976)	UFF/RJ
C e N sedimentar	Sed	CHN-CE instruments Mod. EA 1110	Grasshoff *et al*. (1983)	UERJ
δ^{13}C e δ^{15}N.	Sed	CHN (Finigan Delta Plus).		ZMT Bremen;
Taxa de sedimentação, ^{210}Pb.	Sed	CRS	Smoak; Patchineelam (1999)	UFF/RJ
Granulometria.	Sed		Zem *et al*. (2005b)	CEM/UFPR GEO-UFF
Fenóis das Ligninas.	Sed	degradação oxidativa (CuO) - GC-FID, HP 6890.	Hedges; Ertel (1982)	UFF/RJ
Produção primária.	A	Incubações *in situ.*	Grasshoff *et al*. (1983)	CEM/UFPR
Balanço de massa	A	Modelo LOICZ.	Gordon *et al.,* 1996	CEM/UFPR UFF/RJ

[Fonte: este estudo].

4.2.1 Análises químicas da água

Os parâmetros físicos foram mensurados pelo Laboratório de Processos Costeiros e Estuarinos coordenado pelo Prof. Eduardo Marone e as análises químicas foram realizadas pelo Laboratório de Biogeoquímica Marinha coordenado pela Prof.ª Eunice da Costa Machado, ambos do *Centro de Estudos do Mar/UFPR.*

4.2.1.1 Oxigênio dissolvido

As amostras para a determinação do oxigênio dissolvido foram fixadas em frascos (volume conhecido) imediatamente após a coleta, e conservadas em local escuro e sem variação de temperatura até a análise em laboratório (realizadas entre 3 e 6 horas após a coleta). As concentrações de oxigênio dissolvido foram determinadas de acordo com o método de Winkler, segundo Grasshoff *et al.* (1999), modificado para ponto final determinado potenciometricamente (Titrino-METROHM). Este método apresenta precisão de ± 0,02 $ml.L^{-1}$ para teores acima de 2 $ml.L^{-1}$.

4.2.1.2 Nutrientes

Em campo, as amostras de água para nutrientes inorgânicos dissolvidos (NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, $Si(OH)_4$ e PO_4^-) e nutrientes orgânicos totais (NT e PT) foram armazenadas em frascos de polietileno e conservadas no escuro sob refrigeração. No laboratório, as amostras para nutrientes inorgânicos dissolvidos foram filtradas em filtros Whatmann GF/C (ϕ= 47 mm) e congeladas para posterior análise. As concentrações dos nutrientes foram determinadas por meio do método colorimétrico descrito por Grasshoff *et al.* (1999), com leitura realizada em espectrofotômetro UV-1601 - SHIMADZU. A partir dos valores dos nutrientes nitrogenados, foi calculado o nitrogênio inorgânico dissolvido (NID), o qual corresponde à soma de NH_4^+, NO_2^- e NO_3^-. O nitrato foi reduzido a nitrito em uma coluna redutora contendo grãos de cádmio cobertos por cobre ($CuSO_4$).

As amostras para a determinação de PT e NT foram estocadas em frascos de polietileno de alta densidade e refrigeradas até a chegada no laboratório, onde foram mantidas congeladas até a análise. O método utilizado está descrito em Grasshoff *et al.* (1999) e consiste na oxidação simultânea (NT e PT) da amostra não filtrada por persulfato de potássio P.A. ($K_2S_2O_8$) purificado (dupla recristalização do $K_2S_2O_8$) em autoclave a 1 atmosfera por 45 minutos, seguida pela determinação de cada um dos nutrientes. Após a oxidação, parte da amostra é utilizada para a determinação do NT e outra para a determinação de PT na forma de

nutrientes inorgânicos, através do método colorimétrico descrito por Grasshoff *et al.* (1999). O processo converte N e P orgânico em inorgânico, e por diferença do inorgânico obtido sem a oxidação se estima o orgânico.

4.2.1.3 Alcalinidade e saturação de CO_2

A alcalinidade de uma amostra d'água é definida como o número de prótons H^+ necessários para neutralizar as bases presentes na água, ou seja, é a forma de expressar a quantidade de íons bicarbonatos e carbonatos presentes na água, e de sua resistência às mudanças de pH (capacidade tampão). Sua determinação é por titrimetria que procede de uma titulação da amostra por um ácido forte HCl 0,01 $mol.L^{-1}$, com o ponto final obtido pelo método de GRAN, descrito por Carmouze (1994). A partir desses resultados, juntamente com dados de temperatura, salinidade e pH obtidos em campo foi possível calcular a porcentagem de saturação de CO_2 total, segundo o modelo de interações iônicas (CARMOUZE, 1994).

4.2.1.4 Substâncias húmicas (SH)

As amostras de água foram lidas, imediatamente após filtração, em espectrofotômetro UV-1601 SHIMADZU, nos comprimento de onda de 320 nm. A leitura das SH tem como objetivo verificar o grau de influência da matéria orgânica dissolvida (MOD) presente na água.

4.2.1.5 Material particulado em suspensão (Seston/MPS)

O MPS foi determinado pela técnica gravimétrica descrita por Strickland e Parsons (1972). Foi filtrado um volume conhecido de amostra de água em filtros Whatman GF/C (ϕ 47 mm) previamente tratados e calcinados em mufla à 450 ºC, por aproximadamente três horas. Estes filtros foram resfriados em dessecador e pré-pesados em balança Mettler H5 1AR, com precisão de 5 casas decimais e guardados em envelopes devidamente etiquetados. Após a filtração permaneceram congelados até a análise, que consiste na secagem em estufa a uma temperatura de 65 ºC até a obtenção de peso constante. Após serem acondicionados e resfriados em dessecador foram novamente pesados para determinar o material em suspensão pela diferença de peso entre os filtros com e sem amostras.

4.2.1.6 Clorofila-*a* e feopigmentos

Para a determinação da concentração de pigmentos fotossintetizantes clorofila-*a* e feofitina (biomassa fitoplanctônica) foram filtrados volumes conhecidos de aproximadamente

60 ml da amostra em filtros Whatmann GF/C (ϕ = 47 mm). Os filtros foram acondicionados em envelopes devidamente etiquetados e congelados em freezer (-20 ºC) até a análise. Os pigmentos foram extraídos em acetona 90 % (v/v), mantidos no escuro e sob refrigeração de 5 ºC por um período mínimo de 20 horas. A leitura da concentração de clorofila-*a* e feofitina foi determinada seguindo o método fluorimétrico descrito por Strickland e Parsons (1972), utilizando um aparelho Turner Designs, modelo AU-10, calibrado de acordo com Arar e Collins (1992).

4.2.2 Análises geoquímica dos sedimentos

4.2.2.1 Determinação da granulometria, matéria orgânica, carbonato de cálcio e densidade

As análises de granulometria, densidade e matéria orgânica para todas as amostras de sedimento, superficial e de testemunhos (SANDERS, 2005) foram realizadas no *Laboratório de Oceanografia Geológica do Centro de Estudos do Mar da Universidade Federal do Paraná (LOGEO/CEM/UFPR*).

O material coletado foi submetido à análise granulométrica, com determinação das frações finas via peneiramento a úmido em malha 0,062 mm, para posterior pipetagem dos finos e das frações grossas por peneiramento a seco conforme descrito por Suguio (1973), com modificações a partir de Zem *et al.* (2005b). O diâmetro médio dos grãos foi calculado pelo método de Folk e Ward (1957) com o auxílio software *Sys Gran 2.4* (CAMARGO, 1997). Para todas as amostras admitiu-se um erro inferior a 5 % (ZEM 2005). A determinação do teor orgânico foi realizada por combustão química por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30 % a partir das amostras úmidas (*in natura*). O peso inicial seco (50 g) das amostras foi obtido de modo indireto, a partir do cálculo do teor de umidade de uma sub-amostra do sedimento *in natura*. O teor de matéria orgânica foi dado por meio da razão entre o peso seco inicial (obtido pelo cálculo do teor de umidade) antes da queima da matéria orgânica e o peso seco final pós-eliminação da MO, segundo a metodologia descrita por Müller (1967).

Para a determinação da MO, uma sub-amostra de sedimento de aproximadamente 5 g foi colocada em mufla para calcinação a uma temperatura de 550 ºC por 2 horas. O teor de MO foi obtido pela razão entre o peso antes e depois da calcinação (BERNER, 1981).

Para a determinação do teor de carbonato de cálcio, uma sub-amostra de sedimento de aproximadamente 10 g foi submetida ao ataque ácido de HCl 1 mol.L^{-1}, eliminando o carbonato de cálcio das amostras. Cessada a reação, o sedimento é lavado com água destilada e secado em estufa. O teor de carbonato de cálcio é determinado pela diferença entre o peso antes e depois do ataque por ácido (SUGUIO, 1973). A densidade seca do sedimento foi calculada pela razão massa/volume de alíquotas de sedimento seco (~15 g).

4.2.2.2 Determinação de carbono e nitrogênio orgânico e os isótopos estáveis ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$)

Para as amostras destinadas a análise de carbono e nitrogênio orgânico bem como para $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$, aproximadamente 1 g de sedimentos secos (previamente homogeneizados e macerados), foram inicialmente descarbonatados com ácido clorídrico HCl 1 mol.L^{-1}, controlando o pH em torno de 1 a 2, com o objetivo de evitar a lixiviação/perda da fração solúvel da MO. Após adicionar o HCl e verificar pH, as amostras foram homogeneizadas em uma mesa agitadora *overnight*, centrifugadas e lavadas com água deionizada para retirada do excesso de ácido do sedimento descarbonatado (MÜLLER, 1967). Após secagem em estufa a 50 ºC (48 h) as amostras foram maceradas e encaminhadas para análise do C e N realizadas no Laboratório do Prof. Renato S. Carreira, *"Departamento de Oceanografia e Hidrologia, Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ)"*. O equipamento utilizado foi o analisador elementar da CE instruments, modelo EA 1110 (GRASSHOFF *et al.,* 1983), que consiste na combustão do material a temperatura de 1020 ºC sob atmosfera de oxigênio puro, sendo os gases gerados por condutividade térmica (CO_2 e N_2O) carreados através de uma coluna cromatográfica até o espectrômetro de massas, para detecção. As amostras destinadas a para análise dos isótopos de carbono e nitrogênio ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$), foram enviadas para o *"Centro de Ecologia Marinha Tropical, em Bremen – Alemanha",* utilizando o padrão PDB (Dr. Gertrud Spoerl-ZMT). A determinação de $\delta^{13}C$ foi realizada em um CHN acoplado a um espectrômetro de massas, marca Finingan – Delta plus.

4.2.2.3 Fósforo sedimentar

A análise de fósforo total, inorgânico e orgânico no sedimento foi baseada na metodologia descrita por Aspila *et al.* (1976). O P total (orgânico + inorgânico) foi determinado através de calcinação em mufla (450 °C) de aproximadamente 0,5 g de sedimento seco (homogeneizado e macerado) por 2 horas. Após a queima em mufla, foram adicionados 10 ml de HCl 1 mol.L^{-1} por um tempo de extração de 16 horas em mesa agitadora

e na seqüência as amostras foram centrifugadas durante 20 minutos a 2500 rpm. Alíquotas de 0,5 ml do extrato foram retiradas sendo completadas com 9,5 ml de água deionizada (fator de diluição de 20). Após esses procedimentos, a metodologia segue como análise colorimétrica para o fósforo inorgânico dissolvido (GRASSHOFF *et al.,* 1983). O fósforo inorgânico (PI) foi determinado conforme o mesmo procedimento usado para o fósforo total, porém em alíquota de sedimento seco não calcinado, ou seja, apenas eliminando a etapa de calcinação/queima em mufla. O fósforo orgânico (PO) foi determinado pela diferença entre o teor de fósforo total (PT) e o inorgânico (PI), conforme a equação 1 abaixo:

$$\mathbf{PO = PT - PI} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Onde: - PO = fósforo orgânico ($\mu g.g^{-1}$);

- PT = fósforo total ($\mu g.g^{-1}$);

- PI = fósforo inorgânico ($\mu g.g^{-1}$).

4.2.2.4 Pigmentos Sedimentares

Para a avaliação e estimativas do aporte de matéria orgânica no sedimento superficial (i.e. biomassa microfitobêntica), atual e de testemunhos, foram analisadas as concentrações de clorofila-*a* e os feopigmentos. Os pigmentos foram extraídos de um volume conhecido (0,5 a 1,0 g) de amostras de sedimento úmido após a homogeneização adicionando 10 ml de acetona PA, e levadas a freezer por 24 horas, para uma melhor extração. Após centrifugação, os extratos foram quantificados por espectrofotometria (absorbância das densidades ópticas de 665 e 750 nm no espectrofotômetro Mod. Shimadzu UV-1601), segundos métodos modificados de Plante-Cuny (1977). O procedimento foi descrito por Strickland e Parsons (1972) e os cálculos para obtenção das concentrações de clorofila-*a* (equação 2) e feofitina (equação 3) do sedimento foram realizados utilizando-se as equações de Lorenzen (1967) como segue abaixo.

$$Chl\text{–}a\ \left(\mu g\ g^{-1}\right) = \frac{26{,}7\ \left[(C665 - C750) - (F665 - F750)\right](vol.\ ACETONA)}{Peso\ da\ amostra\ úmida} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

$$Feo\ \left(\mu g\ g^{-1}\right) = \frac{26{,}7\ \left[(1{,}7\,C665) - C750)\right](vol.\ ACETONA)}{Peso\ da\ amostra\ úmida} \qquad \text{(Eq. 3)}$$

Onde: - **26,7** = taxa de absorção da Clorofila-*a* =Chl-*a*

- **1,7** = a taxa de C665/F665 na ausência de Feofitina =Feo

- **C665 e C750** = leitura nas densidades ópticas de **665 e 750** nm antes de acidificar.

- **F665 e F750** = leitura nas densidades ópticas de 665 e 750 nm após acidificação com HCl 1 $mol.L^{-1}$.

- **Peso da amostra úmida** (g).

4.2.2.5 Fenóis das ligninas

O método utilizado para a determinação dos fenóis das ligninas consiste na oxidação com óxido de cobre (CuO) em meio básico e alta temperatura, segundo Hedges e Ertel, (1982) modificada por Goni e Hedges (1990 e 1995). Devido a sua larga labilidade hidrolítica, a oxidação por CuO pode quebrar uma grande variedade de derivados do carbono retidos na macromolécula da lignina, liberando pequenos produtos, os fenóis, sensíveis ao cromatógrafo a gás. As concentrações e razões entre os grupos fenólicos podem dar indício da quantidade e qualidade de tecido de planta vascular presente na amostra (HEDGES; MANN 1979; GONI; HEDGES, 1990).

Uma quantidade de 10 a 200 mg de amostras secas maceradas (dependendo do teor de carbono) são pesadas em cápsulas de aço inoxidável (denominadas de minibombas). Em atmosfera de N_2, são oxidadas a 155 ^oC por 3 horas com CuO e sulfato ferroso, sob condições básicas (8 % NaOH). Após a oxidação as amostras são centrifugadas e o sobrenadante acidificado a pH 1,0. Neste momento são adicionados a cada amostra 25µl de uma solução com nove compostos conhecidos de recuperação, padrões de referência de cromatografia gasosa (Tabela 7). As soluções são extraídas com metil éter bidestilado e a água remanescente retirada passando as amostras em colunas contendo sulfato de sódio anidro.

Os extratos de lignina após a extração, são eluidos em 75 µl de piridina e derivatizadas com 25 µl de Bstfa, sendo 2 µl dessa solução final, injetados em cromatografia gasosa a gás HP 5890 equipado com detector de chama ionizante (FID) e coluna capilar de sílica DB-1 (J&W Scientific) com 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno, programada para elevar a temperatura de 100 a 320 ^oC a 3 $^oC.min^{-1}$ e com o gás carreador hidrogênio. A identificação dos fenóis é realizada através de padrões de referencias (16 compostos mais os 9 de recuperação, totalizando 25) conforme descrito na tabela 7. A média da precisão analítica é de ± 10 % para os produtos de lignina oriundos da oxidação de CuO. O tempo total para que a amostra percorra toda a coluna é de aproximadamente 77 minutos, sendo que cada composto tem seu tempo de retenção e detecção. No final, foi gerado um cromatograma com os compostos identificados de acordo com o tempo de saída e quantificados do padrão de recuperação *eVl** (Figura 10 e Tabela 7). Os resultados da quantidade de lignina são

expressos em ng por 100mg de Carbono Orgânico de amostra (CO). O total dos fenóis oriundo da oxidação da lignina (λ) é dividido em 4 grupos de fenóis conforme os compostos: Vanilil (V), Siringil (S), Cinamil (C) e p-Hidroxi (P) (Tabela 7). O índice de degradação é obtido através das razões entre ácidos/aldeídos entre os grupos de fenóis analisados. Os cálculos das concentrações dos compostos fenólicos oriundos da lignina são realizados a partir da equação que segue, utilizando a *etil vanilina (eVl*)* para corrigir o valor da massa encontrada para cada um dos fenóis:

MX amostra = Área Xamostra (Área Xamostra/Área eVamostra) x (mXpadrão/Área Xpadrão) x (Área eVpadrão/m eV padrão) (Eq. 4)

Onde: **MX amostra:** massa em mg da amostra;

Área Xamostra: área do pico da amostra;

Área eV amostra: área da *etil vanilina* encontrada na amostra;

mXpadrão: massa em mg de um padrão de concentração;

Área Xpadrão: área do pico de um padrão concentração;

meV padrão: massa em mg do padrão injetado de *etil vanilina* na amostra;

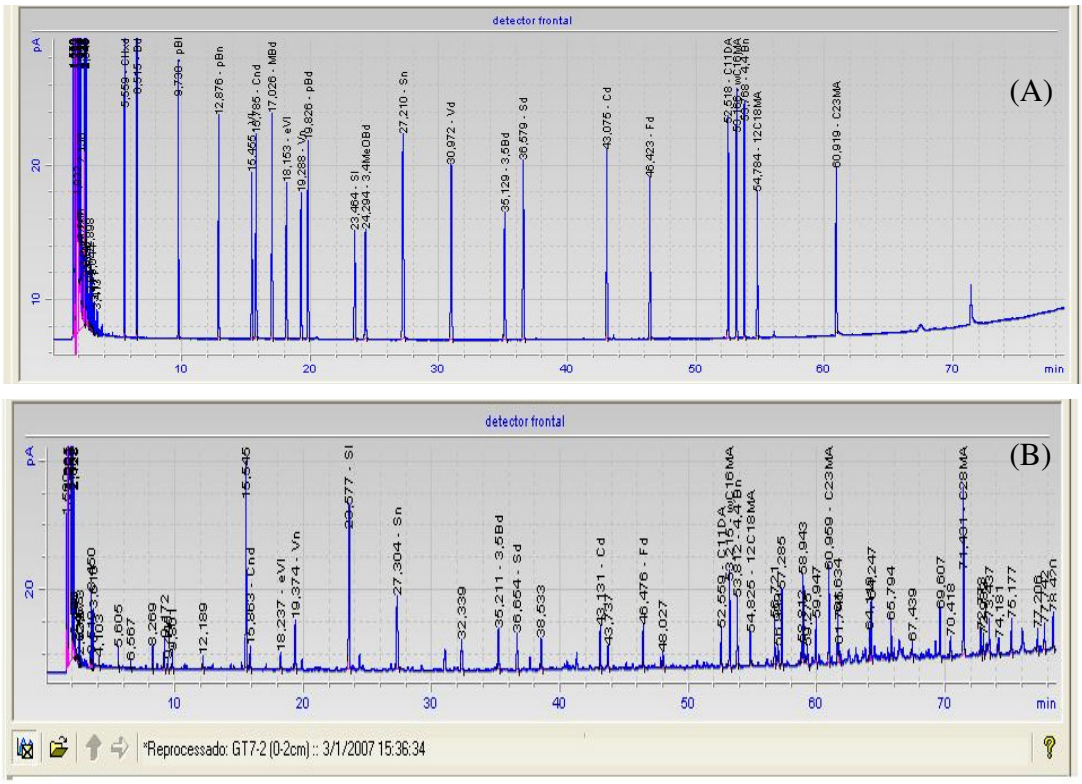


Figura 10: Exemplo de cromatograma: (A) Padrão gerado a partir de 9 compostos de recuperação e 16 de identificação, (B) amostra de sedimento superficial do setor montante (GT7 0-2 cm) na Baía de Guaratuba. As abreviaturas para cada composto estão descritas na tabela 7.

As faixas de recuperação de *etil vanilina (eVl*)* encontradas nas amostras de sedimentos superficiais e testemunhos foi em média de 52,6 % (±7,53) e 53,7 % (±12,8), respectivamente.

Tabela 7: Lista de Compostos utilizados no processo de extração e detecção dos fenóis das ligninas identificando os grupos V (Vanilil), S (Siringil), C (Cinamil) e P (p-Hidroxi). Em itálico os 9 padrões de recuperação adicionados durante a extração. Os 16 compostos restantes correspondem aos padrões de concentração utilizados na fase de detecção. *eVl*=Etil vanilina** utilizado para calcular a faixa de recuperação.

	Sigla do Composto	**Tempo de Retenção (min)**	**Composto**	**Grupo**
→ Padrões de recuperação (9 compostos)				
1	*CHxd*	*7,18*	*Ácido Ciclohexanocarboxilico*	
2	*Cnd*	*20,93*	*Ácido Cinâmico*	
3	***eVl****	***23,36***	***Etil vanilina****	
4	*3,4MeOBd*	*29,53*	*Ácido 3,4 dimetoxi benzóico*	
5	*C11DA*	*54*	*Ácido 1,11-Undecanodicarboxilico*	
6	*4,4'Bn*	*64,05*	*4,4´-dihidroxibenzofenona*	
7	*12C18MA*	*65,27*	*Ácido 12-Hidroxioctadecanóico*	
8	*C23MA*	*76,18*	*Acido Tricosanóico*	
9	*C28MA*	?	*Ácido Octacosanóico (ácido montânico)*	
→ Padrões de concentração (16 compostos)				
10	Bd	8,35	Ácido benzóico	
11	pBl	12,85	p-Hidroxibenzaldeído	P
12	pBn	17,13	p-Hidroxiacetofenona	P
13	Vl	20,07	Vanilina	V
14	MBd	23,05	Ácido m-Hidroxibenzóico	
15	Vn	24,5	Acetovanilona	V
16	pBd	26,54	Ácido p-Hidroxibenzóico	P
17	Sl	28,54	Siringaldeído	S
18	Sn	32,29	Acetosiringona	S
19	Vd	33,28	Acido Vanílico	V
20	3,5Bd	37,14	Ácido 3,5 Dihidroxibenzóico	
21	Sd	39,94	Ácido Siringico	S
22	Cd	41,87	Acido p-Coumarico (trans)	C
23	Fd	49,04	Acido Felurico (trans)	C
24	wC16MA	63,14	Acido 16-Hidroxihexadecanóico	
25	C16DA	66,31	Acido Hexadecano-1,16-dióico	

[Fonte: este estudo].

4.4 MODELOS CONCEITUAIS, EMPÍRICOS E DE BALANÇO DE MASSA

4.4.1 Determinação do comportamento conservativo ou não conservativo ao longo do gradiente estuarino

Uma das maneiras de identificar regiões de ganhos e perdas de materiais em estuários é a utilização de diagrama de dispersão plotado contra a salinidade (Figura 2). O diagrama de mistura neste estudo foi utilizado com o objetivo de avaliar o comportamento físico-químico das variáveis ambientais e de nutrientes ao longo da zona de mistura estuarina, desde as fontes fluviais até a marinha. Além da avaliação das perdas e ganhos foi analisada a espacialização dos dados em mapas de isolinhas, feito com o programa *Surfer 8.0* e o algoritmo utilizado foi o *Kriging*.

4.4.2 Balanço de massa

4.4.2.1 Elaboração dos modelos de balanços de materiais conservativos (água e sal) e não conservativos (nutrientes) para a Baía de Guaratuba

O programa LOICZ *(Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone)* tem por objetivo gerar modelos de balanço de água e de nutrientes inorgânicos e orgânicos visando principalmente as diferentes regiões costeiras do sistema terra (*www.loicz.org*). Corresponde ao balanço de Gordon *et al.* (1996) construído por meio de uma gama de dados, e utilizado para uma síntese de um modelo global do sistema oceânico. O modelo LOICZ permite trabalhar com dados secundários, requer um número mínimo de dados, utiliza métodos uniformes e de aplicação ampla, além de ser robusto e informativo a respeito dos processos dos fluxos C, N e P.

Este modelo tem como base a determinação matemática do balanço de massa de uma determinada substância (água e nutrientes) numa determinada área geográfica num tempo específico (dia, mês, ano, etc.). O modelo deve incluir também, as principais fontes/ganhos e sumidouros/perdas, internos e externos do sistema a ser estudado, da substância a ser avaliada, assim como, os processos de transformações desta variável. Ao assumir que a variável apresenta característica não conservativa, pode-se esperar que a diferença entre o que entra e o que sai do sistema podem ser explicados por diferentes processos dentro deste sistema (biogeociclagem, assimilação, sorção entre outros). Sendo assim este modelo se baseia nas seguintes etapas: a) Determinar o limite físico do ambiente a ser trabalhado,

localização (geo-referenciada), profundidade (m), área (km^2) e volume (m^3); b) Cálculo do balanço de água e sal, variáveis conservativas deste sistema. Considerando as entradas = en (*input*) e as saídas = sai (*output*) *via* atmosfera (precipitação e evaporação), rios, esgotos e oceano; c) Estimar o balanço de nutrientes (μM), variáveis não conservativas deste sistema. Neste modelo, os valores dos nutrientes dissolvidos nitrogênio inorgânico (NID) e fósforo inorgânico (PID) são utilizados para o balanço; d) Unir o balanço de NID e PID através da relação estequiométrica dos elementos fósforo (P) e nitrogênio (N) na matéria orgânica prevalecente no sistema estudado.

Com base nos resultados obtidos e usando as técnicas descritas acima, foram elaboradas etapas do modelo, desde o balanço de material conservativo (água e sal) até os balanços dos compostos não conservativos (nutrientes), que é um dos principais objetivos desta técnica.

a) Balanço hídrico

Partindo-se do pressuposto de que o volume de água que entra no sistema (**Ven**), deve ser igualado pelo volume de água estocado dentro do sistema (caixa) menos o volume de água que sai do sistema (**Vsai**), a estocagem da água pode ser representada pela variação no sistema de interesse com o tempo (**dV1/dt**), em unidades de volume por tempo ($m^3.d^{-1}$):

$$\frac{dV}{dt} = V_Q + V_P + V_G + V_O + V_{en} - V_E - V_{sai} \qquad \text{(Eq. 5)}$$

ou: ao considerar as múltiplas fontes e sumidouros e a dificuldade em quantificar **Ven** e **Vsa**i pode-se rearranjar a equação da seguinte forma:

$$V_{en} - V_{sai} = \frac{dV_1}{dt} - V_Q - V_P - V_G - V_O + V_E \qquad \text{(Eq.6)}$$

$\mathbf{V_Q}$ é o fluxo de água dos rios; $\mathbf{V_P}$ é a precipitação direta; $\mathbf{V_G}$ é o fluxo de água subterrânea; $\mathbf{V_O}$ outros fluxos de água tais como efluentes; **Ven** é o fluxo hidrográfico advectivo para dentro do sistema; $\mathbf{V_E}$ é a evaporação e **Vsai** é o fluxo advectivo para fora do sistema (Figura 11).

A diferença entre **Ven** e **Vsai** é considerada de fluxo residual ($\mathbf{V_R}$) no balanço de água.

$$V_R = V_{en} - V_{sai} = \frac{dV_1}{dt} - V_Q * \qquad \text{(Eq. 7)}$$

$\mathbf{V_Q}$***** representa a diferença entre todas as entradas de água doce e a evaporação do sistema em estudo. Sendo que, V_R será negativo para sistema em que a perda de água pela evaporação é

menor do que a entrada via rios e precipitação, ou seja, este sistema exporta água para o sistema adjacente.

A razão do valor absoluto do volume do sistema ($\mathbf{V_1}$) e do fluxo residual **($\mathbf{V_R}$), lVl.$\mathbf{V_R}$ -1I**, é expressa em unidades de tempo, significando o tempo de residência da água doce, ou o tempo de residência hidráulico do sistema.

Todos os termos destas equações são aplicados em unidade de volume por tempo ($m^3.d^{-1}$). O balanço precipitação/evaporação é medido em espaço por tempo ($mm.d^{-1}$), podendo ser convertido em volume por tempo ao multiplicar os seus valores pela área de superfície do sistema que está sendo avaliado.

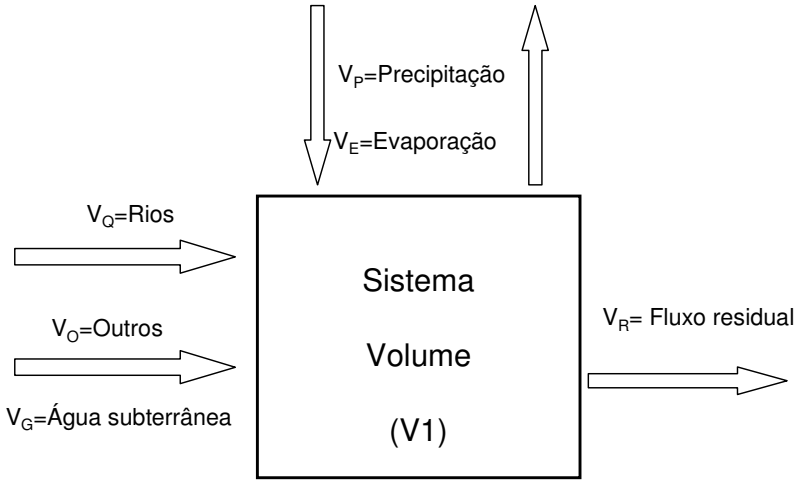


Figura 11: Exemplo esquemático do balanço de água de um sistema com volume definido ($\mathbf{V_1}$) proposto por Gordon *et al.* (1996). As flechas representam os fluxos ($m^3.d^{-1}$) de entrada e saída do sistema. $\mathbf{V_P}$ (precipitação); $\mathbf{V_E}$ (evaporação); $\mathbf{V_Q}$ (rios); $\mathbf{V_G}$ (água subterrânea), $\mathbf{V_O}$ (outros tais como escoamento superficial e efluente) e $\mathbf{V_R}$ (fluxo residual).

b) Balanço de sal

O balanço de sal é apresentado na figura 12. De uma forma geral, a equação básica que representa o balanço de sal atesta que o fluxo de sal é igual a cada um dos fluxos de volume multiplicado pela salinidade (**S**) de cada tipo de água. No caso da água advectada residual, a salinidade é tomada no limite do sistema. A água no sistema de interesse é designada pelo subscrito 1 e a água fora do sistema é designada pelo subscrito 2, produzindo a seguinte equação:

$$\frac{d(V_1.S_1)}{dt} = V_Q.S_{Q^*} + V_{en}.S_2 - V_{sai}.S_1 \qquad \text{(Eq. 8)}$$

A partir de simplificações e re-arranjamentos das equações dadas acima (água e sal) se pode calcular os fluxos e salinidade residuais e o fluxo líquido total de água. Ou seja, este balanço é o produto do volume do fluxo de água ($\mathbf{V_1}$) de cada sistema e da sua salinidade ($\mathbf{S_1}$). Esta equação pode ser simplificada ao considerar que a salinidade de algumas fontes e sumidouros de água é igual a zero. Sendo assim, prevalece a seguinte equação:

$$\frac{d(V_1.S_1)}{dt} = V_{en}.S_2 - V_{sai}.S_1 \qquad \text{(Eq. 9)}$$

O fluxo de transporte salino entre dois sistemas, $\mathbf{V_X}$, é quantificado pela equação:

$$VX = \frac{1}{(S1 - S2)}.\left[V1\left(\frac{dS1}{dt}\right)\right] + (VR.SR) \qquad \text{(Eq. 10)}$$

Em muitos casos, o volume ($\mathbf{V_1}$) e a salinidade ($\mathbf{dS_1.dt\text{-}1}$) do sistema são considerados constantes, permitindo dizer que o sistema se encontra em condição de equilíbrio dinâmico (*steady state*). Sendo assim, o termo $\mathbf{[V_1(dS_1.dt\text{-}1)]}$ se torna nulo na equação, simplificando-a:

$$VX = \frac{1}{(S1 - S2)} \cdot (VR.SR) \qquad \text{(Eq. 11)}$$

Esta condição é uma solução comum citada na literatura para sistemas marinhos (GORDON *et al.,* 1996). A salinidade residual do sistema ($\mathbf{S_R}$) é a média entre a salinidade do sistema em estudo ($\mathbf{S_1}$) e a do sistema externo a este ($\mathbf{S_2}$).

O tempo de troca total da água do sistema é dado pela razão entre o volume do sistema estudado ($\mathbf{V_1}$) e a soma do volume do fluxo residual ($\mathbf{V_R}$) mais o do fluxo de troca ($\mathbf{V_X}$) deste sistema, e a equação utilizada é:

$$\tau = \frac{V1}{(Vr + Vx)} \qquad \text{(Eq. 12)}$$

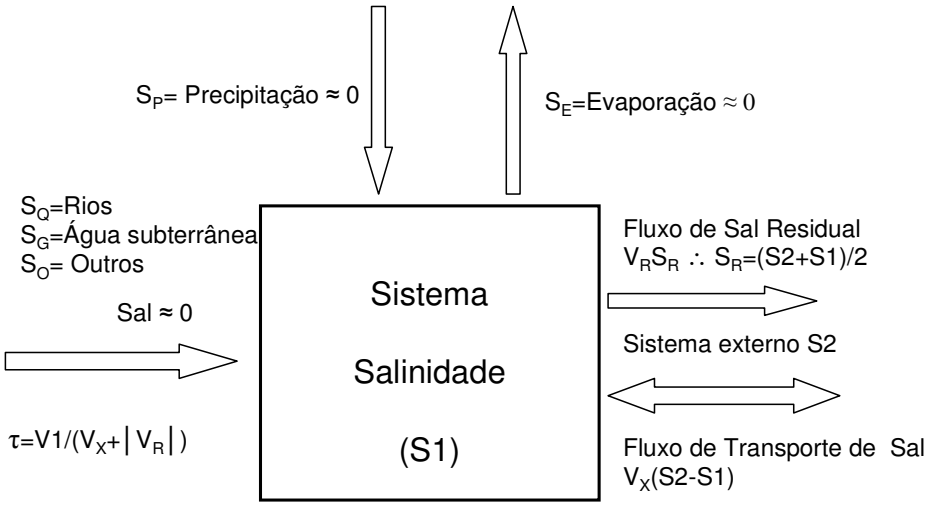


Figura 12: Exemplo esquemático do balanço de sal entre um sistema em estudo (**S1**) e o sistema externo (**S2**). As flechas representam os fluxos ($m^3.d^{-1}$). A salinidade das águas do continente e das chuvas é considerada zero. Fluxo de sal residual ($\mathbf{V_RS_R}$) em $kg.d^{-1}$; Fluxo de transporte de sal ($\mathbf{V_X}$) em $m^3.d^{-1}$; Tempo de residência da água no sistema ($\boldsymbol{\tau}$) em dias.

c) Balanço biogeoquímico de nitrogênio e fósforo

Parte-se do pressuposto de que os materiais não-conservativos são representados pelos mesmos aportes de entradas (*input*) e saídas (*output*) hidrográficos que governam a água e o sal (hidrográfico). Sabendo-se que estes compostos sofrem influência dos processos biogeoquímicos, i.e. produção primária e mineralização, calculam-se os fluxos líquidos não-conservativos de nitrogênio (**NID**) e fósforo inorgânicos dissolvidos (**PID**) (Figura 13). Para qualquer material **Y**, a soma dos processos que atuam no sistema adicionando ou removendo **Y** (isto é, $\mathbf{\Delta Y}$) é dada pela equação:

$$V \cdot \frac{dY}{dt} + Y.\frac{dV}{dt} = \sum V_{en}.Y_{en} - \sum V_{sai}.Y_{sai} \qquad \text{(Eq. 13)}$$

Ao assumir que o material em estudo (**Y**) e que o volume do sistema (**V**) se encontram em estado de equilíbrio na escala de tempo na qual o modelo está sendo aplicado e isolando o termo $\Delta\mathbf{Y}$, tem-se:

$$\Delta Y = -\sum V_{en} Y_{en} + \sum V_{sai} Y_{sai} \qquad \text{(Eq. 14)}$$

O fluxo de **Y**, $\Delta\mathbf{Y}$, apresenta a unidade de massa por tempo, normalmente expresso por $mol.d^{-1}$. Em geral, pode ser expressa por unidade de área, quando relacionada com a área do sistema em estudo ($mol.m^{-2}.d^{-1}$). Pressupõe-se que a concentração de **Y** na água evaporada é nula e que a contribuição via outras fontes, como, por exemplo, os efluentes, são significativos.

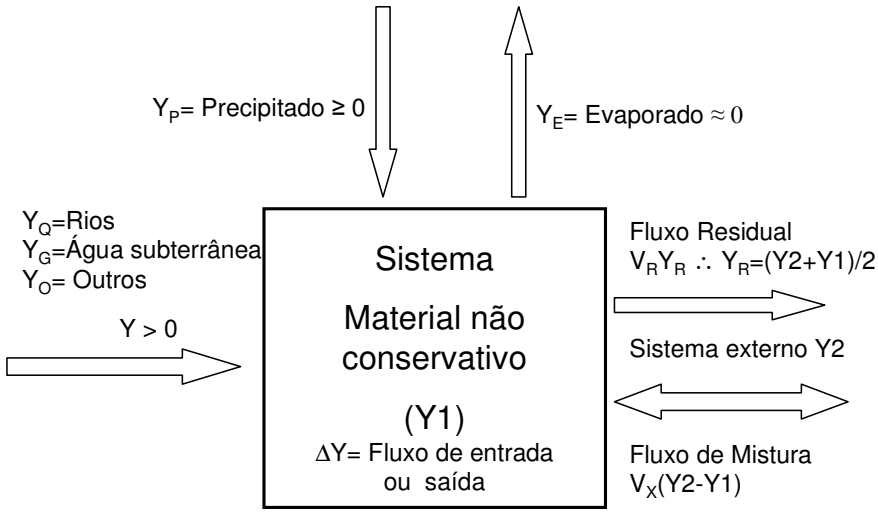


Figura 13: Exemplo esquemático do balanço de material não conservativo (nitrogênio e fósforo) entre um sistema em estudo ($\mathbf{Y_1}$) e o sistema adjacente ($\mathbf{Y_2}$). As flechas representam o produto da vazão $m^{-3}dia^{-1}$, e da concentração do material, $mmol.m^3$, nas fontes e nos sumidouros do sistema ($\mathbf{S_1}$). A perda de **Y** pela evaporação é considerada nula. Fluxo residual de **Y**, ($\mathbf{V_RY_R}$), em $mol.d^{-1}$; Fluxo de mistura de **Y** ($\mathbf{V_X[Y_2-Y_1]}$) em mol.d-1; Fluxo líquido de **Y**, $\Delta\mathbf{Y}$, $mol.d^{-1}$ ou $mol.m^2.d^{-1}$.

4.4.2.2 Balanço estequiométrico CNP

Os nutrientes inorgânicos como o CO_2 são incorporados na matéria orgânica particulada por meio da fotossíntese e subseqüentemente remineralizados por processos metabólicos (KIORBE, 1996). O balanço de C, N e P proposto por Gordon *et al.* (1996) tem como objetivo determinar o metabolismo do ecossistema costeiro em estudo, identificando-o como fonte ou sumidouro destes elementos. A diferença entre a produção primária e a respiração de um ecossistema é definida como *"produção ou metabolismo líquido"*. Para tanto, estes cálculos tem como base o modelo estequiométrico do C:N:P na proporção de 106:16:1 descrita por Redfield (1934), para todo o oceano, onde o conteúdo destes elementos na matéria orgânica (MO) tem uma reação e relação molar similar dentro de um ecossistema estuarino. Considerando que a base da produção primária é a comunidade fitoplanctônica, os processos de produção e mineralização desta matéria orgânica são descritos por:

$$106CO_2+16H^+ +16NO_3^- +H_3PO_4+122\ H_2O \leftrightarrow (CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4)+138O_2 \quad \text{(Eq. 15)}$$

Onde: da esquerda para direita está definida a produção da matéria orgânica (**p**) e, na reação inversa, a mineralização (**r**) da mesma, onde ***p–r*** é a medida do metabolismo líquido do ecossistema.

Assim sendo, ao obter-se a concentração de um dos elementos da equação acima e definir a relação estequiométrica entre estes elementos é possível inferir, teoricamente, o restante da equação. Considerando que o fluxo não conservativo do fósforo inorgânico dissolvido (PID) é uma aproximação do metabolismo líquido (fotossíntese e respiração) do ecossistema e que as diversas reações que ocorrem com o fósforo não são menos complexas do que aquelas que ocorrem com o nitrogênio e o carbono, pode-se estimar que o metabolismo líquido do sistema é definido por:

$$\Delta CID = [p - r] = - \Delta DIP \, . \, (C:P)_{part} \qquad \text{(Eq. 16)}$$

Onde: $(C:P)_{part}$ é a razão estequiométrica (**106:1**) entre estes elementos na matéria orgânica prevalecente. No caso, para o fitoplâncton, a razão proposta por Redfield (1934) de 106:1 é a representação desta razão (GORDON *et al*., 1996). O delta (**Δ**) **PID** é o fluxo de carbono inorgânico dissolvido (**CID**), calculado através das equações do balanço não-conservativo.

Um sistema com um **ΔPID > 0** (positivo) é interpretado como um sistema produtor de CID via respiração primária (***p-r* < 0** → respiração > fotossíntese); se um sistema apresenta um **ΔPID < 0**, (negativo), passa a ser considerado como produtor primário de matéria orgânica (***p-r* > 0** → fotossíntese > respiração).

Pressupondo-se que se conhece a relação N:P do material particulado em um sistema, (N:P)part=16, pode-se estimar o fluxo de NID associado com a produção e decomposição do material particulado a partir do fluxo de fósforo dissolvido **(ΔP=ΔPID)** multiplicado por 16.:

$$\Delta \mathbf{N_{esp}} = (\Delta \mathbf{NID} + \Delta NOD)_{\mathbf{esp}} = (\Delta \mathbf{PID} + \Delta POD) \, . \, (N:P)_{part} \qquad \text{(Eq. 17)}$$

Assim, pode-se estimar Nfixado-denitrificado como a diferença entre a medida do fluxo de NID ($\Delta NID = \Delta NO_2 + \Delta NO_3 + \Delta NH_4$) e o fluxo de NID esperado para a produção e decomposição da MO (***ΔNesp***). A diferença entre o *ΔNobservado* e o *ΔNesperado* é um indicativo dos outros processos que alteram a concentração de N no sistema, além da produção e mineralização da matéria orgânica. Os valores que se obtém representam o nitrogênio fixado no sistema (positivo) e os perdidos por denitrificação (negativo).

A fixação de nitrogênio (entrada de N) e a denitrificação (perda de N) são importantes caminhos do fluxo de N em sistemas marinhos, ricos em matéria orgânica, tais como os sistemas rasos e semi-fechados, que possuem cianobactérias e sedimentos superficiais classificados desde sub-óxicos a anóxicos. Desta forma pode-se inferir que:

$$[\boldsymbol{nfix\text{-}denit}] = \Delta N_{obs} - \Delta N_{esp} \quad \text{(Eq. 18)}$$

Onde: ***Nfix*** é a fixação líquida de nitrogênio e ***denit*** o processo de denitrificação.

Neste estudo, os balanços finais serão apresentados na forma de modelos de caixas de uma camada (*one layer model*).

4.4.2.3 Dados utilizados no balanço de massa

Além dos dados pretéritos de nutrientes e os físico-químicos das campanhas de 2001/2002 de Mizerkowski (2005), foi necessário utilizar informações sobre as condições de contorno e fluxos de água doce e marinha, para estabelecer o tempo de residência das massas de água.

A área da bacia de drenagem (km^2) foi obtida através de uma base de dados digital do litoral do Paraná acoplado a um sistema de informações geográficas por Noernberg *et al.,* (1997). A área (km^2) e a profundidade (m) do estuário foram determinadas sobre uma base cartográfica geo-referenciada da Baía de Guaratuba utilizando o programa *Autocad Map (2004)*.

Os dados de vazão do Rio Cubatão ($m^3.s^{-1}$) e a precipitação da mesma estação localizada a 10 m altitude (SUDERHSA, 2005), serviram para o cálculo de um índice de escoamento superficial, o qual foi utilizado para a estimativa da drenagem superficial, para o restante das bacias que escoam para o interior do estuário da Baía de Guaratuba. Através do cálculo do coeficiente de escoamento superficial foi obtido um índice médio anual, bem como para os períodos seco e chuvoso. O índice foi determinado pela divisão do volume médio precipitado (m^3) pela vazão ($m^3.mês^{-1}$), de forma que o índice médio anual obtido ficou em torno de 0,64 (0,78 para o período seco e 0,63 para o chuvoso). Os valores obtidos para este estudo estiveram dentro da faixa reportada para a região metropolitana de Curitiba localizada na região serrana, que variaram de 0,30 a 0,65 (FILL *et al.,* 2005).

Através do índice obtido acima, o valor médio anual de vazão estimada para toda a bacia de drenagem (1713 km^2) foi de 73,83 $m^3.s^{-1}$ (89,6 e 60,3 para os períodos chuvoso e seco, respectivamente). Valores de 80 $m^3.s^{-1}$ medidos na desembocadura dos rios São João e Cubatão em setembro de 2002 na Baía de Guaratuba, foram reportados por Marone *et al.* (2006).

Para os dados de evaporação foram utilizadas informações referentes aos dados históricos da Baía de Paranaguá, estuário a aproximadamente 40 km ao Norte de Guaratuba, (DNM-NORMAS CLIMATÓLOGICAS, 1997).

A contribuição antropogênica foi estimada em relação ao número de habitantes permanente (32.000 hab.), que quando somado aos flutuantes, pode dobrar no verão (período chuvoso) chegando a 51.214 habitantes para a cidade de Guaratuba (IPARDES, 2000). A densidade populacional flutuante foi estimada com base nos dados do IBGE (2005), considerando-se que a produção *per capita* é 53 mmolP e 646 $mmolN.hab^{-1}.d^{-1}$ segundo informações obtidas de Meybeck *et al.* (1989).

A tabela 9 descreve as nomenclaturas utilizadas nos cálculos do balanço de massa para este estudo.

Tabela 8: Nomenclatura utilizada no balanço do LOICZ.

Abreviatura	Parâmetro	Unidade
Sistema físico		
Área	Área do sistema	km^2
Prof.	Profundidade do sistema	m
Vol_{sist}	Volume do sistema ou da baía	m^3
V_Q	Volume de água proveniente dos rios	$m^3.d^{-1}$
V_P	Volume de água proveniente da precipitação	$mm.d^{-1}$
V_E	Volume de água proveniente da evaporação	$mm.d^{-1}$
Vx	Volume de mistura do sistema	
S_{sist}	Salinidade do sistema a ser analisado	
S_{oc}	Salinidade do oceano ou do sistema externo adjacente	
Th	Tempo de hidráulico	dia
T	Tempo de residência da água no sistema	dia
Nutrientes e fluxos de nutrientes		
PID	Fósforo inorgânico dissolvido	µM
PT	Fósforo total	µM
ΔPT e ΔPID	Fluxo líquido do PT e PID do balanço não-conservativo	$mol.d^{-1}$
NID	Nitrogênio inorgânico dissolvido	µM
NT	Nitrogênio total	µM
ΔNT e ΔNID	Fluxo líquido do NT e NID do balanço não-conservativo	$mol.d^{-1}$
Antrop.	Antropogenico, entradas de N e P pelos efluentes	$\mu M.d^{-1}$
Comportamento do sistema		
P	Produtividade do sistema	
R	Respiração do sistema	
[p-r]	Metabolismo líquido (MLE) ou produção (PLE)	$mmol.m^2.d^{-1}$
[denit]	Denitrificação	
[nfix]	Fixação de nitrogênio	
[nfix-denit]	Metabolismo liquido do nitrogênio	$mmol.m^2.d^{-1}$

[Fonte: este estudo].

4.4.3 Produção primária, respiração e biomassa fitoplanctônica

As taxas de produção primária na coluna d'água (taxas de fotossíntese) foram determinadas a partir de incubações *in situ* utilizando a técnica do oxigênio dissolvido (OD) (GRASSHOFF *et al.,* 1999). A maioria dos experimentos foram realizados entre 10 e 14 h, e o tempo de incubação foi em média de 2 horas (Figura 7E e Tabela 4).

A água de sub-superfície obtida com uma garrafa do tipo "*Van Dorn*" foi transferida para frascos transparentes de 125 ml, em duplicata, dispostos em tubos de acrílico transparente revestidos com diversas camadas até simularem os diferentes níveis de incidência de luz desejados (0, 2, 5, 10, 28, 50 e 100 %), arranjados em uma caixa suporte flutuante. As incidências de luz em cada tubo foram determinadas através de um sensor radiométrico (BIOSPHERICAL QSR-240). Das amostras coletadas, duas foram fixadas imediatamente após a coleta para determinação das concentrações iniciais de oxigênio dissolvido.

Desta maneira, foram obtidas simultaneamente as taxas de produção líquida fitoplanctônica em 6 níveis de luminosidade. A produção primária líquida (PPL) é a diferença na concentração do OD em decorrência dos processos de fotossíntese e respiração, ou seja, a diferença entre a concentração de OD da garrafa clara e a do OD inicial, representando o que o fitoplâncton produziu menos o que foi consumido na respiração.

A respiração que ocorreu na garrafa clara é medida isoladamente na garrafa escura, onde não ocorre fotossíntese devido à ausência de luz. Se somarmos o O_2 que foi respirado ao O_2 que foi produzido na garrafa clara, temos a Produção Primária Bruta (PPB).

A determinação da concentração do OD no início e no final dos experimentos são obtidos em $ml.L^{-1}$, de acordo com a metodologia empregada (GRASSHOFF *et al.,* 1999). A transformação da concentração de oxigênio em $mg.L^{-1}$ é feita multiplicando o valor em $ml.L^{-1}$ pelo fator de 1,43 (CARMOUZE, 1994), e este em $mmolO_2.L^{-1}$ dividindo o resultado anterior pela massa atômica do O_2, que é de 32. As taxas de fotossíntese bruta (frascos claros) e a respiração (frascos escuros) durante o período de incubação (horas) foram obtidas utilizando as seguintes equações:

$$\text{Produção } (mmol\,O_2\,L^{-1}h^{-1}) = \frac{(Cf - Ci)}{Tempo} \qquad \text{(Eq. 19)}$$

$$\text{Respiração } (mmol\,O_2\,L^{-1}h^{-1}) = \frac{(Ci - Cf)}{Tempo} \qquad \text{(Eq. 20)}$$

Onde: Cf = concentração final do OD ($mmol.L^{-1}$) nos frascos claros e escuros;

Ci = concentração de OD (mmol.L^{-1}) na água inicial, a qual seria incubada;

Tempo = tempo de duração do experimento (h).

As taxas de produção de oxigênio pelo fitoplâncton foram convertidas em taxas de carbono fixado utilizando-se um quociente fotossintético **QF** (por átomos) de 1,2 (ASMUS, 1982), o qual estabelece a relação entre o número de moléculas de O_2 liberadas na fotossíntese e o número de CO_2 assimiladas (Eq. 19). Os resultados obtidos em peso de carbono fixado por volume e por tempo (mgC.m^{-3}.h^{-1}) foram posteriormente, recalculados para produção por área e por tempo (gC.m^{-2}.d^{-1}).

$$PQ = \frac{+\Delta O_2}{-\Delta CO_2} \qquad \text{(Eq. 21)}$$

A taxa de mineralização do carbono foi calculada a partir dos valores de respiração, assumindo um quociente respiratório (**QR**) de 0,85 (CARMOUZEE, 1994).

$$PR = \frac{+\Delta CO_2}{-O_2} \qquad \text{(Eq. 22)}$$

Onde: - Unidade: mmol C.m^{-2}.h^{-1}

Considera-se que a estrutura vegetal empregada para interceptar a energia solar é formada pelos cloroplastos (interface física a qual é conectada à fonte luminosa sol) e que esta utiliza a faixa de espectro solar entre 400–700 nm, conhecida como radiação fotossinteticamente ativa (PAR) que corresponde aproximadamente a 47 % da luz incidente (VOLLENWEIDER, 1974). As médias horárias das leituras de luz foram tomadas por um piranômetro em W.m^2 e transformadas para em Einstein.m^2.d^{-1} e para radiação fotossinteticamente ativa PAR através de fatores de conversão. Os dados de luz utilizados nos experimentos foram obtidos nas estações meteorológicas do Instituto Tecnológico do Paraná (SIMEPAR) localizadas próximas à área estudada. Para cada ponto amostrado foram medidas as profundidades e a transparência da água (m) por meio do disco de Secchi no início e no final de cada experimento.

A produção de carbono obtida por unidade de volume foi integrada para a zona eufótica pela regra trapezoidal. As profundidades correspondentes aos níveis de radiação incidente simulados nos experimentos foram calculadas conforme o modelo:

$$Z = \frac{[(InEo) - (InEz)]}{K} \qquad \text{(Eq. 23)}$$

Onde: **Z** é a profundidade de cada nível de radiação incidente; $\mathbf{E_0}$ é a radiação solar na superfície; $\mathbf{E_Z}$ é a radiação no plano horizontal da profundidade **Z**; **K (m)** é o coeficiente de extinção da luz na água, de 1,44 para estuário com alta turbidez (HOLMES, 1970), obtido indiretamente através do disco de Secchi seguindo a equação abaixo:

$$K = \frac{1,4}{Prof.\ Secchi\ (m)} \quad \text{(Eq. 24)}$$

A partir desse valor, a produção primária obtida durante o período de incubação foi extrapolada para o período luminoso do dia, utilizando-se a curva de radiação fotossinteticamente ativa (PAR). O cálculo foi feito de acordo com a relação:

$$P = \frac{p.L_T}{L_I} \quad \text{(Eq. 25)}$$

Onde: P = produção primária bruta (mgC m^{-2} dia^{-1});

p = produção primária bruta do período de incubação (mgC m^{-2});

$\mathbf{L_T}$ = radiação solar total diária;

$\mathbf{L_I}$ = radiação solar total durante o período de incubação.

4.4.3.1 Aplicação do modelo empírico Cole e Cloern (1987) para a estimativa de produtividade

Os dados de produção primária bruta (mgC.m^{-2}.d^{-1}) obtidos neste estudo, foram utilizados para a calibração do modelo empírico Cole e Cloern (1987). Para cada bloco de dados a produção integrada na zona eufótica $\int$**P** foi submetida à análise de regressão contra parâmetros empíricos tais como: produção de biomassa fitoplanctônica **B** (**clorofila-*a* em mg.m^{-3}**), considerando para este estudo que esta se encontra homogeneamente distribuída em toda a coluna fótica; profundidade da zona fótica **Zp (m)** e radiação fotossinteticamente ativa PAR incidente na superfície **Io (E.m^{-2}.d^{-1})**. A profundidade fótica foi obtida a 1% da radiação que chega à superfície, calculada através do coeficiente de atenuação da luz k (m), estimado pela profundidade do disco de Secchi (m) usando a relação k=1,44/Secchi (HOLMES, 1970).

$$PP\ in\ situ = B.Zp.Io \quad \text{(Eq. 26)}$$

Onde: B= clorofila-*a* (mg.m^{-3});

Zp= profundidade da zona fótica (m);

Io = a radiação fotossinteticamente ativa PAR (Em^{-2}.d^{-1}),

A conversão da luz, médias horárias das leituras foram tomadas por um piranômetro em $W.m^{-2}$ e transformadas para $Einstein.m^{-2}.d^{-1}$ e destas para radiação fotossinteticamente ativa PAR (Eq. 24). Para os dados dos experimentos de PP, antes de utilizar os fatores de conversão, as médias horárias de luz foram integrada no tempo e corrigida em relação ao tempo de incubação. Para os blocos de dados das estimativas foram utilizadas as médias diárias de luz referentes aos dias de cada campanha.

Fator de conversão da luz (HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 1979) (Eq. 27):

a) $1W.m^{-2} = 4{,}5929\ \mu Einstein.m^{-2}.s^{-1}$;

b) $4{,}5929\ \mu Einstein.m^{-2}.s^{-1} = (10^{-6}\ Einstein).m^{-2}.s^{-1} = Einstein/10^{-6}$ $\therefore$ $10^{-6}E.m^{-2}.d^{-1} = (10^{-6}).m^{-2}.1{,}15741.10^{-5}$ **= 0,086400**;

c) Luz PAR = 0,47 ou 47 % da luz incidente (VOLLENWEIDER, 1974);

Onde: A unidade final de luz utilizada no cálculo é $\mathbf{E.m^{-2}.d^{-1}}$.

4.4.4 Taxas de sedimentação e acumulação do C, N e P

A taxa de sedimentação foi determinada por Sanders (2005), no *Laboratório de Radionuclídeos Naturais Aplicados a Problemas Ambientais*, *do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense*. A atividade do ^{226}Ra foi calculada através do ^{214}Pb (MOORE, 1984). Segundo Sanders (2005) a atividade em excesso do ^{210}Pb foi calculada subtraindo a atividade do ^{226}Ra da atividade total do ^{210}Pb. As atividades de background dos radionuclídeos foram subtraídas e correções de auto-absorção foram calculadas segundo Cutshall *et al*. (1982).

A porosidade e os pesos úmido e seco foram determinados e utilizados para calcular as taxas de sedimentação pela equação de Ravichandran *et al.* (1995):

$$\phi = fw/[fw + (1 - fw)\ pw/ps)], \qquad \text{(Eq. 28)}$$

Onde: ***- fw*** = fração da água no sedimento úmido (=1 - peso seco/peso úmido); ***- pw*** = densidade da água nos poros ($1{,}0\ g.cm^{-3}$);

- ps = densidade de sólidos secos ($2{,}5\ g.cm^{-3}$).

As taxas de acumulação do carbono orgânico sedimentar podem ser estimadas pelo cálculo proposto por Balzer *et al.* (1986), utilizando componentes tais como porosidade do sedimento (**φ**) e a taxa de sedimentação do ^{210}Pb (**ω** em $mm.ano^{-1}$). A taxa de acumulação do carbono orgânico (**CA**, em $molC.m^{-2}.ano^{-1}$), foi calculada de acordo com a seguinte formula:

$$C_A = 0{,}83.CO.\ \omega.Q.(1 - \varphi) \qquad \text{(Eq. 29)}$$

Onde: **-** Q = 2,6 (densidade seca);

- CA = taxa de acumulação;

- CO = carbono orgânico.

A partir do conhecimento das taxas de sedimentação e da aplicação da mesma fórmula citada acima para o carbono orgânico, é possível determinar as taxas de acumulação dos elementos N e P. As taxas de acumulação de C, N e P foram estimadas para as amostras dos testemunhos dos setores montante (GT4 e GT7), central (GT9) e jusante (GT12) (Figura 7F).

4.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS E MAPAS DE ISOLINHAS

Os resultados foram submetidos à análise estatística utilizando as rotinas descritas a seguir: A normalidade dos dados foi previamente testada ($p<0{,}05$), verificando-se que 95 % dos parâmetros não apresentaram distribuição normal. Sendo assim, a representação dos dados foi feita pela mediana e a diferenciação estatística não-paramétrica pelo teste de *Spearman* 1904, *Mann-Whitney* e *Kruskall-Wallis* ($p<0{,}05$) (ZAR, 1999). A análise de agrupamento (*Cluster*) foi utilizada para estabelecer os compartimentos do sistema considerados no balanço de massa, com auxílio do programa *STATISTICA 6.0*. A análise de cluster foi realizada mediante método de agrupamento *Ward*, com distância euclidiana entre as estações.

Dados não tratados foram normalizados e submetidos à *Análise Multivariada de Componentes Principais (PCA)* processada pelo programa *Multi-Variate Statistical Package (MVSP)*. O PCA visa revelar as tendências gerais da variabilidade das amostragens, assim como expressar a complexidade das relações existentes entre os processos meteorológicos, hidrográficos e biológicos durante o período estudado. A análise de componentes principais envolve o cálculo das correlações lineares entre as variáveis, formando componentes fatoriais

designados como autovalores. Os autovalores indicam a posição dos vários descritores no plano fatorial e o ângulo formado entre dois vetores indica a correlação entre as variáveis. Quanto maior o vetor, maior é sua correlação com o eixo fatorial correspondente. O resultado desta análise é dado em porcentagem da variância total, onde se determina a representatividade de todas as dimensões dos dados no eixo em questão. Por exemplo, se a soma da porcentagem dos dois principais componentes for igual ou maior do que 70 % significa que na representação bi-dimensional do PCA as N dimensões dos dados estão representados nesta porcentagem, sendo considerado ótimo (CLARKE; WARWICK, 1994). Em adição, efetuou-se uma análise de correlação linear simples entre as variáveis estudadas (p= 0,05), com o intuito de reforçar os resultados obtidos pelo PCA.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão serão apresentados em quatro tópicos principais, os três primeiros abordando a coluna d'água, e o quarto e último, relacionado a caracterização da MO dos sedimentos superficiais e testemunhos. A coluna d'água compreende:

1) o comportamento espaço-temporal das variáveis físico-químicas e da matéria biogênica (nutrientes e biomassa fitoplanctônica) em função da mistura das massas de água e a distância entre as fontes fluvial e marinha;

2) o balanço de massa de água, sal e nutrientes estimados pelo modelo de Gordon *et al.* (1996) e aplicado pelo Programa LOICZ-IGBP (*www.loicz.org*);

3) a análise *in situ* da produtividade primária em três estações ao longo do eixo principal do estuário e a calibração do modelo de Cole e Cloern (1987), que equaciona parâmetros compostos tais como a biomassa fitoplanctônica, intensidade luminosa incidente e a profundidade da zona eufótica com a produção medida. Para estes fins, foram re-utilizados e adaptados os dados pretéritos do ciclo anual de 2001/2002 de Mizerkowski (2005) e as quatro campanhas espaciais adicionais entre 2004 a 2006, com rede amostral mais abrangente destacando a interface rio-mangue-estuário e o mar;

4) Os resultados relacionados ao compartimento sedimentar compreendem três sub-tópicos:

a) a origem e a distribuição horizontal de matéria orgânica biogênica (C, N, P, ligninas e isótopos estáveis de C e N) dos sedimentos superficiais desde a fonte fluvial até a marinha;

b) a distribuição vertical da matéria orgânica de quatro testemunhos (aproximadamente 50 cm) coletados ao longo do eixo longitudinal do estuário;

c) estimativas das taxas de acumulação da matéria orgânica (C, N e P) e a reconstrução das suas alterações nas fácies sedimentares induzidas por impactos ambientais durante o último século, utilizando-se as taxas de sedimentação estimadas por Sanders (2005).

5.1 COMPORTAMENTO FÍSICO-QUÍMICO E DA MATÉRIA BIOGÊNICA AO LONGO DO GRADIENTE ESTUARINO

5.1.1 Resultados

5.1.1.1 Análise de Dados Pretéritos (DP) de 2001/2002

Nesta primeira etapa aplica-se os dados pretéritos do ciclo anual amostrado entre outubro de 2001 e agosto de 2002 na Baía de Guaratuba por Mizerkowski (2005), relacionando o comportamento dos parâmetros físico-químicos e da matéria biogênica em função da mistura das massas de água fluvial e marinha e a distância entre estas fontes, com o intuito de estabelecer os ganhos e as perdas de materiais ao longo do eixo principal do sistema pelágico do estuário (BURTON; LISS, 1976; HEAD, 1985). Adicionalmente, os dados são submetidos a testes estatísticos para definir a extensão média e o deslocamento temporal dos sub-compartimentos estruturais e funcionais do estuário. Todas as informações servirão para a confecção e interpretação adiante (Tópico 5.2) do balanço de massa LOICZ da Baía de Guaratuba. Os valores médios, medianas, desvio-padrão, máximos e mínimos (anual, chuvoso e seco) relacionado aos dados pretéritos estão representados em tabelas nos 4 a 6.

5.1.1.2 Condições meteorológicas e hidrológicas (dados pretéritos)

Destaca-se a variabilidade sazonal da temperatura e precipitação, maiores no verão que no inverno (Figura 14). Durante o ciclo anual de 2001/2002 a maior temperatura ocorreu na campanha de janeiro 2001 (27,1 ºC) e a menor na de agosto de 2002 (15,2 ºC). As velocidades médias do vento não apresentaram variações marcantes nos dias das campanhas, com intensidades mínimas de 1,2 $m.s^{-1}$ e máximas de 2,8 $m.s^{-1}$, as maiores oscilações ocorreram no verão com picos entre as campanhas de até 5 $m.s^{-1}$ (Figura 14). A variação sazonal da precipitação entre os períodos chuvoso e seco do ciclo anual foi mais amena em comparação as médias meteorológicas dos 30 anos anteriores (Figura 15). A precipitação mensal acumulada no período chuvoso entre outubro de 2001 e março de 2002 variou entre 357 a 224 mm e no período seco de abril a agosto de 2002, foi entre 338 a 59 mm (Figura 15). Entretanto, a média mensal da precipitação e vazão da estação pluvio- e fluviométrica do Rio Cubatão (Figura 14), se manteve dentro da faixa de valores dos últimos 9 anos anterior aos estudos. A maior vazão ocorreu no mês de outubro de 2001 com 49 $m^3.s^{-1}$, pouco acima do valor mensal histórico de 37 $m^3.s^{-1}$, seguido pelo mês de janeiro de 2002 com 47 $m^3.s^{-1}$, dentro do patamar do valor histórico de 53 $m^3.s^{-1}$ registrado para a época. Os meses de

fevereiro e março considerados como chuvosos apresentaram valores de vazão de até 60 % abaixo das médias temporais de 9 anos (Figura 15).

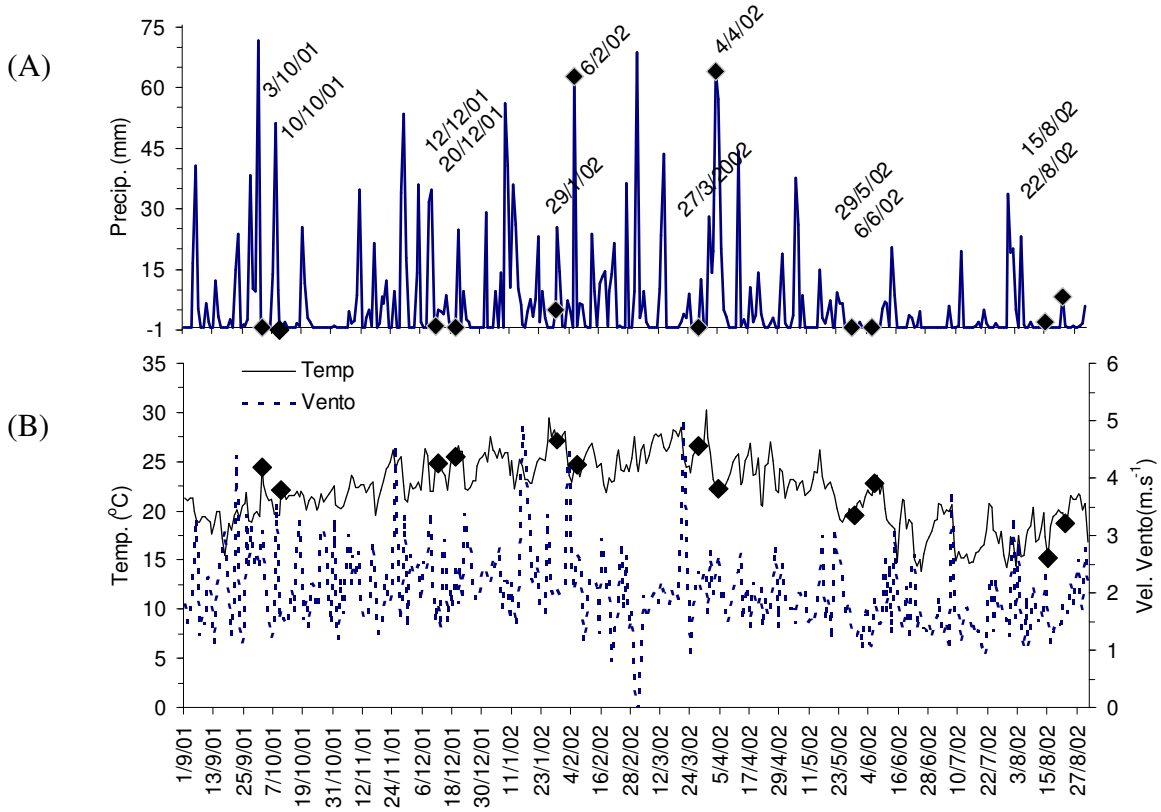


Figura 14: (A) Valores diários de **Precip**itação (mm), (B) **Temp**eratura do ar (°C) e **Vel**ocidade do **Vento** ($m.s^{-1}$), no período amostrado entre outubro de 2001 e agosto de 2002 na Baía de Guaratuba. Os losangos representam as datas das campanhas de amostragens.

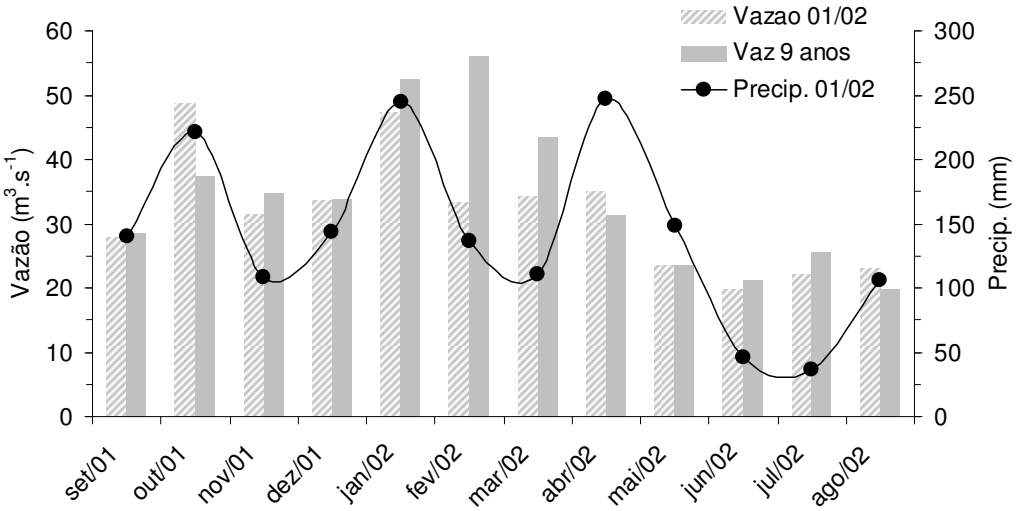


Figura 15: Distribuição mensal da **Vaz**ão ($m^3.s^{-1}$) e da **Precip**itação (mm) no período amostrado entre outubro de 2001 e agosto de 2002 na Baía de Guaratuba e as médias de 9 anos da vazão na estação meteorológica do Rio Cubatão. [Fonte: SUDERHSA, (2005)].

5.1.1.3 Variação dos parâmetros físico-químicos em relação à distância da desembocadura e ao gradiente de salinidade (dados pretéritos)

A tabela 9 abaixo mostra uma primeira reavaliação dos dados pretéritos, quanto aos parâmetros físico-químicos em relação à sazonalidade (períodos chuvoso e seco), estratificação (superfície e fundo) e as marés (sizígia e quadratura) empregando a rotina *"Mann-Whitney"* (p<005).

Tabela 9: Teste de diferença significativa (p<0,05) entre os estratos (superfície e fundo), períodos (chuvoso e seco) e marés (quadratura e sizígia) dos dados pretéritos (2001/2002) para a Baía de Guaratuba. Legenda: não significativo (ns) e N= número de amostras.

	Mann-Whitney			
	Estrato	**Sazonal**	**Maré**	**N**
Salinidade	0,003	0,023	ns	287
Secchi	ns	0,000	0,007	144
Temperatura (^oC)	ns	0,000	ns	287
pH	ns	0,007	ns	282
Saturação CO_2 (%)	ns	0,036	ns	281
Saturação OD (%)	0,045	0,000	ns	281
PT (µM)	ns	0,000	ns	282
POT (µM)	ns	0,000	ns	281
NT (µM)	ns	0,000	ns	282
NOT (µM)	ns	0,000	ns	266
PO_4 (µM)	0,016	ns	0,011	283
$Si(OH)_4$ (µM)	0,017	ns	0,016	281
NO_2 (µM)	ns	ns	ns	283
NO_3 (µM)	ns	ns	0,019	282
NH_4 (µM)	ns	0,000	ns	282
NID (µM)	ns	0,028	ns	282
NP	ns	ns	0,003	282
Clorof. (µg/L)	ns	0,001	0,018	282
Feo. (mg/L)	0,001	ns	ns	281
MPS (mg/L)	0,000	ns	ns	283

[Fonte: este estudo].

Existe diferença significativa (p<0,05) entre período seco e chuvoso (sazonalidade) para quase todas as variáveis, com exceção de silicato, nitrito, nitrato, fósforo inorgânico dissolvido (PID), material particulado em suspensão (MPS), feofitina e razão N:P. Apenas as variáveis salinidade, saturação do oxigênio, PID, sílica, MPS e feofitina identificaram estratificação da coluna d'água (superfície e fundo). Diferenças significativas entre os dados coletados nas marés de sizígia e quadratura foram identificadas apenas pelas variáveis Secchi, PID, sílica, nitrato, razão N:P e clorofila-*a* (Tabela 9). Com esta classificação obtida

apresenta-se a seguir os dados pretéritos (2001/2002), agrupando as estações em períodos chuvosos e secos, superfície e fundo e nas marés de sizígia e quadratura.

Todos os parâmetros analisados (pH, OD, CO_2, nutrientes, clorofila-*a* e a matéria em suspensão) apresentaram um comportamento não conservativo em relação à linha teórica de diluição da salinidade e a distância entre a fonte fluvial e a marinha do estuário.

Os valores de disco de Secchi, indicador da transparência da água, variaram entre 0,5 a 2,7 m e apresentaram diferenças sazonais altamente significativas ($p<0,0001$) e entre as marés de quadratura e sizígia ($p<0,007$) (Tabela 9). O setor central se destacou pelas menores transparências e o período seco em geral maior, devido à baixa drenagem continental (Figura 16).

A salinidade apresentou uma variação espaço-temporal bem definida, demonstrando um gradiente crescente entre 0 a 35 da região montante para jusante, respectivamente (Figura 17). As diferenças significativas foram observadas entre a água de superfície e do fundo ($p<0,003$) e entre os períodos chuvoso e seco ($p<0,023$) (Tabela 9). Os gradientes salinos foram de acordo com as características normais de um estuário com balanço hídrico positivo, levemente a parcialmente estratificado (PRITCHARD, 1954; DYER, 1973; MARONE *et al.,* 2006). A intrusão máxima de águas salinas (Sal= 19,1) foi detectada 18 km adentro no Rio São João durante maré de sizígia no período seco em junho de 2002. O oposto foi observado no período chuvoso e maré baixa nas campanhas de outubro de 2001, com salinidade de 7,0 nas águas de superfície na desembocadura do sistema (Figura 17B). De acordo com a distribuição da salinidade a Baía de Guaratuba encontra-se entre oligo a mesoalina. As condições mínimas e máximas da distribuição da salinidade das coletas do ciclo anual encontram-se nas tabelas dos apêndices 1A e na figura do apêndice 4.

A distribuição espacial das variáveis físico-químicas e biogeoquímicas é apresentada nas figuras 18 a 26, demonstrando em geral um comportamento não conservativo em relação à salinidade e a distância com ganhos e perdas pronunciadas, dependendo do parâmetro em questão.

Os parâmetros pH (Figura 18A e B), saturação do oxigênio dissolvido OD (Figura 19A e B) e dióxido de carbono CO_2 (Figura 20A e B) apresentaram um comportamento não conservativo. O pH com valores entre 6 a 8,5 com maiores ganhos entre a salinidade 0 a 15, enquanto a saturação de OD apresentou uma distribuição convexa na superfície e linear crescente no fundo entre a fonte fluvial e marinha em comparação a linha teórica de diluição. Na superfície, atingiu patamares de saturação e supersaturação na faixa de salinidade 10 a 25,

no setor central da baía, demonstrando a maior influência da produtividade primária. A saturação do CO_2 se comportou de forma inversa ao pH, com maiores perdas na faixa de salinidade de 0 a 15, indicando por um lado a forte influência do aporte fluvial na interface rio-estuário e por outro lado da intrusão das águas marinhas. Os três parâmetros apresentaram diferenças significativas entre os períodos chuvoso e seco e entre a superfície e fundo, e não significativas entre marés de sizígia e quadratura (Figs. 18, 19 e 20A e B; Tabela 9). As variabilidades espaciais e sazonais destes parâmetros se manifestaram dentro do patamar comum encontrado na Baía de Paranaguá adjacente a Baía de Guaratuba (MACHADO *et al.,* 1997; MARONE *et al.,* 2000; MARONE *et al.,* 2005b), caracterizados por coluna d'água homogênea à parcialmente misturada com influência de manguezais.

Entretanto, a variabilidade dos valores de saturação de OD e CO_2 foram amenas, sugerindo que a Baía de Guaratuba mantém um metabolismo entre a produção e respiração relativamente equilibrada em comparação a outros sistemas (MACHADO *et al.,* 1997; KNOPPERS *et al.,* 1999a; 1999b; MARONE *et al.,* 2005b).

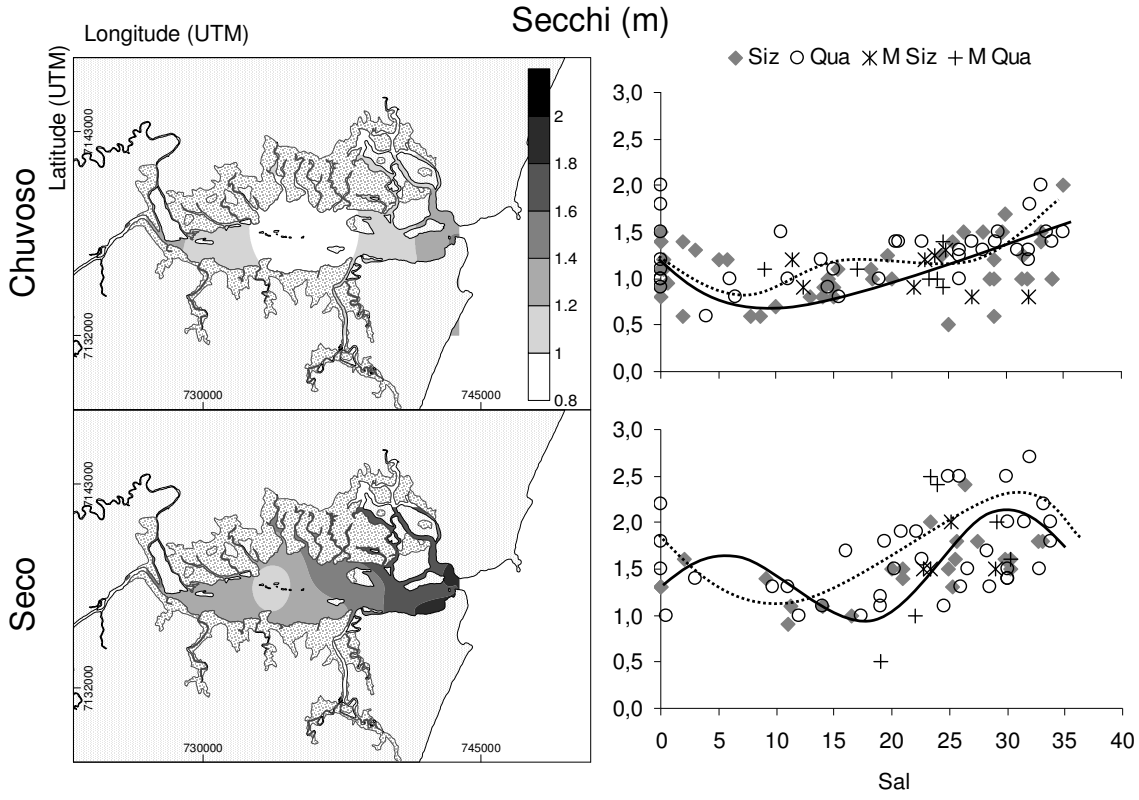


Figura 16: Isolinhas da distribuição espaço-temporal da transparência da água - Secchi (m) e em relação à salinidade, nas marés Sizígias (símbolos e linhas cheias) e Quadratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), para os dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. M=canal de mangue. [Fonte: Mizerkowski (2005)].

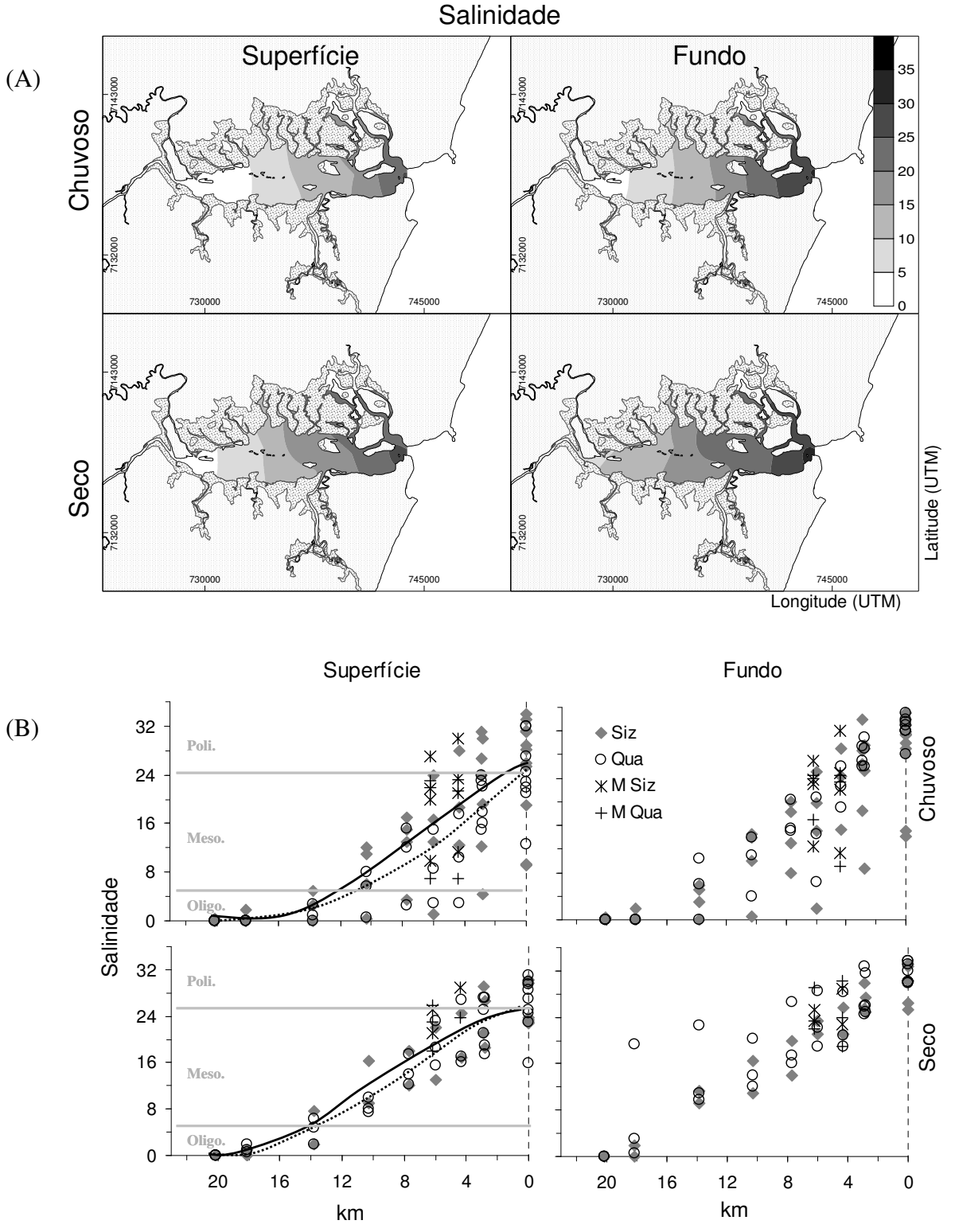


Figura 17: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da salinidade e (**B**) em relação à distância (km) da desembocadura, nas marés **Siz**ígias (símbolos e linhas cheias) e **Qua**dratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), **M**=canal de mangue; Linhas horizontais classificação em **Oligo**alino (0-5), **Meso**alino (5-25) e **Poli**alinoi (> 25); Linhas tracejadas verticais a desembocadura. Dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. [Fonte: Mizerkowski (2005)].

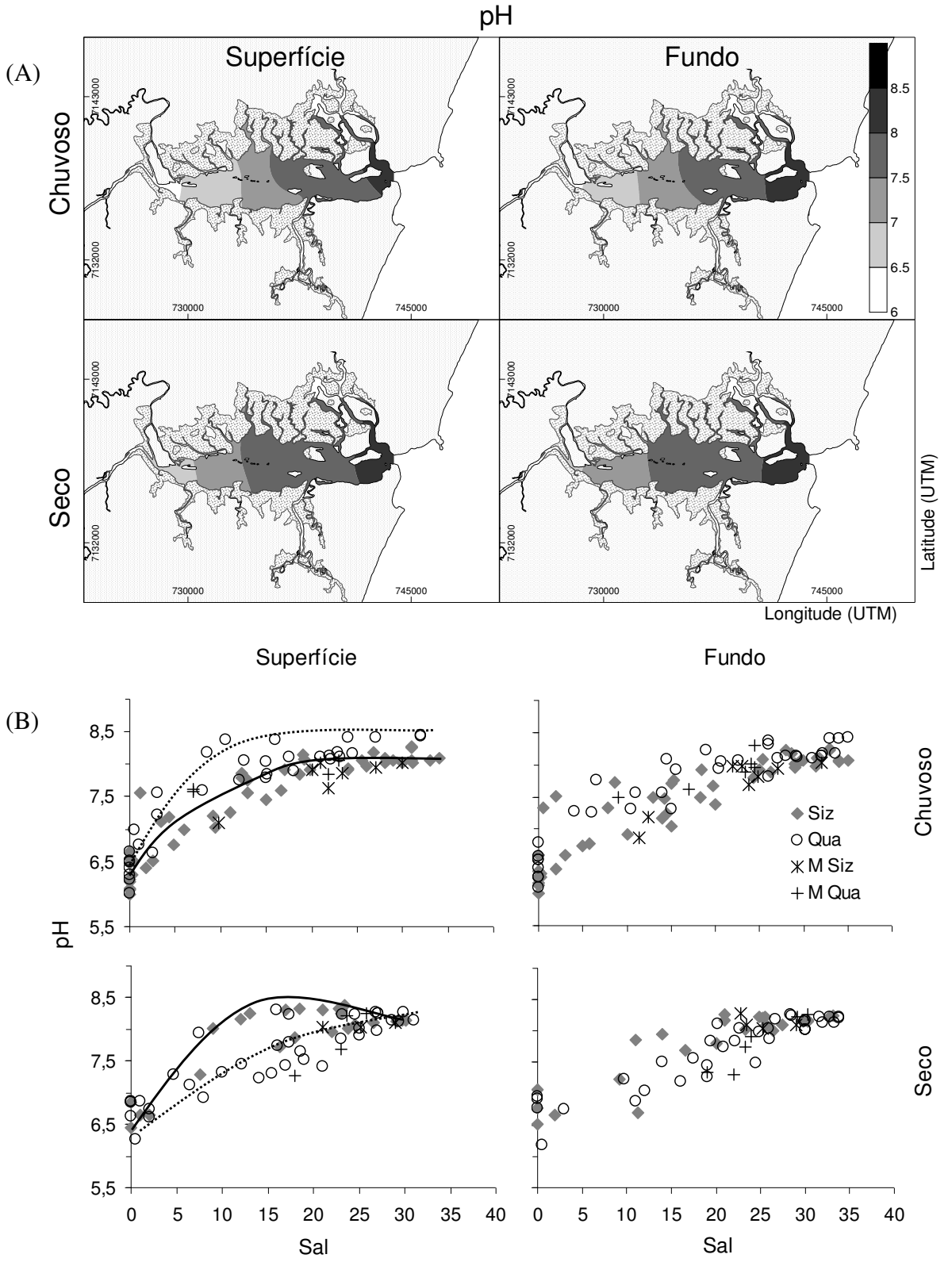


Figura 18: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal do pH e (**B**) em relação à **Sal**inidade, nas marés **Siz**ígias (símbolos e linhas cheias) e **Qua**dratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), para os dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. **M**=canal de mangue. [Fonte: Mizerkowski (2005)].

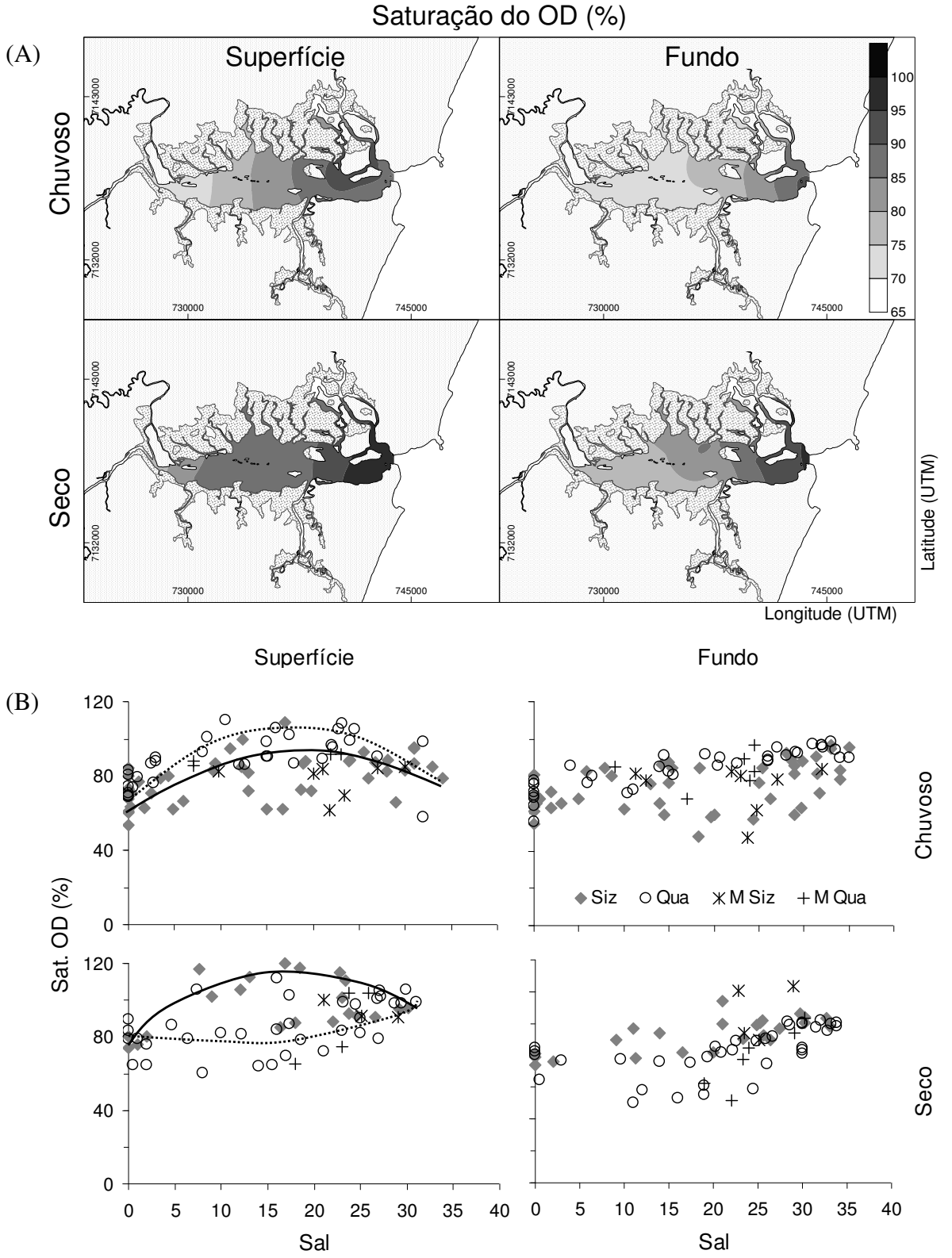


Figura 19: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da saturação do oxigênio dissolvido (OD %) e (**B**) em relação à salinidade, nas marés **Siz**ígias (símbolos e linhas cheias) e **Qua**dratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), para os dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. **M**=canal de mangue. [Fonte: Mizerkowski (2005)].

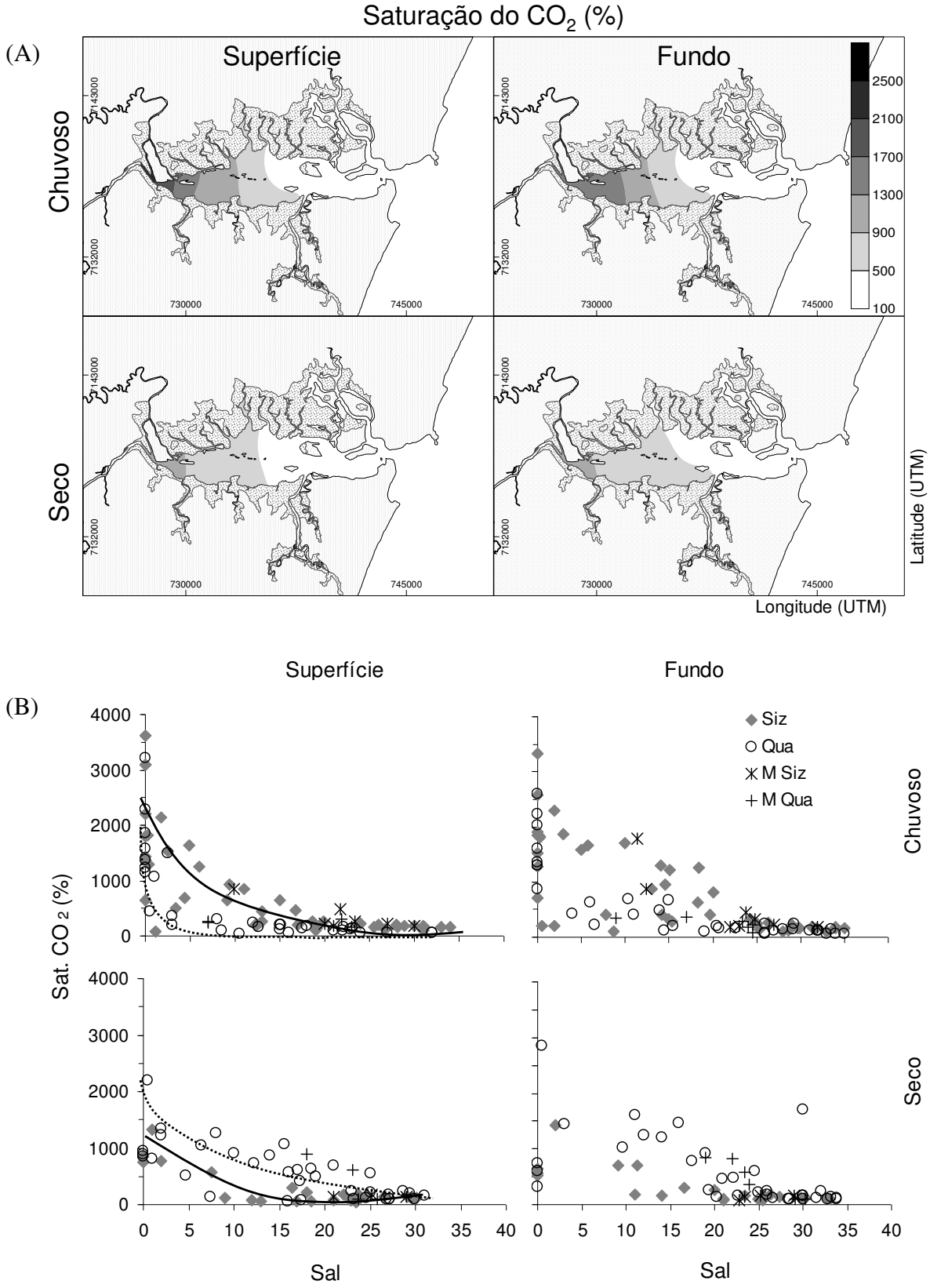


Figura 20: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da saturação do dióxido de carbono CO_2 (%) e (**B**) em relação à salinidade, nas marés **Siz**ígias (símbolos e linhas cheias) e **Qua**dratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), para os dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. **M**=canal de mangue. [Fonte: Mizerkowski (2005)].

Todos os nutrientes inorgânicos dissolvidos apresentaram um comportamento não conservativo na Baía de Guaratuba, com exceção do silicato. As concentrações de sílica variaram entre 10 e 150 μM, podendo ser consideradas como baixas em comparação a outros sistemas (KNOPPERS *et al.*, 1999a; 1999b; SOUZA, 2000). O comportamento deste constituinte destacou-se por uma curva com maiores concentrações na região montante e central na faixa de salinidade entre 0 a 15 com decréscimo linear adiante até a desembocadura do estuário (Figura 21B). As correlações de "*Mann-Whitney*" corroboraram a ausência de uma relação significativa entre os períodos chuvoso e seco. As diferenças significativas encontradas entre a superfície e o fundo ($p<0017$) e entre as marés de sizígia e quadratura ($p<0,016$), evidenciam a influência dos processos hidrodinâmicos da fonte marinha. As maiores concentrações detectadas no período seco e de quadratura (Figura 21A; Tabela 9), implicam que o estoque de sílica também pode estar sendo incrementado pelo aumento do tempo de residência das massas de água e a dissolução de sílica particulada na interface água-sedimento (ITTEKKOT *et al.,* 2000). Em geral, as concentrações da sílica na Baía de Gauratuba estiveram na faixa relatada para outros rios e estuários da costa sudeste e leste do Brasil (KNOPPERS *et al.,* 1999a; SOUZA, 2000; MARONE *et al*., 2005b). O baixo aporte fluvial deve estar relacionado ao alto estado de preservação da Mata Atlântica da Serra do Mar, que mantém condições naturais com baixas taxas de intemperismo e amortece a variabilidade sazonal do aporte fluvial de sílica.

O fósforo inorgânico dissolvido PID (Figura 22) e o nitrogênio inorgânico dissolvido (NID, Figura 23) demonstraram comportamento não conservativo com maior remoção na região central. Entretanto, a distribuição côncava das concentrações em relação a linha teórica de diluição foi mais expressiva para o PID que o NID. O PID destacou-se por uma adição considerável no setor jusante na faixa de salinidade entre 20 e 35, principalmente ao redor da desembocadura e a fonte pontual de esgotos da cidade de Guaratuba durante o período seco e maré de quadratura (Figura 22B). O PID se destacou também, pelas maiores concentrações no fundo ao redor dos canais de maré do mangue nos setores montante e central durante o período chuvoso. Ressalta-se que as fontes fluviais e o setor jusante apresentaram teores elevados de PID de até 0,6 μM, enquanto que no setor central 90 % do PID foi removido. Diferenças significativas foram encontradas entre a superfície e o fundo ($p<0,016$) e entre os estágios da maré ($p<0,011$) (Tabela 9). Em comparação, a distribuição do NID apresentou tendência mais clássica de remoção na porção mesohalina do estuário com seu empobrecimento final na região poli- a eurihalina em função da predominância das águas

marinhas. O nitrato (NO_3-N) foi o constituinte dominante do NID, principalmente na fonte fluvial, e maiores teores de amônia (NH_4-N) foram encontrados ao redor da fonte de esgotos, manguezais e no fundo. As diferenças entre a superfície e o fundo e estágios da maré de NID foram mais expressivas em comparação ao PID, principalmente durante o período seco entre a quadratura e a sizígia (Apêndices 1B, 2B e 3B).

A variabilidade espacial e temporal da relação N:P foi altamente significativa, refletindo as diferenças na remoção e entre as fontes de NID e PID (Figura 24; Tabela 9). Quando comparado à relação N:P molar de 16:1 (REDFIELD, 1958), que descreve a composição elementar e a demanda ideal da produtividade destes constituintes do fitoplâncton. O PID apresentou potencial de limitação da produtividade na fonte fluvial e no setor montante (N:P >40) até a faixa de salinidade entre 5 e 10, principalmente durante o período seco e quadratura, e o NID potencial de limitação no setor jusante (N:P <10:1) em todas as condições. As elevadas razões N:P nos rios e no setor montante estão relacionadas as altas concentrações de nitrato (NO_3-N) e não a diminuição do fosfato. O setor central caracterizado pela remoção expressiva de ambos os constituintes, apresentou a maior variabilidade da relação N:P, alternando entre potencial de limitação de NID (N:P <5:1) durante o período chuvoso e sizígia e limitação de PID (N:P >20:1) durante o período seco e quadratura.

Ao contrário da razão N:P, a clorofila-*a* apresentou um comportamento não conservativo com adição marcante na faixa de salinidade 10 a 20 no setor central do sistema, em ambos os períodos chuvoso e seco, demonstrando claramente que este setor sustenta maior potencial de produtividade primária no estuário. As concentrações de Clorofila-*a* foram maiores no período chuvoso junto com a maior remoção de NID e PID. Observou-se uma exceção no período chuvoso na maré de quadratura, durante qual ocorreram perdas de Clorofila-*a* entre a salinidade 15 a 25 (Figura 25A e B). As concentrações de clorofila-*a* demonstraram uma tendência sazonal nítida ($p<0,001$) (Tabela 9). Em geral, os teores de superfície variaram entre 0,14 a 35,9 $\mu g.L^{-1}$ e foram um pouco mais elevados no fundo no período chuvoso (Apêndice 2-B).

O material particulado em suspensão MPS (Figura 26) apresentou um comportamento atípico com aumento gradativo a partir da fonte fluvial até a desembocadura do estuário. As concentrações de superfície no período chuvoso (10 a 100 $mg.L^{-1}$) foram levemente maiores que no período seco (5 a 50 $mg.L^{-1}$). Os teores pouco mais elevados e dispersos no fundo, em ambos os períodos e estágios de maré, principalmente no setor jusante, indicam a presença de

processos de ressuspensão pela ação das marés. As maiores velocidades das correntes ocorrem na desembocadura estreita do estuário (MARONE *et al.,* 2005a). O setor jusante, caracterizado pelo alargamento da sua configuração geomorfológica e dissipação da energia da maré adentro da desembocadura, deve ser considerado como a região de maior retenção de MPS oriundo das diversas fontes do sistema, incluindo os manguezais. No entanto, a fonte fluvial destacou-se pelo empobrecimento e baixa descarga específica de MPS, o que pode ser atribuído, ao alto grau de preservação da Mata Atlântica da Serra do Mar junto com a retenção e deposição na planície fluvial. As menores concentrações foram encontradas nas estações dos rios com aumento seguido de leve deposição entre salinidade 15 e 20 (setor central), e pronunciado aumento entre 20 e 35, demonstrando assim a alta dinâmica na região próxima a desembocadura (Figura 26B). Esta dinâmica causa ressuspensão do material particulado, que apresentou diferença significativa entre a superfície e o fundo ($p<0,000$) nesta região. Por outro lado, não foi observada diferença significativa para sazonalidade (chuvoso e seco) e nem em relação às marés (sizígia e quadratura) (Tabela 9).

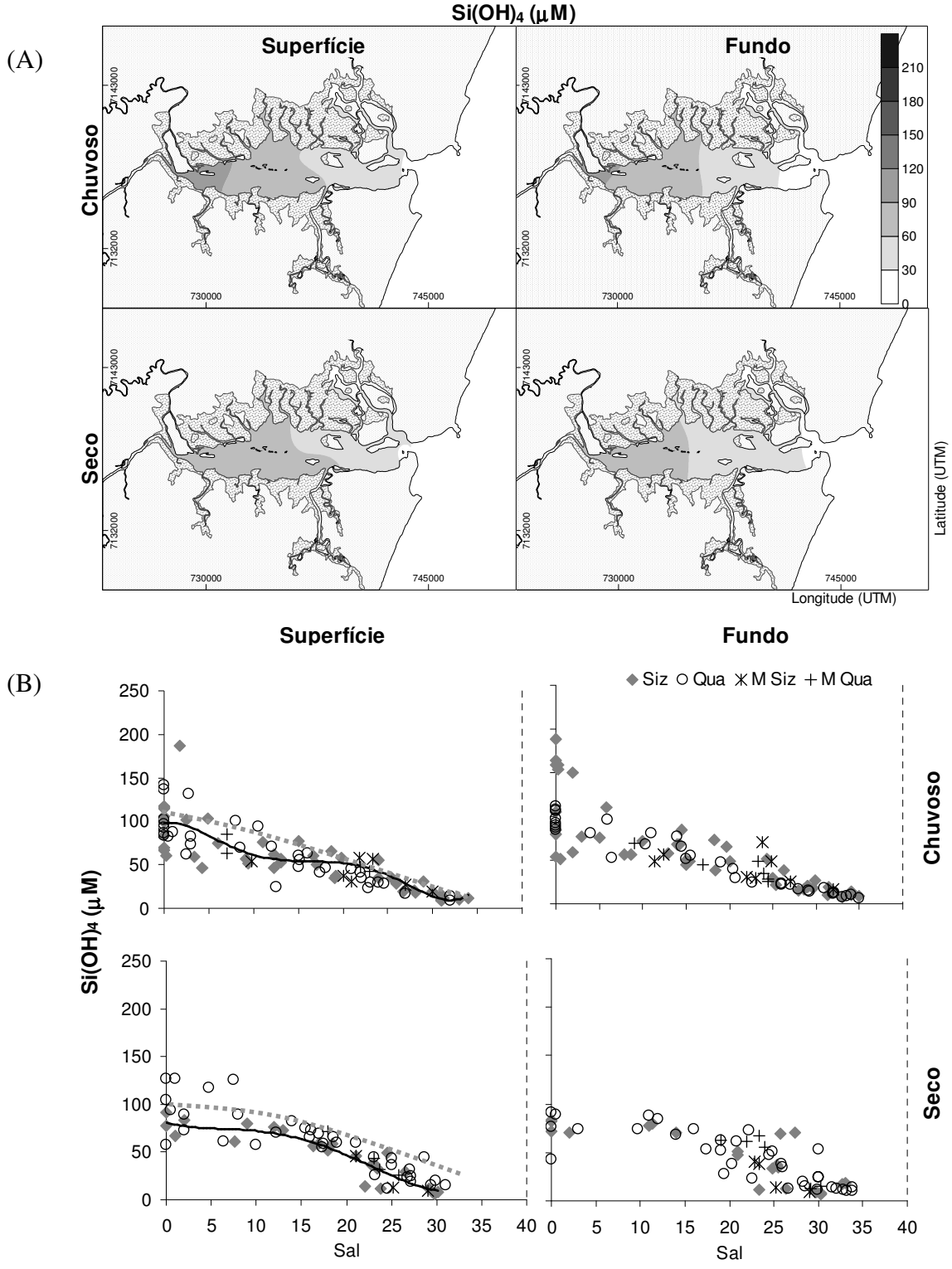


Figura 21: Isolinhas da distribuição espaço-temporal da sílica dissolvida $Si(OH)_4$ (µM) (**A**) e em relação a salinidade (**B**), nas marés **Siz**ígias (símbolos e linhas cheias) e **Qua**dratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), para os dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. **M=** canal de mangue. [Fonte: Mizerkowski (2005)].

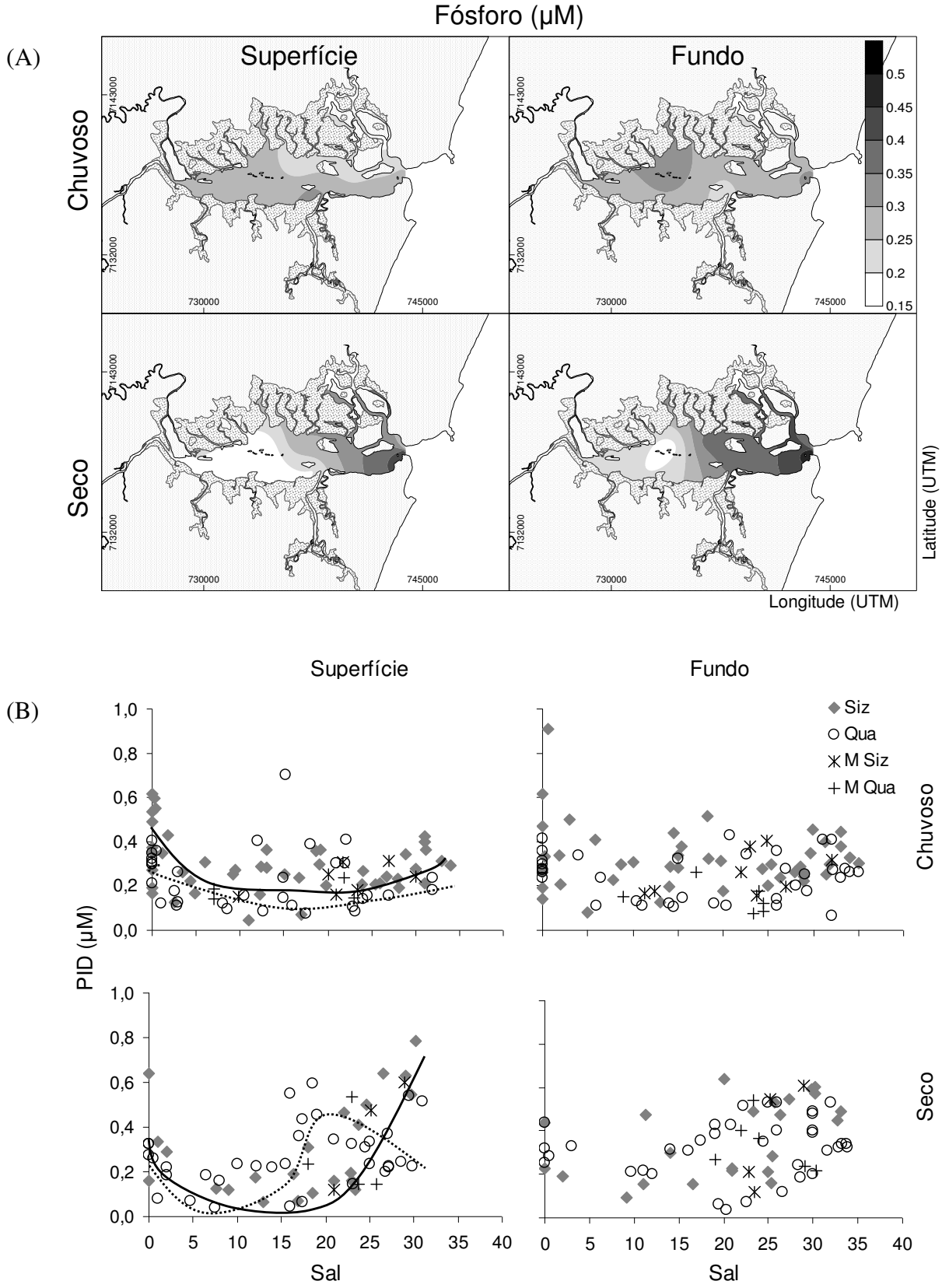


Figura 22: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da concentração do ortofosfato PID (µM) e (**B**) em relação à salinidade, nas marés **Siz**ígias (símbolos e linhas cheias) e **Qua**dratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), para os dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. **M**=canal de mangue. [Fonte: Mizerkowski (2005)].

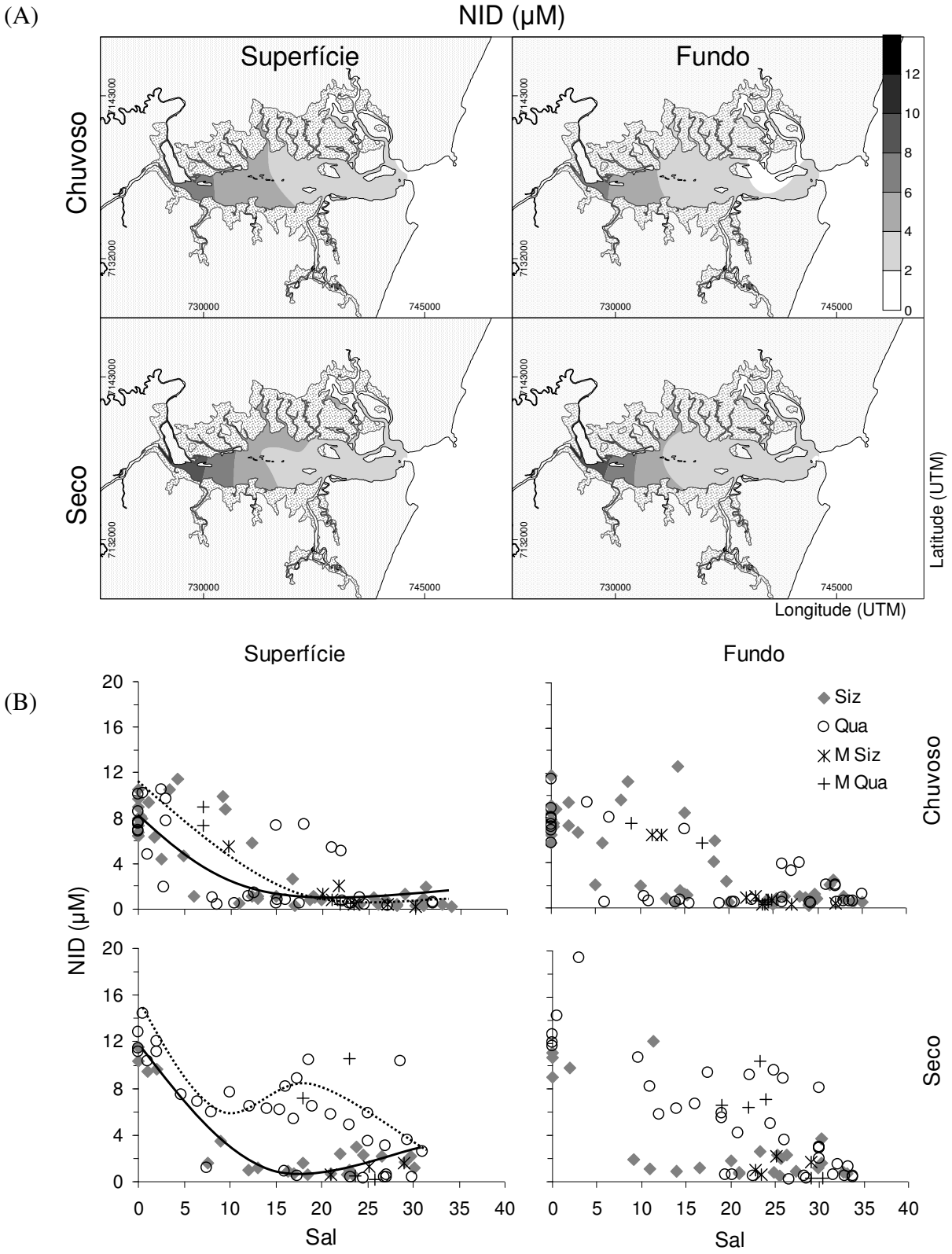


Figura 23: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal do nitrogênio inorgânico dissolvido NID (NO_2 + NO_3 + NH_4) (µM) e (**B**) em relação à salinidade, nas marés de **Siz**ígias (símbolos e linhas cheias) e **Qua**dratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), para os dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. **M**=canal de mangue. [Fonte: Mizerkowski (2005)].

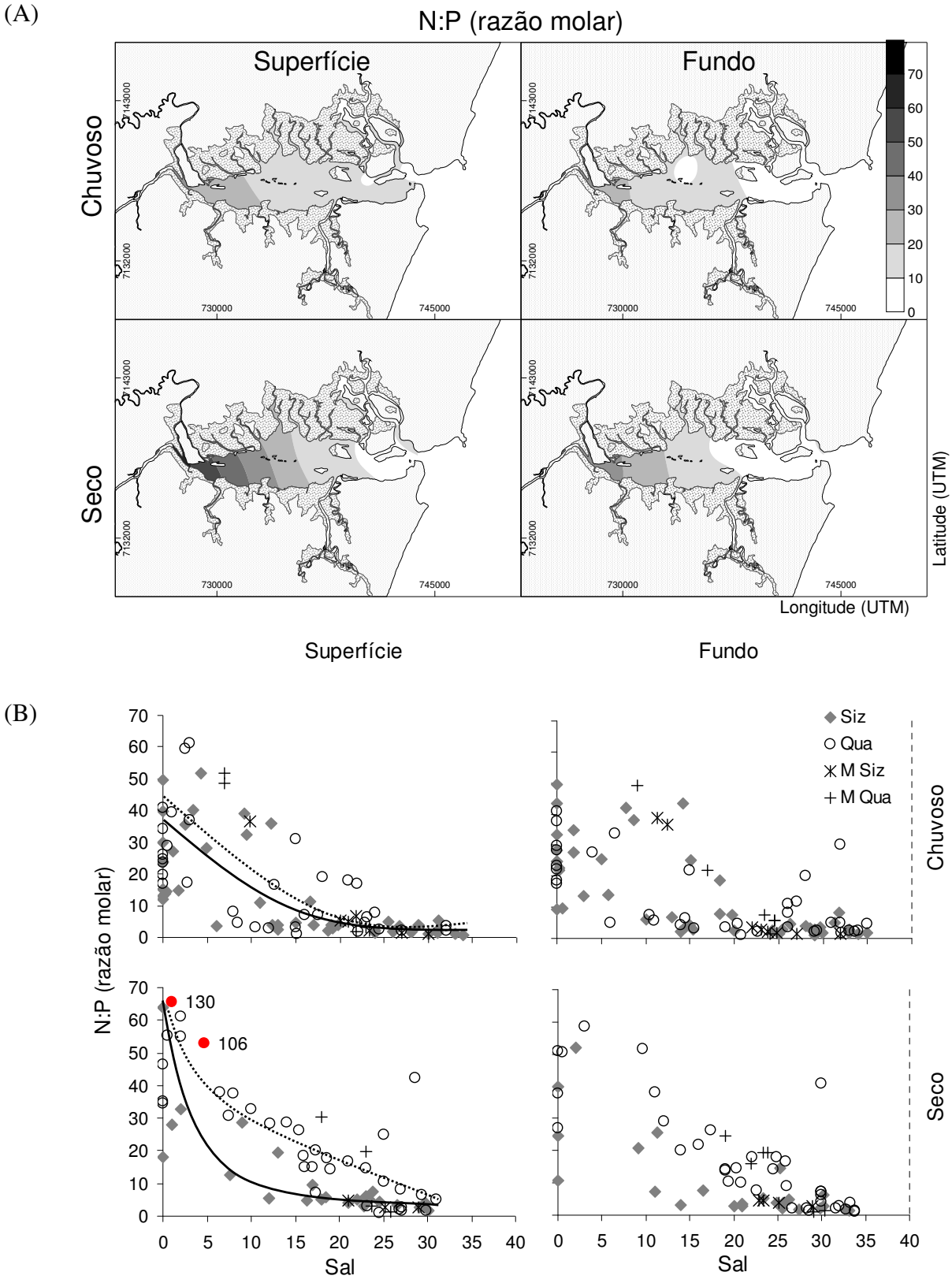


Figura 24: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da razão molar N:P e (**B**) em relação a salinidade, nas marés **Siz**ígias (símbolos e linhas cheias) e **Qua**dratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), para os dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. **M**=canal de mangue. Os círculos cheios apresentaram valores acima da escala de 70 µM. [Fonte: Mizerkowski (2005)].

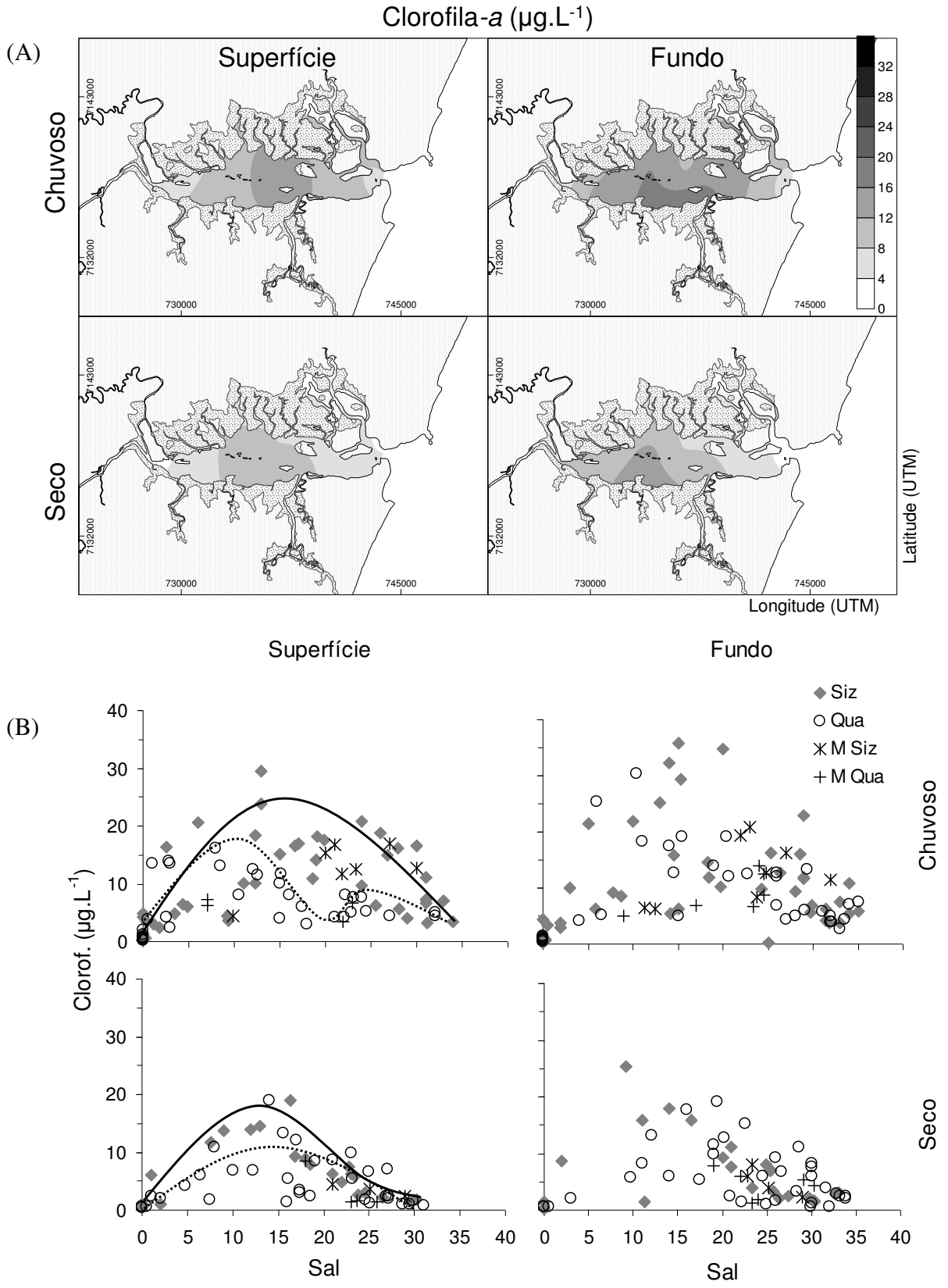


Figura 25: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da clorofila-*a* (µg.L^{-1}) e (**B**) em relação a salinidade, nas marés **Siz**ígias (símbolos e linhas cheias) e **Qua**dratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), para os dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. **M**=canal de mangue. [Fonte: Mizerkowski (2005)].

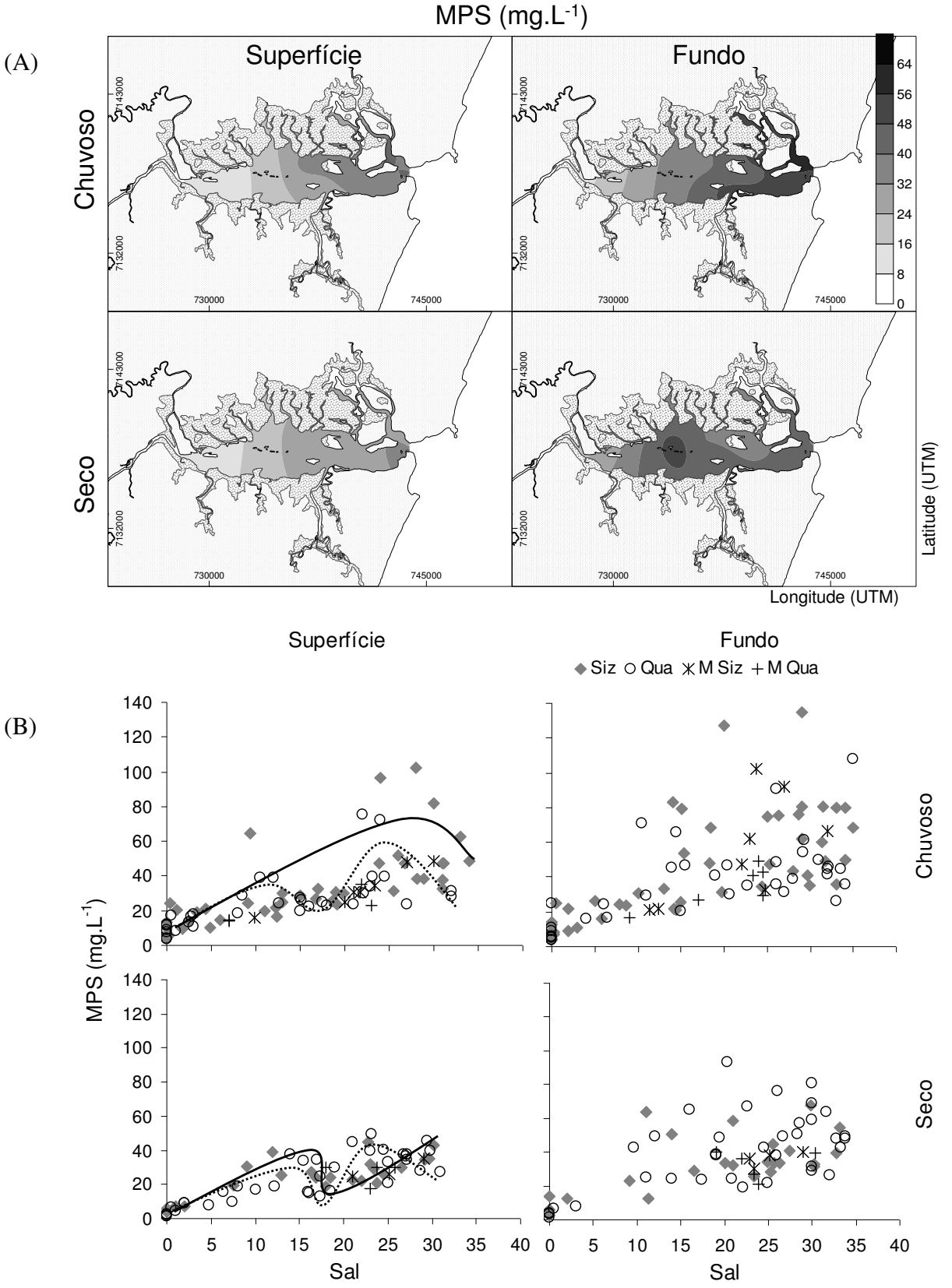


Figura 26: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal do material particulado em suspensão MPS (mg.L^{-1}) e (**B**) em relação a salinidade, nas marés **Siz**ígias (símbolos e linhas cheias) e **Qua**dratura (símbolos vazados e linhas tracejadas), para os dados pretéritos (2001/2002) na Baía de Guaratuba. **M**=canal de mangue. [Fonte: Mizerkowski (2005)].

5.1.1.4 Comportamento físico-químico e da matéria biogênica ao longo do gradiente estuarino (Campanhas espaciais de 2004 a 2006)

Neste item são apresentados os resultados das campanhas de junho de 2004, fevereiro de 2005, fevereiro e março de 2006, com amostragem espacial mais abrangente em comparação aos dos dados pretéritos, que incluem as fontes tais como rios e canais de maré dos manguezais ao longo do perímetro norte e sul do estuário. Os resultados serão apresentados conforme item anterior, analisando o comportamento espacial dos elementos biogênicos ao longo do gradiente salino. Os valores máximos, mínimos, médias, mediana e desvio padrão são apresentados nas tabelas dos Apêndices 5 a 8.

5.1.1.5 Condições meteorológicas e hidrológicas (campanhas espaciais de 2004 a 2006)

Os dados meteorológicos tais como a precipitação, a temperatura do ar e a velocidade do vento, para as campanhas de junho de 2004, fevereiro de 2005, fevereiro e março de 2006, estão representados nas figuras 26 e 27. Nas campanhas de fevereiro e março de 2006 foram registradas as maiores precipitações acumuladas nos 10 dias que antecederam o dia da coleta, alcançando valores de 238 e 90,8 mm, respectivamente. Por outro lado, as campanhas de junho de 2004 e fevereiro de 2005 foram atípicos, com valores em torno de 50% abaixo da série histórica da região de Guaratuba (Figura 27; Apêndice 9).

A média mensal da vazão de junho de 2004 (21 $m^3.s^{-1}$) manteve-se dentro do patamar histórico e de fevereiro de 2005 (34 $m^3.s^{-1}$) foi inferior a média de 56 $m^3.s^{-1}$ registrada durante 9 anos, (Figura 27 e 28; Apêndice 9). Não foi possível obter informações sobre as vazões de fevereiro e março de 2006, devido falha técnica na estação meteorológica do Rio Cubatão.

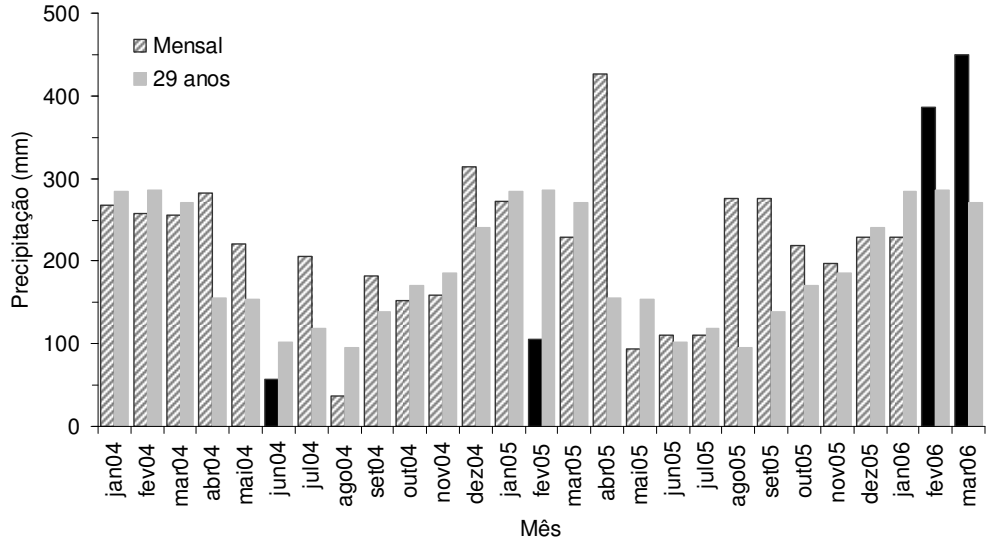


Figura 27: Precipitação acumulada mensal para os dados das campanhas de junho de 2004, fevereiro de 2005, fevereiro e março de 2006 e media mensal de 29 anos para a Baía de Guaratuba (SUDERHSA/PR, 2005). Barras escuras representam os meses das campanhas.

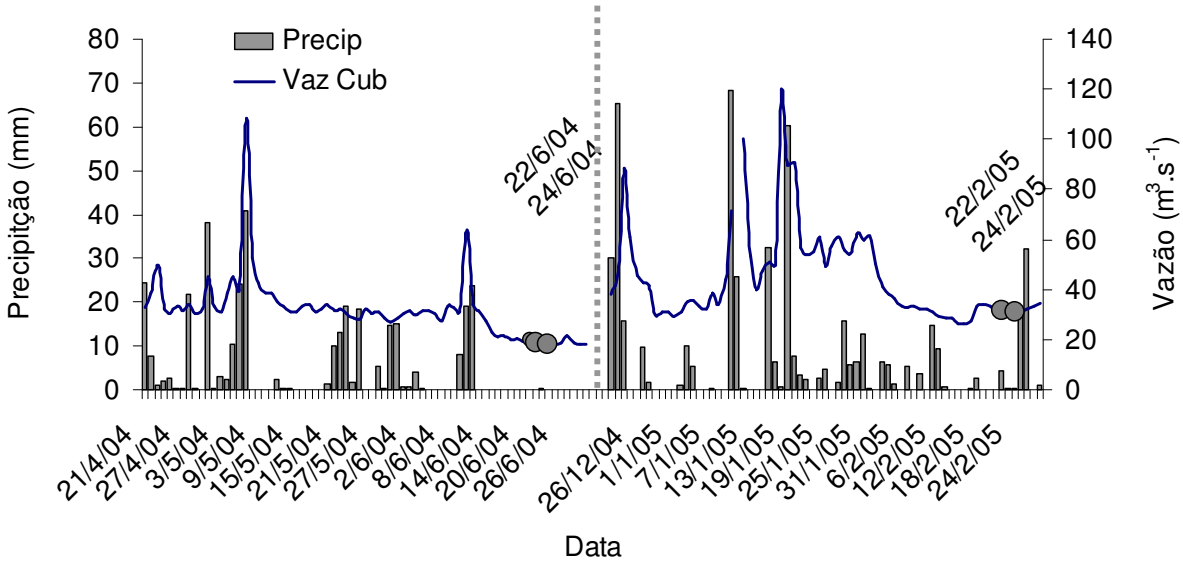


Figura 28: Distribuição diária da precipitação (mm) e da vazão ($m^3.s^{-1}$) referentes as campanhas de junho de 2004 e fevereiro de 2005 na Baía de Guaratuba. Os círculos cheios representam os dias das campanhas.

5.1.1.6 Comportamento dos elementos em relação à distância e a salinidade (campanhas espaciais de 2004 a 2006)

A maioria dos parâmetros analisados para as campanhas apresentaram comportamento não conservativo em relação à linha teórica de diluição, possibilitando identificar as fontes

laterais. Os resultados obtidos nesse estudo foram semelhantes àqueles registrados para os dados pretéritos quanto à distribuição dos parâmetros ao longo do gradiente estuarino. No entanto, quando analisadas individualmente, percebe-se além dos aportes, a interferência ou ausência da drenagem continental, como por exemplo, nas campanhas de junho de 2004 e fevereiro de 2005 com baixa pluviosidade.

A profundidade do Secchi apresentou um gradiente pronunciado entre a desembocadura do sistema e o mar adjacente com maior transparência na campanha de junho de 2004 (5,5 m) em relação a fevereiro de 2006 (3,0 m) (Figura 29). O Secchi no estuário demonstrou um comportamento não-conservativo entre os rios e a desembocadura do sistema, com os maiores valores observados no Rio Cubatão nas campanhas de fevereiro de 2005 e março de 2006, e na desembocadura nas campanhas de junho de 2004, durante a maré de sizígia, em fevereiro de 2006. As baixas profundidades da transparência da água ocorreram no setor central principalmente entre as salinidades 5 a 15 na campanha de março de 2006, e entre as salinidades 10 e 20 nas campanhas de junho de 2004 e fevereiro de 2006 (Figura 29).

A distribuição espacial da salinidade das campanhas, incluindo a fonte fluvial à montante, o estuário, os canais de maré do mangue e a região costeira do sistema, revelaram de forma marcante a heterogeneidade lateral das massas de água (Figura 30A e B). O gradiente observado durante a vazante pelo lado esquerdo no perímetro sul e durante enchente pela direita ao longo do perímetro norte, indica que a circulação das massas de água ocorre no sentido anti-horário banhando durante enchente, primeiro os manguezais ao norte. Um forte gradiente de estratificação horizontal da água doce para salina foi observado nas estações situadas entre 12 e 16 km adentro da desembocadura nas campanhas de junho de 2004 e fevereiro de 2005, demonstrando uma maior contribuição marinha nestes dias. Entretanto, este mesmo gradiente prolongou-se de 8 a 16 km (setor central) nas campanhas de fevereiro de 2005 e março de 2006, épocas de maior aporte da drenagem continental. O setor central é definido como zona de máxima turbidez ou de mistura das águas, como observado neste sistema por Marone *et al.,* 2005a (Figura 30A e B). Na campanha de março de 2006 o canal de mangue Norte (Rio dos Meros), nas estações entre 12 a 15 km, apresentou valores de salinidade elevadas, sugerindo que este setor lateral recebe pouca influência da drenagem continental e possui maior tempo de residência das águas, devido ao seu maior grau de enclausuramento. O Rio Parati, por outro lado, apresentou uma maior contribuição da drenagem continental proveniente do lado Norte do sistema, mas com diluição pronunciada na estação localizada 8 km adentro da desembocadura (Figura 30B).

A variação espacial do pH apresentou uma tendência não conservativa, com a migração dos compartimentos dependente da drenagem continental (Figura 31A). O comportamento do pH contra a salinidade foi semelhante nas 4 campanhas e em relação aos dados pretéritos para o eixo principal da baía (Figura 18) onde foi observado um aumento pronunciado a partir da salinidade 10 (Figura 31C). Nesta mesma campanha foram encontrados os maiores valores na maré alta, indicando a influência marinha (Figura 31B). Entretanto, foi possível verificar a influência dos aportes laterais do sistema, representados por menores valores de pH nos rios, manguezais e efluentes, indicativo de processos metabólicos ou aporte de matéria orgânica dissolvida nestes locais.

As substâncias húmicas (SH), inferidas pela leitura da absorbância em 320 nm (UV-visível), fornecem um indicativo da presença de matéria orgânica dissolvida (MOD) no sistema. Foi observado tendência de comportamento conservativo, nas campanhas de junho de 2004 e fevereiro de 2005, período com baixas precipitações. Também, foi verificada uma tendência de diminuição em função da salinidade e contra a distância principalmente na campanha de fevereiro de 2006 demonstrando um comportamento não conservativo (Figura 32C). No mesmo período foram registrados elevados valores nos canais dos rios no setor montante, e a contribuição dos aportes laterais foi observada na campanha de março de 2006, concomitantes com os maiores valores de precipitação. Elevados valores foram observados nos canais de mangue, principalmente naqueles situados no setor central do sistema, canal do mangue Norte (Rio dos Meros) durante a campanha de março de 2006. Uma contribuição substancial ocorreu nos efluentes e canais de mangue nas campanhas de junho de 2004 e fevereiro de 2005 (Figura 32A e B).

A saturação do oxigênio dissolvido mostrou um leve comportamento conservativo em todas as campanhas, principalmente no setor central da baía, se assemelhando aos dados pretéritos. As menores saturações foram registradas nos canais de mangue e rios, nas campanhas de junho de 2004 e fevereiro de 2005, um comportamento crescente de montante para jusante na campanha de fevereiro de 2006, com valores ligeiramente mais elevados nas marés altas, indicativo da influência de águas marinhas (Figura 33A, B e C).

A saturação do CO_2 é um indicativo de processos metabólicos e de altas concentrações de matéria orgânica no sistema. Foi verificada elevada saturação nas campanhas de junho de 2004, fevereiro de 2005 e março de 2006, nos canais de mangues, efluentes e rios, principalmente o mangue Norte (Rio dos Meros) com maior influência no setor central do sistema (Figura 34A e B). Na campanha de fevereiro de 2006 houve um decréscimo

acentuado nas concentrações de CO_2 dos rios Cubatão e São João, em direção a desembocadura, demonstrando um comportamento não conservativo em relação à salinidade. Além disso, foram registrados valores extremos, entre 5000 e 200 % entre salinidade 0 a 8 (22 a 8 km), enquanto valores abaixo de 100 % foram verificados nas estações situadas no delta estuarino. As campanhas de junho de 2004 e fevereiro de 2005 foram as que apresentaram teores de CO_2 menores de 1600 % de saturação, bem como valores inferiores a 100 % em algumas estações próximas a desembocadura (Figura 34B e C; Apêndices 5B e 8B).

O fósforo total (PT) e o nitrogênio (NT) apresentaram um comportamento semelhante e não conservativo em todas as campanhas (Figura 36B e 35B). Na campanha de fevereiro de 2006 foi observado um acréscimo (fonte) de NT entre a salinidade 10 e 20, com grande variação entre a maré alta e a baixa, na estação 7 km, e uma diminuição (perda) no setor jusante em direção ao delta (Figura 35B). As fontes de NT provenientes da cidade de Guaratuba foram mais evidentes nas campanhas de junho de 2004 e março de 2006. Para o PT foi verificada fonte com subseqüente perda principalmente nas campanhas de fevereiro de 2005 e março de 2006. As fontes se restringiram às regiões próximas aos manguezais do lado Norte da baía, nas estações situadas entre 16 e 4 km. As perdas foram observadas nos canais principais e próximos a desembocadura nas campanhas de junho de 2004, fevereiro de 2005 e março de 2006 e na região montante na campanha de junho de 2004 (Figura 35B e C).

A sílica dissolvida ($Si(OH)_4$) apresentou um comportamento espacial levemente diferenciado dos padrões sazonais verificados para os dados pretéritos, com concentrações mais elevadas principalmente nos períodos de chuvas intensas. Todas as campanhas apresentaram como fonte principal os rios São João e Cubatão, com tendência a um comportamento conservativo em relação à salinidade, mas com situação de perdas nas campanhas de junho de 2004 e março de 2006, e ganhos nas campanhas de fevereiro de 2005 e fevereiro de 2006 entre o setor central e jusante do sistema (Figura 37C).

O fósforo inorgânico dissolvido (PID) apresentou variação espacial semelhante aos dados pretéritos, com fonte a montante seguida por perdas e fontes significativas do setor central para jusante do sistema (Figura 38). As perdas coincidem com os aumentos da clorofila-*a* entre salinidade 5 e 20, sugerindo incorporação (Figura 41C). As fontes dos canais de mangue e efluentes foram verificadas nas campanhas de junho de 2004 e fevereiro de 2005. Enquanto na campanha de fevereiro de 2006 foi observado um gradiente decrescente nas marés baixas e um aumento com subseqüente diminuição nas marés altas. Na campanha

de março de 2006 foram observadas as menores concentrações de PID, no Rio Parati, entre salinidade 14 e 20 (Figura 38C).

O nitrogênio inorgânico dissolvido NID e a razão N:P apresentaram comportamento espacial não conservativo semelhante (Figura 39 e 40). Nas campanhas de junho de 2004 e fevereiro de 2005 ocorreram as menores concentrações e valores da relação N:P, com fonte principal os rios São João e Cubatão. Houve decréscimo pronunciado da razão N:P a partir das estações 16 a 0 km, entre salinidade 5 e 30, respectivamente (Figura 40). Na desembocadura foi verificada uma contribuição de NID do efluente próximo a cidade, na campanha de junho de 2004 entre salinidade 20 e 25, e no Rio Parati na campanha de março de 2006 entre salinidade 0 e 15 (Figura 39).

A clorofila-*a* apresentou alta variabilidade entre a fonte fluvial e a marinha (Figura 41). O comportamento foi não conservativo em relação ao gradiente salino, indicando ganhos/maior produtividade no setor central, entre salinidade 10 e 25 nas campanhas de junho de 2004 e fevereiro de 2005, e entre salinidade 5 e 15 nas campanhas de fevereiro de 2005 e março de 2006. O gradiente inverso foi verificado no comportamento do PID e NID, indicativo de incorporação deste constituinte. Na campanha de março de 2006, foram verificados menores teores de clorofila-*a* no Rio Parati, indicativo de limitação por PID, já que este apresentou as menores concentrações nas mesmas estações (Figura 41).

O material particulado em suspensão (MPS) apresentou comportamento não conservativo em todas as campanhas, porém com padrão semelhante aos dados pretéritos. Ou seja, com elevadas concentrações nas águas de fundo durante a maré de sizígia, na campanha de fevereiro de 2006, atribuído à ressuspensão decorrente da intensa dinâmica do sistema (Figura 42). Os menores teores de MPS ocorreram no setor à montante do sistema com aumento em direção à jusante, porém no setor central houve uma leve semelhança com a clorofila-*a*, podendo ser indicativo de partículas de origem fitoplanctônica ou microfitobênticas decorrentes da ressuspensão, já que a região central é rasa e apresenta extensos baixios (Figura 41 e 42).

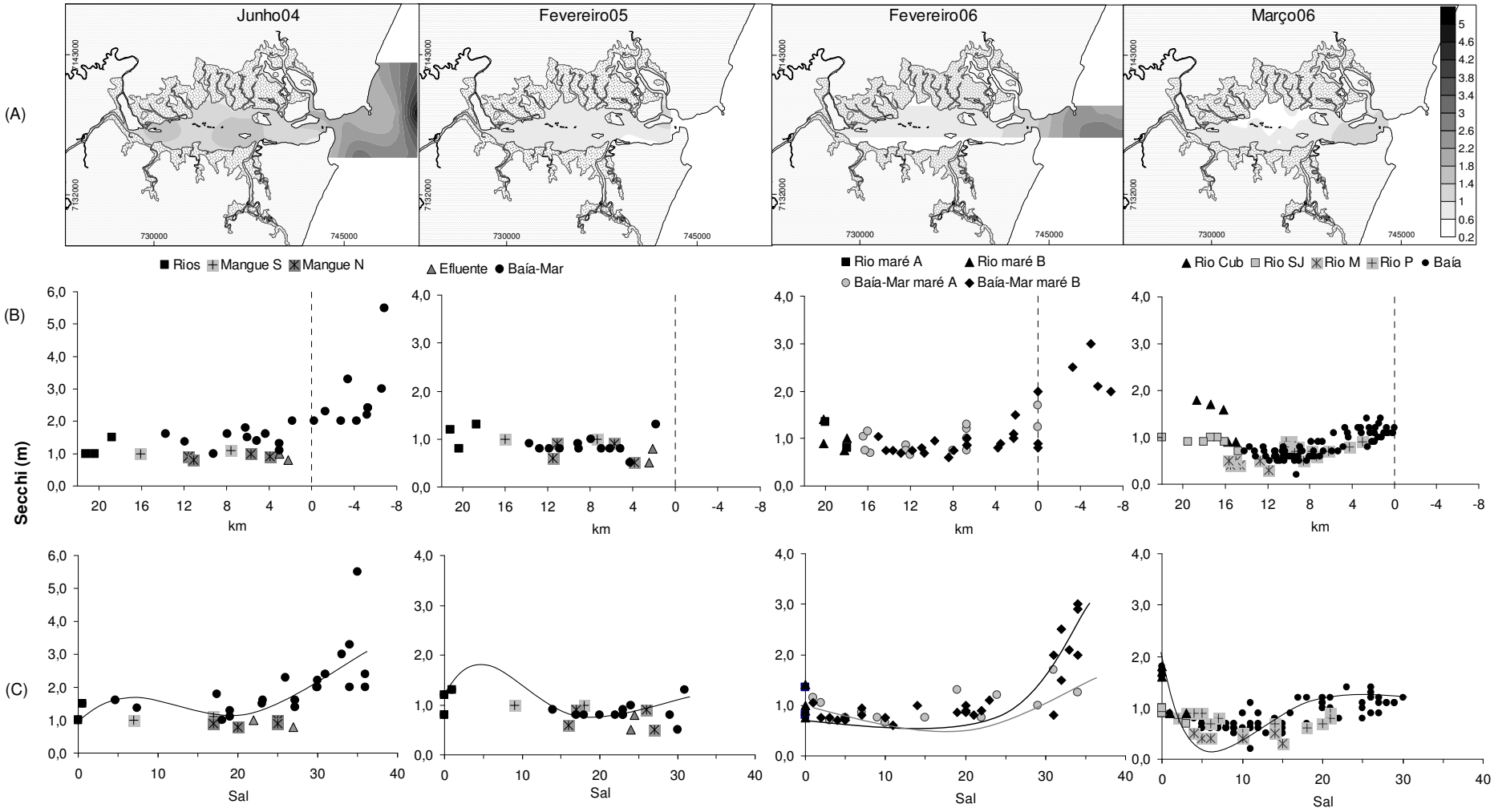


Figura 29: (A) Isolinhas da distribuição espaço-temporal do secchi (m), (B) em relação a distância (km) da desembocadura e (C) diagrama de mistura e curva polinomial, das quatro campanhas na Baía de Guaratuba. S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati.

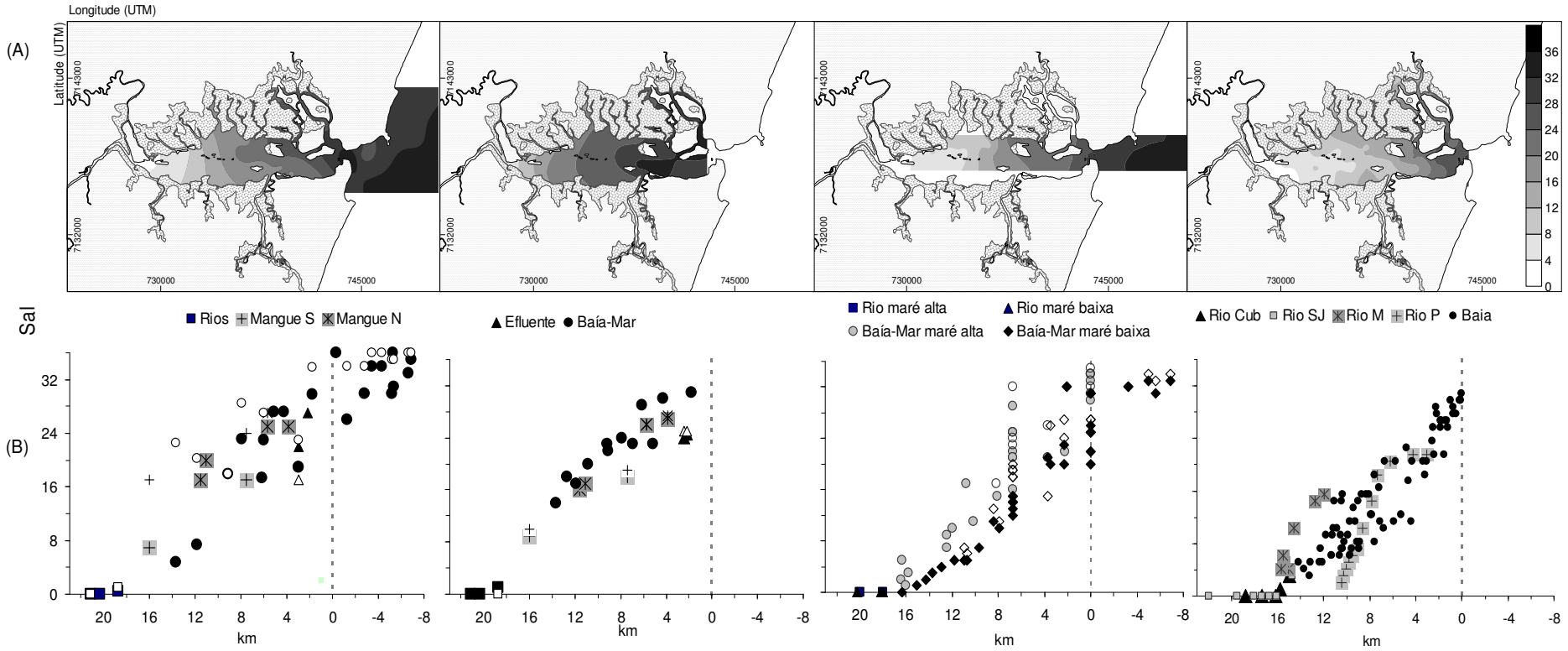


Figura 30: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da salinidade e (**B**) em relação a distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= dos Meros e P= Parati.

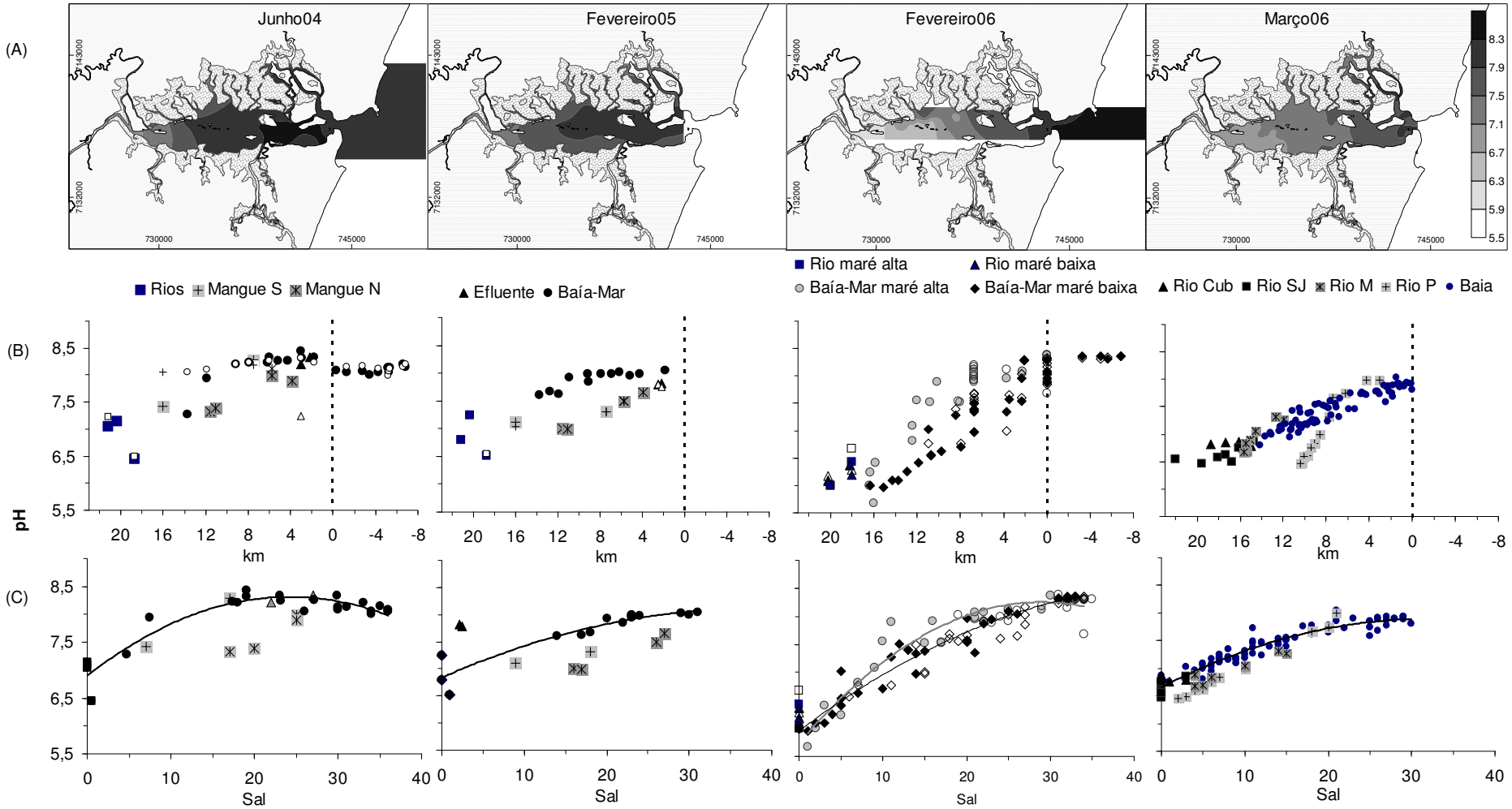


Figura 31: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal do pH, (**B**) em relação a distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (**C**) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati.

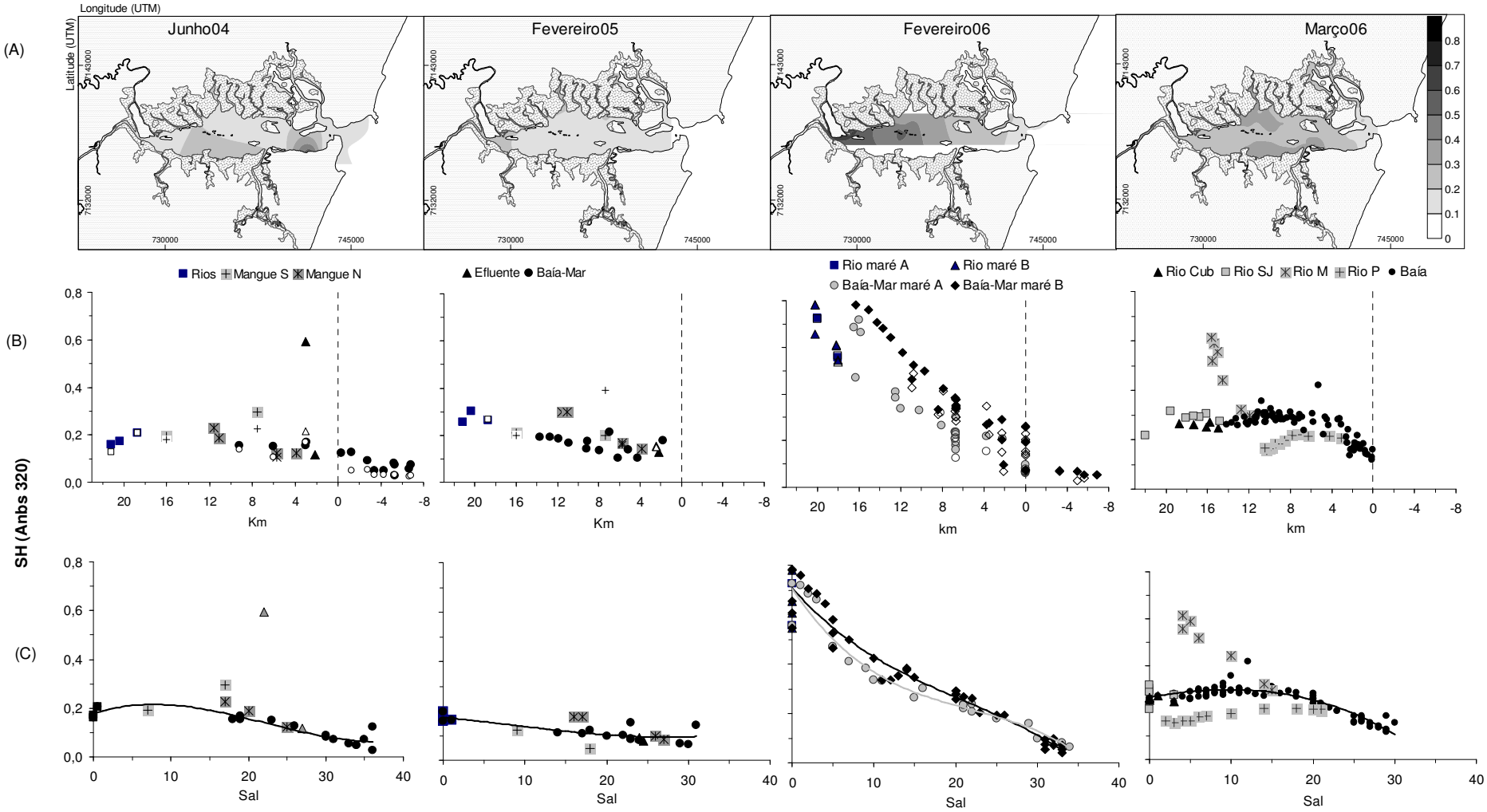


Figura 32: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal das substancias húmicas (Abs. 320nm), (**B**) em relação a distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (**C**) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície e fundo, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati.

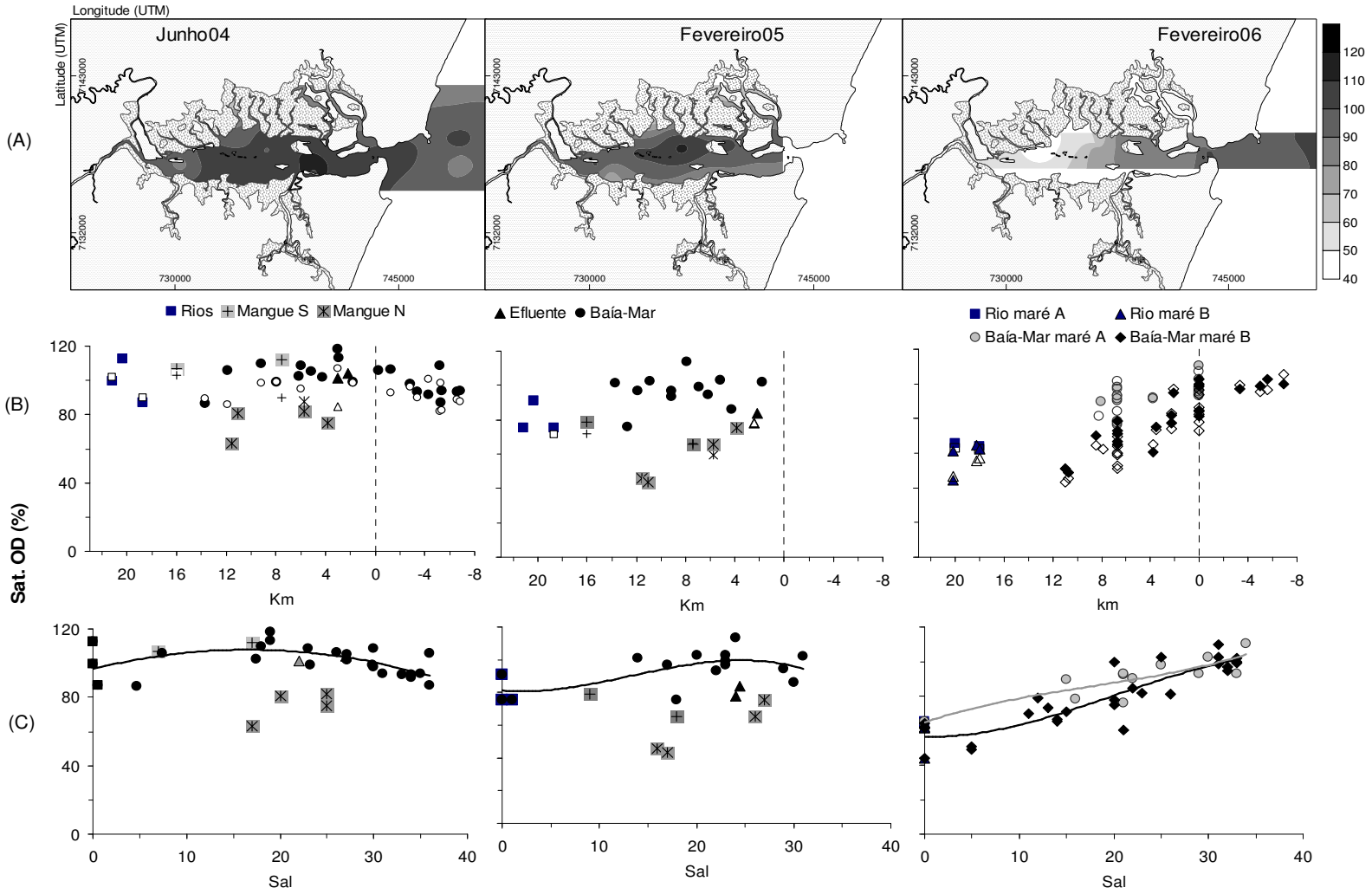


Figura 33: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da saturação do oxigênio dissolvido (%), (**B**) em relação a distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (**C**) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte.

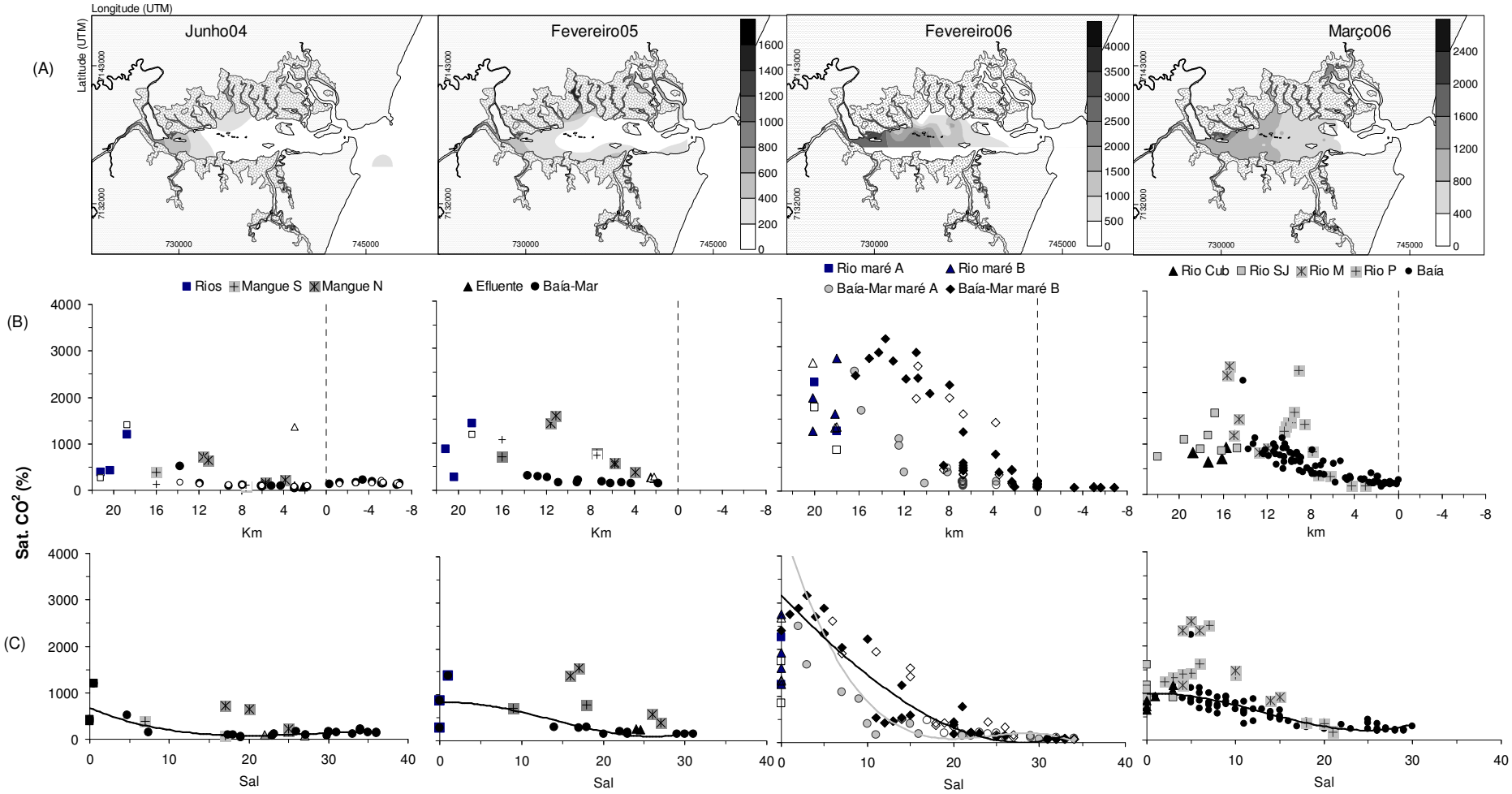


Figura 34: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da saturação do CO_2 (%), (**B**) em relação a distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (**C**) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati.

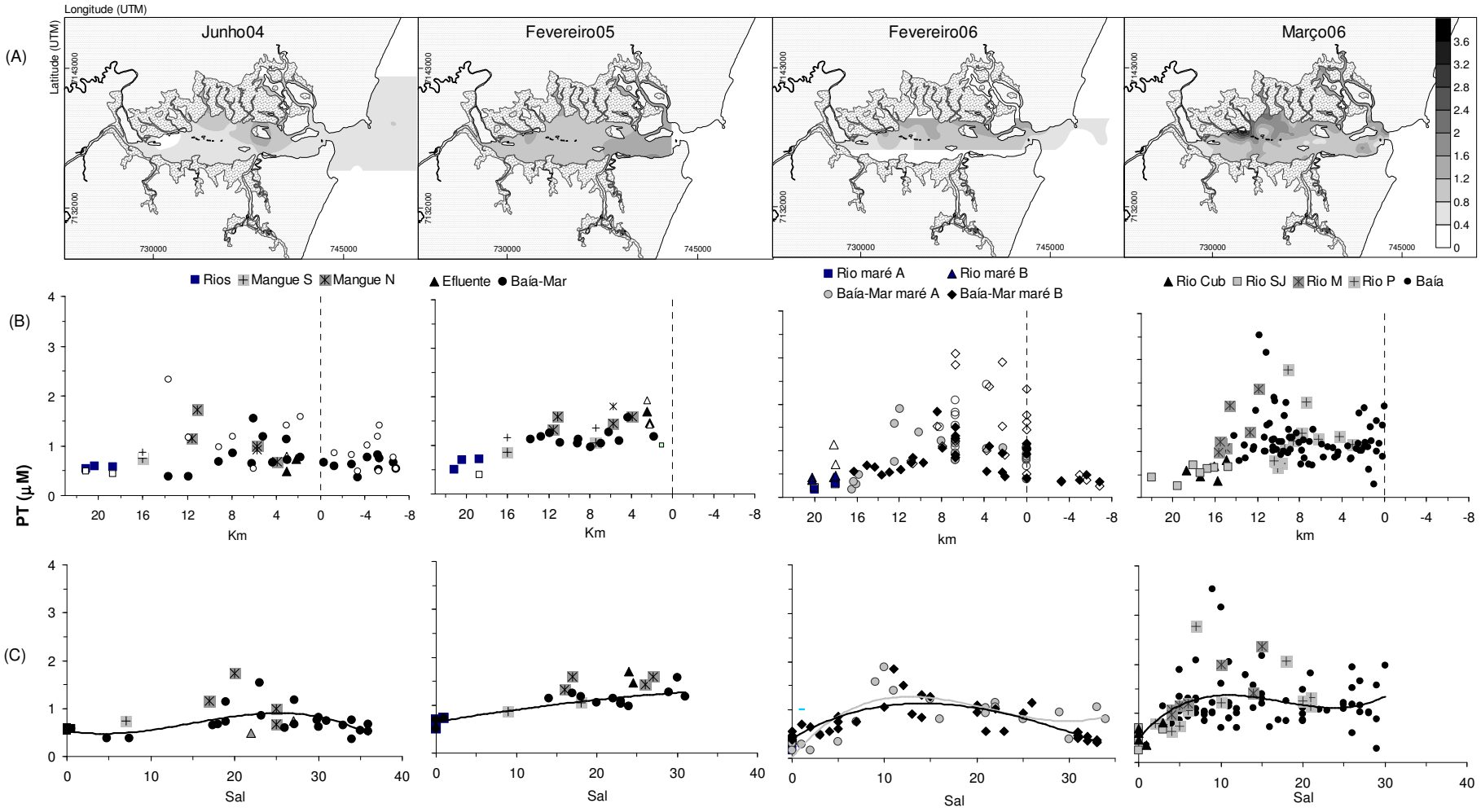


Figura 35: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da concentração do fósforo total PT (µM), (**B**) em relação à distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (**C**) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati.

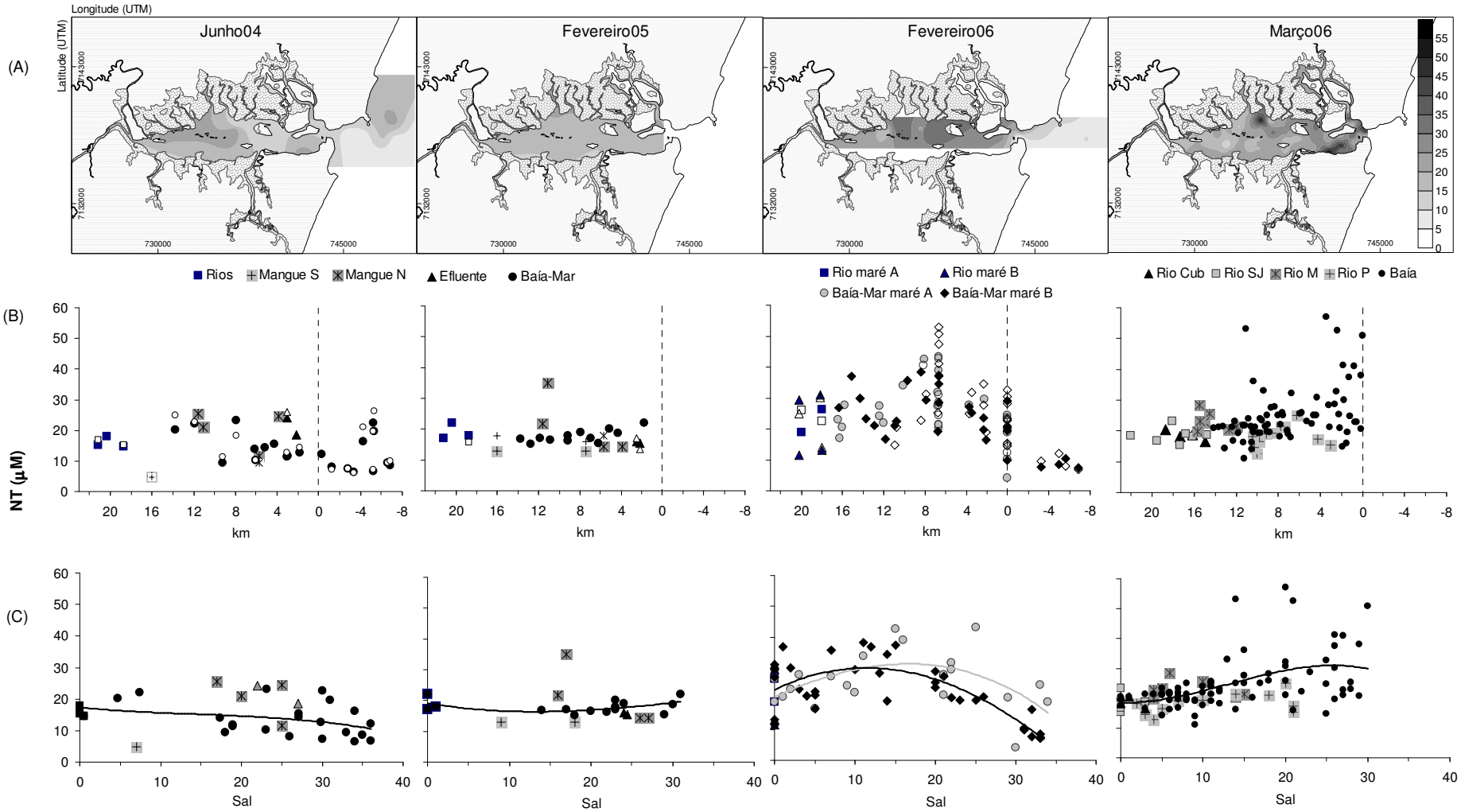


Figura 36: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da concentração do nitrogênio total NT (µM), (**B**) em relação a distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (**C**) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati.

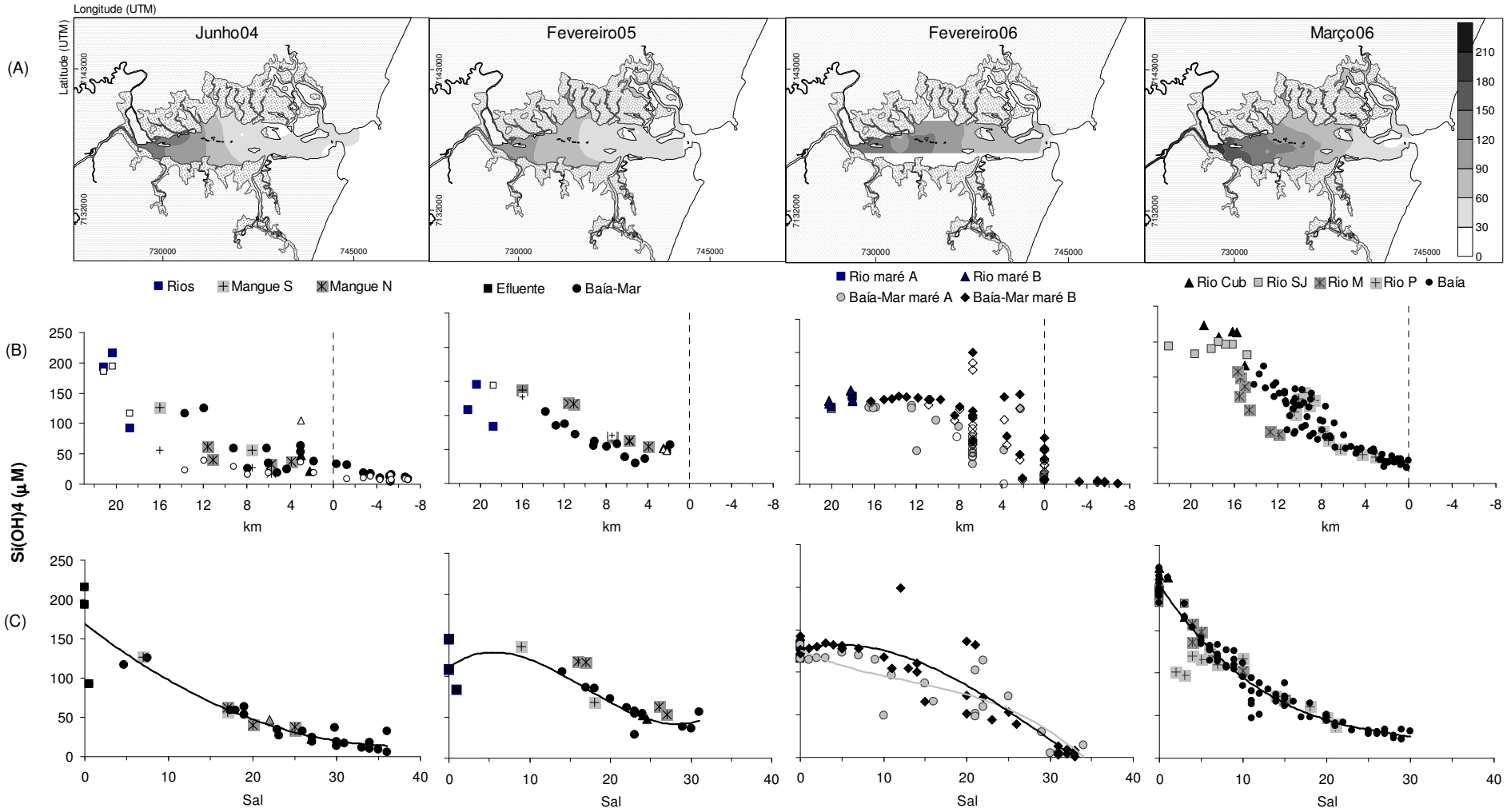


Figura 37: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da concentração da sílica dissolvido $Si(OH)_4$ (µM), (**B**) em relação a distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (**C**) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati.

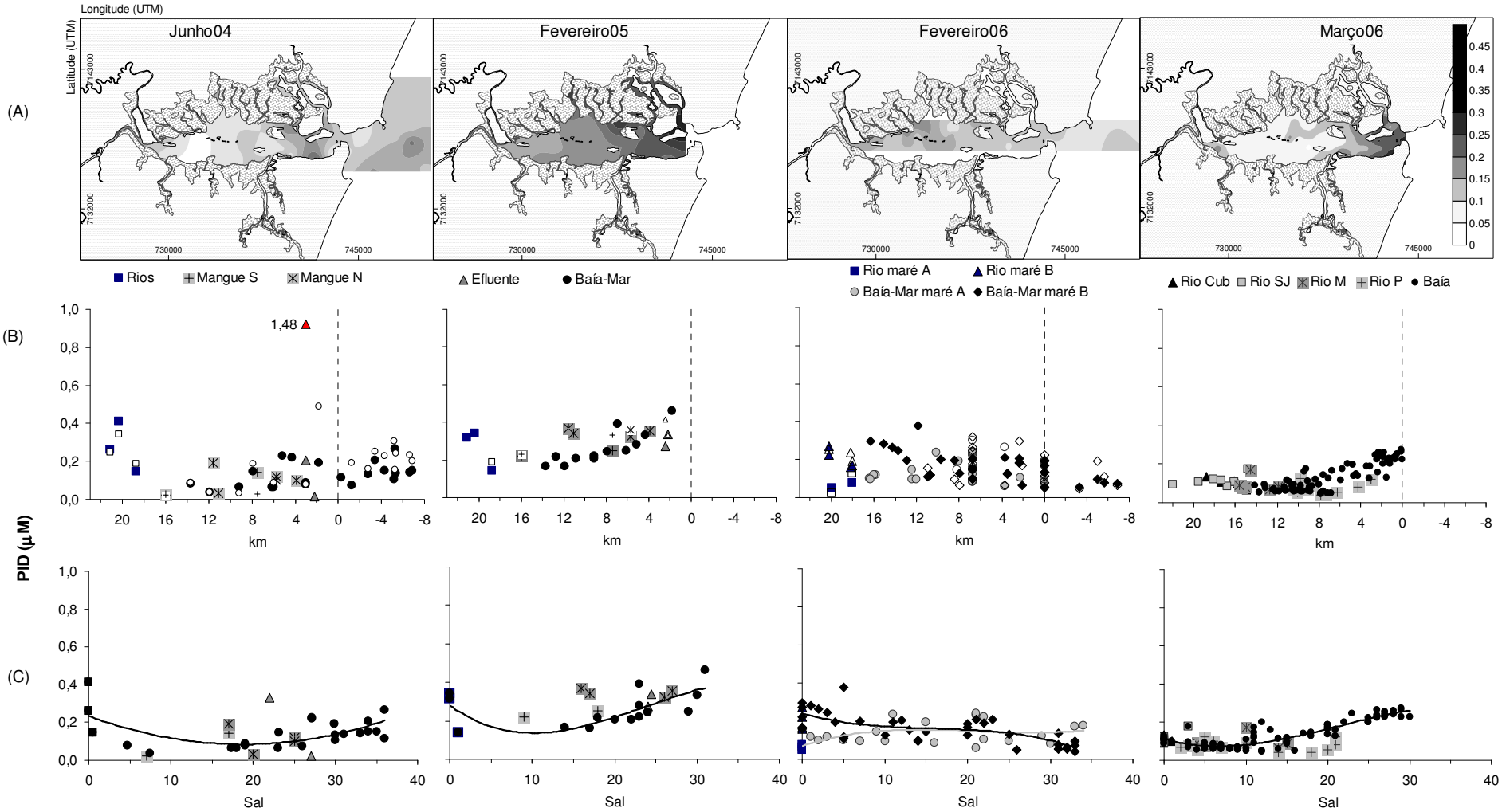


Figura 38: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da concentração do fósforo inorgânico dissolvido PID (µM), (**B**) em relação à distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (**C**) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati.

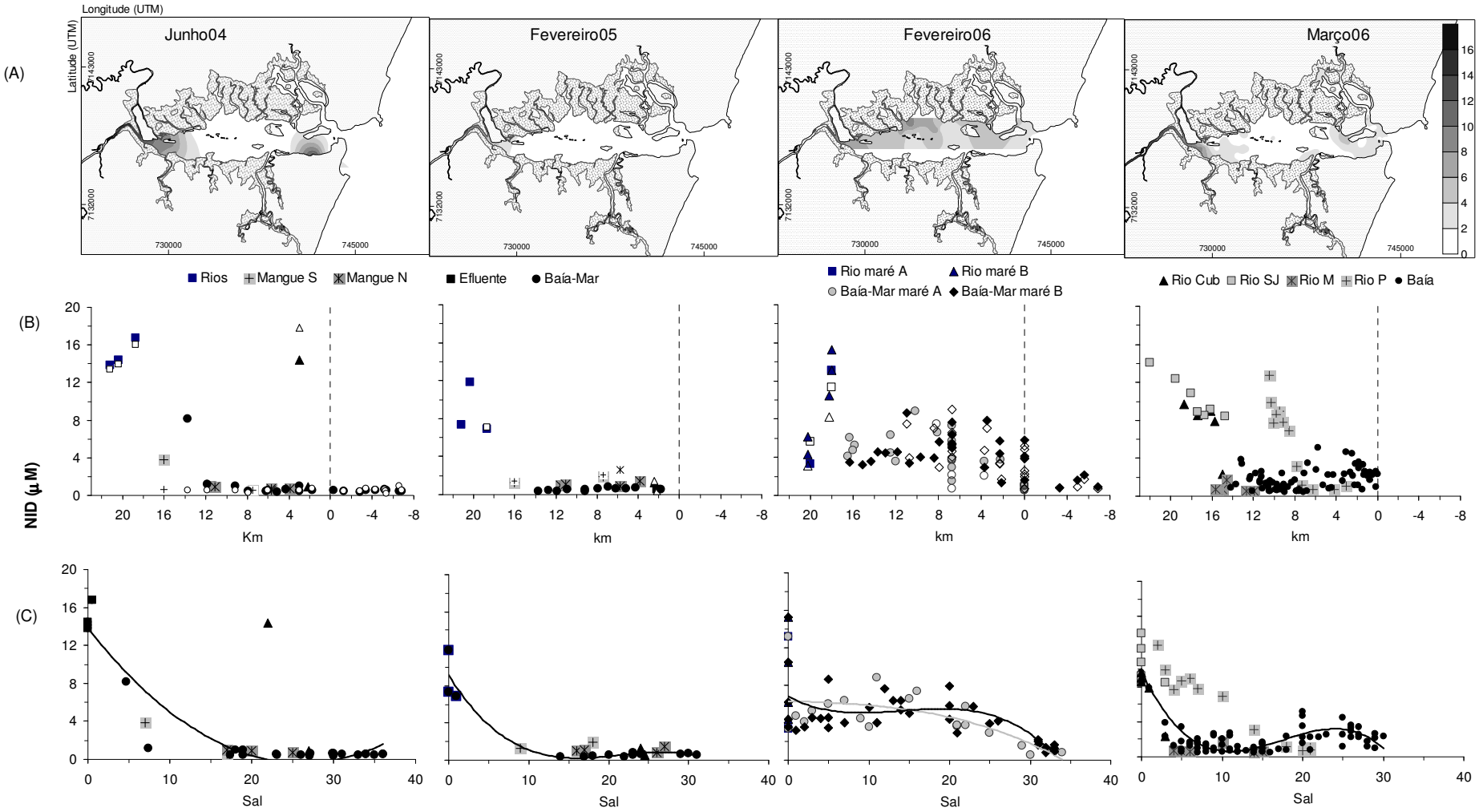


Figura 39: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da concentração do nitrogênio inorgânico dissolvido NID=NO_2+NO_3+NH_4 (µM), (**B**) em relação à distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (**C**) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati.

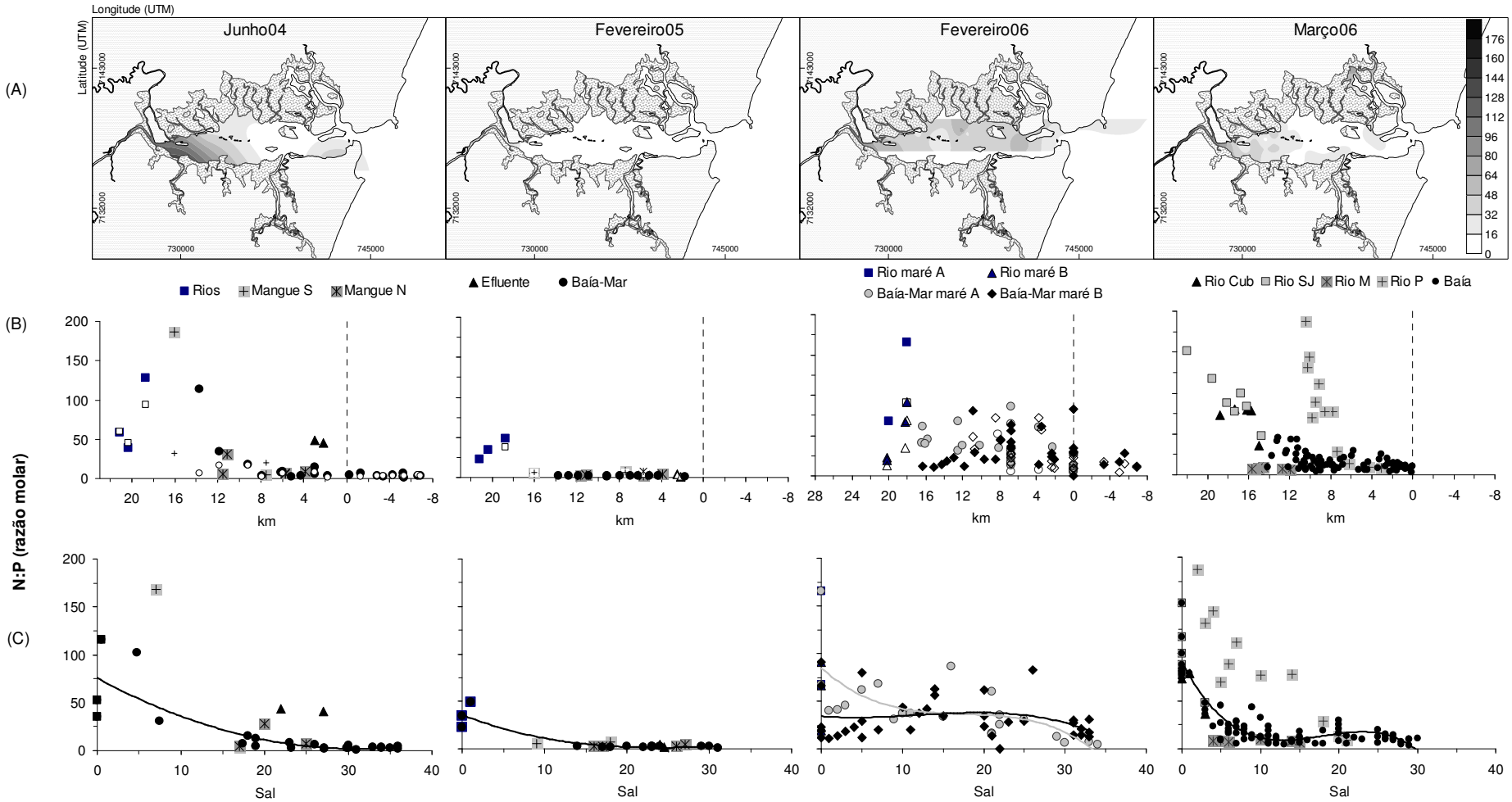


Figura 40: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da razão N:P (molar), (**B**) em relação a distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (**C**) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati.

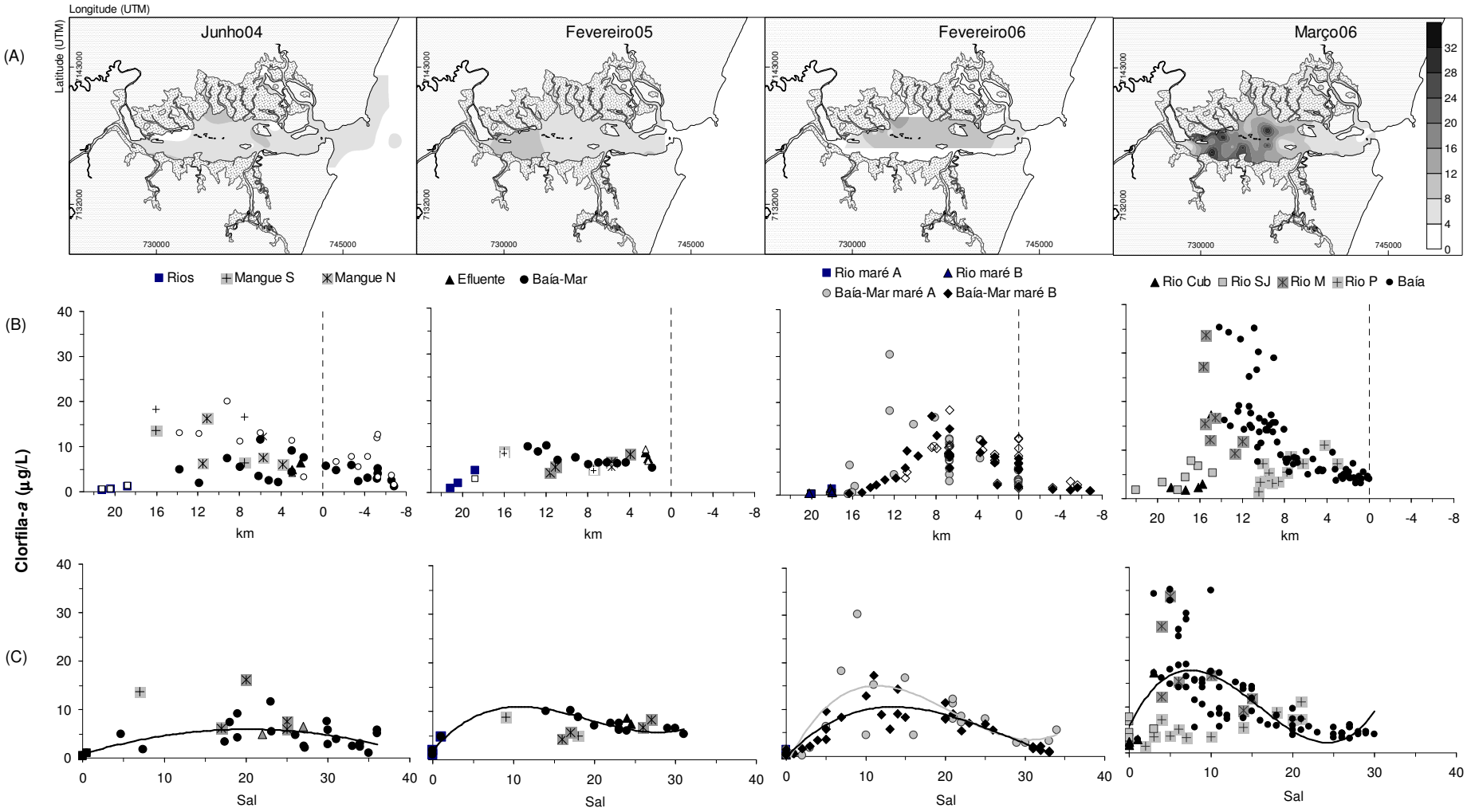


Figura 41: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal da clorofila-a (µg.L^{-1}), (**B**) em relação a distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (**C**) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati.

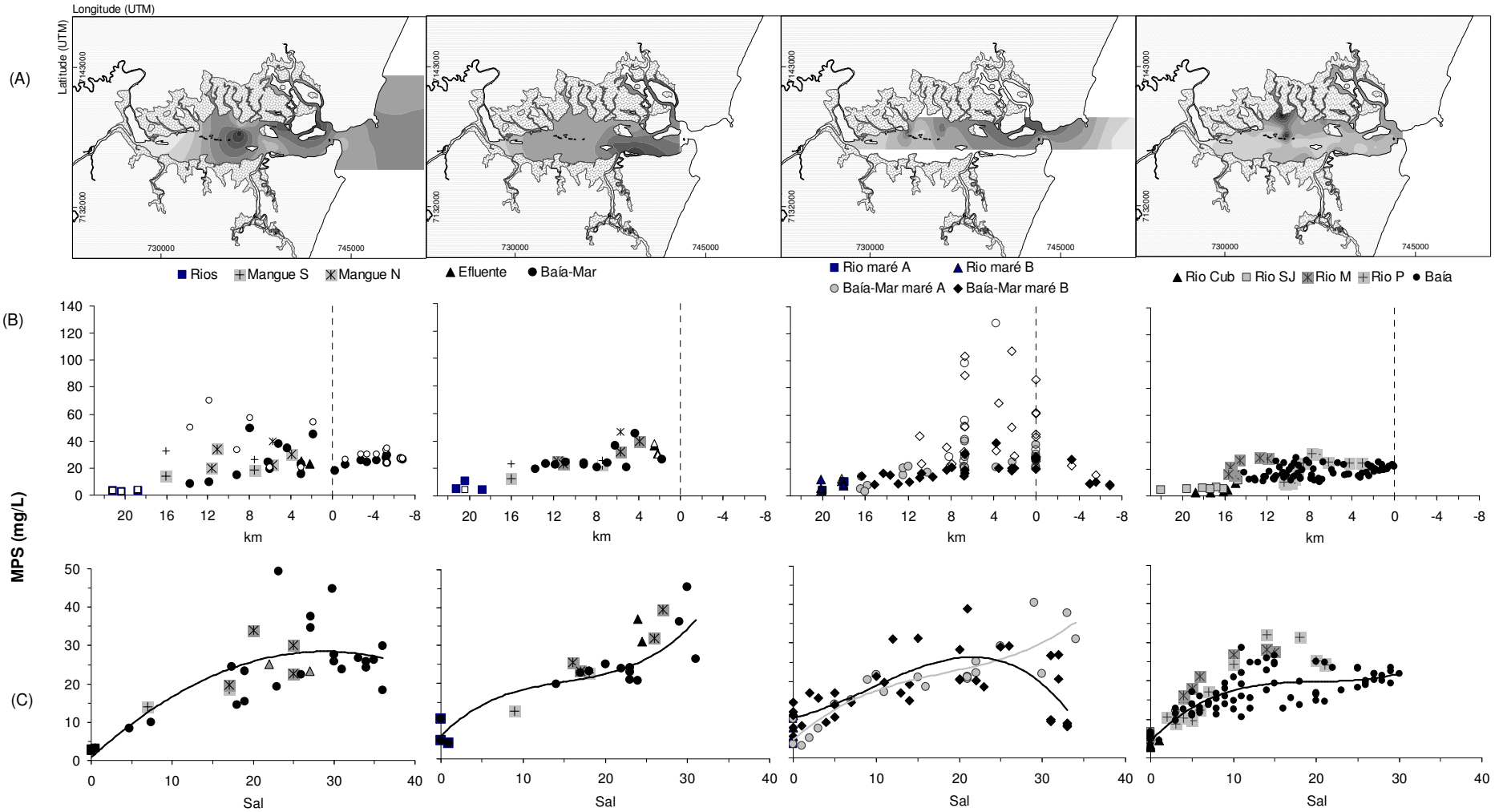


Figura 42: (**A**) Isolinhas da distribuição espaço-temporal do material particulado em suspensão MPS (mg.L^{-1}), (**B**) em relação a distância (km) da desembocadura (Linhas tracejadas verticais) e (**C**) diagrama de mistura e curva polinomial para amostras de superfície, das três campanhas na Baía de Guaratuba. Símbolos vazados= estrato de fundo e cheios superfície; S e N= Sul e Norte; Rios: Cub= Cubatão, SJ= São João, M= Mero e P= Parati.

A tabela 10 resume os ganhos e perdas obtidas, por meio de um diagrama de mistura contra a salinidade, referentes aos dados pretéritos e às campanhas realizadas neste estudo. Para tanto, foram utilizados os seguintes parâmetros: salinidade, profundidade do disco de Secchi, pH, substância húmicas (SH), saturação do oxigênio dissolvido (OD %) e do CO_2, nitrogênio e fósforo total (NT e PT), sílica dissolvida ($Si(OH)_4$), fósforo dissolvido (PID), razão N:P, nitrogênio inorgânico dissolvido (NID), clorofila-*a* e material particulado em suspensão (MPS).

A análise do comportamento ao longo do gradiente salino para as campanhas de junho de 2004, fevereiro de 2005, fevereiro e março de 2006, restringiu-se ao eixo principal da baía, considerando desde os rios (fontes) até a desembocadura do sistema (águas marinhas), para que pudesse ser comparado aos dados pretéritos. Considera-se que os resultados que descrevem o eixo principal representam a soma de todos os processos físico-químicos e biogeoquímicos atuantes no sistema após a entrada da influência das fontes fluviais e marinhas incluindo os processos de diluição.

A detecção dos aportes laterais só foi possível em razão de dois fatores: 1 – as estações de coletas foram próximas e adentraram os canais de mangue e efluentes (junho de 2004, fevereiro de 2005 e março de 2006); 2 – influência imediata das fontes laterais ocorre durante chuvas intensas, e é somente visível até a margem do manguezal. Tal fato foi constatado na campanha de março de 2006 quando as amostragens foram realizadas em um maior número de pontos, abrangendo uma resolução espacial mais detalhada entre as salinidades 0 e 5, seguindo o gradiente salino até a desembocadura do sistema.

Tabela 10: Síntese do comportamento dos parâmetros físico-químicos contra salinidade considerando os dados pretéritos (DP), períodos chuvoso e seco e as campanhas realizadas em junho de 2004, fevereiro de 2005, fevereiro e março de 2006, na Baía de Guaratuba. M = setor montante (21 a 13 km); C=setor central (13 a 6,5 km); J= setor jusante (6,5 a 0 km).

Parâmetros	DP 2001/2002 Chuvoso			DP 2001/2002 Seco			Junho 2004 Seco			Fevereiro de 2005 Chuvoso			Fevereiro de 2006 Chuvoso			Mar 2006 Chuvoso		
	M	C	J	M	C	J	M	C	J	M	C	J	M	C	J	M	C	J
Sal	-	-+	+++	-	++	+++	--	++	+++	-	++	++	---	+	+++	---	- +	+++
Secchi	+	-	++	-	-	++	c	c	c	+	-	+	+	-	++	+++	---	++
pH	++	+++	+	+	+++	+	+	+++	++	+	++	+	+	+++	++	-	++	+
SH							--	+	-	+	-	-	+++	-	---	+	++	-
%OD	-	+	-	-	+	-	+	++	+	+	++	+	+	++	++			
$\%CO_2$	+++	--	--	---	--	-	++	-	+	+	-	-	+++	--	-	+++	++	+
PT							-	+	-	+	+	+	-	++	+-	+	+++	++
NT							+	-	--	+	-	+	+	+++	-	+	+++	+++
$Si(OH)_4$	++	+++	--	+	---	-	++	---	--	++	++-	--	++	++ -	--	+++	--	---
PID	+	--	+	-	--	++	++	---	+++	++	---	+++	+++	++	--	-	---	++
NP	+++	+	-	+++	+	-	+++	+	-	++	+	+	++	+	-	+++	- +	-
NID	+++	++	+-	++	- +	-	+++	--	--	++	--	--	++	+	-	+++	--	+ -
Clorf-*a*	+	+++	++	+	+++	+	-	+	-	-	++	+	-	+++	+ -	-	+++	-
MPS	-	+	+++	-	++	+++	--	+	+++	-	+	+++	+	++	+++	-	+++	++

Legenda: + = área de ganho; - = área de perda; (os símbolos + e – representam a comparação entre os 3 setores). [Fonte: este estudo].

5.1.1.7 Definição dos compartimentos

A compartimentação obtida a partir dos dados pretéritos segundo Mizerkowski (2005), interno/jusante, mediano/central e externo/jusante, foi reavaliada, utilizando a análise de agrupamento, somente para o eixo central da baía desconsiderando as estações dos canais de mangue 2,9 e 6,2 km (Figura 7A). A análise foi utilizada para averiguar o padrão de compartimentação considerando o bloco de dados anual e os períodos chuvoso e seco (sazonalidade). O estabelecimento dos compartimentos corresponde um dos pré-requisitos para a realização do Balanço LOICZ.

As variáveis utilizadas para a redefinição dos compartimentos foram: Secchi (m), salinidade, pH, percentagem de saturação do CO_2 e do oxigênio dissolvido (OD), nitrogênio e fósforo total (NT e PT - μM), os nutrientes inorgânicos dissolvidos (μM) tais como: sílica - ($Si(OH)_4$), fósforo - PID e nitrogênio - NID. Foram também analisadas a razão N:P, a clorofila-*a* ($\mu g.L^{-1}$) e o material particulado em suspensão (MPS – $mg.L^{-1}$). A análise de agrupamento, caracterizando o eixo principal da baía, indicou um gradiente bem definido da desembocadura para o interior do sistema. Através das análises de agrupamentos para o bloco de dados anuais utilizando à mediana, foi possível evidenciar a presença de 3 compartimentos distintos, sustentados por quase todos os parâmetros utilizados (Figura 43A). Estas análises destacaram uma diferença pronunciada nas estações localizadas entre 13,8 e 21,1 km, que foram reunidas no Grupo 1, denominada setor montante ao sistema, em relação às demais, demonstrando uma forte influência da drenagem continental. As variáveis responsáveis por este grupo foram NID, razão N:P, NT, PID e saturação do CO_2, a salinidade média neste setor variou de 0 a 5.

As estações 0 a 10,3 km formaram dois grupos: o Grupo 2 representando o setor intermediário e 3 o setor jusante. O grupo 2, formado pelas estações 6, 7,7 e 10,3 km (Figura 43A), é caracterizado como uma região de transição, representado pelas seguintes variáveis, altas concentrações de sílica e clorofila-*a* e menores valores da transparência da água e de PID. A salinidade neste setor esteve entre 9,5 e 18 (Apêndices 1A). O grupo 3, formado pelas estações 0a, 0b, 2,8, 2,9, e 4,3 km, apresenta maior influência marinha e foram reunidas com base nos maiores valores de salinidade, transparência da água, saturação do %OD, pH e MPS, (Figura 43A).

A análise de agrupamentos para o bloco da sazonalidade, considerando os mesmos parâmetros citados acima, apresentou uma tendência semelhante de compartimentação entre

período chuvoso e seco. Entretanto, apontam para uma variabilidade na alocação das estações do 4,3 e 6 km, entre os compartimentos jusante e o central, devido ao aporte continental mais pronunciado no período chuvoso e uma maior influência marinha no período seco (Figura 43B e C). Esta variabilidade nos compartimentos, entre os períodos seco e chuvoso, foi caracterizada pelas maiores concentrações de NT e PID, o NT foi maior no setor montante e central, enquanto que o PID no setor jusante e montante, respectivamente (Figura 43B e C).

Em relação às campanhas efetuadas em junho de 2004, fevereiro de 2005, fevereiro e março de 2006, a análise de agrupamento (Cluster) foi aplicada para verificar se estações laterais dos canais de maré do mangue e efluentes se destacam das estações do eixo principal da baía. Para tanto foram utilizadas as mesmas variáveis: Secchi, pH, salinidade, percentagem da saturação do oxigênio dissolvido e do CO_2, fósforo inorgânico dissolvido (PID), silicato dissolvido, nitrogênio inorgânico dissolvido (NID), relação N:P, clorofila-*a* e material particulado em suspensão (MPS), e adicionalmente aos dados pretéritos, foram incluídos o nitrogênio e fósforo total (NT e PT) e as substâncias húmicas.

As análises de Cluster das 4 campanhas demonstraram comportamento espacial e sazonal semelhantes aos dados pretéritos, porem com clara evidencia dos canais de maré do mangue, principalmente na campanha de março de 2006, que teve a maior malha amostral, interiores de rios e mangue. Maiores detalhes desta variabilidade na compartimentação são apresentadas nas figuras dos apêndices 10, 11 e 12.

Em resumo, percebe-se que em todas as campanhas foram observados dois grandes grupos, um primeiro com menor número de estações representando o setor montante, com maior influência da drenagem continental e/aporte de água doce; um segundo com maior número de estações, demonstrando variabilidade de acordo com as campanhas. Este segundo grupo foi subdividido em subgrupos, caracterizado pelos setores intermediário e jusante, intercalando-se com as estações dos aportes laterais, canais de maré do mangue, rios e efluentes e por fim destaca-se o mar, representado pelas campanhas de junho de 2004 e fevereiro de 2006 (Apêndices 10 e 12).

No exemplo da campanha de março de 2006, com maior rede amostral (n=103) foram realizadas coletas de superfície seguindo um gradiente desde a salinidade zero no interior dos principais rios, canais de maré do mangue, seguindo o eixo principal da baía até a desembocadura do sistema (Figura 7D). As análises de agrupamento indicam um gradiente definido dos setores montante para a jusante do sistema e o destaque dos compartimentos manguezais nesta campanha. Portanto, foi possível verificar um comportamento típico de

período de elevada drenagem continental, podendo ser definido como um evento extremo ao comparar com a sazonalidade dos dados pretéritos (Figura 44 e 28; Apêndice 4).

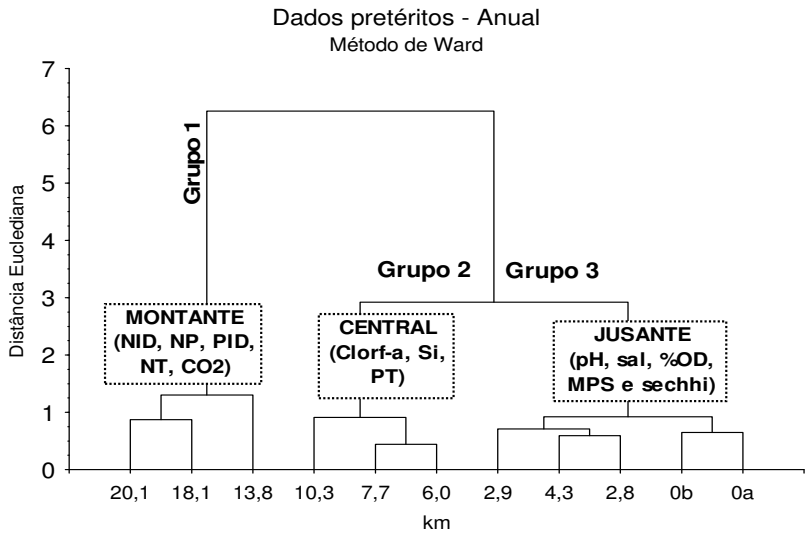
Foi verificada para esta campanha, a formação de dois grupos distintos. O grupo 1 dividido em 2 subgrupos 1A e 1B. O grupo 1A, setor montante, foi formado pelas estações com maior influência da drenagem continental, as mais internas do sistema, pelos rios Cubatão (16,1C a 18,8C km), São João (16,1S a 22,9S km) e Parati (8,6P a 10,4P km) (Figura 44). Como já verificado para as campanhas anteriores, o setor montante foi caracterizado pela mistura inicial de água doce com a marinha, com baixos valores de salinidade, entre 0 e 4, e elevadas concentrações de NID, sílica dissolvida e elevada razões de N:P (Figura 44; Apêndice 8).

O grupo 1B, por sua vez, divide-se em outros dois subgrupos B1 e B2. O grupo B1 com salinidade de 5 a 8, maiores concentrações das substâncias húmicas (SH) e saturação do CO_2 principalmente pelas estações do canal de maré do mangue Norte (Rio dos Meros - 14,5M a 15,7M km), seguida pela concentração da clorofila-*a* nas estações do eixo principal da baía, principalmente entre 8 a 12 km (Figura 44).

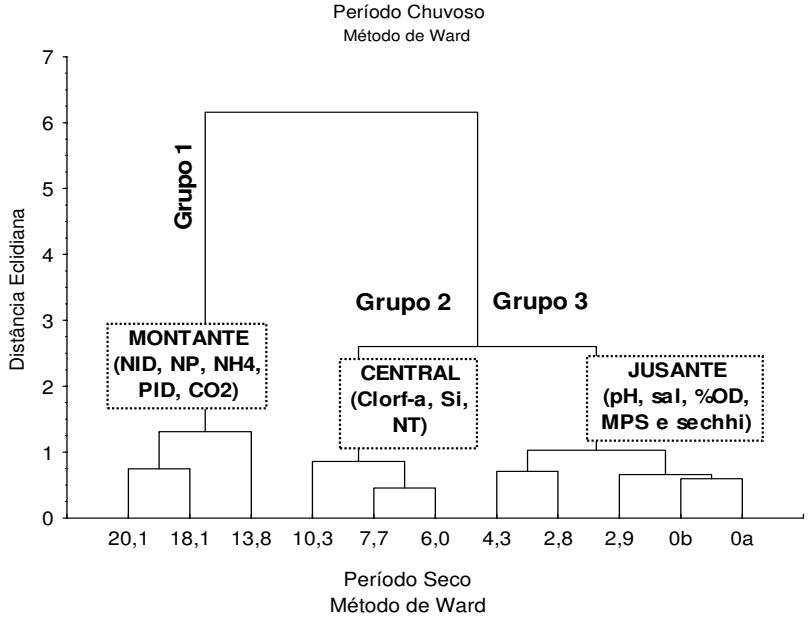
O grupo B2 apresentou estações com salinidade variando de 10 a 18, representado principalmente por elevadas concentrações de clorofila-*a*, fósforo total (PT) e material particulado em suspensão (MPS).

O grupo 2 reuniu um menor número de estações, de 0 a 4,8 km, setor jusante, área localizada bem mais próxima à desembocadura, principalmente em período com elevadas precipitações e vazão dos rios. Neste grupo, foram verificados os maiores valores de salinidade, entre 20 e 26, com concentrações elevadas de fósforo inorgânico dissolvido (PID), maiores valores de pH e transparência da água. No entanto, o setor central foi o que mais foi influenciado pelos aportes dos manguezais principalmente do lado norte (Figura 44).

(A)



(B)



(C)

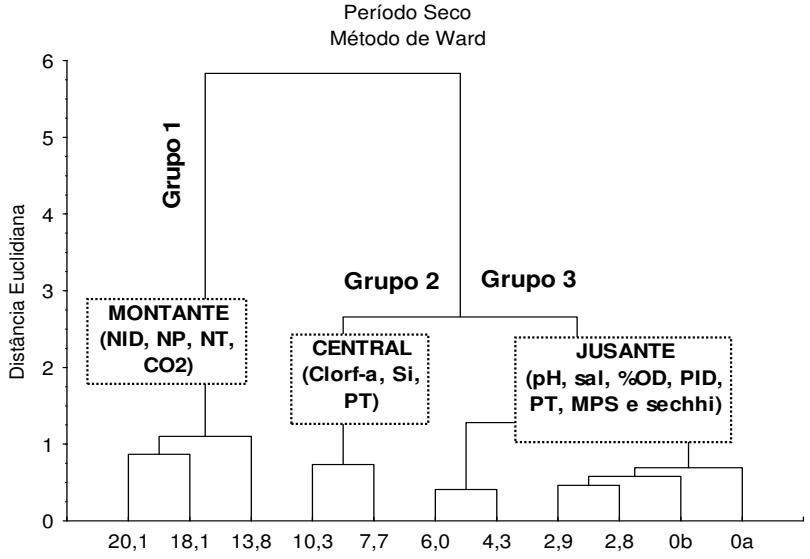


Figura 43: Dendrograma espacial em relação à distância da desembocadura (km), mediana das amostras de superfície e fundo, (**A**) para o bloco anual, (**B**) período chuvoso e (**C**) período seco dos dados pretéritos realizados entre 2001/2002 na Baía de Guaratuba. [Fonte: Mizerkowski (2005)].

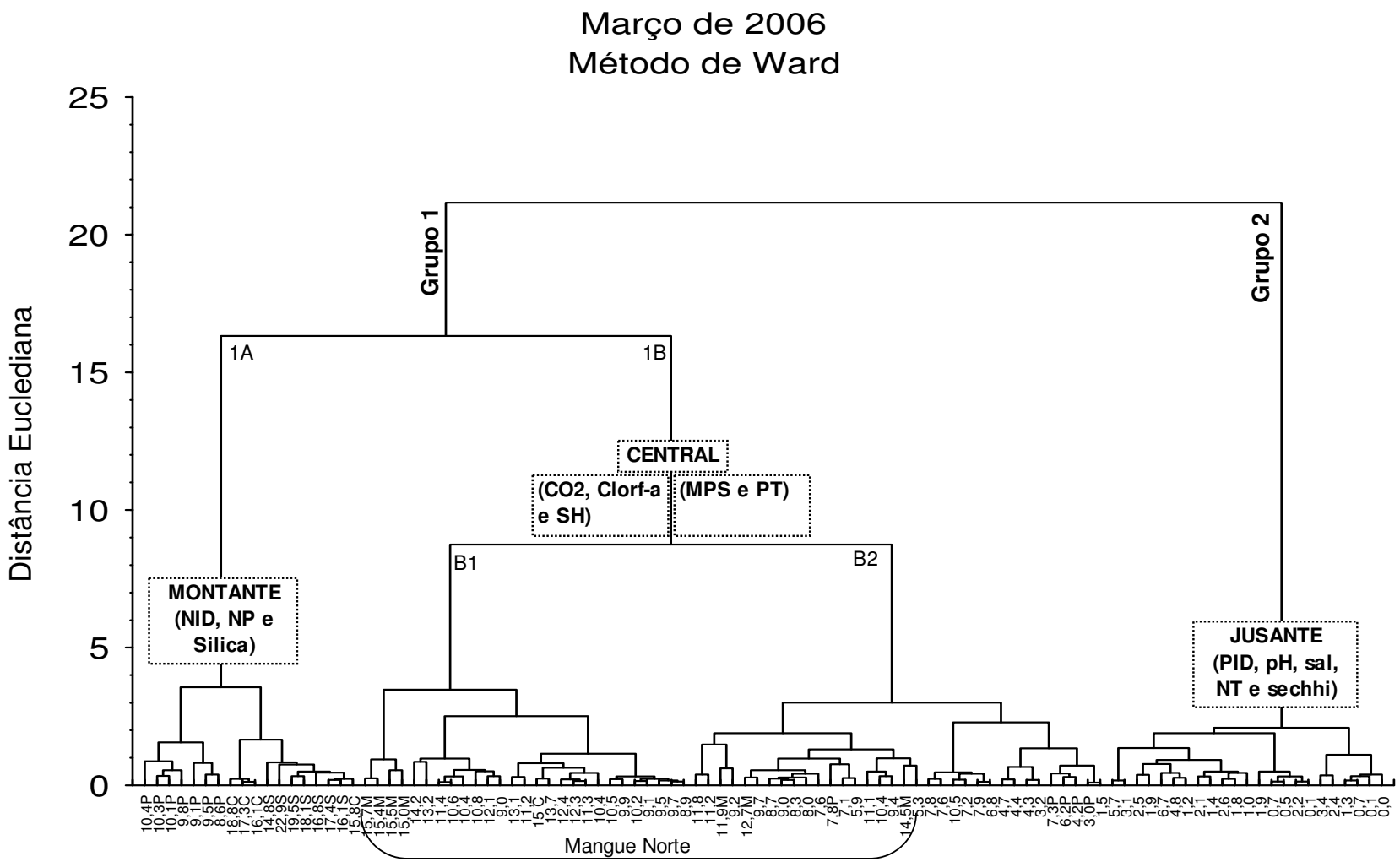


Figura 44: Dendrograma em relação à distância da desembocadura (km), mediana da amostras de superfície, de 17 variáveis em relação às 103 estações investigadas, na campanha de março de 2006 da Baía de Guaratuba.

O manguezal é um compartimento de transformação e geração de material e apresenta um acoplamento entre os compartimentos água e sedimento muito forte por receber parte do material do estuário quando é alagado pelas marés, que também trazem materiais e água dos rios. O estuário, por sua vez, apresenta como fontes principais os rios, mangues mais relacionados à coluna d'água e um pouco menos intenso entre a água e o sedimento.

A partir dos dados pretéritos, que não incluem os compartimentos rasos dominados pelos manguezais, as análises de agrupamento (Figura 43A, B e C) demonstraram claramente os compartimentos propostos por Mizerkowski (2005). Entretanto, uma pequena migração espacial das campanhas entre 2 e 4 km mostra claramente a diferença entre os períodos chuvoso e seco. A tabela 11 resume as condições e setores definidos para o uso do balanço LOICZ. Porem, quando se amplia a rede de estações de coleta para as áreas rasas e mais internas, até as fontes difusas fluviais do manguezal (Figura 44), as regiões montante, central e jusante, se mantém, mas destacam-se os sub-grupos adicionais que são representados pelo compartimento manguezal. Desta forma, para a interpretação do comportamento (ganhos e perdas) e execução de balanço LOICZ, os compartimentos montante, central e jusante, ao longo do gradiente são representados pelo corpo principal do estuário.

Tabela 11: Resumo do comportamento dos elementos por períodos – Sec=seco e Chuv=chuoso (dados pretéritos 2001/2002) e campanhas (2004 a 2006) realizadas na Baía de Guaratuba. Legendas: NID=NO_2+NO_3+NH_4; Si= sílica dissolvida; NP=razão nitrogênio e fósforo; NT e PT= nitrogênio e fósforo total; CO_2= dióxido de carbono; Clorf-*a*=clorofila-*a*; SH=substância húmicas; %OD=saturação do oxigênio dissolvido; MPS=material particulado em suspensão.

Setor		**Chuv (DP) 2001/2002**	**Sec (DP) 2001/2002**	**Junho de 2004**	**Fevereiro de 2005**	**Fevereiro de 2006**	**Março de 2006**
Montante	km	21-13,8	21-13,8	21-13,8	21-18	21-9	21-12
	sal	0-3	0-8,5	0-10	0-1	0-10	0-5
	Variáveis	NID, NP, CO_2, PID, NT	NID, NP, CO_2	NID, NP, Si	NID, NP, Si, Secchi	NID, NP, Si, CO_2, PID, SH	NID, NP, Si
Central	km	10,3-6	10,3-7,7	13-6,2	16-10	11-7	14-4
	sal	9-12	12-18	12-25	9-20	5-17	3-15
	Variáveis	Clorf-*a*, Si, NT,	Clorf-*a*, Si, PT	Clorf-*a*, PID, NH_4, NT, PT,	Clorf-*a,* PID, PT, SH, CO_2	Clorof-*a*, PT e NH_4	Clorf-*a*, MPS, CO_2, SH e PT
Jusante	km	4,3-0	6-0	6,2-0-(-6,8)	10-0	6-0-(-20)	5-0
	sal	23-32	20-30	25-31(-37)	20-31	12-31-(-34)	11-31
	Variáveis	Sal, pH, Secchi, PT, MPS, %OD,	Sal, pH Secchi, MPS, PT, %OD, PID	MPS, (pH, sal, %OD, Secchi)	Sal, pH, MPS, %OD,	MPS, (pH, sal, %OD e Secchi)	Sal, pH, Secchi, PID, NT

[Fonte: este estudo].

5.1.2 Discussão

5.1.2.1 Variação dos parâmetros físico-químicos em relação à distância da desembocadura e ao gradiente de salinidade.

Primeiramente, serão discutidas as condições climáticas, e a influência da drenagem continental, principalmente a do Rio Cubatão, sobre a Baía de Guaratuba. Em seguida, serão abordados os processos biogeoquímicos relacionados ao comportamento dos constituintes, distribuídos ao longo do eixo principal da baía (dados pretéritos). Adicionalmente, será analisada a influência dos aportes laterais tais como canais de maré dos manguezais, pequenos rios e efluentes durante as campanhas de junho de 2004, fevereiro de 2005, fevereiro e março de 2006. Na seqüência, serão discutidas as definições dos compartimentos, relacionados aos dados pretéritos como base para a elaboração do balanço de massa LOICZ do sistema.

5.1.2.2 Climatologia e aporte fluvial da água e matéria

Os dados meteorológicos das séries mensais e diárias de temperatura do ar e precipitação, obtidos de outubro de 2001 a março de 2006, indicam condições típicas do inverno e verão, interrompido, por pequenos e fracos períodos chuvosos no início do inverno como relatado por dados históricos pelas Normais Climatológicas de 1961 a 1990 (DNM, 1992) e por Lana *et al.* (2001) para o litoral do Paraná. Os fatores meteorológicos e hidrológicos demonstraram a influência no comportamento espaço-temporal das variáveis analisadas que, em sua maioria, apresentaram diferenças significativas entre os períodos seco e chuvoso ($p<0,05$) (Tabela 9).

Há uma variabilidade interanual com períodos mais secos e outros mais chuvosos como os que ocorreram nas campanhas de junho de 2004 (com menores) e fevereiro de 2005 (com maiores) diferenças na precipitação e vazão do Rio Cubatão em até 50 % quando comparados aos dados históricos para a região. Os valores de precipitação e vazão acima das médias históricas em outubro de 2002 e março de 2006 reforçam a importância da drenagem no controle da distribuição da salinidade no sistema. Nesses eventos, a água doce alcança o setor jusante próximo/na desembocadura, comprometendo cultivos de organismos tais como camarão e ostras (EMATER/PR, 2004) (Apêndice 4).

A bacia do Rio Cubatão abrange 68 % do total da área drenada para Baía de Guaratuba (NOERNBERG *et al.,* 1997). O grande desnível e a curta distância existente entre o planalto e o nível do mar fazem com que os rios das bacias litorâneas possuam um alto e

rápido escoamento que também explica o mecanismo que controla os fluxos de nutrientes (MAACK, 1981; ANGULO, 1992). Um índice médio de vazão e precipitação de 0,64 foi calculado na estação do Rio Cubatão, localizada a 10 m de altitude, região com declividade acentuada, típica de vale, onde as massas de ar Atlântica e Polar são diretamente retidas pela barreira física da Serra do Mar, ocasionando as chamadas chuvas de relevo (IPARDES, 1990). O índice obtido neste estudo foi corroborado com valores encontrados na Região Metropolitana de Curitiba de 0,30 a 0,65, representada por uma região mais plana, porém próxima a serra (FILL *et al.,* 2005). Apesar da existência das usinas hidrelétricas Guaricana e Chaminé na confluência dos rios Arraial e São João, formadores do Rio Cubatão, não foram observados desvios nas tendências entre precipitação da região e a vazão do Rio Cubatão. Halim (1991) ressalta que a regulação dos fluxos em rios com hidrelétricas, produz os piores efeitos nas comunidades fluviais com bruscas oscilações nos fluxos dos elementos nele transportado. Não foi possível verificar a influência das barragens sobre o restante da bacia, entretanto, pode-se supor que não ocorram impactos significativos, uma vez que a bacia de drenagem das usinas abrange somente 15 % da área total drenada para a bacia do Rio Cubatão.

As descargas da drenagem continental *"runoff*" e as águas dos rios são as principais fontes de nutrientes, material particulado e dissolvido, liberado durante o intemperismo das rochas e decomposição da cobertura vegetal, para o oceano. Estas águas por sua vez, apresentam uma composição química determinada por fatores naturais, como o a topografia, vegetação, clima, geologia e o uso do solo (MEYBECK 1982). As frações dissolvidas dos rios mundiais apresentam alta taxa de variabilidade e são dependentes da velocidade de escoamento e da vazão (WINTERBOURN; TOWNSEND, 1991; CROSSLAND *et al.,* 2005). O material decomposto de plantas terrestres é uma das maiores fontes de matéria orgânica dissolvida, representando cerca de 70 % do fluxo energético anual de águas correntes (WINTERBOURN; TOWNSEND, 1991). Estes processos podem estar contribuindo para o aumento das concentrações dos nutrientes na desembocadura dos rios no setor montante encontrado neste estudo.

Dados disponíveis das cargas de nutrientes e MPS para a bacia de drenagem da Baía de Guaratuba, foram apresentados por Todeschini (2004). A autora avaliou as descargas sólidas e dos nutrientes para uma sub-bacia de 598 km^2 do Rio Cubatão, com trechos que se intercalam entre retenção e ressuspensão de acordo com as maiores ou menores velocidades das correntes. As cargas em $Ton.ano^{-1}.km^{-2}$ foram calculadas para o período seco e chuvoso

respectivamente para as seguintes variáveis: nitrogênio total (29,3-132), fósforo total (5,1-14,4), sílica dissolvida (473,1-1495,6), fósforo inorgânico dissolvido (4,0-12,7), nitrogênio inorgânico dissolvido (42,8-140,9) e material particulado em suspensão (1385,2-7488,4). Em sistemas de várzea e com o menor gradiente hidráulico, ocorre uma tendência a uma maior remoção das partículas do ambiente, principalmente em épocas de chuva ou de represamento pela maré alta, com aporte de partículas provenientes do setor estuarino, sobretudo nas regiões próximas a desembocadura do rio Cubatão, como relatados por Todeschini (2004) e corroborado neste estudo por baixos teores de MPS encontrados nas estações dos rios Cubatão e São João.

5.1.2.3 Processos biogeoquímicos estuarinos

Nem sempre tudo o que o rio transporta é levado diretamente para o oceano, boa parte é retida e/ou sedimentada nos estuários. Em estuários, marismas e manguezais, quando presentes, podem reter temporariamente a maioria dos detritos descarregados pelos rios. Outro fator importante é a variabilidade da salinidade nestes sistemas (variável conservativa) que participa diretamente nos processos físico-químico de interação entre a água e partículas dos elementos provenientes da drenagem continental (MORRIS, 1985; TURNER; MILLWARD, 2000; 2002).

O constituinte que atravessa o ambiente estuarino pode apresentar um comportamento conservativo, caso a sua concentração esteja somente relacionada com processos de diluição entre as águas fluviais e marinhas. Segundo Liss (1976) e Head (1985), os desvios observados nesta linearidade, indicam a predominância de processos biogeoquímicos, que resultam na adição e/ou remoção de materiais da coluna d'água. A interpretação de diagramas de mistura é um dos caminhos para entender o destino do material que passa através de um gradiente estuarino. Em geral, o gradiente salino na Baía de Guaratuba caracterizou as massas de água nos setores como oligohalinas para montante, mesohalinas central, polialina no setor jusante e euhalinas no mar. Com gradiente pronunciado entre salinidade 0 a 5 onde ocorre a maioria das transformações, como também verificado por Morris e colaboradores (1982) no estuário Tamar no sul da Inglaterra.

A contribuição da drenagem continental ultrapassa a desembocadura, onde é possível observar plumas/massas d'água se deslocando para o Norte, por meio das correntes oceânicas. A contribuição das plumas costeiras no litoral do Paraná foi avaliada por Noernberg (2001) nas águas costeiras da Baía de Paranaguá. Este mesmo autor relata que o Estuário de

Paranaguá age principalmente como fornecedor de propriedades (sedimentos, nutrientes ou poluentes) para a plataforma rasa e região costeira adjacente. Tais condições não devem ser diferentes para Guaratuba uma vez que a velocidade de vazante de 2 $m.s^{-1}$, pode exportar ate 75.10^6 m^3 de água para a zona costeira em período de intensas chuvas associada as marés de sizígia (MARONE *et al.,* 2006).

Os processos biogeoquímicos são mais intensos, em sua maioria, nas chamadas zona de máxima turbidez, geralmente representada por setores intermediários ao sistema. De acordo com Marone *et al.* (2006) a zona de máxima turbidez se localiza no setor central da baía. A zona de máxima turbidez está relacionada a processos de erosão, ressuspensão e deposição de sedimentos, e é controlada pela intensidade das marés, caracterizada por partículas em suspensão e alta produtividade. Mantovanelli *et al.* (1999; 2004) verificaram que na sizígia, as concentrações de material particulado em suspensão junto ao fundo são, em média, 10 vezes superiores às concentrações na quadratura. Isto pôde ser visto nos setores intermediário e jusante da Baía de Guaratuba, que apresentou uma turbidez da água elevada e baixos valores de Secchi principalmente no setor central (Figura 16 e 29), o que pode estar relacionado com a profundidade reduzida que favorece a ressuspensão de sedimentos, durante períodos de maiores turbulências. Além disso, a presença de substâncias húmicas provenientes da decomposição da matéria orgânica particulada carreada dos manguezais e efluentes, também contribui para atenuar a incidência de luz na coluna d'água. As altas concentrações de SH (absorção em 320 nm), como verificado nas campanhas de junho de 2004, fevereiro de 2005 e março de 2006, nos canais de maré dos manguezais, rios e esgotos, indicam uma maior contribuição de matéria orgânica dissolvida (MOD) para o canal principal do sistema, como verificado nos estuários das baías de Paranaguá e Laranjeiras por Noernberg (2001). Alem disso, as SH impulsionam a produtividade do sistema o que é corroborado pelas altas concentrações de clorofila-*a* no setor central.

A maioria dos constituintes analisados para o estuário da Baía de Guaratuba, levando em consideração os dados pretéritos e aqueles obtidos nesse estudo, apresentou comportamento não conservativo. O pH nas águas estuarinas está relacionado com a quantidade de matéria orgânica em decomposição, a qual é um fator que interfere no sistema do dióxido de carbono e influencia também o oxigênio dissolvido (CARMUZE, 1994).

No caso do estuário da Baía de Guaratuba, os valores de pH estiveram dentro dos limites para a vida marinha que, segundo Perkins (1977), que se encontram entre 6,5 e 9,0. De acordo com Kleerekoper (1990) o pH das águas naturais varia entre 3 e 10, sendo bastante

raros em estuários valores abaixo de 6 e acima de 9. Baixos valores de pH (≈ 6) foram observados na desembocadura do Rio São João, indicativo de águas mais ácidas em comparação ao Rio Cubatão. O rio São João apresenta menor declividade e aporte de água, quando comparado ao Cubatão, além disso, no seu percurso encontram-se fazendas de arroz irrigado, indicativo da provável influência agrícola na região. Águas com maior estagnação, geralmente são ricas em MO e apresentam uma grande variedade de ácidos orgânicos e inorgânicos (ácidos carbônicos, sulfídrico, nítrico, e seus sais ácidos), sendo, portanto, freqüentemente mais ácidas (CAMARGO *et al.,* 1996). Este padrão foi verificado para os aportes laterais, canais de mangue e esgotos bem como os rios, principalmente o Parati, locais de elevada concentrações de matéria orgânica associado a substâncias húmicas (SH).

A taxa de saturação do oxigênio dissolvido, transparência e pH tiveram um comportamento inverso aos os nutrientes (NID, PID e $Si(OH)_4$) e o CO_2. Esta correlação negativa entre os dois grupos é sinal da ocorrência de águas marinhas mais ricas em oxigênio dissolvido, maior pH, com maior transparência, e, por outro lado, indicam a influência das águas continentais ricas em nutrientes inorgânicos e/orgânicos (LUCAS *et al.,* 1999; HUNG; HUNG 2003; NORIEGA *et al.,* 2005).

O excesso de CO_2 (> 1000 e < 5000 %, Figura 20 e 34) nos rios pode ser resultado da interação entre fontes continentais (solos, rochas, processos fluviais e trocas gasosas), principalmente onde ocorre a drenagem superficial do solo (REVER, 1988), enquanto que valores de CO_2 abaixo de 100 % de saturação encontrados na desembocadura do sistema estão associados a uma diluição das águas decorrente da intrusão marinha. Ainda a nitrificação transforma grande quantidade de bicarbonato em CO_2, equivalente a quantidade do oxigênio que consome (CARMOUZE, 1994). De forma geral, os valores de CO_2 na baía são resultados da interação entre baixo pH, salinidade, produtividade e processos de mineralização, somando-se ao elevado teor de MOD, associado a um maior consumo de oxigênio dissolvido o que ocasiona a produção de CO_2 decorrente dos processos aeróbios e anaeróbios (CARMOUZE, 1994; NORIEGA *et al.,* 2005; MIZERKOWSKI, 2005). Padrão semelhante foi observado para as campanhas onde foi verificada a contribuição dos manguezais para o sistema, em que estes processos parecem atuar com maior intensidade.

A atividade heterotrófica, que mineraliza uma grande fração do carbono orgânico carreado pelos rios, e a acidificação da nitrificação, são os principais fatores responsáveis pela produção de CO_2. A alta concentração de CO_2 durante todo o período principalmente nos períodos de intensas chuvas, é indicador de heterotrofia líquida. Desta forma, poderia se

concluir que o metabolismo do sistema é predominantemente heterotrófico, pois o grau de saturação de O_2 raramente chegou a 100 % e o de CO_2 geralmente estiveram acima de 100 %, como também verificado por Mizerkowski (2005) neste estuário e por Souza *et al.* (2008) no estuário do Rio Piauí, dominado por manguezais. O padrão espaço-temporal dos nutrientes inorgânicos – concentrações em geral mais elevadas nos setores mais internos do sistema principalmente em períodos chuvoso – está em concordância com estudos realizados em outros ecossistemas costeiros e estuarinos (GARCIA-SOTO *et al.,* 1990; HARRISON *et al.,* 1991; ABREU *et al*., 1995).

Em relação aos aportes laterais, todos os canais de mangue, os rios Parati e dos Meros, apresentaram valores menores de secchi quando comparado ao canal principal do sistema, corroborando com os elevados valores de SH nestes locais. As águas costeiras adjacentes, na campanha de junho de 2004, apresentaram elevados valores de secchi ate 6 m de profundidade (Estação -8 km) e, na campanha de fevereiro de 2006, esta mesma estação apresentou valores em trono 3 m, confirmando, no entanto o incremento do aporte estuarino para as águas costeiras adjacentes, nos períodos chuvosos de verão.

Os nutrientes encontrados nos estuários são provenientes de diversas fontes, tais como: descargas fluviais, águas da drenagem continental – diretamente relacionada a precipitação (WOLLAST, 1993) como verificado neste estudo, do sedimento, do fluxo das marés e das atividades humanas – através de efluentes domésticos restrito a cidade de Guaratuba, industriais e/ou agro-industriais (PEREIRA-FILHO *et al.,* 2001). Em relação aos aportes laterais foi observada uma maior contribuição para o N e P total, PID e NID proveniente dos canais de maré dos manguezais e esgotos.

Aidar *et al.* (1993) observaram que o nitrogênio, o fósforo e a sílica, comportam-se de forma não conservativa, na dependência direta da demanda fitoplanctônica na zona eufótica, ou por regeneração e aportes associados à processos físicos (advecção, intrusão de águas mais ricas) e climáticos, como ocorrem nos períodos chuvosos com maior drenagem continental. Foi verificada uma maior concentração dos nutrientes nitrogenados (NID), principalmente na forma de nitrato (NO_3) nas estações internas, do Rio Cubatão. Por outro lado, o NID foi removido rapidamente desde o início do setor intermediário até o setor jusante, demonstrando processos de incorporação pelo fitoplâncton. A diminuição do nitrato estaria ligada a atividade fitoplanctônica, o que explicaria a relação inversa entre o nitrato e a clorofila-*a*, como observado em vários estuários do mundo como, por exemplo, nas baias de Chesapeake

(FISHER *et al.,* 1988), Paranaguá (BRANDINI; THAMM, 1994; MACHADO *et al.,* 1997) e Laranjeiras (BRANDINI, 2000).

O aumento da concentração dos nitrogenados nas estações intermediárias e internas pode estar relacionado ao processo de nitrificação em ambos os períodos. Na ausência de uma remoção competitiva eficiente pelo fitoplâncton, o íon amônio é transformado em NO_3. Este processo de oxidação, ou seja, a nitrificação ocorre somente nas regiões onde há oxigênio disponível. De fato, no setor intermediário verificou-se um leve aumento na saturação do OD e uma diminuição do CO_2, corroborando para esta hipótese. A remoção dos nutrientes, nas estações com maiores salinidades pode ser explicada, além da incorporação pela produtividade, por uma diluição à medida que se aproxima da desembocadura do estuário.

O fosfato é utilizado pela comunidade algal na forma de PO_4 (fósforo inorgânico), passando a ATP orgânico, sendo considerado um nutriente que controla o crescimento do fitoplâncton podendo limitar a produção primária (SOETAERT *et al.,* 2007). Observou-se uma remoção de montante para o setor intermediário seguida de adição até a desembocadura devido a acumulação do aporte dos rios, mangues e efluentes. O aumento observado para PID na porção mais externa no período seco sugere a contribuição dos efluentes da cidade de Guaratuba, onde ocorreu a maior concentração (1,48 μM), duas vezes mais elevada que o valor máximo para o restante do sistema que foi de 0,5 μM. A intrusão salina e subseqüente liberação dos sedimentos ressuspendidos e/ou da água intersticial advectada dos sedimentos superficiais, podem justificar os aumentos nas estações centrais a jusante do sistema, tanto nos canais de mangue quanto na água de fundo no canal principal da baía na campanha de fevereiro de 2006 (Figura 38). O fósforo em águas costeiras rasas é caracterizado pela rápida transformação tanto pela assimilação biológica quanto pelos processos geoquímicos que se intercalam entre assimilação, adsorção e desorção em partículas, como verificado por Deborde *et al.,* 2007 no estuário de Gironde na França.

Os padrões espaciais da concentração do NID e da razão N:P nas estações intermediárias, foram opostos aos da clorofila-*a*, sugerindo a remoção desse nutriente devido à assimilação pelo fitoplâncton. Foi verificado um leve aumento nas marés de quadratura principalmente na água de fundo no período seco demonstrando a importância das marés astronômicas nos processos geoquímicos. Segundo o modelo de Redfield *et al.* (1963) a relação normal entre N:P na água de mar é de 16 porém, esta relação pode sofrer ampla variação na coluna de água ao longo do gradiente estuarino, entre os setores montante a

jusante. Howarth (1988) observou que a correlação entre nitrogênio e produção primária é melhor para aqueles estuários que recebem concentrações de nutrientes com a relação N:P menor que a relatada por Redfield (1934), situação verificada para a maioria dos ecossistemas estuarinos.

Os baixos valores da razão molar N:P estariam associados a limitação de nitrogênio na região da desembocadura (setor jusante) e região costeira adjacente onde foram encontrados os valores mínimos inferior a 1, nas campanhas de junho de 2004 e fevereiro de 2005 e no período chuvoso dos dados pretéritos na estação 0 km. Valores elevados da razão NP se restringiram ao setor montante com valores acima de 150 chegando num máximo de 250 na campanha de fevereiro 2006, nas desembocaduras dos rios São João e Cubatão e canais de mangue (Apêndices 5, 6 e 7. No entanto, o que eleva a razão N:P no setor montante, principalmente nas estações dos rios, é a alta concentração de NID. Outros processos associados que podem afetar a distribuição de compostos nitrogenados e fosfatados seriam: mistura vertical produzida pelos ventos; sedimentação de compostos fosfatados em associação com outros compostos; e remineralização da matéria orgânica (WOLLAST, 1993; FEITOSA, 1997; DEBORDE *et al.,* 2007).

As razões N:P das águas costeiras são freqüentemente menores que 10 e aproximam-se de zero em períodos de intensa atividade fitoplanctônica, quando todo ou quase todo o nitrogênio é removido (SMITH, 1984). Vários estudos indicam que a remoção do nitrogênio ocorre durante a reciclagem dos nutrientes, e é provável que o mecanismo responsável pelas baixas razões N:P esteja envolvido com a remineralização bentônica, por serem ambientes de baixas profundidades (CARMOUZE, 1994).

O silicato é utilizado pelas microalgas do grupo das diatomáceas e dos silicoflagelados para formação das suas frústulas, sendo o nutriente inorgânico que se apresenta com as maiores concentrações nos ambientes estuarinos, devido a sua origem terrígena. Neste estudo, o silicato apresentou variações significativas em relação as marés e a estratificação $p<0,05$. Em média a concentração do silicato é maior no período chuvoso, entretanto no período seco a maré de quadratura a concentração é significativamente mais elevada que a maré de sizígia, fator explicado pela hidrodinâmica das marés.

Foram observadas as maiores concentrações (fontes) de sílica dissolvida nas estações do setor montantes e central, uma provável combinação de produção e reciclagem deste constituinte, associada à região de maiores deposição de sedimento (SANDERS, 2005; ZEM *et al.,* 2005a). O silicato apresentou um comportamento conservativo, sendo bastante

expressiva a sua remoção no ambiente, principalmente nas estações intermediaria do sistema. Esta remoção, como já discutido anteriormente, está associada ao consumo pelo fitoplâncton, justificado pelos aumentos na concentração de clorofila-a neste setor. No ambiente estuarino o fitoplâncton é dominado por diatomáceas, o que pode estar favorecendo a disponibilidade pela degradação das carapaças nos sedimentos, que disponibiliza sílica dissolvida novamente para o meio pelágico atuando como fonte deste constituinte (BRANDINI; THAMM, 1994; BRANDINI *et al.,* 1997; BRANDINI, 2000).

A variação temporal da clorofila-*a* tende a uma sazonalidade, com maiores concentrações no verão, embora outros parâmetros tenham influência no seu incremento. No estuário de Guaratuba, a clorofila-*a* apresentou maiores valores na porção central do estuário como também verificado em outros estuários mundiais (FISHER *et al.,* 1988) e brasileiros (Tabela 12). O aumento considerável e a diminuição dos nutrientes pela assimilação podem estar sendo influenciados por fatores como: baixa profundidade, disponibilidade de luz e nutrientes, igualmente observados em estuários como os de Paranaguá e Laranjeiras (BRANDINI, 1985; BRANDINI; THAMM, 1994; MACHADO *et al.,* 1997; BRANDINI, 2000). Um dos fatores prováveis da elevada concentração de clorofila-*a* no setor central, pode ser relacionada à ressuspensão do microfitobentos, por ser uma região de baixas profundidades e extensos baixios, que ficam expostos nas marés de sizígia. No setor montante, os menores teores de clorofila-*a* foram acompanhados por um incremento nos produtos do metabolismo (CO_2), sugerindo que a limitação para o desenvolvimento do fito ocorre não pela ausência de luz, mas sim pelos baixos valores de pH (MIZERKOWSKI, 2005).

O material em suspensão, segundo Millero e Sohn (1992), associado à ação das correntes de maré é considerado um dos principais fatores controladores da produtividade primária em áreas costeiras e estuarinas. Entretanto, na Baía de Guaratuba os maiores teores de MPS foram encontrados próximo à desembocadura, demonstrando um gradiente decrescente em direção à região montante do sistema e apresentando um comportamento não conservativo. Em estuários, há uma ampla relação entre a velocidade de corrente e a quantidade do sedimento em suspensão (PERKINS, 1974). Neste estudo, não foi verificada uma relação direta entre MPS e a clorofila-*a* e sim com a hidrodinâmica das marés associada à configuração geomorfológica (MARONE *et al.,* 2006; ZEM *et al.,* 2005).

De uma forma geral, os descritores ambientais estiveram dentro da faixa de variação observada para a Baía de Paranaguá e outros ecossistemas costeiros (Tabela 12).

Tabela 12: Faixa de variação dos descritores ambientais em alguns ecossistemas costeiros brasileiros.

Sistema	Sal.	pH	T ºC	O.D. (% Sat.)	Secchi (m)	Seston ($mg.dm^{-3}$)	Clor.-*a* ($\mu g/ dm^{-3}$)	NO_3 µM	NO_2 µM	NH_4 µM	NID	PID µM	$Si(OH)_4$ µM	N:P (at.)
[1] Lagoas Mundaú/ Manguaba	0,1 - 33,9	7,32 -9,65	24 - 32	10 - 205	0,1 - 3,5	3,6 - 190	2,2 - 265	0,3 - 21	0 - 11	0,05 - 33	0,35-65	0,05 - 7	12,4 - 192	1,4 - 25,3
[2] Lagoa Mundaú[7]	0,02 - 6,1	6,4 - 8,6	25 - 30	21 - 117	0,15 - 1	-	-	0,3 - 33	0 - 8,5	-	0,3-41,5	0,5 - 4	20 - 417	-
[3] Lagoa de Guarapina	4 - 25,5	-	19 - 31	80 - 180	-	8,7 - 80	12,3 - 75	0,4 - 9	0,01 - 0,9	0,5 - 5	0,21-14,9	0,1-2,7	7,2 - 140	1,3 - 43
[4] Lagoa dos Patos	0 - 32,5	7,1 - 8,4	11 - 26	86 - 158	0,1 - 5,3	3,1 - 261	0,7 - 17	0 - 73	0 - 3,5	0 - 33,2	0,0-109,7	0 - 7	0,9 - 275	1,2 - 40
[5] Lagoa da Conceição	3 -36	8 - 8,2	15 - 30	0 - 147	A.F.	0,7 - 142	0,8 - 1604	1,9 - 13	0,02 - 0,1	0,5 - 2	2,42-15,1	0,3-0,7	11,7 - 275	6,3 - 29,7
[6] Baía de Paranaguá	2 - 35,5	7 - 8,25	20 - 30	100 - 120	0,5 - 5	2,8 - 34	0,4 - 7	0 - 13	0 - 0,3	0 - 10	0,0-23,3	0,07-1,4	1,5 - 140	-
[7] Baía de Paranaguá	0,0 -32,5	6,7 - 8,3	18,5-26,6	64 - 112	0,7 - 6,8	1,7 - 221	0,4 - 49	0,1 - 9	0 - 0,9	0,4 - 8	0,5-17,9	0,2 - 3	3,1 - 178	0,6 - 24,2
[8] Baía das Laranjeiras	4,0 - 33	6,7 - 8,5	16 - 35	56 - 197	0,5 - 4	8,6 - 115,5	1,4 - 47	ND - 8,7	0,04 - 1,6	0,3 - 10,2	0,34-20,5	0,11-3,6	5,3 - 114	1,2 - 36,4
[9] Guaratuba DP	0 – 33,9	6,0 – 8,45	18,1 – 9,7	3,7-10,73	0,2-2,7	1,12-134,9	0,14-35,9	0,01-13,2	0,01-0,53	0,02-11,6	0,21-19,42	0,04-1,06	0,94-131,4	0,81-130,8
[10] Guaratuba	18-31	7,44-8,25	18,5-28	-	0,7-1,7	30,1-111,9	2,3-12,02	0,13-2,57	0,03-0,36	0,45-3,59	0,66-3,52	0,22-0,82	-	2,47-14,5
[11] Guaratuba	2-27	6,81-8,04	27,4-29	68-96,9	0.65-1,1	0,5-108	4,5-18,5	0-140	0-4	5-60	13,6-123,3	-	-	0,1-108
[12] Babitonga	27-35	7,9-8,3	18,0-29,5	110,1-154,7	0,6-2,4	0,48-3,2	0,5-8,8	2,0-106,0	0,6-30,0	2,0-26,0	10,4-237,7	7,0-26,0	-	1,6-14,4
[13] Cananéia	23-33	7,63-8,18	23-30	108,6-165,0	0,25-2,6	22-182,4	0,37-79,9	7,2-30	0,7-60	6-30	7,29-119,4	10-30	-	1,9-9,2
[14] Laranjeiras	21-33	7,63-8,17	27-30,5	-	0,4-1,9	-	1,04-16,19	-	-	-	16,23-98,19	-	-	-
[15] Este estudo	0-37	6,45-8,44	18,0-32,0	43,3-118,23	0,2-7,0	2,4-57,0	0,28-35,2	0,03-15,4	0,02-0,18	0,15-17,37	0,15-17,9	0,02-1,45	5,02-223,0	1,08-187,6

[1]MACHADO (unpub. data); [2]MACEDO *et al.* (1987); [3]MACHADO; KNOPPERS (1988); [4]NIENCHESKI *et al.* (1986); [4]BAUMGARTEN *et al.* (1995); [4]ABREU *et al.* (1995); [5]KNOPPERS *et al.* (1984); [5]ODEBRECHT; CARUSO (1987); [6]KNOPPERS *et al.* (1987); [6]REBELLO; BRANDINI (1990); [7]MACHADO *et al.* 1997; [8]BRANDINI (2000); [9]MIZERKOWSKI (2005); [10]NAZARIO (2005); [11,12,13,14] MIZERKOWSKI (2007).

5.1.2.4 Compartimentação do sistema

Mesmo sem tratamento estatístico prévio, pode-se perceber certa compartimentação em relação ao comportamento de quase todos os parâmetros analisados, tanto contra a salinidade quanto contra a distância. As análises de agrupamento indicaram a distribuição de três compartimentos e a existência de um deslocamento sazonal principalmente em relação às estações jusantes e centrais (Figura 43). A variabilidade dos compartimentos é observada quando se analisa as diferenças significativas entre período chuvoso e seco (Tabela 9) e em relação à ocorrência de eventos extremos. No período chuvoso, com maior aporte da drenagem continental, o setor intermediário apresenta maior extensão chegando próximo a desembocadura e o oposto ocorre para o setor jusante no período seco, demonstrando a importância da drenagem para o sistema.

A avaliação do comportamento dos elementos para cada compartimento, representado na tabela 9 permitiu reforçar a divisão da baia em três compartimentos:

a) compartimento 1, montante do sistema com características bem distintas em relação aos demais, representado pelas estações 20,1 (Rio Cubatão), 18,1 (Rio São João) e 13,8 km que faz a junção das duas estações anteriores, apresenta uma área aproximada de 4,7 km^2. Local onde ocorre a maior parte dos processos geoquímicos, influenciado principalmente pelo aporte fluvial, apresenta baixos valores de salinidade e pH, elevadas concentrações de CO_2, de nitrogenados (NID), razão N:P e fósforo inorgânico dissolvido (PID) somente no período chuvoso;

b) compartimento 2, central representado pelas estações 6,0, 7,7 e 10,3 km, com área em torno de 27 km^2. Caracterizada por uma zona de mistura, turbidez elevada, altas concentrações de clorofila-*a* e feofitina, teores intermediários de NID, fonte de sílica dissolvida e OD, com flutuações sazonais marcantes relacionadas à extensão do compartimento;

c) compartimento 3, jusante ao sistema, caracterizado pelas estações 0a, 0b, 2,8 2,9 e 4,3 km, apresentando área aproximada de 17 km^2. Com alta dinâmica e maior influência marinha, com maiores profundidade e teor de MPS, menores concentrações de CO_2, NID e relação N:P, porém com aporte antropogênico da cidade de Guaratuba e Matinhos, principalmente para PID no período seco.

Divisão semelhante a estes compartimentos foi observada por Zem *et al.* (2005a), na caracterização sedimentológica, resultante da complexa interação entre a hidrodinâmica, a geomorfologia e o leito estuarino. No período de 2001 e 2002, a qualidade da água da baia de Guaratuba foi classificada por Mizerkowski (2005) como intermediária, com metabolismo heterotrófico, quando os processos de respiração superam os de produção, em relação as variáveis que caracterizam a qualidade da água deste sistema.

As quatro campanhas analisadas neste estudo demonstraram também a importância da drenagem continental e a influência dos aportes laterais dos manguezais, uma vez que estes correspondem um total de 56 % da área alagada da Baía de Guaratuba. Considerando que a circulação das massas de água ocorre do sentido anti-horário e a entrada da maré pelo lado Norte (MARONE *et al.,* 2006), acarretando a lavagem dos materiais dos manguezais para os setores central e jusante da baía nas marés de vazante. A influência dos manguezais sobre o comportamento de materiais em estuários foi bem descrito por Souza *et al*. (2008), no estuário do Rio Piauí. Portanto, os resultados obtidos nas campanhas de junho de 2004, fevereiro de 2005, fevereiro e março de 2006, demonstraram claramente uma interferência na compartimentação do sistema relacionado aos aportes laterais (Figura 43 e 44; Apêndices 10, 11 e 12). A influência dos aportes lateral é devida principalmente às concentrações elevadas de MO e nutrientes oriundos dos canais de mangue e efluentes, que podem ser carreadas pela maré enchente para o canal principal do sistema, principalmente a do mangue norte, uma vez que a maré de enchente e pelo lado norte e de vazante Sul (MARONE *et al.,* 2006).

Ao se analisar a biomassa em termos de clorofila-*a*, a maioria dos sistemas brasileiros, representados na tabela 12, encontram-se na faixa de meso a eutrófico, enquanto que alguns sistemas como, por exemplo, a Lagoa dos Patos, Baía da Babitonga e a própria Baía de Guaratuba, encontram-se na faixa de oligo a mesotrófico. Todos os sistemas são caracterizados por apresentarem uma variabilidade sazonal marcante na razão nitrogênio:fósforo (N:P), com oscilação na limitação de nitrogênio a limitação de fósforo em função da estação do ano (chuvoso e seco) e do aporte pela drenagem continental.

O diagrama conceitual apresentado na figura 45 representa a variabilidade e/ou flutuabilidade temporal dos compartimentos em relação ao aporte da drenagem continental e dos manguezais, em condições de maior e/ou menor aporte de água doce, diretamente relacionado às entradas de materiais e seu comportamento ao longo da zona de mistura.

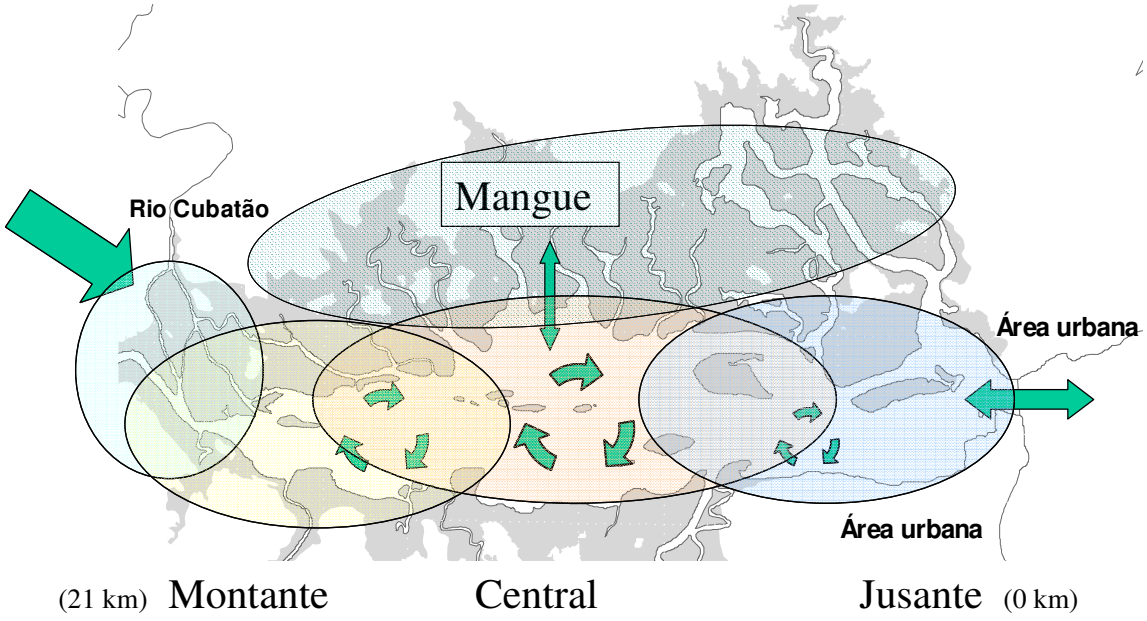


Figura 45: Digrama conceitual dos processos físico-químicos nos compartimentos Montante, Central e Jusante na Baía de Guaratuba. As setas uni- e bidirecionais representam as entradas e trocas de matéria, e as dispostas em círculos representam a intensidade dos processos em cada compartimento, as intersecções representam as zonas de migração dos compartimentos.

5.2 BALANÇO DE MASSA DA BAÍA DE GUARATUBA

Uma das abordagens para a avaliação dos fluxos e o metabolismo de carbono de um ecossistema corresponde à aplicação das equações estequiométricas de produção e respiração e/ou degradação de matéria orgânica (MO), que descrevem a relação das transformações entre as variáveis carbono, nitrogênio e fósforo. Em meio óxico, quando a produção primária é dominada pelo fitoplâncton, adota-se a relação de Redfield (1958) de C:N:P molar de 106:16:1, que corresponde à composição média do fitoplâncton ou seja a demanda ideal dos nutrientes inorgânicos dissolvidos CID, NID e PID necessária para a sustentação da sua produtividade. A equação estequiométrica de respiração e/ou degradação de MO corresponde ao processo recíproco, ou seja, o C:N:P orgânico é remineralizado para nutrientes inorgânicos dissolvidos na mesma proporção. O modelo LOICZ utiliza as equações estequiométricas acopladas às estimativas dos fluxos de entrada e do estoque de NID e PID para o estabelecimento do balanço de massa de C, N e P, e assim, o metabolismo de carbono do sistema (GORDON *et al.,* 1996; CROSSLAND *et al.,* 2005; SMITH *et al.,* 2005a; 2005b).

Os dados utilizados para a confecção do balanço de massa de água, sal e nutrientes da Baía de Guaratuba com o modelo LOICZ correspondem, aos dados obtidos durante o ciclo anual entre 2001 e 2002 por Mizerkowski (2005), que compreendeu a coleta mensal de água de superfície e fundo, em 12 estações distribuídas ao longo do eixo principal do sistema (Figura 7A e Tabela 3). A existência dos compartimentos montante, central e jusante do estuário já foram indicadas de forma qualitativa por Mizerkowski (2005), como também, as diferenças sazonais no comportamento dos parâmetros entre períodos chuvoso e seco. No capítulo 5.1, estes dados básicos foram re-utilizados junto com as campanhas de amostragens adicionais deste estudo, visando o estabelecimento do comportamento (conservativo e não conservativo) dos parâmetros ao longo do gradiente salino e a distância entre as fontes fluviais e a marinha. Além disso, todos os dados foram submetidos a análises de agrupamento com o intuito de definir quantitativamente os perímetros longitudinais e laterais dos compartimentos do sistema (Cap. 5.1 Tabela 11), sendo estas definições um dos pré-requisitos para a confecção do balanço de massa LOICZ do sistema (GORDON *et al.,* 1996).

Os balanços de água, sal e nutrientes foram avaliados em diversas etapas e condições de contorno:

a) na primeira etapa, confeccionou-se o balanço de massa médio anual e em separado para os períodos chuvoso e seco, considerando o sistema como um único compartimento, utilizando-se as médias dos valores dos parâmetros entre superfície e fundo (Tabela 13) e,

b) na segunda etapa estabeleceu-se o balanço médio anual e sazonal dos períodos chuvoso e seco adotando os três compartimentos montante, central e jusante, que correspondem às caixas 3, 2 e 1 do modelo, respectivamente (Figura 43, Tabela 14).

Como dados de entrada de água doce (Rio Cubatão) no sistema foram considerados somente aqueles das amostras coletadas durante baixa-maré e/ou vazante (condutividade < 60 $\mu S.cm^{-1}$). As demais informações obtidas ao redor da desembocadura da fonte fluvial fazem parte do setor montante (Caixa 3). Para a fonte marinha, foram consideradas as amostras com salinidade igual ou superior a 35.

As variáveis analisadas no balanço são os elementos conservativos água e sal e os não-conservativos PID = $[PO_4^-]$ e NID= $[NO_2^-] + [NO_3^-] + [NH_4^+]$ na unidade de μM. Para este estudo o estuário foi considerado como homogêneo, apesar de que a salinidade e o PID tenham apresentado diferenças significativas entre superfície e fundo ($p<0,016$, n=280, Tabela 9). A presença de uma estratificação parcial foi amenizada através do tratamento dos dados considerando a média dos valores entre superfície e fundo, procedimento geralmente adotado nos balanços LOICZ para sistemas estuarinos de baixa profundidade, pequena variabilidade sazonal e condições homogêneas à parcialmente estratificados. O modelo foi desenvolvido para demonstrar as tendências gerais do balanço de massa, a sua concepção simplificada permite uma comparação mais abrangente entre diferentes sistemas e já foi adotado para inúmeros sistemas com condições de estratificação parecidas aos da Baía de Guaratuba (CROSSLAND *et al.,* 2005).

5.2.1 Resultados

A tabela 13 apresenta os dados relativos às variáveis utilizadas para os cálculos do balanço dos elementos conservativos e não conservativos considerando o sistema como compartimento único e a tabela 14 para os três compartimentos, conforme a metodologia descrita na seção 4.4.2 do capítulo 4. A nomenclatura e unidades dos termos LOICZ de cada parâmetro encontram-se na tabela 8 da seção 4.4.2.3 no capítulo 4.

Tabela 13: Médias dos dados pretéritos (DP) no período 2001/2002, para um único compartimento (1 caixa), anual e sazonal (chuvoso e seco) na Baía de Guaratuba. Legendas: V_P= volume precipitado; V_E=volume evaporado; V_Q=vazão dos rios; Prof=profundidade do sistema; S=salinidade; PID=fósforo inorgânico dissolvido; NID=nitrogênio inorgânico dissolvido; N e P Antrop= nitrogênio e fósforo antropogênico; Q=rios; 1=sistema analisado; Oc=oceano.

1 CX	**Anual**	**chuvoso01/02**	**Seco02**
V_P ($mm.d^{-1}$)	6,14	7,99	4,29
V_E ($mm.d^{-1}$)	-2,07	-2,41	-1,74
V_Q ($m^3.d^{-1}$)	74,96	89,62	60,3
Área (km^2)	50,1	50,1	50,1
Prof. (m)	3,7	3,7	3,7
S_Q	0,0	0,0	0,0
PID_Q (µM)	0,41	0,38	0,46
NID_Q (µM)	8,49	6,89	11,46
S_1	16,29	14,91	18,35
PID_1 (µM)	0,30	0,28	0,32
NID_1 (µM)	4,21	3,81	4,71
S_{Oc}	35,29	35	35,53
PID_{Oc} (µM)	0,23	0,13	0,29
NID_{Oc} (µM)	0,96	1,07	0,89
N Antrop. ($\mu M.d^{-1}$)	26869	33074	20665
P Antrop ($\mu M.d^{-1}$)	2206	2716	1697
n	335	193	195

[Fonte: este estudo].

Tabela 14: Médias dos dados pretérito (DP) no período de 2001/2002, referentes a 3 compartimentos (3 caixas), anual e sazonal (chuvoso e seco) na Baía de Guaratuba. [Legendas: V_P= volume precipitado; V_E=volume evaporado; V_Q=vazão dos rios; Prof=profundidade do sistema; S=salinidade; PID=fósforo inorgânico dissolvido; NID=nitrogênio inorgânico dissolvido; N e P Antrop= nitrogênio e fósforo antropogênico; Q=rios; 1, 2 e 3=sistemas analisados; Oc=oceano].

3 Caixa		**Anual**	**chuvoso01/02**	**Seco02**
	V_P (mm.d^{-1})	6,14	7,99	4,29
	V_E (mm.d^{-1})	-2,07	-2,41	-1,74
	V_Q (m^3.d^{-1})	74,96	89,62	60,3
Rio	S_Q	0,0	0,0	0,0
	PID_Q (µM)	0,41	0,38	0,46
	NID_Q (µM)	8,49	6,89	11,46
CX 3 MONTANTE	Área (km^{-2})	4,7	4,7	4,7
	Prof. (m)	1,88	1,88	1,88
	S_1	3,0	1,44	5,27
	PID_1 (µM)	0,26	0,278	0,224
	NID_1 (µM)	8,00	7,041	9,34
CX 2 CENTRAL	Área (km^2)	27,56	27,56	27,56
	Prof.(m)	1,47	1,47	1,47
	S_2	13,65	11,54	14,61
	PID_2 (µM)	0,27	0,277	0,216
	NID_2 (µM)	3,51	3,431	3,457
CX 1 JUSANTE	Área (km^2)	17,85	17,85	17,85
	Prof. (m)	5,05	5,05	5,05
	S_3	25,42	24,84	25,37
	PID_3 (µM)	0,31	0,264	0,368
	NID_3 (µM)	2,27	2,225	2,944
	N Antrop.	26869	33074	20665
	P Antrop	2206	2716	1697
Mar	S_{Oc}	35,29	35,0	35,53
	PID_{Oc} (µM)	0,28	0,13	0,29
	NID_{Oc} (µM)	0,86	1,07	0,89
n		335	193	195

[Fonte: este estudo].

5.2.1.1 Balanço de água e sal

Para se calcular o balanço de massa é de fundamental importância a quantificação dos fluxos de entrada e saída do material conservativo no estuário (GORDON *et al.,* 1996). Os balanços de água e sal estão representados para um único compartimento (1 Caixa) anual e sazonal (chuvoso/verão e seco/inverno) na figura 46 e para 3 compartimentos (3 caixas) montante, central e jusante ao sistema na figura 47. Os resultados dos termos são sumarizados na tabela 15.

Embora o dendrograma de agrupamento tenha delimitado os períodos seco e chuvoso, esta diferença não foi marcante no balanço de água, onde foram observados valores negativos de volume residual (Vr), indicando que a baía exportou um volume de água de -8,03 na

estação chuvosa (verão) e de -5,34.10^6 $m^3.d^{-1}$ durante a estação seca (inverno) para o sistema costeiro adjacente. O volume exportado foi principalmente oriundo do aporte fluvial à montante, dos rios principais e dos pequenos tributários laterais que alimentam o manguezal no eixo norte da baía. Quando se analisa os compartimentos, observa-se um leve aumento no fluxo residual de montante para jusante, corroborando a contribuição dos pequenos tributários e, provavelmente, também da entrada de água subterrânea ao longo da baía. Entretanto, estimativas da contribuição de águas subterrâneas não foram quantificados neste estudo, mas outros trabalhos demonstram que esta fonte pode ser da mesma ordem de magnitude da contribuição dada pela precipitação, caso o balanço de precipitação e evaporação seja positivo (CROSSLAND *et al.,* 2005). Na Baía de Guaratuba, a precipitação excede a evaporação durante os dois períodos (chuvoso e seco) do ano estudado, mas a contribuição da precipitação sobre a superfície do estuário é pequena quando comparado aos termos do aporte fluvial e a troca de água marinha pela maré.

A pequena diferença observada entre o período seco e chuvoso relacionado aos dados pretéritos (2001 e 2002) para o fluxo de água e sal é devido ao baixo escoamento superficial (*runoff*) observado no período de amostragem, principalmente para os meses chuvosos de 2002, como verificado para precipitação e a vazão do Rio Cubatão (Figura 14 e 15). O volume de água dos rios (V_Q) apresentou variação sazonal de 7,74 a 5,21.10^6 $m^3.d^{-1}$ para os períodos chuvoso e seco, respectivamente (Figura 46 e 47). No entanto, observa-se um aumento marcante de sal exportado e do fluxo de troca de montante para jusante do sistema, gerado pelo gradiente salino entre o rio e o mar (Tabela 15). Os valores no volume de mistura (Vx) foram maiores que os fluxos de água doce e residual, mas o suficiente para manter o gradiente médio de salinidade observado. Os valores de Vx variaram de 4,99 a 23,63 10^6 $m^3.d^{-1}$ entre os compartimentos montante e jusante no período chuvoso (Figura 47 e 48).

O tempo de troca da água (τ) na Baía de Guaratuba apresentou uma variabilidade moderada entre os períodos chuvoso e seco, quando comparado à média anual do sistema como um todo (1 caixa) e entre os setores (3 caixas). O tempo de residência anual foi de 8,9 dias para um único compartimento (1 caixa) e de 6,4 considerando a soma dos setores (3 caixas). O tempo de residência para o período chuvoso e seco foi de 7,8 e 10,2 dias para um único compartimento (1 caixa) e de 5,1 e 7,7 dias para os setores (3 caixas). A diferença entre o tempo de residência hidráulico ($V_{syst}/|V_R|$) e o tempo total de troca [$V_{syst}/(|V_R|+V_X)$] indica a eficiência da mistura pelas marés. Embora o tempo de residência hidráulico controlado pela fonte fluvial tenha sido de 17 a 26 dias nos períodos chuvoso e seco, a eficiência da troca das

águas pelas marés reduz o tempo de residência médio total para 6,5 e 9,0 dias respectivamente (Figura 46 e 47), semelhantes ao encontrado na Baía de Paranaguá (KNOPPERS *et al.,* 1987; MARONE *et al.,* 2005b).

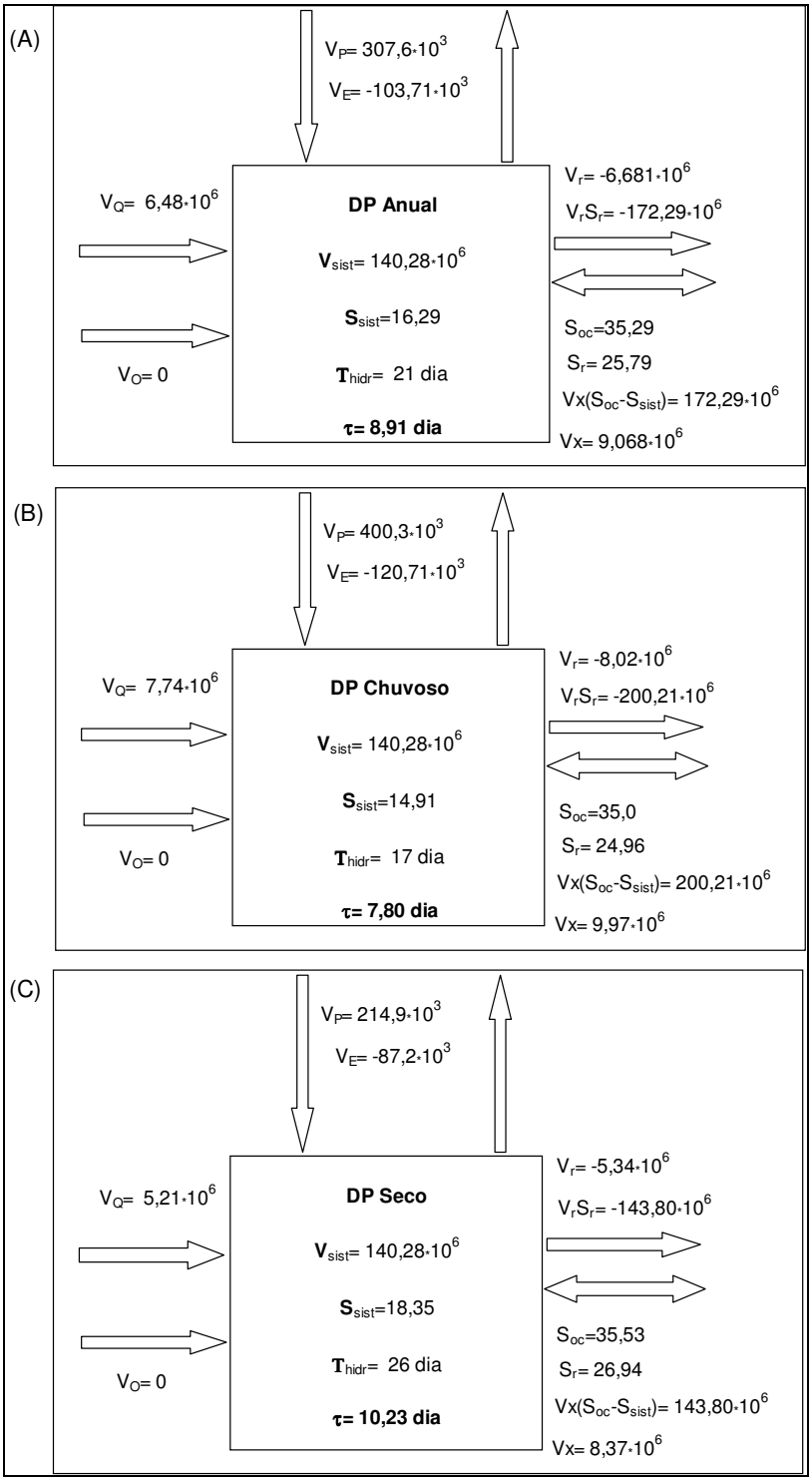


Figura 46: (**A**) Balanço anual, (**B**) período chuvoso e (**C**) período seco, para um único compartimento (1 caixa), do balanço hídrico ($10^3 m^3.dia^{-1}$) e salino ($10^6.dia^{-1}$), do ciclo anual dos dados pretéritos (DP) de 2001/2002 na Baía de Guaratuba. Volume (**V**), Área (**A**), Salinidade (**S**), Volume do fluxo residual (**Vr**), Fluxo de mistura (**Vx**), tempo de residência (**τ**) e hidráulico (**Th**) em dias.

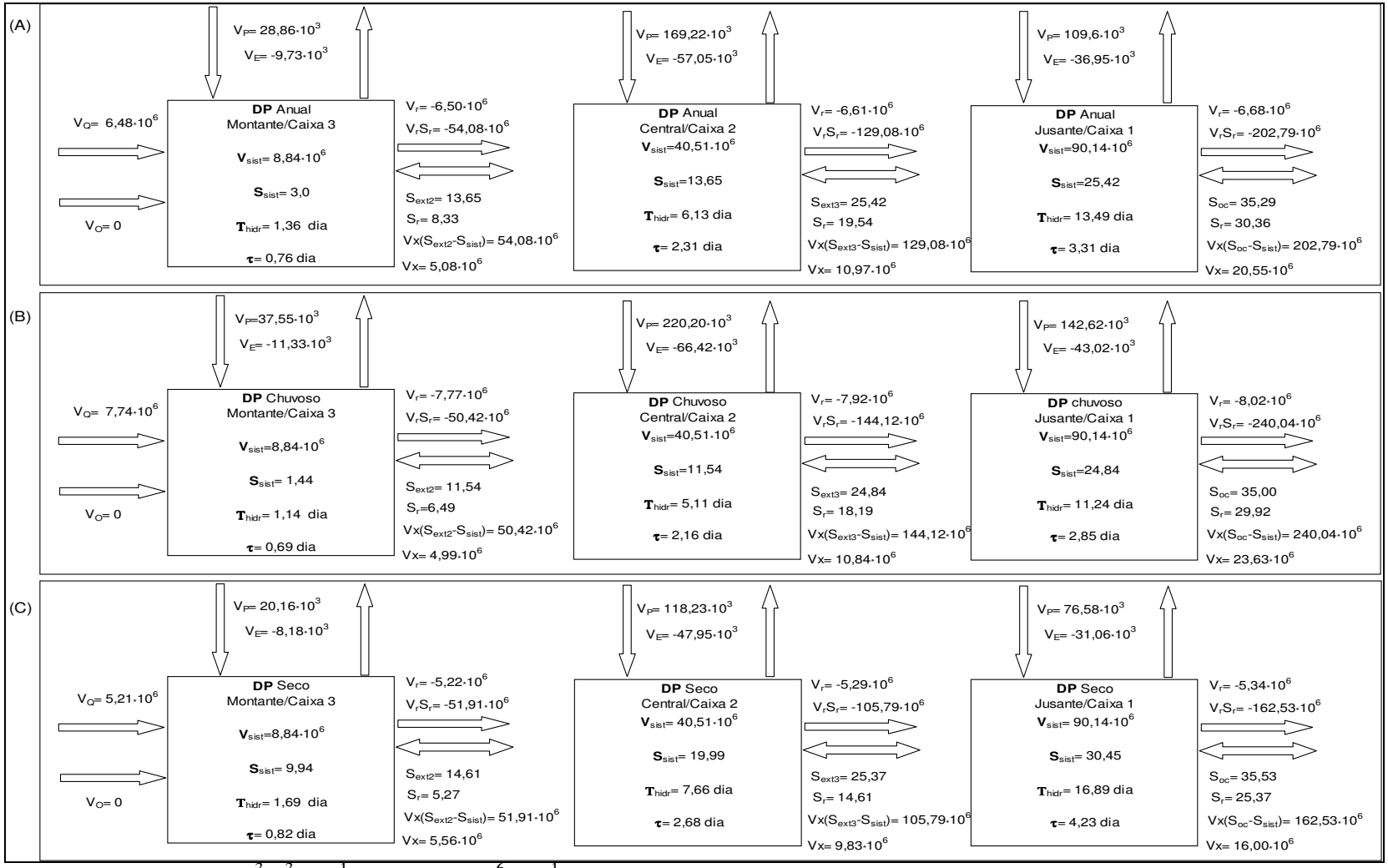


Figura 47: Balanço hídrico ($10^3 m^3.dia^{-1}$) e salino ($10^6.dia^{-1}$), referente a 3 compartimentos (montante/caixa 3, central/caixa2 e jusante/caixa1), (**A**)=anual, nos períodos (**B**)=chuvosoe e (**C**)=seco, média dos dados pretéritos **(DP)** do ciclo anual de 2001/2002 na Baía de Guaratuba. Volume (**V**), Área (**A**), Salinidade (**S**), Volume do fluxo residual (**Vr**), Fluxo de mistura (**Vx**), tempo de residência (**τ**) e hidráulico (**Th**) em dias.

Tabela 15: Sumário dos resultados do balanço dos elementos conservativos água e sal para a Baía de Guaratuba. **V_Q**=volume dos rios; **V_P**=volume precipitado; **V_E**=volume evaporado; **Vr**=volume residual, **Vx**=volume de mistura, **Ssist**=sal do sistema, **Sext**=sal do sistema externo, **Sr**=sal residual, **Th**=tempo hidráulico e **τ**= tempo de troca total da água.

		V_Q	V_P	V_E	Vr	Vx	Ssist	Sext	Sr	Th	. τ
		($m^3.d^{-1}*10^6$)	($m^3.d^{-1}*10^3$)		($m^3.d^{-1}*10^6$)		Salinidade			dias	
Anual	1CX	6,48	307,61	-103,71	-6,68	9,07	16,29	35,29	25,79	21,00	8,91
Chuvoso	1CX	7,74	400,30	-120,74	-8,02	9,97	14,91	35,00	24,96	17,49	7,80
Seco	1CX	5,21	214,93	-87,17	-5,34	8,37	18,35	35,53	26,94	26,28	10,23
Anual	Montante CX3	6,48	28,86	-9,73	-6,50	5,08	3,00	13,65	8,33	1,36	0,76
	Central CX2	6,50	169,22	-57,05	-6,61	10,97	13,65	25,42	19,54	6,13	2,31
	Jusante CX1	6,61	109,60	-36,95	-6,68	20,55	25,42	35,29	30,36	13,49	3,31
Chuvoso	Montante CX3	7,74	37,55	-11,33	-7,77	4,99	1,44	11,54	6,49	1,14	0,69
	Central CX2	7,77	220,20	-66,42	-7,92	10,84	11,54	24,84	18,19	5,11	2,16
	Jusante CX1	7,92	142,62	-43,02	-8,02	23,63	24,84	35,00	29,92	11,24	2,85
Seco	Montante CX3	5,21	20,16	-8,18	-5,22	5,56	9,94	14,61	5,27	1,69	0,82
	Central CX2	5,22	118,23	-47,95	-5,29	9,83	19,99	25,37	14,61	7,66	2,68
	Jusante CX1	5,29	76,58	-31,06	-5,34	16,00	30,45	35,53	25,37	16,89	4,23

[Fonte: este estudo].

5.2.1.2 Balanço do material não conservativo

O balanço dos nutrientes foi realizado a partir da concentração destes constituintes na coluna d'água para um único sistema (média dos elementos para 1 caixa) e entre os compartimentos montante, central e jusante (média dos elementos para cada compartimento do sistema, em 3 caixas). A troca de nutrientes entre os compartimentos (entrada e saída) permite averiguar se o sistema e os compartimentos individuais se comportam como retentores (sumidouros) ou exportadores (fontes) de nutrientes. De acordo com os procedimentos do balanço LOICZ, foram incluídas estimativas da carga antropogênica de nitrogênio e fósforo provenientes dos esgotos da cidade de Guaratuba localizada no setor jusante. Para o aporte antropogênico, foi considerado o lançamento *per capita* de N e P de 53 mmol P e 646 mmol N.habitante^{-1}.d^{-1} (MEYBECK *et al.,* 1989) multiplicado pela população para o período seco e chuvoso, separadamente, que duplica no período chuvoso de verão em comparação ao inverno (IPARDES, 2000). O fluxo antropogênico para PID ($V_O.PID_O$) e NID ($V_O.NID_O$) variou de 1,7 e 2,72.10^6 mmol P.d^{-1} e 20,6 e 33,1.10^6 mmolN.d^{-1} para o período seco e chuvoso, respectivamente (Tabela 13 e 14).

Em geral, o balanço médio anual de PID e NID refletiu exportação para a área costeira adjacente (Figura 48 a 51), embora as concentrações de PID e NID na água não tenham apresentado diferenças significativas entre os períodos chuvoso e seco (Tabela 9). A exportação líquida anual foi ocasionada pelo maior fluxo hidráulico durante o período chuvoso de verão, ou seja, o balanço positivo hidrológico. O balanço médio anual também revelou que o sistema age como um sumidouro para PID e NID, principalmente, nos compartimentos centrais e jusante, corroborando os resultados das curvas de mistura do capítulo anterior.

Balanço de PID

As figuras 48 e 49 apresentam o balanço de PID (1 e 3 caixas) e os resultados são sumarizados na tabela 16=14. O balanço de fósforo inorgânico dissolvido apresentou fluxo não conservativo em todas as condições de contorno e compartimentos realizados. Apesar de que não foi verificada uma diferença estatisticamente significativa entre os períodos, foi observada uma maior contribuição deste constituinte no período chuvoso em comparação ao período seco (Tabela 11 e 12) pelos rios ($V_Q.PID_Q$) de 2,94 e 2,40 10^6 mmolP.d^{-1}, respectivamente (Figura 48).

Em uma base anual o fluxo de PID foi negativo apresentando uma remoção de -2456 molP.d^{-1} ou seja, o sistema se comportou como sumidouro para este constituinte. Entretanto, quando se avalia os compartimentos em relação à sazonalidade é possível detectar a diferença entre eles (Figura 48). Estimou-se um fluxo de PID (ΔPID) entre -781,4 e 123 molP.d^{-1} no período chuvoso nos setores montante e central, e entre -1203,3 e 1256 molP.d^{-1} no período seco nos setores montante e jusante demonstrando que o setor central passa a ser fonte no período chuvoso e o setor jusante no período seco. A diferença observada é resultante dos processos que atuam sazonalmente decorrentes da drenagem continental e da dinâmica das marés, evidenciando que estes setores passam a ser heterotróficos (ganho/fonte) pelo menos em um dos períodos do ano (Tabela 14 e 15). Portanto, a análise dos compartimentos (3 caixas) indica uma maior precisão na avaliação do ΔPID, como também verificado por Souza *et al.* (2008) no estuário do Rio Piauí.

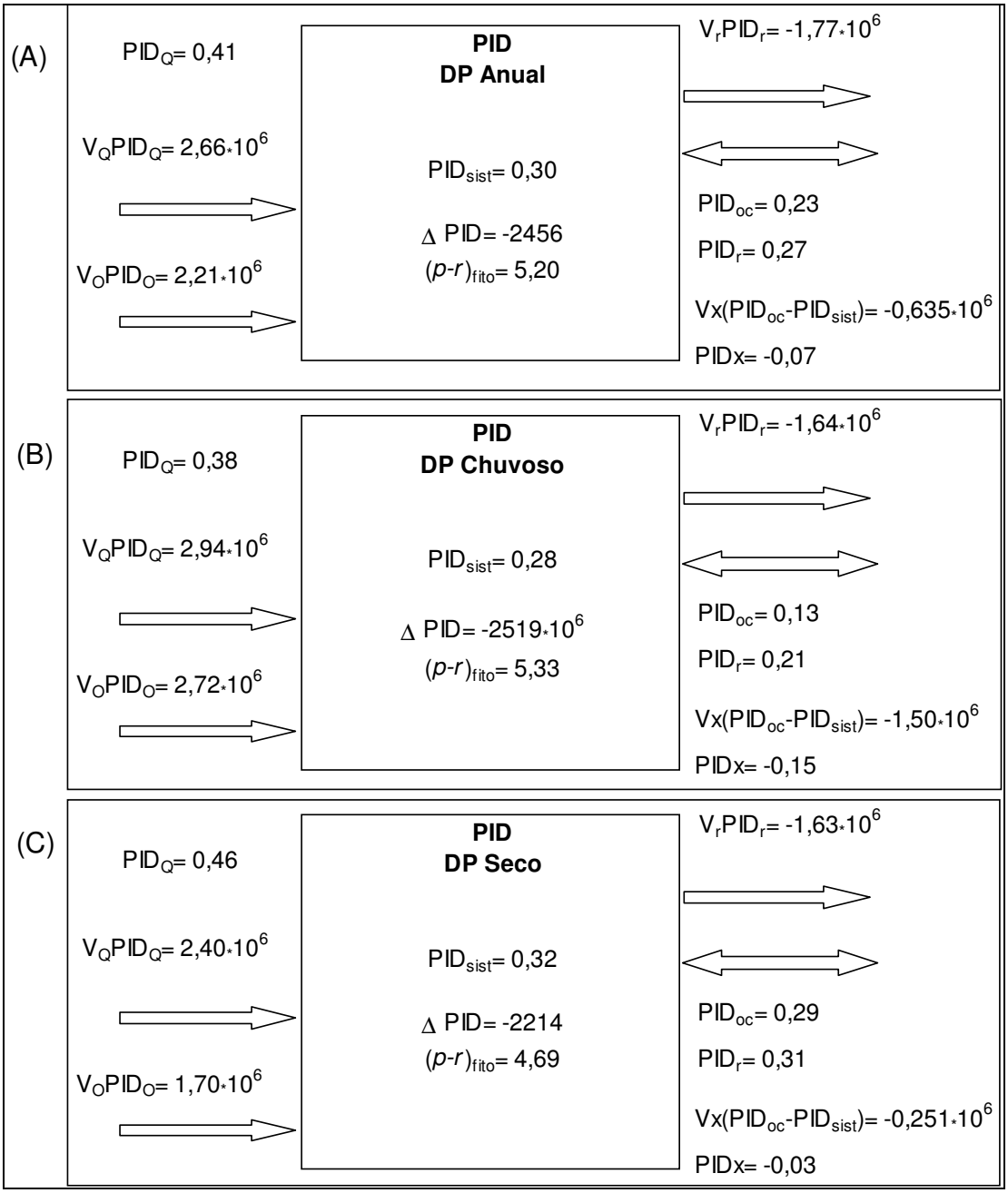


Figura 48: (**A**) Balanço anual e para os períodos (**B**) chuvoso e (**C**) seco, para um único compartimento (1 caixa), do elemento não conservativo PID (mmol.dia^{-1}), média anual dos dados pretéritos **(DP)** do ciclo anual de 2001/2002 na Baía de Guaratuba. **PID_Q**, **PIDoc** e **PIDsist** concentração média (μM), fluxos de **PID** (mmol.dia^{-1}) proveniente do esgoto=**$V_O DIP_O$**, do rio=**$V_Q DIP_Q$, ΔDIP** (mol.dia^{-1}) e ***(p-r)$_{fito}$*** (mmol.m^2.dia^{-1}) baseam-se na razão C:P de 106:1 do material particulado planctônico.

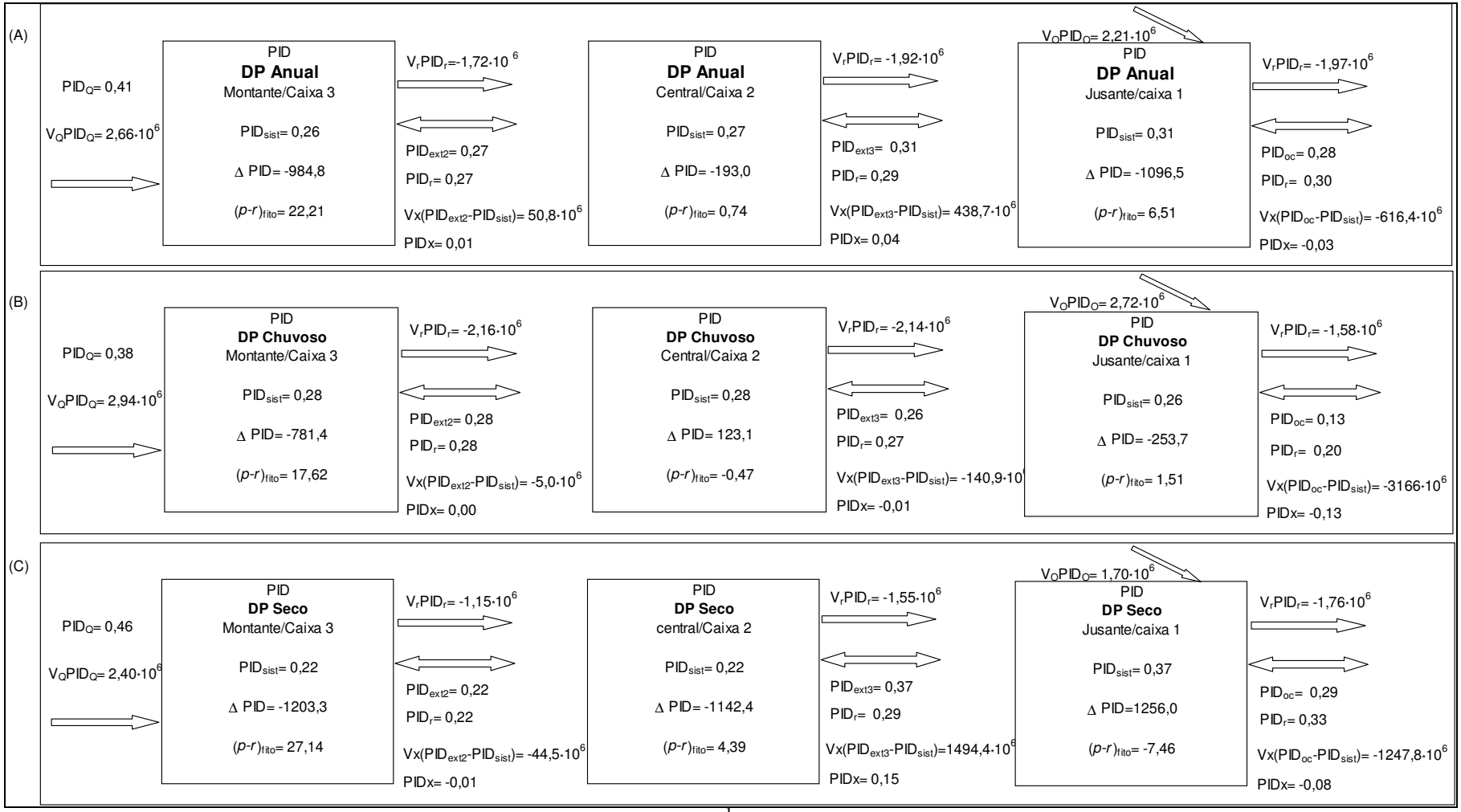


Figura 49: Balanço do elemento não conservativo PID (mmol.dia^{-1}) referente a 3 compartimentos (montante/caixa 3, central/caixa2 e jusante/caixa1) (**A**) anual e nos períodos (**B**) chuvoso e (**C**) seco, média dos dados pretéritos **(DP)** do ciclo anual de 2001/2002) na Baía de Guaratuba. **PID_Q**, **PIDoc** e **PIDsist** concentração média (µM), fluxos de **PID** (mmol.dia^{-1}) proveniente do esgoto=**$V_O DIP_O$**, do rio=**$V_Q DIP_Q$**, **ΔDIP** (mol.dia^{-1}) e ***(p-r)$_{fito}$*** (mmol.m^2.dia^{-1}) baseam-se na razão C:P de 106:1 do material particulado planctônico.

Balanço do NID

O balanço para as formas nitrogenadas inorgânicas dissolvidas (NID) está representado na tabela 14. Foi observado fluxo negativo de ΔNID, isto é, consumo líquido na região central e jusante do sistema para todas as condições analisadas (Figura 50 e 51). A principal fonte deste constituinte foi o aporte fluvial. Foram verificados fluxos positivos de ΔNID (fonte) somente no setor montante do sistema variando entre 5353 e 6401 molN.d^{-1} nos períodos chuvoso e seco, respectivamente. Os setores central e jusante apresentaram um consumo líquido deste constituinte entre -30710 e -42500 e entre -46543 e -18803 molN.d^{-1}, para os períodos chuvoso e seco, respectivamente. Em uma base anual avaliando um único compartimento (1 caixa) a Baía de Guaratuba apresentou consumo de NID e parece ser sumidouro principalmente no período chuvoso (Figura 50). Entretanto, a diferença observada entre a avaliação dos 3 compartimentos em relação a um único revela que tanto o ΔPID como o ΔNID atuam setorialmente de forma diferenciada no balanço total de fósforo e nitrogênio.

5.2.1.3 Balanço estequiométrico

Os valores esperados para a produção e decomposição das partículas orgânicas baseadas na composição fitoplanctônica assumindo a razão de Redfield (C:N:P=106:16:1) é utilizada para estimar a fixação do nitrogênio menos a denitrificação (*nfix-denit*), como também, o metabolismo líquido do ecossistema (MLE=[p-r]).

A fixação do nitrogênio menos a denitrificação do NID é calculada pela diferença entre o observado e o esperado do ΔNID. O ΔNID esperado é multiplicado pela razão N:P de Redfield (16:1) e o metabolismo líquido do ecossistema (produção menos respiração) é estimado pela multiplicação do ΔPID pela razão de Redfield C:P (106:1).

Um sumário dos dados e derivações estequiométricas referentes às estimativas das taxas de fixação ou denitrificação líquida de nitrogênio (*nfix-denit*), calculadas através da diferença entre ΔNID observado e ΔNID esperado, com base na composição da razão N:P da matéria orgânica particulada de origem planctônica de 16:1, é apresentado na tabela 14. Nos balanços realizados, verificou-se que a fixação do N superou a denitrificação, tanto em escala anual como sazonal, considerando o sistema como uma única caixa, com valores que variaram de 0,02 a 0,04 mmolNm^2.d^{-1}, para o período chuvoso e seco, respectivamente. No entanto, a avaliação compartimentalizada revelou uma fixação líquida de nitrogênio exclusivamente no setor montante, com valores entre 3,8 e 5,46 mmolNm^2.d^{-1}, nos períodos chuvoso e seco, respectivamente (Tabela 14), demonstrando a presença de variabilidade sazonal e espacial

destes processos no sistema. Nos setores central e jusante, em contraste, a denitrificação superou a fixação de nitrogênio.

Quanto ao metabolismo líquido total médio anual e dos períodos chuvoso e seco, a baía foi produtor de matéria orgânica (metabolismo autotrófico), pois a produção menos a respiração (*p*-*r*) foi em geral positiva, com taxas entre 0,74 e 22,21 $mmolCm^{-2}.d^{-1}$. Por outro lado, quando avaliados os compartimentos separadamente (montante, central e jusante), em escala sazonal (chuvoso e seco), o sistema passa a ser heterotrófico no setor central durante o período chuvoso e no setor jusante durante o período seco (Tabela 14 e 15).

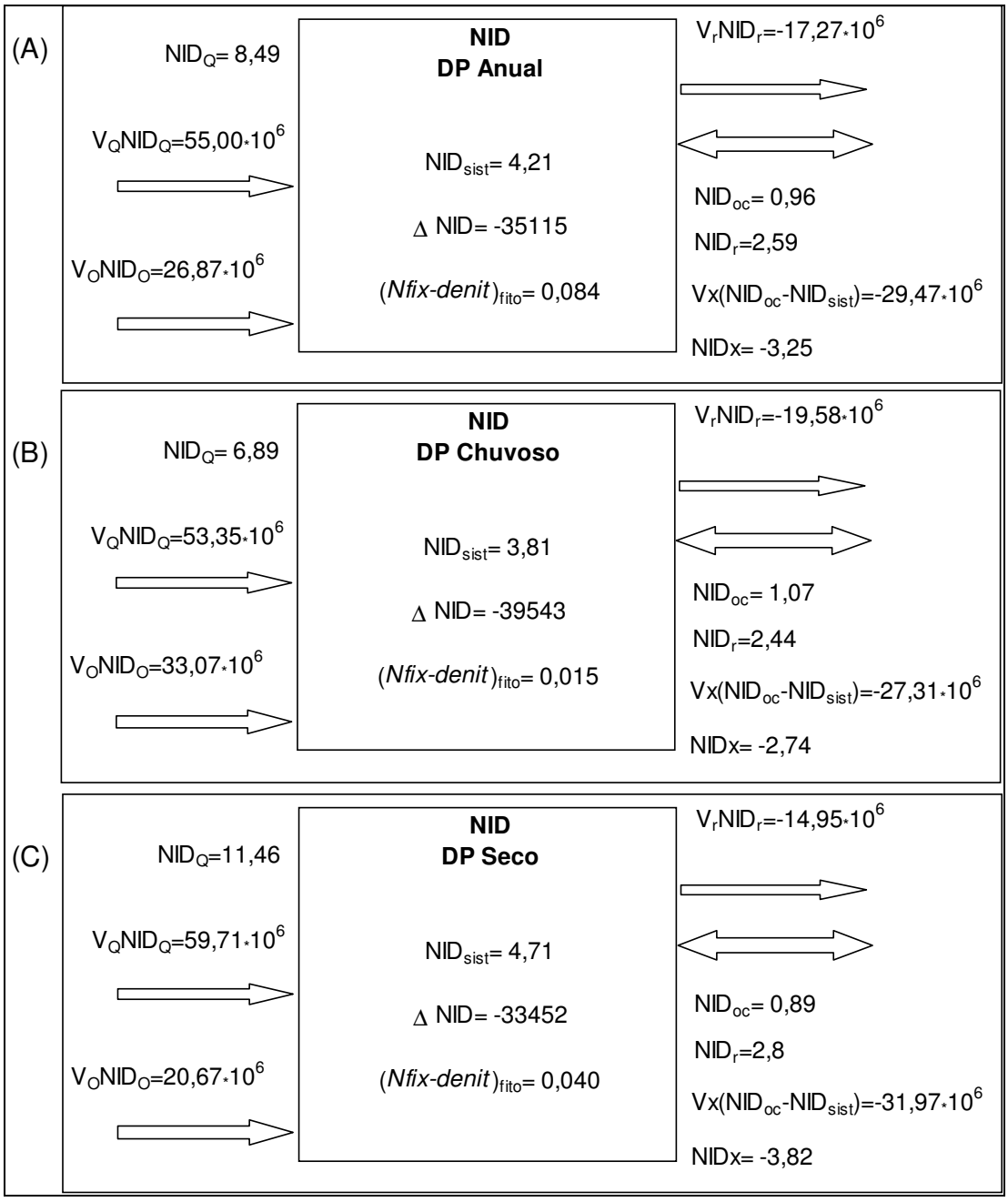


Figura 50: (**A**) balanço anual e para os períodos (**B**) chuvoso e (**C**) seco, para um único compartimento (1 caixa), do elemento não conservativo **NID** (mmol.dia^{-1}), média anual dos dados pretéritos **(DP)** do ciclo anual de 2001/2002 na Baía de Guaratuba. **NID_Q**, **NIDoc** e **NIDsist** concentração média em μM**,** fluxos de **NID** (mmol.dia^{-1}) proveniente do esgoto=**V_ONID_O**, do rio=**V_QNID_Q**, **ΔNID**=mol.dia^{-1} e ***(nfix-dent)$_{fito}$*** concentração em mmol.m^2.dia^{-1}.

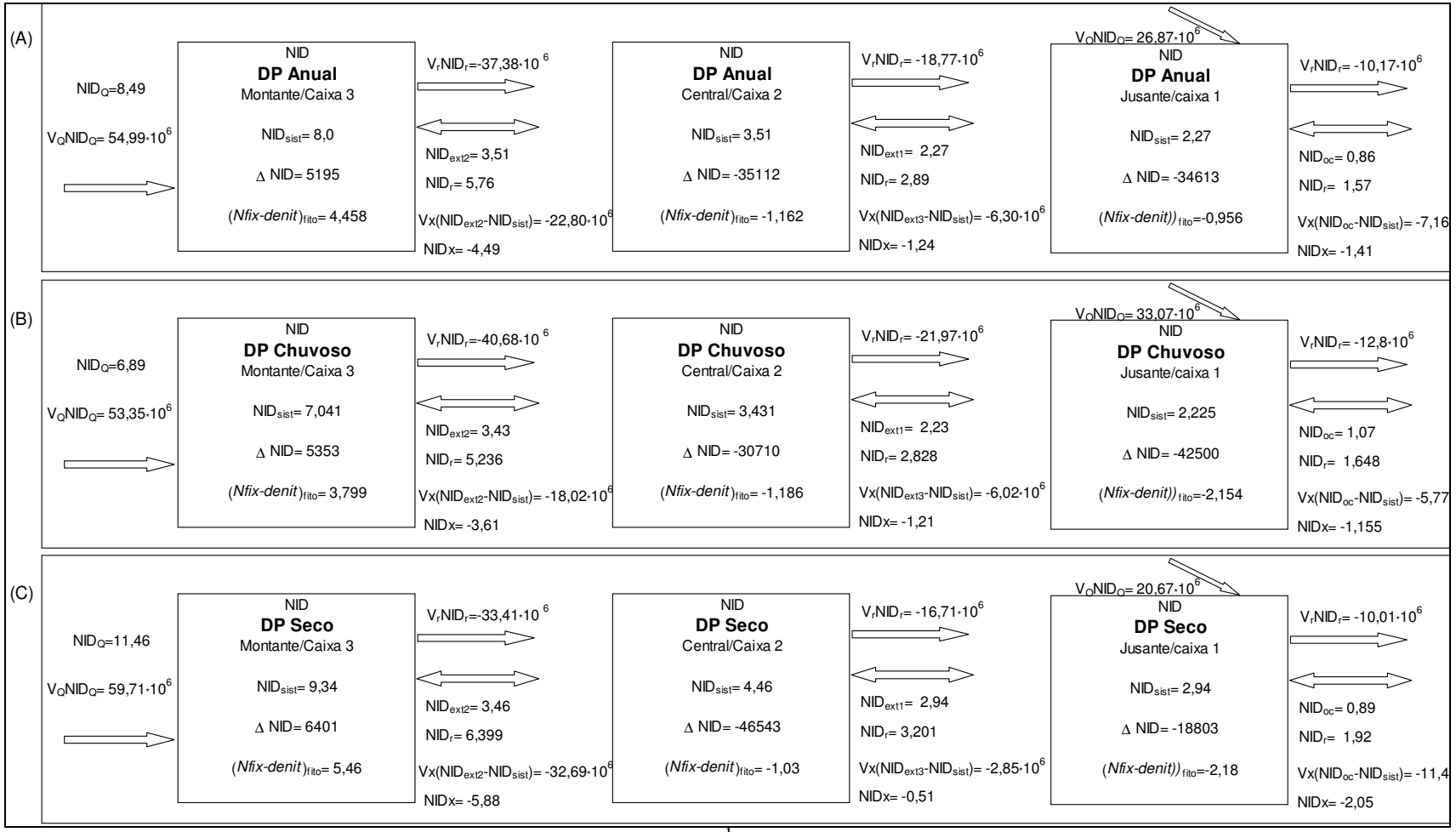


Figura 51: Balanço do elemento não conservativo **NID** (mmol.dia^{-1}) referente a 3 compartimentos (montante/caixa 3, central/caixa2 e jusante/caixa1), anual (**A**) e nos períodos (**B**) chuvoso e (**C**) seco, média dos dados pretéritos **(DP)** (2001/2002) na Baía de Guaratuba. **NID_Q, NIDoc** e **NIDsist** concentração média (μM), fluxos de **NID** (mmol.dia^{-1}) proveniente do esgoto=**V_QNIP_O**, do rio=**V_QNIP_Q**, **ΔNID**=mol.dia^{-1} e ***(nfix-denit)$_{fito}$*** concentração em mmol.m^2.dia^{-1}.

Tabela 16: Sumário dos resultados dos elementos não conservativos, fósforo inorgânico dissolvido **(PID)** e nitrogênio inorgânico dissolvido **(NID),** metabolismo líquido do ecossistema ***(p-r)*** e fixação do nitrogênio menos a denitrificação **(*nfix-denit*)** para a Baía de Guaratuba.

Período	Compartimento	ΔPID_{obs}	ΔDIN_{obs}	ΔNID_{esp}	$(nfix\text{-}denit)^{1*}$	$(p\text{-}r)^{2*}$
			$mol.d^{-1}$		$mmolm^2.d^{-1}$	
Anual	1CX	-2456,3	-35115	-39301	0,08	5,20
Chuvoso	1CX	-2518,9	-39543	-40303	0,02	5,33
Seco	1CX	-2214,5	-33452	-35432	0,04	4,69
Anual	Montante CX3	-984,8	5195	-15757	4,46	22,21
	Central CX2	-193,0	-35112	-3088	-1,16	0,74
	Jusante CX1	-1096,5	-34613	-17543	-0,96	6,51
Chuvoso	Montante CX3	-781,4	5353	-12502	3,80	17,62
	Central CX2	123,1	-30710	1969	-1,19	-0,47
	Jusante CX1	-253,7	-42500	-4059	-2,15	1,51
Seco	Montante CX3	-1203,3	6401	-19253	5,46	27,14
	Central CX2	-1142,4	-46543	-18278	-1,03	4,39
	Jusante CX1	1256,0	-18803	20096	-2,18	-7,46

1 (N:P)prt assumindo ser detrito proveniente de plâncton 16*
2 (C:P)prt assumindo ser detrito proveniente de plâncton 106*

[Fonte: este estudo].

5.2.2 Discussão

O Programa LOICZ/IGBP (*www.loicz.org*) promoveu um elenco de atividades para atender diversas questões relacionadas ao papel da interface terra-mar sob o controle do ciclo hidrológico e biogeoquímico global, incluindo as interferências geradas pelos impactos antrópicos, a saber (HOLLIGAN; REINERS 1991; PERNETTA; MILLIMAN 1995; CROSSLAND *et al.,* 2005):

a) O metabolismo líquido global da zona costeira corresponde a uma fonte ou a um sumidouro de CO_2, ou seja, é autotrófica ou heterotrófica?
b) Como o metabolismo e a rede trófica respondem à intervenção humana e as mudanças ambientais globais?
c) Qual a distribuição do metabolismo na zona costeira, frente à sua heterogeneidade espacial e temporal?

Desta forma, o Programa LOICZ tem implementado esforços com o intuito de avaliar os processos biogeoquímicos de carbono, nitrogênio e fósforo (C, N e P) na zona costeira desenvolvendo ferramentas e utilizando informações de uma série de banco de dados locais,

regionais e globais (GORDON *et al.,* 1996; SMITH, 2003). Até o ano 2005 foram confeccionados mais de 200 balanços de massa de sistemas estuarinos e costeiros, sendo que em torno de 75 % destes foram considerados como confiáveis em função da presença de informações com resolução espacial e temporal adequada dentre os critérios estabelecidos (SMITH *et al.,* 2005a). Através de análises estatísticas do banco de dados dos balanços de massa, estabeleceu-se, que *"quanto menor for o tamanho dos sistemas, tanto maior será a heterogeneidade entre os sistemas*". Sistemas de menor porte e baixa profundidade geralmente sustentam um maior elenco de produtores primários, incluindo fitoplâncton, micro- e macroalgas bentônicas, e marismas com gramíneas e/ou manguezais, dependendo da sua localização geográfica e configuração hidro- geomorfológica. Estuários e enseadas de maior porte e profundidades são geralmente dominados pelo fitoplâncton e se divergem principalmente quanto ao balanço hídrico.

Um dos problemas encontrados nos bancos de dados regionais e globais é a escassez de estimativas *in situ* da produção primária e respiração de carbono, que permite inferir diretamente sobre a natureza do metabolismo do sistema. Isto se deve ao fato, de quê medidas *in situ* do metabolismo de carbono necessitam estratégias de amostragens intensivas com maior investimento de tempo e recursos. Neste sentido, a abordagem do modelo simplificado do balanço LOICZ e a estequiometria, que utiliza informações geralmente mais disponíveis sobre os fluxos de água, sal e nutrientes, é passível, como ferramenta base, de estabelecer ao menos as tendências do metabolismo do sistema, com a vantagem que pode também ser aplicada em estudos comparativos em estuários com balanço hídrico positivo e entrada principal de nutrientes através da fonte fluvial (SMITH *et al.,* 2005b).

Outro aspecto a ser considerado é que a maioria dos balanços de massa possui como base informações obtidas durante somente um ciclo anual de amostragem. É de conhecimento geral, que cada sistema está sujeito à variabilidade interanual e sazonal considerável devido a fatores climáticos, um exemplo são as oscilações *El Nino/La Nina* que também afetam diretamente a sua zona costeira do Brasil (*www.inpe.gov.be*). Os dados pretéritos do ciclo anual de 2001/2002 como também das campanhas *in situ* adicionais deste estudo, demonstram que a Baía de Guaratuba possui variabilidade temporal e espacial no seu funcionamento que afetaram os resultados do balanço. De fato, a falta de estudos com monitoramentos interanuais em geral impõem restrições à aplicação e extrapolações de balanços de massa do tipo estado estável, já que os ciclos dos elementos biogênicos em ecossistemas aquáticos tendem ao desequilíbrio. Entretanto, o conjunto dos balanços de

massa LOICZ revelou que a predominância da produção sobre a respiração (autotrofia) ou vice versa (heterotrofia) oscila entre 10 % para a maioria dos sistemas. As variações espaciais e sazonais da Baia de Guaratuba permaneceram dentro deste patamar, indicando a sensibilidade do seu metabolismo às variações climáticas, ou seja, ao aporte de nutrientes.

A resolução espacial dos dados pretéritos utilizados neste estudo foi adequada para a adoção de três compartimentos e a distinção entre as estações chuvoso e seco para a confecção dos balanços (GORDON *et al.,* 1996; CROSSLAND *et al.,* 2005; SMITH *et al.,* 2005a; 2005b). O balanço de massa da água, salinidade e nutrientes na Baía de Guaratuba demonstrou que a utilização inicial de ferramentas estatísticas (agrupamento, medianas, médias e desvio-padrão) foi essencial na definição dos compartimentos para a avaliação do metabolismo do ecossistema através do balanço de massa e das razões estequiométricas.

Inúmeros estudos argumentam que a maioria dos estuários e águas costeiras são heterotróficos. No entanto, outra linha de pesquisa sustenta que os sistemas costeiros são autotróficos principalmente quando recebem alta carga de nutrientes inorgânicos relativo às descargas orgânicas, evidenciando um sistema produtor de MO onde a fotossíntese supera a respiração (SMITH, 2003; SMITH *et al.,* 2005a). O metabolismo líquido (MLE=[*p*-*r*]) da Baía de Guaratuba, estimado a partir do ΔPID e a composição média de C:P de 106:1 da matéria orgânica dominada pelo plâncton (REDFIELD, 1958), apontou tendência a autotrofia em escala anual, com maiores taxas metabólicas no período chuvoso do verão. Este fato é surpreendente quando se considera a presença de área ampla coberta por manguezais, que é lavada pela ação das marés e exporta matéria orgânica dissolvida ao corpo central do estuário. Entretanto, o material orgânico dissolvido deve ser relativamente refratário e, como demonstrado pelo comportamento do PID e a presença de Clorofila-*a* na água, os canais de maré também processam, retém e acumulam matéria. De ponto de vista de conservação de massa, o manguezal deve funcionar como um retentor mantendo elementos biogênicos essenciais no sistema e somente exportar materiais mais refratários.

Os fluxos de materiais conservativos e não conservativos e o tempo de troca estimado neste estudo estão dentro da variabilidade e patamares estabelecidos para outros trabalhos reportados em sistemas subtropicais costeiros, incluindo diversos sistemas estuarino-lagunares do Brasil (Tabela 15). A maioria dos nossos sistemas avaliados revela condições de uma leve tendência a autotrofia quanto ao balanço médio anual e se comportam como sumidouros de nutrientes inorgânicos dissolvidos. Entretanto, o fato que caracteriza estes sistemas tropicais

é uma alternância sazonal entre autotrofia e heterotrofia (KNOPPERS, 1994; KNOPPERS; KJREFVE, 1999).

Apesar do fato que a Baía de Guaratuba ter apresentado uma diferença pouco pronunciada da precipitação e drenagem continental entre o período chuvoso e seco de 2001/2002, foi possível observar certa discrepância no balanço de água e sal. A diferença entre os períodos para o balanço de água foi de aproximadamente $3{,}0.10^{6}.m^{-3}.d^{-1}$, demonstrando a importância da drenagem continental que refletiu-se na carga de nutrientes exportada do sistema. A principal entrada de água no sistema é através da drenagem dos rios Cubatão e São João, sendo a diferença crescente no fluxo residual de montante para jusante corroborada pela contribuição por água subterrânea e/ou tributários menores ao longo da baía (GORDON *et al*., 1996). A diferença de somente 2,5 dias no tempo residência da água estabelecida entre o balanço da baia como compartimento único (1 caixa) e com três compartimentos (3 caixas) foi também verificada em outros estuários brasileiros (Tabela 15), demonstrando a validade da aplicação deste tipo de balanço simplificado.

As concentrações de PID e NID não apresentaram diferença significativa entre os períodos chuvoso e seco, mas o fluxo hidrográfico destes elementos foi mais alto durante o verão, gerando exportação de PID e NID para a área costeira adjacente. O estuário age como exportador de nutrientes uma vez que o balanço hídrico é positivo devido à soma da entrada e saída de água fluvial, da maior precipitação sobre a evaporação e pela entrada de água subterrânea, como também verificado no estuário da Baía de Paranaguá (MARONE *et al.,* 2006). Embora o estuário exporte nutrientes inorgânicos dissolvidos ao mar, a maior parte da entrada fluvial é removida dentro estuário. Os dados de Clorofila-*a*, N e P deste estudo sugerem que a maior parte dos elementos biogênicos inorgânicos dissolvidos é incorporada pela produtividade primária. Considerando também o incremento de MPS da fonte fluvial ao setor jusante, como também, a influência de substâncias húmicas dos manguezais, bem como uma fração do CNP deve ser exportada nas frações orgânicas particuladas e dissolvida. Parte do material particulado exportado deve ser gradativamente degradada nas águas afora do estuário, colocando os nutrientes remineralizados a disposição para a produtividade fitoplanctônica adiante.

Os resultados do balanço de massa também detectaram uma maior fixação líquida do N em comparação à perda pela denitrificação quando se analisou o sistema como um todo (1 caixa), mas quando se aplicou o modelo para os 3 compartimentos separadamente, somente o setor montante revelou uma maior fixação de N e o setor central agiu como denitrificador

líquido. Independente da origem da matéria orgânica, a totalidade do NID liberado por processos de remineralização, somado ao nitrogênio fixado e ao que entra no estuário do aporte fluvial e marinho acaba sofrendo também processos de denitrificação principalmente nos setores central e jusante da Baía de Guaratuba. A maior parte desta denitrificação deve ocorrer em locais restritos, como na interface água/sedimento em áreas de manguezais. Souza *et al*. (2008) verificaram denitrificação na porção superior do estuário do rio Piauí (PI) durante curtos períodos de anoxia. Em geral, a maioria dos estuários é considerada como denitrificador, podendo gerar uma perda de nitrogênio entre 10 a 20 % e, em casos extremos, até no máximo 30 % para a atmosfera (SEITZINGER, 1988; KNOPPERS, 1994; CROSSLAND *et al.,* 2005).

Tabela 17: Balanço do **PID** e do **NID** em alguns ecossistemas costeiros brasileiros. **Tr**= tempo de residência, Δ**PID**obs e ΔNIDobs=observados, (***p-r***)=produção menos respiração, **Proc**=processos, **comp**=comportamento (**sum**=sumidouro e **font**=fonte), **aut**=autotrófico, **het**=heterotrófico, **fix**=fixação do nitrogênio **denit**=denitrificação do nitrogênio, 1(N:P)prt assumindo ser detrito proveniente de plâncton 16(1*), 2(C:P)part assumindo ser detrito proveniente de plâncton 106(2*).

Estuário	Período	Setor	Tr	ΔPIDobs molP.d^{-1}	(*p-r*)^{2*} mmolC.m^2.d^{-1}	Proc. *MLE*	Comp.	ΔDINobs molN.d^{-1}	(*nfix-denit*)^{1*} mmolNm^2.d^{-1}	Proc.	Comp.
[1] Baía de Guaratuba	Anual	Total	8,91	-2456	5,2	aut	sum	-35115	0,08	fix	sum
	Chuvoso	Total	7,8	-2519	5,33	aut	sum	-39543	0,02	fix	sum
	Seco	Total	10,23	-2215	4,69	aut	sum	-33452	0,04	fix	sum
	Anual	Montante	0,76	-985	22,21	aut	sum	5195	4,46	fix	
		Central	2,31	-193	0,74	aut	sum	-35112	-1,16	denit	sum
		Jusante	3,31	-1097	6,51	aut	sum	-34613	-0,96	denit	sum
	Chuvoso	Montante	0,69	-781	17,62	aut	sum	5353	3,8	fix	
		Central	2,16	123	-0,47	hetr	font	-30710	-1,19	denit	sum
		Jusante	2,85	-254	1,51	aut	sum	-42500	-2,15	denit	sum
	Seco	Montante	0,82	-1203	27,14	aut	sum	6401	5,46	fix	
		Central	2,68	-1142	4,39	aut	sum	-46543	-1,03	denit	sum
		Jusante	4,23	1256	-7,46	hetr	font	-18803	-2,18	denit	sum
[2] Baía de Paranaguá	Seco	Montante	11	0	-	-	sum	-3000	-0.1 a -0.1	denit	sum
		Central	15	-3700	4 a 40	aut	sum	-91000	-0.3 a -0.5	denit	sum
		Jusante	22	3200	-2 a –17	hetr	font	40000	-0.1 a 0	fix	font
	Chuvoso	Montante	5	3000	-6 a –60	hetr	font	-28000	-1.5 a –1.2	denit	sum
		Central	5	1800	-2 a –18	hetr	font	11000	-0.2 a –0.1	fix	font
		Jusante	8	8500	-5 a –45	hetr	font	56000	-1.2 a –0.3	fix	font
	Seco	Total	30	-500	0 a 2	aut	sum	-54000	-0,1 a -0,1	denit	sum
	Chuvoso	Total	14	13300	-4 a -40	hetr	font	39000	-0,5 a -0,3	fix	font

Fonte : [1]Este estudo; [2]MARONE *et al*. (2005).

Tabela 17: **Continuação –** Balanço do **PID** e do **NID** alguns ecossistemas costeiros brasileiros. **Tr**= tempo de residência, Δ**PID**obs e ΔNIDobs=observados, ***(p-r)*=**produção menos respiracao, **Proc**=processos, comp=comportamento (**sum**=sumidouro e **font**=fonte), **aut**=autotrófico, **het**=heterotrófico, **fix**=fixação do nitrogênio, **denit**=denitrificação do nitrogênio, 1(N:P)part assumindo ser detrito proveniente de plâncton 16(1*), 2(C:P)part assumindo ser detrito proveniente de plâncton 106(2*).

Estuário	Período	Setor	Tr	ΔPIDobs molP.d^{-1}	(*p-r*)^{2*} mmolC.m^2.d^{-1}	Proc. *MLE*	Comp.	ΔDINobs molN.d^{-1}	(*nfix-denit*)^{1*} mmolNm^2.d^{-1}	Proc.	Comp.
[3] Estuário Rio Piauí		Anual	6	0,50	-1,23	hetr	font	0,006	-0,047	fix	font
	R Piauí	Montante	1	-0,268	0,009	aut	sum	-0,006	-0,679	denit	sum
	R. Fundo	Montante	11	0,077	-0,822	hetr	font	1,321	0,008	fix	font
	Piauí	Jusante	2	1,953	-0,007	hetr	font	0,027	-0,123	fix	font
		Total		1,76	-0,004	hetr	font	0,022	-0,132	fix	font
[4] Rio Sergipe	Junho 1975	Seco	31	-5000	16	aut	sum	-66000	0,4	denit	sum
	Outubro 1975	Chuvoso	5	-5000	16	aut	sum	-87000	-0,2	denit	sum
	Anual	Total			16	aut	sum	-77000	0,1	denit	sum
[5] Lagoa Conceição	Julho 1982	Note	34	-155	640	aut	sum	-946	60	denit	sum
		Sul	263	-348	4,22	aut	sum	-3,105	285	denit	sum
		Central	19	-259	1,471	aut	sum	-2,893	71	denit	sum
		Total		-763	1,508	aut	sum	-6,944	99	denit	sum
[6] Mundau Manguaba		Mundau	7	-10000		aut	sum	-121000		denit	sum
		Manguaba	61	-7000		aut	sum	-60000		denit	sum
[7] Maricá e Guarapina		Marica	115	-877	3,29	aut	sum	630,1	0,47	fix	
		Guarapina	8	795	14,25			-646,6	2,22	denit	sum
		Total	67	-1671	4,93	aut	sum	-16,4	0,77	denit	sum
[8] Araruama	Anual	Total	985	-7000				-94000	0,04	denit	sum
	Primavera verão		947	-7000				-97000	0,04	denit	sum
	Outono inverno		1,021	-6000	3			-90000		denit	sum

Fonte: [3]SOUZA *et al.* (2008); [4]SOUZA (2000); [5]SOUZA; KNOPPERS (2002); [6]SOUZA *et al.* (2002); [7]COUTO *et al.* (2000); [8]SOUZA; KNOPPERS (2000).

5.3 PRODUÇÃO PRIMÁRIA

Dinâmica espacial e temporal da produtividade primária medida *in situ* relacionado aos experimentos de produção primaria (n=35) foram realizados de janeiro de 2005 a janeiro de 2006, conforme descrito no capítulo 5 seção 5.4.3, nos setores jusante (Estação 1), central (Estação 2) e montante (Estações 3) (Figura 7E). Destaca-se que por motivos logísticos a maioria dos experimentos foram realizados nas marés de quadratura, nos períodos chuvosos (Anexo C). Somente no setor jusante (Estação 1) os experimentos foram realizados no período seco de 2005 (Tabela 4). Paralelamente aos experimentos foram coletadas amostras de água para análises físico-químicas, incluindo alcalinidade e dióxido de carbono CO_2, oxigênio dissolvido, nutrientes, material particulado em suspensão e Clorofila-*a*, e medidas *in situ* de salinidade, temperatura e pH. As estratégias de amostragens e os métodos utilizados encontram-se descritos em detalhes no capítulo 4.

Os dados de produção primária bruta (PPB) e líquida (PPL) obtidos nos experimentos foram utilizados para a calibração do modelo de Cole e Cloern (1987) que tem por objetivo o cálculo da estimativa da produtividade em estuários por meio da utilização de um parâmetro empírico composto B.Zp.Io: Onde: B é a biomassa (Clorofila-*a* - $\mu g.L^{-1}$), Zp a profundidade da zona eufótica (m) e Io a quantidade de luz incidente na superfície (PAR em $E.m^{-2}.d^{-1}$). O método detalhado esta descrito no capítulo 4 seção 4.4.3.1.

5.3.1 Resultados

5.3.1.2 Condições meteorológicas e aporte fluvial

A figura 52 apresenta a distribuição diária da precipitação (mm), temperatura do ar (ºC) e velocidade do vento ($m.s^{-1}$). A precipitação que controla a vazão dos rios também fornece informações sobre a variabilidade das condições luminosas do ambiente (cobertura ou não) afetando a produtividade no sistema. O período de janeiro de 2005 a janeiro de 2006 apresentou uma variação atípica em termos sazonais com picos elevados da precipitação de até 75 $mm.d^{-1}$ no período seco (Figura 52).

O balanço de água foi afetado pelas marés e também pela entrada de água doce, o que se refletiu no tempo de residência que variou entre 5 e 12 dias, revelando a importância de se verificar o impacto da duração da precipitação anterior aos experimentos de produção primária. Por exemplo, precipitações intensas podem afetar diretamente as condições do

regime dos nutrientes e da produtividade do dia durante cada experimento. Para descrever o regime pluviométrico foram compilados dados de precipitação de 10 e 30 dias anteriores aos experimentos (Tabela 18). Nota-se claramente que na maioria das medições *in situ* a precipitação esteve na faixa de 328,5 a 97,2 e de 139,6 a 7,8 mm para 30 e 10 dias respectivamente, e nem sempre corresponderam às condições normais do período amostrado. Os ventos, que participam diretamente na homogeneização da coluna d'água, ressuspendendo material e interferindo na disponibilidade de luz, foram em geral de baixa intensidade, em média entre 1,6 $m.s^{-1}$, principalmente nas campanhas do período seco (Tabela 18; Figura 52). Quanto à vazão, o Rio Cubatão também apresentou comportamento atípico, indicando a mesma tendência da precipitação (Apêndice 13), com maiores descargas ocorrendo nos experimentos de outubro de 2005 (Tabela 18).

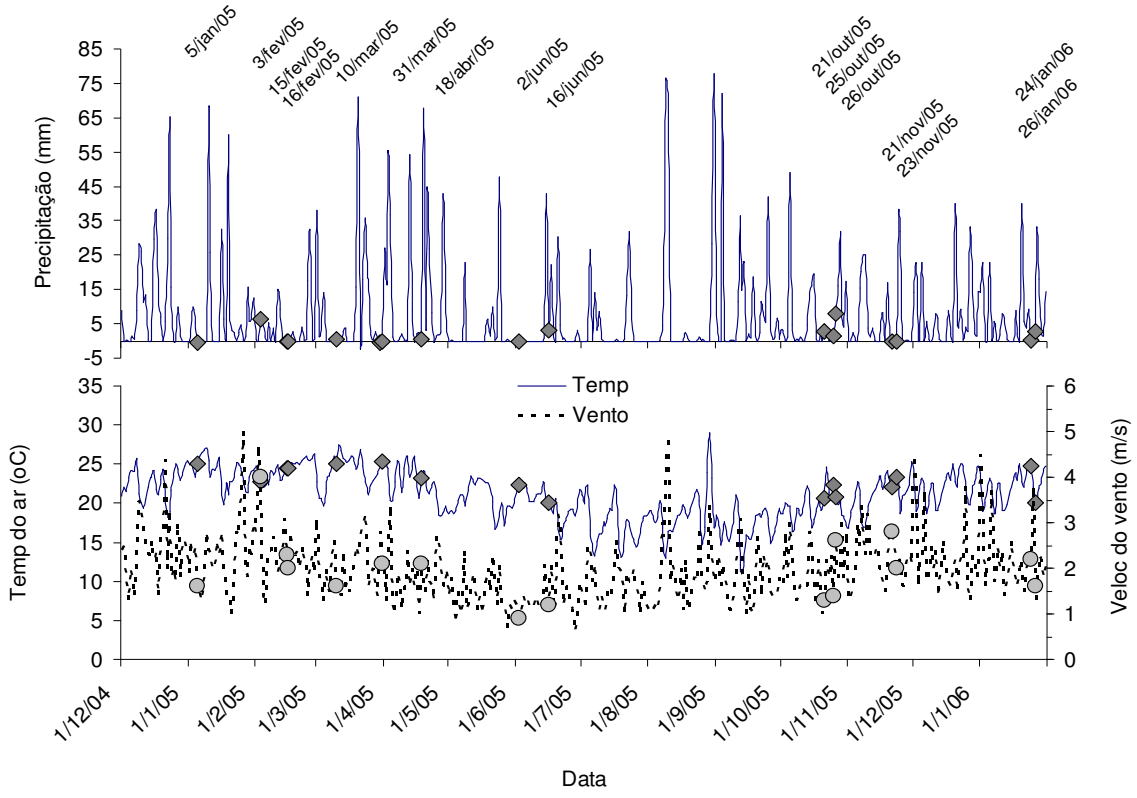


Figura 52: Valores diários da **Precipitação** (mm), **Temperatura** do ar (Temp.ºC) e **Velocidade do vento** ($m.s^{-1}$) nos dias dos experimentos de produção primária realizados de janeiro de 2005 a fevereiro de 2006 na Baía de Guaratuba. Triângulos e círculos= data das campanhas.

Tabela 18: Taxas de **Precipitação** (somatório mm), **Velocidade do vento** (média $m.s^{-1}$) e **Vazão** do Rio Cubatão (média $m^3.s^{-1}$), nos períodos de 30 e 10 dias que antecederam o dia dos experimentos de produção primária de janeiro de 2005 a fevereiro de 2006 na Baía de Guaratuba.

	Precipitação (mm)		**Vazão ($m^{-3}.s^{-1}$)**		**Veloc. do vento ($m.s^{-1}$)**	
	30 dias	**10 dias**	**30 dias**	**10 dias**	**30 dias**	**10 dias**
5/jan/05	320,2	27,8	42,0	35,1	2,43	2,27
3/fev/05	263,2	55,8	57,7	55,7	2,40	3,14
15/fev/05	177,0	35,2	50,4	31,4	2,44	2,31
16/fev/05	170,6	33,8	49,6	30,5	2,44	2,38
22/fev/05	103,8	17,2	40,5	30,1	2,58	2,38
24/fev/05	97,2	7,8	38,9	30,5	2,52	2,36
10/mar/05	145,0	59,0	29,9	28,2	2,16	1,95
31/mar/05	208,9	95,7	29,4	30,0	1,99	2,23
11/abr/05	328,5	139,6	31,3	33,3	2,00	1,76
18/abr/05	374,7	71,4	28,2	21,9	1,98	1,73
2/jun/05	94,0	49,4	18,0	16,1	1,39	1,20
16/jun/05	117,6	46,6	16,6	15,8	1,36	1,32
21/out/05	203,5	59,9	67,1	71,1	1,79	1,75
25/out/05	145,3	50,1	73,5	68,4	1,78	1,75
26/out/05	148,7	42,1	75,2	69,2	1,82	1,75
21/nov/05	218,6	34,6	-	-	2,25	2,22
23/nov/05	215,4	30,0	-	-	2,26	2,20
24/jan/06	225,0	70,2	-	-	2,16	2,01
26/jan/06	196,4	77,2	-	-	2,20	2,10

5.3.1.3 Características óticas e físico-químicas da água

Para a interpretação dos resultados de produtividade é mais importante avaliar as variações de intensidade luminosa dos dias de amostragens em relação à pluviosidade ou nebulosidade (MOREIRA, 1988). Este mesmo autor salientou que a luz apresenta valores máximos entre 1700 e 2000 $\mu E.m^{-2}.s^{-1}$ para dias de sol contínuo e valores mínimos de 200 a 600 em dias de pluviosidade. Valores intermediários entre 600 e 1000 são observados em dias nebulosos ou de cobertura. Em geral, a eficiência da luz sobre a comunidade fitoplanctônica pode ser dividida em três fases, uma sendo a fase de compensação quando o crescimento líquido é nulo (PP Bruta = Respiração) com energia de luz na faixa de 5 - 85 $\mu E.m^{-2}.s^{-1}$, outra, correspondendo a fase de energia solar ideal de 100 - 300 $\mu E.m^{-2}.s^{-1}$ e por último a fase de inibição na faixa de 200 - 800 $\mu E.m^{-2}.s^{-1}$ ou maior (MOREIRA; KNOPPERS, 1990).

Neste estudo, todos os experimentos foram conduzidos em condições ideais de intensidade luminosa entre 0,1 e 1,5 m de profundidade. A figura 53A apresenta as médias e desvios-padrão do somatório da radiação fotosintéticamente ativa (PAR em $Em^{-2}.d^{-1}$) nas três

estações e por períodos, dos dias dos experimentos e em relação ao tempo de incubação em horas. Os valores máximos de luz PAR 869 a 1101 $E.m^{-2}.d^{-1}$, representando dias ensolarados, foram observados durante os experimentos de 15 e 16 de fevereiro e 21 de novembro de 2005. Foi também possível verificar gradiente de PAR crescente de jusante para montante, principalmente no período chuvoso de 2006, indicando a presença da variabilidade espacial da luz fotosintéticamente ativa nas águas em relação em relação aos dias escolhidos para os experimentos.

Considerando que a camada eufótica possui três vezes a visibilidade do disco de Secchi (STRICKLAND; PARSONS, 1972), foi verificado que somente os experimentos realizados nos setores montante (Estação 3) e central (estações 2) do período chuvoso de 2005 apresentaram profundidades locais que permaneceram dentro da zona eufótica (Tabela 19). As demais estações foram situadas em locais com profundidades além da zona eufótica de 1 % de luz. A variabilidade do Secchi foi em geral menor nos setores montante (Estação 3) e central (estações 2) no período chuvoso de 2005, devido ao aporte mais constante de materiais e substancias húmicas provenientes dos rios e manguezais (Figura 53B).

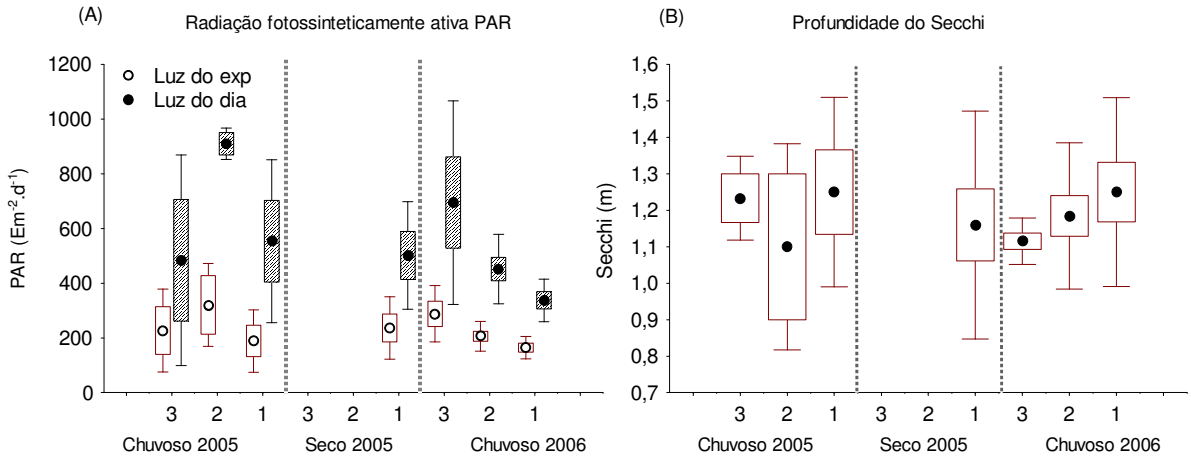


Figura 53: Valores médios (○=Luz do experimento e ●=Luz do dia), erro padrão ( ) e desvio-padrão (**T**) das variáveis físicas, (**A**) Radiação fotossínticamente ativa (Luz PAR) e (**B**) Profundidade do Secchi, obtidas nos experimentos de produção primária nos setores montante=3, central=2 e jusante=1, no período de janeiro de 2005 a janeiro de 2006, na Baía de Guaratuba. A linha tracejada indica a divisão dos períodos chuvosos e seco.

Tabela 19: Valores **Médias**, desvios-padrão **(±)**, **max**=máximos e **min**=mínimos da **Profundidade** (m), da transparência da água (Secchi) e da **Zona eufótica** (1 % de luz), no período de janeiro de 2005 a janeiro de 2006 nas estações experimentais da Baía de Guaratuba.

	Profundidade (m)			**Secchi (m)**			**Zona eufótica (m)**		
	Média	**Max.**	**Min.**	**Média**	**Max.**	**Min.**	**Média**	**Max.**	**Min.**
Jusante chuvoso 2005	6,56 (±7,83)	20,0	2,5	1,20 (±0,25)	1,5	0,9	4,12 (±0,91)	4,8	2,9
Jusante seco 2005	5,49 (±5,13)	9,0	1,5	1,19 (±0,31)	1,6	1,0	3,81 (±1,14)	5,12	2,0
Jusante chuvoso 2006	12,46 (±5,92)	20,0	2,5	1,25 (±0,26)	1,5	0,8	3,90 (±0,57)	4,8	3,2
Central chuvoso 2005	3,50 (±0,71)	6,0	3,0	1,10 (±0,28)	1,3	0,9	3,52 (±0,90)	4,2	2,9
Central chuvoso 2006	7,83 (±2,18)	9,0	3,5	1,19 (±0,19)	1,45	0,8	3,73 (±0,48)	4,64	3,0
Montante chuvoso 2005	3,25 (±1,060)	4,0	2,5	1,23 (±0,12)	1,1	1,3	3,89 (±0,33)	4,2	3,5
Montante chuvoso 2006	4,31 (±0,43)	4,5	4,0	1,12 (±0,06)	1,18	1,0	3,51 (±0,31)	3,9	3,0

[Fonte: este estudo].

A distribuição sazonal (chuvoso e seco de 2005 e chuvoso de 2006) das características físico-químicas e biológicas da água e as taxas da produção primária (PP), nos setores montante (Estação 3), central (Estação 2) e jusante (Estação 1), são apresentadas nas figuras 54 e 55.

A temperatura da água apresentou uma grande variabilidade entre os períodos no setor jusante (Estação 1), com menores valores no período chuvoso 2005/2006 nos experimentos de outubro de 2005, devido à entrada de frentes frias que elevaram a precipitação e a drenagem pelos rios.

O padrão observado para a salinidade foi de valores mais elevados no setor jusante com mínimo de 17 e máximo de 34, um gradiente decrescente marcante em direção ao setor montante com valores entre 0 e 21, demonstrando claramente a influência do aporte continental neste local (Figura 54A). Foi também possível verificar uma estratificação maior nos setores central e montante do sistema principalmente no período chuvoso de 2006, concomitante com maiores precipitações, quando comparadas com o mesmo período de 2005 (Figura 54). O gradiente horizontal e vertical geralmente mais pronunciada nos setores central e montante ocorre quando aumenta o aporte de água doce juntamente com marés de sizígia (MADARIAGA, 1995).

O pH apresentou valores mínimos de 6,74 no setor montante (Estação 3) influenciado pelo aporte continental de águas mais ácidas, enquanto um máximo de 8,2 foi observado no setor jusante (Estação 1) demonstrando a influência marinha. No entanto, a variação de valores foi considerada normal para ambientes estuarinos, que geralmente apresentam oscilação entre 6 e 9, segundo Kleerekoper (1990) (Figura 54B).

As menores saturações do oxigênio dissolvido ocorreram no setor montante (41 %) o que pode estar relacionado à maior intensidade de processos de respiração e degradação da MO oriunda do aporte fluvial. Condições de supersaturação de 116 % observadas no setor jusante e próximo de 100 % no setor central podem estar sendo causada pela influência das águas marinhas, homogeneização vertical das águas pelos ventos (ambientes rasos) e/ou pelas elevadas taxas de fotossíntese (LIBES, 1992). O CO_2 em geral esteve acima de 100 % atingindo valores máximos de supersaturação no setor montante (1031 %) no período chuvoso de 2006. O comportamento foi não conservativo e os valores foram semelhantes aos dos dados pretéritos e campanhas apresentados no capítulo 5.1 (Figs. 54D, 29 e 34; Apêndices 16B e 17B).

Os nutrientes dissolvidos, nas formas nitrogenadas oxidadas (nitrito e nitrato) e reduzida (amônio), o fósforo e a sílica dissolvida, essenciais para o crescimento do fitoplâncton (REDFIELD *et al.,* 1963), apresentaram tendências semelhantes às detectadas nos dados pretéritos, com gradiente decrescente em direção ao mar (Figura 54E-H e 55A e B). Para o setor montante (Estação 3) as concentrações de todos os nutrientes foram em geral mais elevadas, por um fator de 2 em comparação ao setor jusante. O nitrato correspondeu a forma nitrogenada mais abundante alcançando 90 % da composição total do NID (Figura 54H). As diferenças entre os períodos chuvosos de 2005 e 2006 foram marcantes, apresentando grandes oscilações e elevadas concentrações no período de maior aporte continental de 2006. As concentrações de PID apresentaram oscilações entre 0,06 e 0,94 μM, e a média para os períodos foram de 0,37, 0,2 e 0,24, μM para as estações montante (3), central (2) e jusante (1), respectivamente (Figura 55A). As maiores concentrações na água de fundo corroboram o papel do sedimento como sítio de mineralização da matéria biogênica e fonte de nutrientes dissolvidos para coluna d'água, favorecido pelo transporte advectivo da maré e pela lavagem da água intersticial na interface água-sedimento (KNOPPERS *et al.,* 1987; MACHADO; KNOPPERS, 1988). A diminuição do PID nas águas de superfície do setor central deve ter sido influenciada pela rápida transformação, tanto pela assimilação biológica quanto por reações físicas e geoquímicas entre a água e partículas (CONLEY, 2000;

TURNER; MILLWARD, 2002). A tendência de adsorção de fósforo dissolvido às partículas em suspensão geralmente mantém as suas concentrações baixas (CARMOUZE, 1994; DEBORDE *et al.,* 2007). A sílica dissolvida mostrou uma tendência de comportamento inverso ao do pH e da salinidade e as maiores concentrações esteve relacionadas aos aportes continental, o que elevou as concentrações principalmente no setor montante (Figura 55H).

A relação N:P apresentou variação nos experimentos ao longo dos 3 setores. Maiores razões foram encontrados no período chuvoso de 2006, com gradiente decrescente do setor montante a jusante entre 30:1 a 20:1, respectivamente (Figura 55G), sugerindo que o P estava limitando a produção primária. As menores razões, inferiores a 5:1, foram verificadas na estação 2 no período chuvoso de 2005. Valores acima da relação N:P de 16:1 de Redfield (1958), indicam limitação potencial da produtividade primária pelo P e menores pelo N. Em estuários o N é normalmente considerado como o principal nutriente limitante da produção primária (RYTHER; DUNSTAN, 1971; THAYER, 1974). No entanto, este fato não parece afetar a produtividade do sistema, uma vez que no setor central (Estação 2), no período chuvoso de 2005, ocorreram elevadas concentrações de clorofila-*a* e produção primária (Figura 55G). No geral, as razões N:P estiveram acima de 9:1 podendo ser consideradas dentro da faixa já favorável para o crescimento fitoplanctônico. Além disso, parte da produção primária fitoplanctônica pode ser sustentada por compostos de nitrogênio orgânico dissolvido, como uréia e aminoácidos (ZEHR; WARD, 2002). Os mesmos padrões da variabilidade espaço temporal dos nutrientes inorgânicos dissolvidos foram verificados para o nitrogênio e fósforo total (NT e PT) aportados pelas fontes fluviais e a advecção das águas de fundo (Figura 55A e B). As razoes Si:NID foram maiores no período chuvoso de 2005, com valores acima de 30, indicativo da limitação pelo nitrogênio (Figura 55H), enquanto que os valores para o período chuvoso de 2006 estiveram na faixa de 20, indicando um consumo maior da sílica pelas diatomáceas (BRZEZINSKI, 1985) e/ou uma maior disponibilidade de nitrogênio, decorrente do aporte continental.

Os maiores teores do material particulado em suspensão (MPS) foram verificados no setor jusante, relacionado principalmente a hidrodinâmica das marés. Os valores mínimos e máximos de material em suspensão estiveram entre 3,55 e 111,8 $mg.L^{-1}$ nos setores montante (Estação 3) e jusante (Estação 1), respectivamente (Figura 55D).

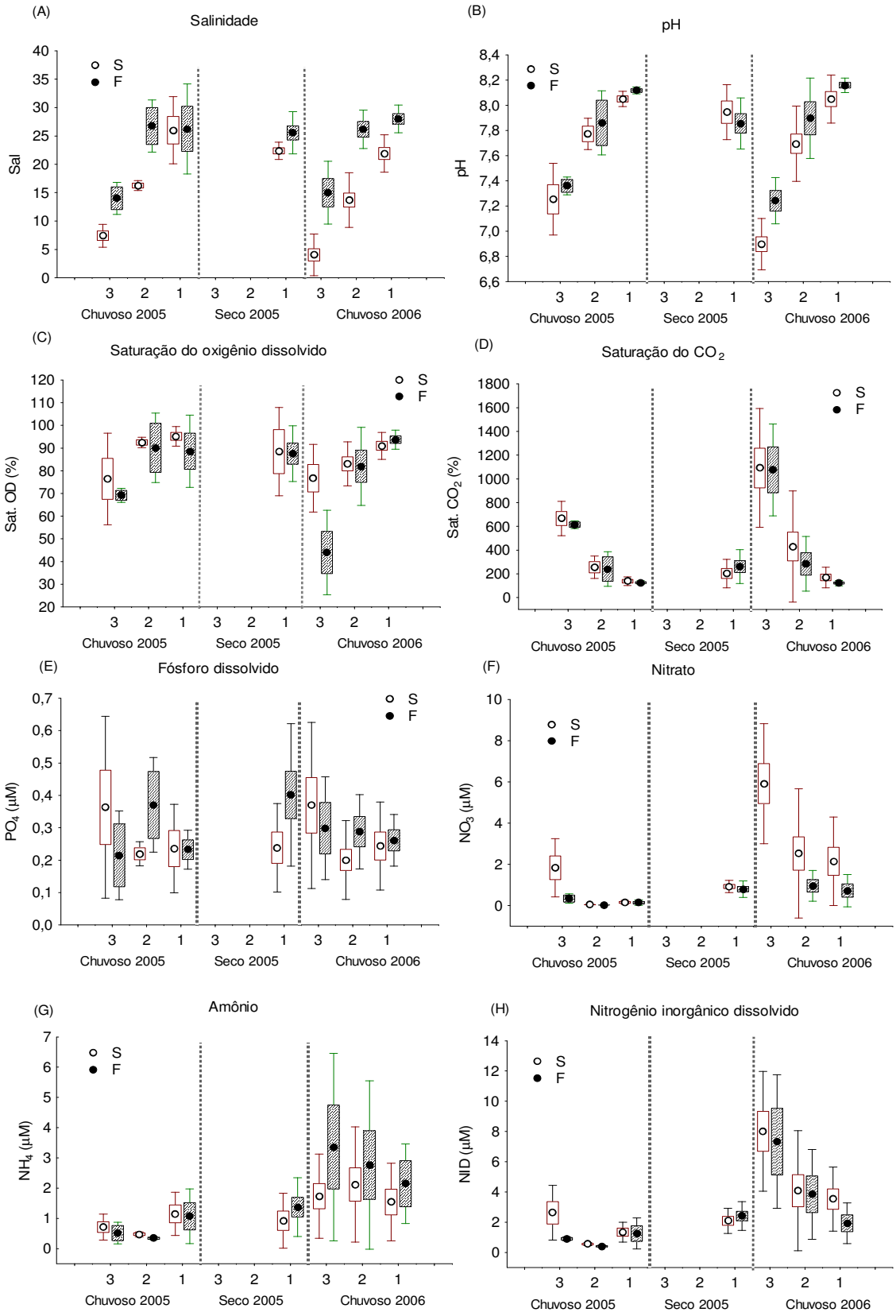


Figura 54: Valores médios (○=**S**uperfície e ●=**F**undo), erro-padrão ( ) e desvio-padrão (**T**) das variáveis físico-químicas obtidas nos experimentos de produção primária nos setores montante=3, central=2 e jusante=1, no período de janeiro de 2005 a janeiro de 2006 na Baía de Guaratuba. As linhas tracejadas significam a divisão dos períodos chuvoso e seco.

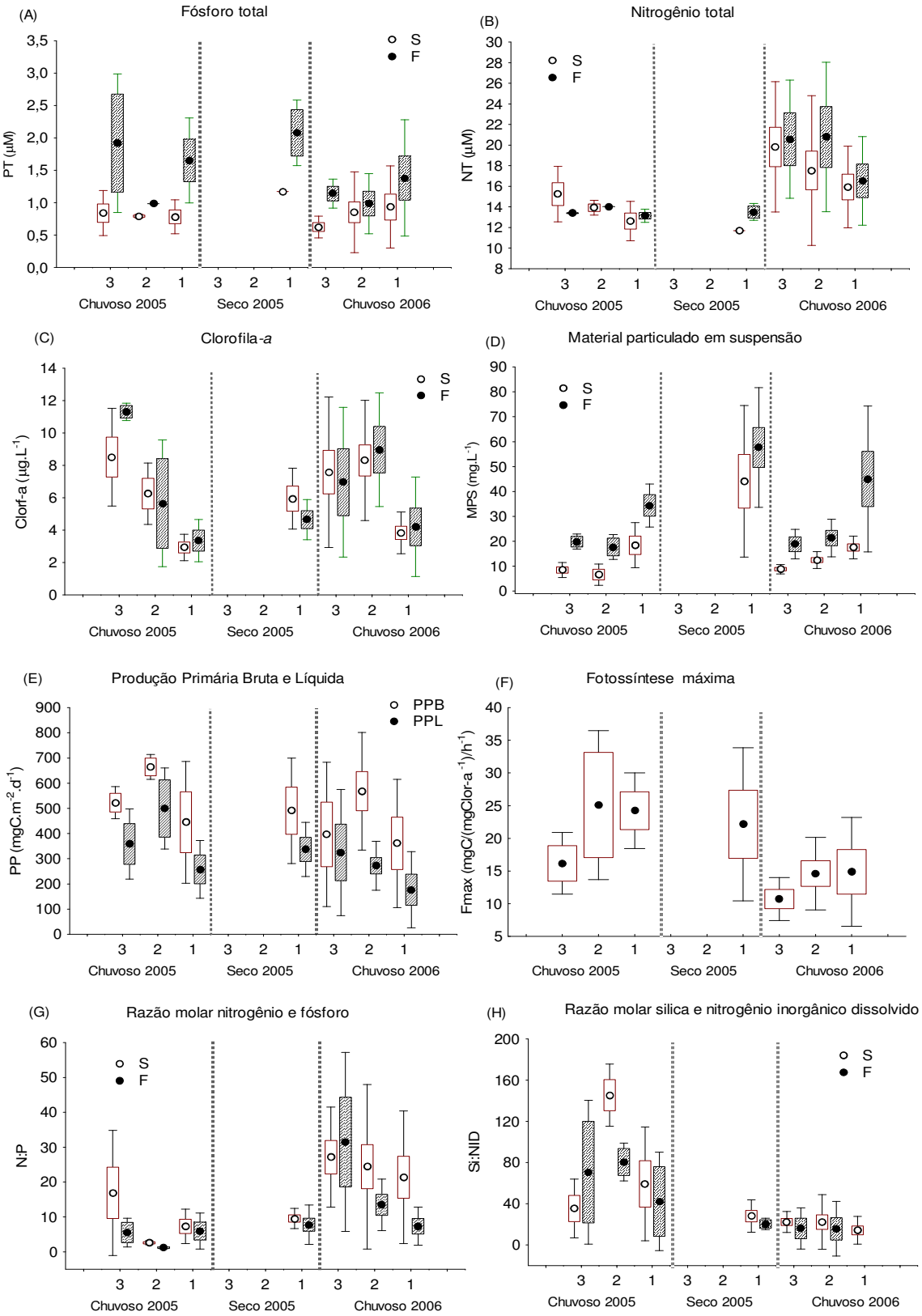


Figura 55: Valores médios (○=**S**uperfície e ●=**F**undo), erro-padrão ( ) e desvio-padrão (**T**) das variáveis físico-químicas obtidas nos experimentos de produção primária nos setores montante=3, central=2 e jusante=1, no período de janeiro de 2005 a janeiro de 2006 na Baía de Guaratuba. A linha tracejada significa a divisão dos períodos chuvoso e seco. **PPB**=produção primária bruta e **PPL**=produção primária líquida.

A concentração de clorofila-*a*, indicador da biomassa fitoplanctônica (MANN, 1982; VALIELA, 1984) estiveram dentro da faixa relatada para estuários oligo- a mesotróficos. As concentrações de clorofila-*a* para os setores mostraram uma variabilidade espacial e inter-anual relacionadas à disponibilidade de nutrientes, geralmente com maiores concentrações nas estações 2 (central) e 3 (montante) com valores médios de 3 $\mu g.L^{-1}$ e máximos de 16 $\mu g.L^{-1}$ (Figura 54C). As maiores concentrações observadas nas águas de fundo podem estar relacionadas à ressuspensão de microfitobentos, geralmente abundantes em áreas rasas da baía, conforme relatado por Fonseca (1998) para as regiões entremarés na Baía de Paranaguá adjacente.

5.3.1.4 Taxas de produção primária, Fotossíntese x luz (avaliação *in situ*)

As taxas de produção primária integrada na Baía de Guaratuba no período de janeiro de 2005 a janeiro de 2006, apresentaram médias entre 380 a 688 $mgCm^{-2}.d^{-1}$ e 150 a 480 $mgCm^{-2}.d^{-1}$ para a produção primária bruta (PPB) e liquidada (PPL), respectivamente (Figura 53A). Entretanto, ambas as taxas apresentaram diferenças entre os períodos amostrados e entre os setores com um coeficiente de variação entre 20 e 100 % (Tabela 20). Em geral, os setores central e montante sustentaram a maior produtividade, conforme já demonstrado pelas concentrações da clorofila-*a*. Os valores de produção primária bruta (PPB) e líquida (PPL) no setor jusante, foram maiores no período seco, com taxas entre 527 a 819, e entre 243 a 485 $mgCm^{-2}.d^{-1}$, enquanto para os dois períodos chuvosos (2005 e 2006), variaram de 89 a 822 e de 48 a 451 $mgCm^{-2}.d^{-1}$. As mesmas tendências têm se mostrado para os parâmetros físico-químicos analisados (Figura 54 e 55). As taxas de produção primária bruta (PPB) e líquida (PPL) no setor central (Estação 2) variaram entre 282 e 944 e de 167 a 613 $mgCm^{-2}.d^{-1}$. A maior variabilidade nas taxas de produção primária foi no setor montante, com valores entre 102 e 764, e entre 41 e 617 $mgCm^{-2}.d^{-1}$, respectivamente para a PPB e PPL (Apêndices 16A e 17A).

A partir das estimativas diárias foi possível estimar as taxas de produção anual para a Baía de Guaratuba, que em média estiveram entre 76,4 a 123,2, e entre 144,0 a 214,0 $gCm^{-2}.ano^{-1}$, para a produção primária bruta e líquida, respectivamente (Tabela 20).

Tabela 20: Taxas de produção primária bruta **(PPB)** e líquida **(PPL)** nos setores da Baía de Guaratuba entre janeiro de 2005 a janeiro de 2006 (valores **Mín**imos, **Máx**imos, **Méd**ias e desvios-padrão=**dp**).

Setor	PPL ($gCm^{-2}.ano^{-1}$)		PPB ($gCm^{-2}.ano^{-1}$)	
	Mín. – Máx.	**Méd. ± dp**	**Mín. – Máx.**	**Méd. ± dp**
Jusante	17,7-164,6	76,4 ±50,2	32,3-300,1	144 ±87,5
Central	61,3-223,8	114 ±49,8	103-345	214 ±78
Montante	14,9-225	123,2 ±74,6	37,1-278,7	162 ±83,5
Total		106 ±56,7		176 ±83,3

[Fonte: este estudo].

A taxa de saturação da fotossíntese em altas intensidades de luz avaliada através da relação produção primária por unidade de clorofila-*a* (mgC/mg.Clor.*a*/hora) foi observada em todas as estações a partir de 30 – 50 % da luz incidente. A inibição fotossintética em dias ensolarados foi verificada em diversas ocasiões nas três estações (Apêndices 14 a 16). Para verificar a eficiência fotossintética foram avaliadas as taxas máximas de fotossíntese em luz saturante (Fmáx). As mais elevadas taxas de Fmax para a população fitoplanctônica foram alcançados no setor jusante (Estação 1), variando entre 12,6 e 41,2 mgC/mg.Clor-*a*/hora, com um mínimo no experimento do dia 21 de outubro (dia ensolarado, porém menor Secchi) e máximo no dia 16 de junho de 2005 (dia nublado e maior profundidade do Secchi) (Figura 55F). Nos setores central (Estações 2) e montante (Estação 3) o Fmáx variou menos, com taxas entre 7,9 e 21,9 mgC/mg.Clorf-*a*/hora, nos meses de novembro de 2005 e janeiro de 2006, respectivamente (Figura 55F). Essas variações devem estar relacionadas à composição específica do fitoplâncton referente a cada setor tal como observado para o estuário de Paranaguá por Brandini e Thamm (1994).

5.3.1.5 Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise de componentes principais (PCA) na figura 56, efetuada a partir das médias sazonais das 19 variáveis físicas, químicas e biológicas, corroborou a setorização espacial do sistema. Por exemplo, os parâmetros OD, sal, pH, MPS e Secchi, agruparam-se no eixo 1 com 31,4 % de explicação e em todos os períodos estudados (chuvoso e seco de 2005, e chuvoso de 2006) no setor jusante, evidenciando a predominância de águas marinhas controlando esta área. Por outro lado, o setor montante (Figura 56) foi claramente definido pelo agrupamento dos nutrientes, clorofila-*a* e CO_2, confirmando a influência da drenagem fluvial com a alta disponibilidade de nutrientes, não sendo totalmente utilizados nos setores antes do seu transporte subseqüente e sua utilização em processos biogeoquímicos em direção

ao mar. A análise de PCA destacou uma relação direta dos parâmetros com a PPL e PPB, a disponibilidade da luz, temperatura e precipitação num agrupamento entre o eixo 1 e 2 no quadrante superior, bem definido para o setor central (Estação 2). Este apresentou em geral maior produção primária em oposição aos eixos dos nutrientes, demonstrando o consumo de nitrogênio e fósforo (Figura 56).

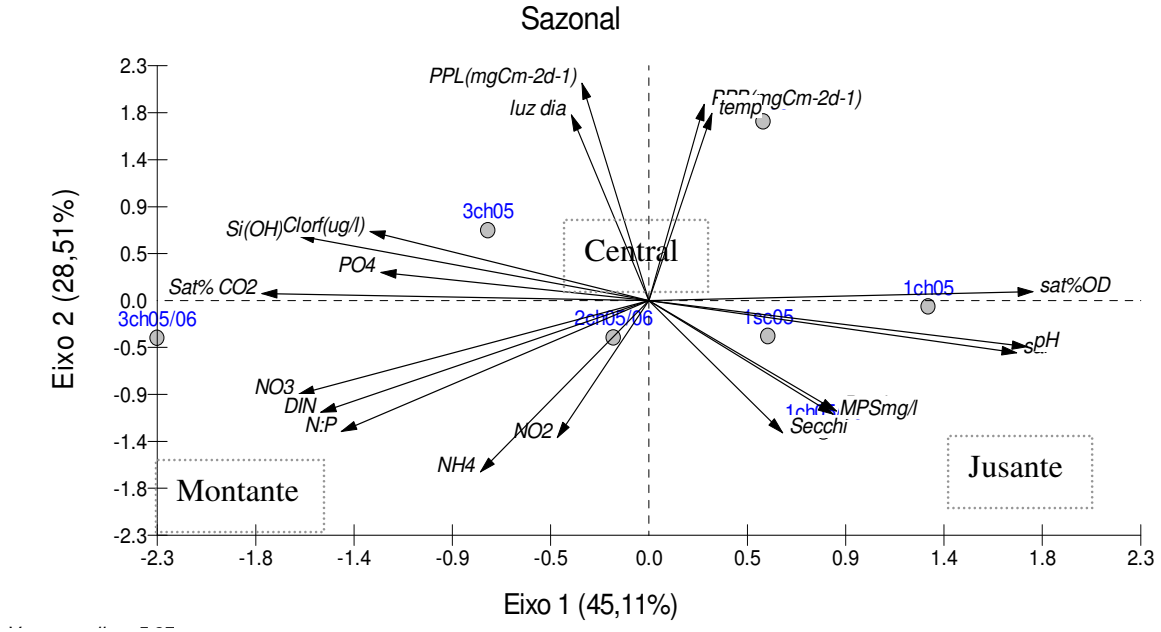


Figura 56: Análise de componentes principais (PCA), das médias sazonais de 19 variáveis em relação a 7 casos distribuídos nos períodos chuvoso (ch) e seco (sc) dos experimentos de produção primária (janeiro de 2005 a janeiro de 2006) realizados nas estações montante=3, central=2 e jusante=1 na Baía de Guaratuba. A tabela de significância do PCA encontra-se no Apêndice 17.

5.3.1.6 Calibração do modelo da produtividade Cole e Cloern (1987) com as medições *in situ*.

Vários estudos têm mostrado que a produção primária apresenta uma forte correlação com a profundidade da zona eufótica (Zp), biomassa em termos de clorofila-*a* (B), disponibilidade e qualidade de nutrientes e luz (Io) (COLE; CLOERN, 1984; COLE *et al.,* 1986; BRUSH *et al.,* 2002; ANANDRAJ *et al.,* 2007). Levando-se em consideração os fatores citados acima, o objetivo nesse tópico é a calibração da produtividade estimada contra o parâmetro composto por B.Zp.Io a partir da análise de regressão de acordo com o modelo proposto por Cole e Cloern (1987).

A figura 57 representa a análise de regressão logarítmica da produção primária na zona eufótica contra a composição de parâmetros B.Zp.Io para a produção primária bruta e liquida, nos três setores da Baía de Guaratuba. A regressão compreende todos os

experimentos (n=28) executados nos mesmos horários e condições semelhantes de energia solar, entre 08:00 e 13:00 horas. As demais medidas que incorporam o período da tarde (n=7) foram excluídas da formula da regressão, no entanto, mantidas na figura 57A e B indicadas com símbolos vazados. A fórmula logarítmica foi utilizada para o cálculo da estimativa da produtividade incluindo todos os dados dos períodos chuvoso e seco e dos compartimentos (1 jusante, 2 central e 3 montante) previamente definidos.

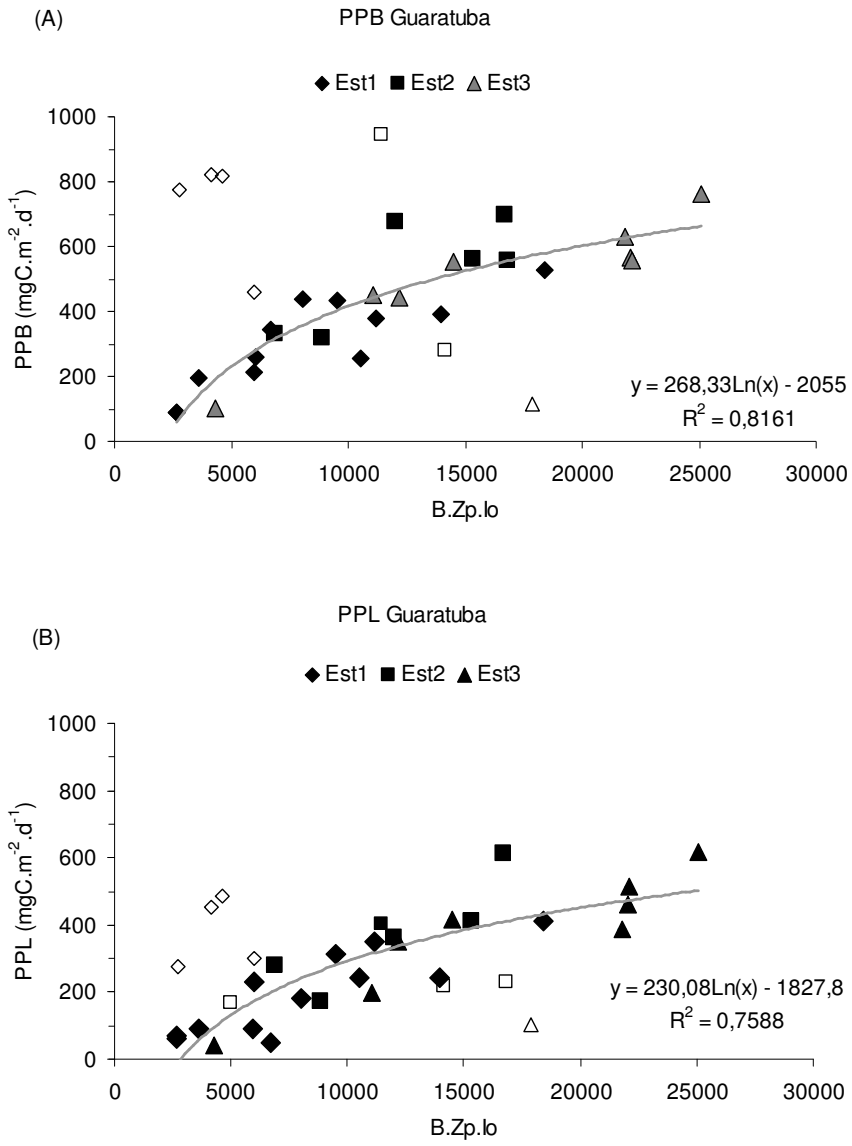


Figura 57: Análise de regressão logarítmica (n=27) da produção primária na zona eufótica contra a composição de parâmetros B.Zp.Io nas 3 estações (1=jusante, 2=central e 3=montante) na Baía de Guaratuba. Os símbolos vazados (n=8) não foram incluídos na análise e representam experimentos executados no período da tarde. (**A**) **PPB**=produção primária bruta, (**B**) **PPL**=produção primária líquida, **B**=biomassa fitoplanctônica (clorofila-*a* em $mg.m^{-3}$), **Zp**=profundidade da zona fótica (m) e **PAR**=radiação fotossinteticamente ativa incidente na superfície Io ($E.m^{-2}.d^{-1}$).

A relação entre a produtividade na zona eufótica e a composição dos parâmetros B.Zp.Io para o bloco de dados demonstrou um coeficiente de determinação de r^2=0,81 para a PPB e r^2=0,76 para a PPL, ou seja, mais de 75 % da produção primária está correlacionada com os parâmetros empíricos propostos para as estimativas da produção primária (Figura 57). O fato da curva não passar necessariamente pela origem pode ser interpretado como a ocorrência da respiração pelo fitoplâncton, ou seja, perda de carbono ao nível zero de luz, durante os experimentos de produção primária.

5.3.1.7 Estimativas da Produção Primária da Baía de Guaratuba com o modelo de Cole e Cloern (1987) calibrado

Para os cálculos das estimativas ($mgCm^{-2}.d^{-1}$) da produção primária bruta (Figura 57A) e líquida (Figura 57B) foram utilizadas as formulas obtidas na regressão logarítmica:

a) **y**(PPB)=270,6.**Ln**(B.Zp.Io)-2074

b) **y**(PPL)=230,1.**Ln**(B.Zp.Io)-1828

Onde: y – produção primária bruta (PPB) e líquida (PPL);

Ln – logaritmo multiplicado pela composição empírica (B.Zp.Io).

Na tabela 21 são apresentados os valores médios dos parâmetros utilizados na composição de B.Zp.Io, tais como profundidade do Secchi e da zona eufótica, clorofila-*a*, luz PAR incidente na superfície ($E.m^{-2}.d^{-1}$) e as estimativas da produção primária fitoplanctônica bruta e líquida para os compartimentos da baía (jusante, central e montante) a partir do modelo calibrado nas figuras 58A-E. As estimativas da PPL e PPB de coletas adicionais nos rios, canal de maré de mangue e no mar utilizando os mesmos parâmetros citados acima são apresentadas na tabela 22.

Através do modelo Cole e Cloern (1987), estimou-se os valores para a PPB e PPL para a Baía de Guaratuba para os setores (montante, central e jusante), com base no bloco dos dados pretéritos, verificando-se uma clara diferença sazonal entre os períodos chuvoso e seco de 2001/2002 (Figura 58A). As estimativas para o período chuvoso foram de aproximadamente 72 % maior que para o período seco, sendo que aproximadamente 48 % da produtividade estimada foi associada ao setor central da baía. Os resultados observados estiveram, em geral, na faixa obtida nos experimentos *in situ* realizados no período de 2005 a 2006 (Tabela 21).

As maiores taxas estimadas a partir dos dados pretéritos ocorreram nos períodos chuvosos dos dados pretéritos (PPB=647 e PPL=479) e na campanha de fevereiro de 2006 deste estudo (PPB=644 e PPL=477 $mgC.m^{-2}.d^{-1}$), condicionados pela elevada drenagem continental, concentrações da clorofila-*a* e disponibilidade de luz (Tabela 21). Durante a campanha do período seco (junho de 2004) as concentrações de clorofila-*a* foram relativamente baixas, no entanto a produtividade situou-se no mesmo patamar das demais campanhas em decorrência da maior profundidade do Secchi associada à disponibilidade de luz do dia (Figura 58B; Tabela 21).

A distribuição espacial da produção primária apresentou gradiente crescente de jusante a montante do sistema. Os setores central e montante apresentaram as maiores estimativas com valores máximos variando entre 577 e 924 e de 421 e 713 $mgC.m^{-2}.d^{-1}$ para a produção primária bruta e líquida, respectivamente, conforme também corroborado pelas medidas *in situ* deste estudo. Estes valores foram geralmente associados às elevadas concentrações de biomassa fitoplanctônica (clorofila-*a*) e luz diária, com dias mais longos nos períodos chuvosos e, conseqüentemente, maior disponibilidade de nutrientes nestes setores.

No geral, as estimativas do modelo Cole e Cloern (1987) demonstraram o mesmo gradiente de maiores produtividade nos setores central e montante. Estes valores estiveram na mesma faixa de variabilidade dos dados apresentados nos experimentos *in situ* de produção primaria.

As estimativas da produtividade, conforme o modelo para as fontes (rios, canais de maré do mangue e mar), apresentou as maiores oscilações. Com exceção dos rios, o mangue e o mar estiveram em geral na mesma faixa dos setores montante, central e jusante da baía (Figura 58). As elevadas estimativas para o setor canal de maré do mangue foram caracterizadas pelas concentrações de clorofila-*a* associada as maiores concentrações de nutrientes, bem como às substâncias húmicas. No mar, o parâmetro responsável pelas maiores estimativas foi a elevada profundidade da zona eufótica, e o fator determinante para as baixas estimativas nos rios foram as baixas concentrações de clorofila-*a* (Figura 58; Tabela 22).

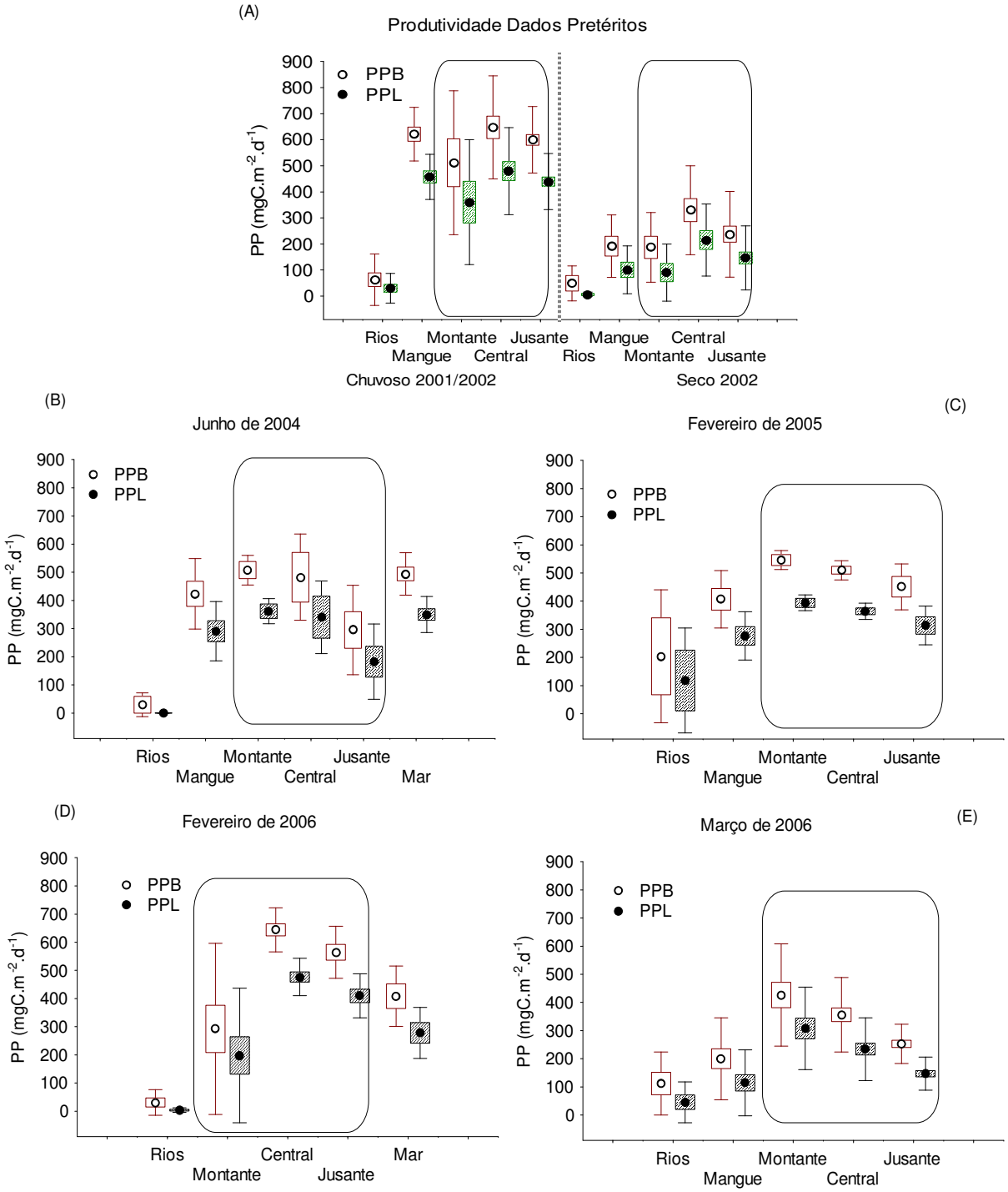


Figura 58: Valores médios (**○=PPB e ●=PPL**), erro padrão ( ) e desvio-padrão (**T**) da estimativa da produtividade para os setores (Rios, Mangue, Montante, Central, Jusante e Mar) nos períodos chuvosos e secos. (**A**)=dados pretéritos (outubro de 2001 a agosto de 2002), (**B**)=junho de 2004, (**C**)=fevereiro de 2005, (**D**)=fevereiro de 2006 e (**E**)=março de 2006, na Baía de Guaratuba. **PPB**=produção primária bruta, **PPL**=produção primária líquida. Linhas fechadas representam a baía.

Tabela 21: Valores **médios** e desvios-padrão **(dp)** dos valores dos parâmetros (**B.Zp.Io**) utilizados nas estimativas da produtividade, nos setores da baía (montante, central e jusante), para os dados pretéritos (2001/2002), campanhas de junho de 2004, fevereiro de 2005, fevereiro e março de 2006. Fonte: concentração da clorofila-*a* (**B**), profundidade (m) da zona eufótica, ou seja, (luz a 1 % - **Zp)** e luz incidente na superfície PAR (Io), Produção primária bruta **(PPB)** e líquida **(PPL).**

		Clorfila-*a* (B) ($\mu g.L^{-1}$)		**Zona eufótica (Zp) (m)**		**Luz PAR (Io) ($E.m^{-2}.d^{-1}$)**		**PPB ($mgC.m^{-2}.d^{-1}$)**		**PPL ($mgC.m^{-2}.d^{-1}$)**	
Período/Datas	**Setor**	**média**	**dp**	**média**	**dp**	**média**	**dp**	**média**	**dp**	**média**	**dp**
Dados pretéritos Chuvoso 2001/2002	Montante	7,99	6,58	3,39	0,73	800	191	487	376	364	288
	Central	13,49	7,11	2,77	0,77	800	181	647	198	479	167
	Jusante	8,12	4,72	3,79	0,96	793	183	600	128	439	108
Dados pretéritos Seco 2002	Montante	3,6	3,53	4,14	0,72	289	160	134	170	80	117
	Central	9,67	5,72	4	1,04	289	158	329	171	213	140
	Jusante	4,51	3,26	5,34	1,27	289	155	220	177	138	128
Campanha de Junho de 2004	Montante	10,01	3,31	3,98	0,91	369	0	473	66	325	58
	Central	8	4,44	4,9	0,46	369	0	470	175	322	154
	Jusante	4,88	3,25	4,44	1,03	369	0	313	129	184	114
Campanha Fevereiro de 2005	Montante	9,66	0,74	2,5	0,17	665	0	525	50	370	44
	Central	6,82	0,64	2,55	0,25	815	73	474	47	326	41
	Jusante	6,79	1,28	2,34	0,98	773	98	412	94	271	83
Campanha de Fevereiro de 2006	Montante	5,66	8,77	2,47	0,47	951	0	292	304	198	239
	Jusante	6,07	3,12	3,63	1,21	951	0	564	93	410	78
	Central	11,15	3,7	2,32	0,44	951	0	644	78	477	66
Campanha de Março de 2006	Montante	10,19	9,63	1,93	0,65	339	0	231	160	135	124
	Central	14,15	7,43	1,91	0,43	339	0	356	132	234	111
	Jusante	5,22	1,63	3,24	0,53	339	0	253	70	147	59

[Fonte: este estudo].

Tabela 22: Valores **médios** e desvios-padrão **(dp)** dos valores dos parâmetros (**B.Zp.Io**) utilizados nas estimativas da produtividade, para as fontes (rios, canal de maré do mangue e mar), para os dados pretéritos (2001/2002), campanhas de junho de 2004, fevereiro de 2005, fevereiro e março de 2006. Fonte: concentração da clorofila-*a* (**B**), profundidade (m) da zona eufótica, ou seja, (luz a 1% - **Zp**) e luz incidente na superfície **PAR (Io)**, produção primária bruta **(PPB)** e líquida **(PPL)** e CMMangue=Canal de Maré do Mangue.

		Clorfila-*a* (B) ($\mu g.L^{-1}$)		**Zona eufótica (Zp) (m)**		**Luz PAR (Io) ($E.m^{-2}.d^{-1}$)**		**PPB ($mgC.m^{-2}.d^{-1}$)**		**PPL ($mgC.m^{-2}.d^{-1}$)**	
Período/Datas	**Setor**	**média**	**dp**	**média**	**dp**	**média**	**dp**	**média**	**dp**	**média**	**dp**
Dados pretéritos Chuvoso 2001/2002	Rios	1,13	1,02	3,96	0,9	812	174	109	164	66	112
	CMMangue	9,74	4,59	3,18	0,57	800	184	621	103	458	87
Dados pretéritos Seco 2002	Rios	0,55	0,32	4,86	1,15	289	170	0	0	0	0
	CMMangue	3,96	2,66	4,95	1,83	289	160	166	144	93	98
Campanha de Junho de 2004	Rios	0,75	0,46	3,5	0,87	369	0	140	23	31	20
	CMMangue	9,82	4,34	2,87	0,34	369	0	380	123	243	108
	Mar	5,15	2,08	8,13	3,22	369	0	463	101	316	89
Campanha de Fevereiro de 2005	Rios	2,57	1,93	3,3	0,79	665	0	265	141	141	124
	CMMangue	6,7	1,82	2,31	0,69	665	0	373	99	236	88
Campanha de Fevereiro de 2006	Rios	0,61	0,51	3,08	0,71	951	0	31	45	4	8
	Mar	1,29	0,43	8,5	2,73	951	0	409	107	278	90
Campanha de março de 2006	Rios	3,56	2,27	3,6	1,14	339	0	154	119	77	83
	CMMangue	10,19	8,36	1,93	0,6	339	0	231	144	135	112

[Fonte: este estudo].

5.3.2 Discussão

A produção primária, a biomassa e as taxas de fotossíntese máxima (Fmax) do fitoplâncton em estuários são largamente associadas à disponibilidade de nutrientes provenientes de diferentes fontes, principalmente da drenagem continental (NIXON, 1981), a disponibilidade de luz é controlada pela interação entre diversos fatores ambientais que variam em escalas espaciais e temporais. Além destes, o tempo de residência e o padrão de estratificação das massas d'água e/ou turbulência, a temperatura, a competição e/ou pastagem por organismos podem também interferir na distribuição na biomassa fitoplanctônica. (PLATT, 1972; PENNOCK; SHARP, 1994; IRIGOIEN; CASTEL, 1997; LUCAS *et al.,* 1999; JASSBY *et al.,* 2002; PUTLAND; IVERSON, 2007). Em estuários, por apresentarem alta turbidez e nutrientes, a disponibilidade de luz pode ser o fator mais importante no controle da biomassa fitoplanctônica nos estuários (CADEE; HEGEMAN, 1974, JOINT; PORNROY, 1981, COLIJN; LUDDEN 1983, WOFSY, 1983). A mensuração do carbono produzido pela atividade fotossintética pode ser mais eficiente para predizer a produção em estuários do que em águas oligotróficas, onde a interação entre a luz e nutrientes é ponderada. Portanto, a produtividade fitoplanctônica pode refletir as condições de oligotrofia, mesotrofia ou eutrofia de uma determinada massa de água e constituir um bom indicador de alterações ambientais que, eventualmente, ocorram no meio aquático (NIXON, 1995).

Neste estudo a distribuição espaço temporal da produção primária do sistema esteve associada às condições meteorológicas e hidrográficas como observado para o período de janeiro de 2005, considerado atípico quando comparado a fevereiro de 2006, e também em relação a trabalhos desenvolvidos anteriormente na Baía de Guaratuba (MARONE et *al.,* 2006; NOERNBERG *et al*., 2001; TODESCHINI, 2004). A precipitação e a drenagem continental, na maioria das vezes, são responsáveis pelo transporte de nutrientes, principalmente os compostos de nitrogênio, que por sua vez determina a resposta da biomassa fitoplanctônica em relação à descarga dos rios (SNOW *et al.,* 2000).

Através da análise de componentes principais relacionado aos experimentos de produção primária, foi possível verificar a compartimentação da baía em três setores distintos, como já verificados nos capítulos anteriores, a saber: a) O setor central (Estação 2) foi explicado pelo eixo 2 com 28,5 % das variações caracterizando a zona de máxima turbidez com as maiores taxas de produção primária correlacionadas diretamente com a disponibilidade de luz, precipitação e inversamente com a disponibilidade de nutrientes. A

precipitação pluviométrica e vento controlam a temperatura, salinidade, transparência da água e clorofila-*a* principalmente nas áreas rasas do estuário, tendo um importante papel no controle da biomassa do fitoplâncton como observado por Putland e Iverson (2007) no estuário da Flórida; b) O setor jusante (Estação 1), com maior influência das águas costeiras, foi correlacionado com valores mais elevados de salinidade, pH, transparência, MPS e saturação do oxigênio dissolvido; e c) O setor montante (Estação 3) correlacionou-se com elevadas concentrações de nutrientes, saturação do CO_2, PID, e clorofila-*a*, e menores teores de MPS associados à drenagem continental, sendo também uma área mais protegida e consequentemente uma menor hidrodinâmica.

Os valores de biomassa fitoplanctônica (clorofila-*a*) estiveram em torno de 17 $\mu g.L^{-1}$, em geral na faixa das concentrações típicas para estuários próximos, como o de Paranaguá (KNOPPERS; OPITZ, 1984; BRANDINI, 1985; BRANDINI *et al*., 1988; LOPES, 1997; MACHADO *et al*., 1997), Laranjeiras (BRANDINI, 2000; MIZERKOWSKI, 2007), Cananéia e Babitonga (MIZERKOWSKI, 2007) (Tabela 12). De acordo com Brandini e Thamm, (1994) em estudos realizados na Baía de Paranaguá, os máximos de clorofila-*a* estão geralmente associados ao florescimento de diatomáceas (não investigados neste estudo), que encontram condições adequadas para seu desenvolvimento nos setores internos e medianos da baía, corroborado com os resultados da concentração de clorofila-*a* obtidos neste estudo.

No presente estudo utilizaram-se curvas de fotossíntese *x* luz (Fmáx) para se avaliar as características fisiológicas da população fitoplanctônica, a eficiência de foto adaptação e as taxas de produção primária na zona eufótica. Foi verificado um padrão irregular na variação sazonal de Fmáx na área jusante (Estação 1), semelhante ao que foi observado para os Fmax nos setores externo e interno da Baía das Laranjeiras por Brandini (2000). Os dados de Fmáx indicam claramente o maior potencial de produção fitoplanctônica no setor jusante seguida pela menor variação no setor central, como verificado por Brandini e Thamm (1994) na Baía de Paranaguá. No entanto, os setores central e montante foram os que apresentaram as taxas de produção primária e biomassa fitoplanctônica mais elevadas, associadas a maior disponibilidade de nutrientes, enquanto que o setor jusante apresentou maior transparência, porém com maior limitação de nitrogênio. Observações semelhantes foram feitas em trabalhos no estuário da Baía de Paranaguá e Laranjeiras, onde setores externos e internos foram comparados (BRANDINI; THAMM, 1994; BRANDINI, 2000).

As taxas de produção primária *in situ* e estimadas pelo modelo Cole e Cloern (1987) com dados pretéritos da Baía de Guaratuba estiveram um pouco abaixo da faixa reportada

para sistemas estuarinos e nas lagoas costeiras das regiões leste, sul e sudeste brasileira (Tabela 23).

As maiores taxas de produção primária fitoplanctônica no setor central (PPB) e no setor montante (PPL) juntamente com a maior biomassa, em termos de clorofila-*a*, estão relacionadas à disponibilidade de luz e nutrientes. Brandini e Thamm (1994) relataram que o setor mediano da Baía de Paranaguá apresentou as maiores taxas de produção primária fitoplanctônica, em função de uma menor limitação pela luz e disponibilidade de nutrientes, e uma menor limitação por nutrientes no setor mais externo do sistema, como também verificado neste estudo. Por outro lado, em trabalhos realizados na Baía de Laranjeiras por Brandini (2000), o setor externo foi mais produtivo, associado à disponibilidade de luz e nutrientes, condições estas que estiveram diretamente ligadas à atuação do fenômeno *El Nino* (1997/1998) que acarretou maior aporte continental de nutrientes na região.

A produção primária anual na Baía de Guaratuba apresentou variação similar nos três setores e a média geral para a baía foi de 176 e 106 $gCm^{-2}.ano^{-1}$ para a produção bruta (PPB) e a líquida (PPL), respectivamente (Tabela 20). A maior parte da produção é mantida geralmente através da entrada de nutrientes pela drenagem continental e a reciclagem interna, principalmente dos manguezais associada à disponibilidade de luz.

A Baía de Guaratuba apresentou uma variação media da produção primária líquida e bruta entre os setores de 76,4 a 123,2 e de 144 a 214 $gCm^{-2}.ano^{-1}$, respectivamente, sendo os setores central e montante os mais produtivos (Tabela 20). Desta forma, a baía pode ser classificada entre oligo e mesotrófica, quando comparada a outros sistemas tais como a Lagoa da Conceição, onde foram constatadas oscilações entre os setores (sul, central e norte) podendo ser classificada como oligo- a eutrófica (FONSECA, 2004). O complexo estuarino da Baía de Paranaguá, que engloba as Baías de Paranaguá e Laranjeiras, é margeado por extensos bosques de manguezais, marismas e bancos entremáres, que constituem a principal fonte de detrito para o sistema. Alem disso a drenagem continental é determinante para as elevadas concentrações de nutrientes, impulsionando o desenvolvimento e a alta produtividade fitoplanctônica, fazendo com que esta região seja reconhecida por apresentar características de áreas que variam de meso a eutrófica (REBELLO; BRANDINI, 1990; MACHADO *et al.,* 1997; FONSECA, 1998; BRANDINI, 2000; KNOPPERS *et al.,* 2004). De forma oposta, a Baía de Guanabara é um sistema altamente impactado, com elevadas concentrações de nutrientes inorgânicos dissolvido em resposta à acentuada urbanização e industrialização no seu entorno, sendo consideradas como uma região com características eu-

a hipertróficas (REBELLO *et al.,* 1988). Segundo Knoppers *et al.* (1999a; 199b), a Lagoa de Guarapina, laguna do norte fluminense, é considerada eutrófica, sendo o fitoplâncton o principal produtor primário do sistema (Tabela 23).

Tabela 23: Valores médios e desvios-padrão da concentração de **clorofila-*a*** planctônica (**µgL^{-1}** =mgClor-*a*.m^{-2}), das taxas da **p**rodução **p**rimária (gCm^{-2}.d^{-1} ou mgCm^{-2}.d^{-1}) e da razão **N:P** em diferentes ecossistemas costeiros da região leste, sul e sudeste do Brasil. Legenda: **PPB** e **PPL**= produção primária bruta e líquida, **i**=inverno, **v**=verão.

Sistema	Método	N:P	Clorof-*a* (µg L^{-1})	PP (gCm^{-2}.d^{-1})	PP (mgCm^{-2}.d^{-1})
[1]**Costa leste**	^{14}C		0,1-0,5	0,1-1,1	
[1]**Costa sudeste**	^{14}C		0,2-3,0	0,1-1,3	
[1]**Costa sul**	^{14}C		0,2-3,0	0,3-2,9	
[2]**Estuário L. Patos**	^{14}C	07:01	1-11	0,56±0,68	
[3, 9]**Estuário de Paranaguá**	OD	0,6 - 24,2	0,4-49	0,49	485
[4]**Estuário das Laranjeiras**	OD	1,2 - 36,4	1,4 - 47	0,1-2,5	621± 573
[7]**Baía Guanabara**	OD	117±130		4,56±1,9	
[6]**L Conceição**	OD	23± 18 **i** 41 ±32 **v**	5,4± 4,1 **i** 3,1 ±2,4 **v**		0,11± 0,07 **i** 0,54± 0,91 **v**
[5]**L. Conceição**	OD	07:01	1-11	1,6±0,8	
[10,11]**L. Guarapina**	OD	06:01	15-178	0,89 ±0,59	
[12]**Cananéia**	^{14}C	07:01	1-11	0,35	
Este estudo	OD	1,08-187,6	0,28-35,2	0,09-0,94^{PPB} 0,04-0,62^{PPL}	

Fonte: [1]In Ekau; Knoppers, 1996; [2]Abreu *et al.* (1994); [3]Machado *et al.,* 1997; [4]Brandini (2000); [5]Odebrecht (1988); [6]Fonseca (2004); [7]Rebello *et al.,* 1988; [9]Brandini; Thamm (1994); [10]Machado; Knoppers (1988); [11]knoppers *et al.,* 1996; [12]Tundisi *et al.* (1973);

As fortes correlações entre a ∫P e B.Zp.Io indicam a grande importância da biomassa e da luz na variabilidade da produtividade em sistemas aquáticos. A análise de regressão mostra que mais de 75 % da variabilidade espaço temporal da produção primária na Baía de Guaratuba está correlacionado com os três parâmetros medidos: clorofila-*a*, profundidade fótica e radiação incidente na superfície. Cole e Cloern (1987) demonstraram a forte correlação linear (r^2=0,82) entre o produtividade diária na zona eufótica (mgCm^{-2}d^{-1}) medida através de incubações ^{14}C e a composição dos parâmetros B.Zp.Io, utilizando um bloco de dados para cinco estuários dos Estados Unidos. Estudos realizados com a combinação dos parâmetros biológicos e luz têm sido de fundamental importância na determinação da produtividade em ecossistemas aquáticos (COLE, 1989; BRUSH *et al.,* 2002; ANANDRAJ *et al.,* 2007). Da mesma forma, modelos primeiramente propostos por Wofsy (1983) e Platt (1986) sugerem que a produtividade na zona eufótica em águas oceânicas e normalizadas para biomassa fitoplanctônica é largamente dependente da disponibilidade de luz. Numa abordagem mais atual, diversos modelos têm sido utilizados para estimar produtividade em ecossistemas costeiros e estuarinos (COLE, 1989; CLOERN, 1991; MALLIN *et al.,* 1991;

BOYER *et al.,* 1993; KRONKAMP *et al.,* 1995; KELLY e DOERING, 1997; BRUSH *et al*., 2002).

Os parâmetros utilizados na calibração do modelo para a Baía de Guaratuba também demonstraram uma variabilidade espaço temporal definida, o que se refletiu na estimativa da produtividade, com valores na mesma magnitude dos experimentos *in situ* no período de janeiro de 2005 a janeiro de 2006, os quais estiveram na faixa reportada para outros sistemas costeiros brasileiros (Tabela 23). As estimativas de produtividade utilizando os parâmetros empíricos (B.Zp.Io) do modelo Cloern, mostraram que a produção primária em todos os setores do estuário pode estar sendo influenciada por uma combinação de parâmetros ambientais como a profundidade da zona eufótica, disponibilidade de luz e nutrientes. Cole e Cloern (1987) correlacionaram a produção primária diária em diferentes sistemas estuarinos com a composição de parâmetro (B.Zp.Io), o qual estima indiretamente a produção primária pelágica. A acentuada correlação entre a variabilidade da produção primária pelágica e as variações destes parâmetros, verificada no presente estudo, sugere que a produção primária pelágica pode ser estimada em diversos estuários através de simples medidas da biomassa fitoplanctônica e de disponibilidade de luz na zona eufótica. No caso de que a produção primária pelágica medida diferir significativamente daquela predita usando a regressão do modelo, pode-se presumir que fatores secundários estão influenciando a produção primária (COLE; CLOERN, 1987). Os coeficientes de regressão obtidos neste estudo, de r^2=0,81 para a PPB e r^2=0,76 para a PPL, sugerem a limitação de nutrientes para os períodos estudados no setor jusante. Tal postulação é corroborada pelas razões N:P em geral ≤ 16:1, principalmente nos setores central, jusante e mar. Observações semelhantes foram obtidas por Anandraj *et al.* (2007) utilizando a calibração do modelo, obtendo uma regressão logarítmica, na comparação de diferentes estuários sul africanos. Portanto, o parâmetro composto B.Zp.Io provou ser um método simples e alternativo para estimar a produção primária pelágica particularmente em estuários ricos em nutrientes (COLE; CLOERN 1984; CLOERN, 1996; BRUSH *et al.,* 2002; ANANDRAJ *et al.,* 2007).

A produção primária da Baía de Guaratuba em geral é baixo entre 100-120 $gCm^{-2}.ano^{-1}$, quando se compara a média para estuários que é de 300 $gCm^{-2}.ano^{-1}$ (KNOPPERS, 1994; NIXON, 1982), os estuários de Paranaguá e Laranjeiras adjacente, estão em torno de 179 e 200 $gCm^{-2}.ano^{-1}$, respectivamente (REBELLO; BRANDINI, 1990; MACHADO *et al.,* 1997; FONSECA, 1998; BRANDINI, 2000; KNOPPERS *et al.,* 2004), enquanto que as lagunas localizadas na costa do Rio de Janeiros entre 300 a 800 $gCm^{-2}.ano^{-1}$ (KNOPPERS *et al.,*

1999b). Portanto a Baía de Guaratuba esta 1/3 abaixo dos sistemas lagunares, e se coloca dentro da faixa de sistema tendendo as mais baixas produtividades tais como ambientes entre oligo a mesotrófico (NIXON, 1995).

A contribuição das estimativas total da produção primária pelágica dentro dos canais de maré do mangue (CMM) atingiu 12 % do total da baía. Considerando adicionalmente a produtividade por área do manguezal em si (62 % da área alagada), e que de acordo com Lacerda (2001) cerca de 1000 $gCm^{-2}.ano^{-1}$ são produzidos pelos manguezais. Portanto, assumindo um valor médio total para a baía, estima-se que os manguezais produzem cerca de 1162 $tonCm^{-2}.ano^{-1}$. Ou seja, 80 % da produtividade pelágica, em relação a todos os sistemas dos compartimentos da baía.

Por outro lado, as taxas de produção primária microfitobêntica podem representar uma fração importante da produção primária total do sistema (FONSECA, 1998; BRANDINI, 2000). Segundo Macintyre e Cullen (1995), esta fração pode contribuir com 11 a 64 % do fitoplâncton, fator importante na Baía de Guaratuba já que esta apresenta cerca de 80 % da área com profundidade inferior a 2,5 m (ZEM, 2005). Contudo, até o presente momento não há informações a respeito do microfitobentos na área estudada.

A figura 59 representa um modelo conceitual das perdas e ganhos de nutrientes em relação a produção primária bruta (PPB) e líquida (PPL) e a disponibilidade de luz ao longo do gradiente estuarino nos três setores (montante, central e jusante) da Baía de Guaratuba.

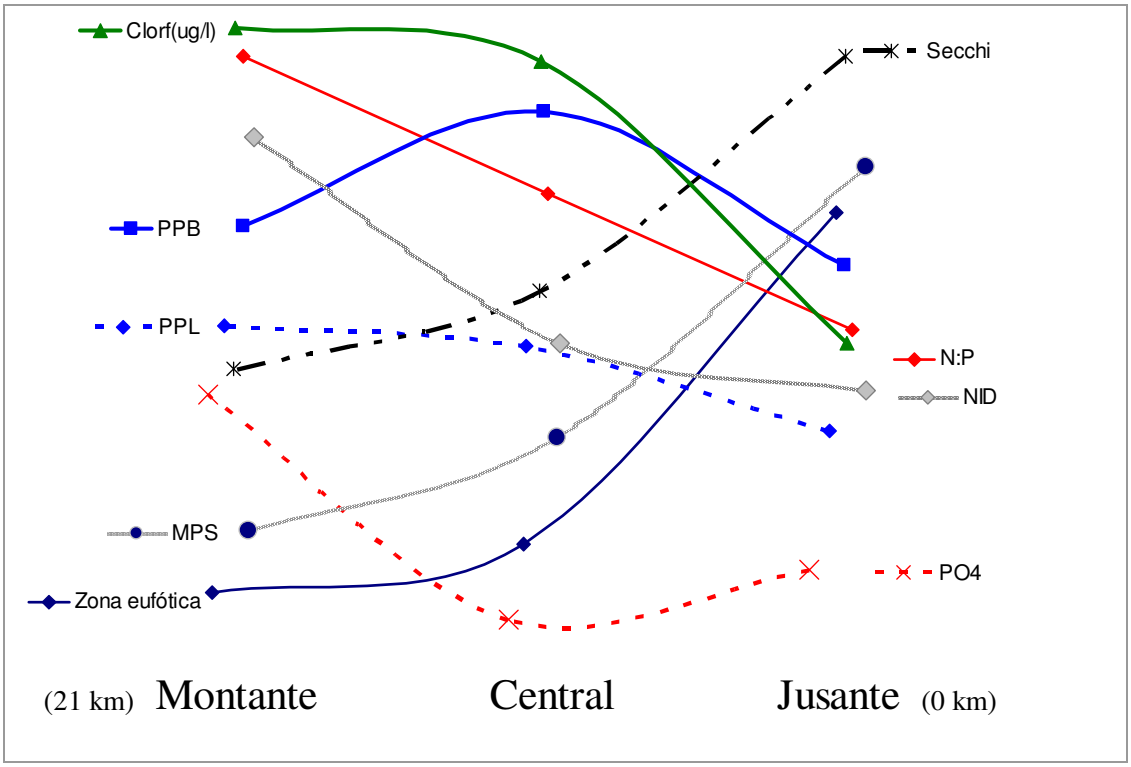


Figura 59: Modelo conceitual dos ganhos e das perdas de nutrientes em relação à produção primária bruta (PPB) e líquida (PPL) e disponibilidade de luz ao longo do gradiente estuarino da Baía de Guaratuba nos três setores (jusante, central e montante) no período de janeiro de 2005 a janeiro de 2006 na Baía de Guaratuba.

5.4 DETERMINAÇÃO DA ORIGEM E DESTINO DE MATÉRIA ORGÂNICA NO SISTEMA.

Os resultados obtidos neste capítulo serão apresentados em dois sub-tópicos. O primeiro abrange a caracterização espacial da quantidade, qualidade e origem da matéria orgânica (C, N, P e Ligninas) depositada nos sedimentos superficiais das fontes fluviais (rios), dos canais de maré do mangue e ao longo do corpo principal da fonte marinha (mar) do estuário. O segundo sub-tópico consiste na caracterização dos padrões de deposição recente da matéria orgânica das faces sedimentares de 4 testemunhos (L ≈ 45 cm), da região montante (GT4 e GT7), central (GT9) e jusante (GT12) do sistema. Taxas de acumulação da matéria orgânica sedimentar (C, N, P e Ligninas totais) e a reconstrução histórica da origem e possíveis alterações ambientais que controlaram a deposição da matéria são avaliadas. Os marcadores da matéria orgânica utilizados para a avaliação da origem da matéria compreendem as razões entre o carbono, o nitrogênio e o fósforo, a composição isotópica de carbono $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$ e os fenóis das ligninas. Análises de agrupamento (*Cluster*) foram realizadas para a determinação dos padrões deposicionais da superfície.

5.4.1 Resultados

5.4.1.1 Composição elementar (C,N,P), isotópica ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$) e de ligninas dos sedimentos superficiais

A figura 60 apresenta a distribuição da granulometria e da matéria orgânica dos sedimentos superficiais entre as fontes fluviais e marinha. A granulometria apresentou gradiente nítido, com predominância de sedimentos finos de silte e argila entre 78 a 90 % nos rios, com aumento gradativo de areia muito fina, segundo a classificação de Folk e Ward (1957), a partir do setor montante, nos canais de maré do mangue até o setor jusante e no mar de 56 % a 98 %. O mesmo padrão de distribuição foi verificado para os teores de umidade e matéria orgânica, com valores variando entre 63 a 29 % e 22 a 2,25 %, respectivamente, dos setores montante a jusante.

De acordo com a distribuição da matéria orgânica, observou-se tendências semelhantes quanto ao comportamento dos parâmetros de carbono, nitrogênio e fósforo orgânico cujas concentrações variaram entre 5 e 60 $mgC.g^{-1}$, 0,5 a 4,8 $mgN.g^{-1}$ e 0,002 e

0,025 mgPO.g^{-1}, respectivamente, com valores máximos nos rios e mínimos no setor jusante (Figura 61). Entretanto, a ocorrência de valores pouco mais elevados de C, N e P nas estações do mar (-3,4 e -5,22 km) em comparação ao setor jusante demonstrou que uma fração do material orgânico é exportada e posteriormente depositada afora do estuário, podendo ser resultado de um ambiente deposicional, ou ainda a ocorrência de esgoto e/ou emissários (dutos) proveniente da cidade de Guaratuba. Os teores de finos, da MO e de C, N e P apresentaram correlações (*Spearman*) significativas ($p < 0,05$), reforçando a presença do gradiente terra-mar (Tabela 24).

As razões C:N e C:P decresceram a partir das fontes fluviais até a marinha (Figura 62). As razões de C:N dos rios, do setor montante e dos canais de maré do mangue variaram entre 20 a 28:1, corroborando a influência continental de material vegetal, enquanto os do setor jusante e do mar oscilaram entre 7,2 e 8,6, indicando a influência de material de origem fitoplanctônica. As razões de C:P apresentaram variabilidade maior em comparação à razão C:N, decrescendo entre as fontes fluviais e marinha de aproximadamente 800:1 a 200:1. As maiores variações foram verificadas no setor montante e nos canais do mangue, que se comportaram como retentores de fósforo em relação ao carbono (Figura 62).

A distribuição espacial do isótopo estável de carbono, o $\delta^{13}C$ (Figura 62), apresentou comportamento mais conservador em comparação ao C:N, com um decréscimo linear de valores mais leves a partir dos rios (-28,0 a -28,7 ‰), corroborando a deposição de material derivado de plantas terrestres e de manguezais presentes acima da desembocadura, até mais pesados no mar (-22,5 a -23,5 ‰), com maior contribuição do fitoplâncton. O setor central e os canais do mangue caracterizaram-se por valores semelhantes na faixa de -27,0 a -25,0, demonstrando por um lado a predominância de material oriundo do manguezal e por outro lado já uma influência de material fitoplanctônico na faixa de 13 % a 35 % do total. A mistura de material de ambas as fontes reflete a interação entre o mangue e o sistema pelágico central do estuário em função da maré e o padrão de circulação das massas de água.

Neste estudo, o gradiente inverso de $\delta^{15}N$ em relação ao $\delta^{13}C$ e as razões C:N e C:P, confirmam o aporte terrestre com valores entre -0,34 a 1,7 ‰ no setor montante e rios. A maior influência fitoplanctônica, entre 9 a 7,5 ‰ foi verificada nos setores jusante e mar, respectivamente (Figura 62). Valores inferiores a 2 ‰ de $\delta^{15}N$ foram verificados nas estações do setor montante evidenciando processos de degradação do nitrogênio (Figura 62).

Não houve um padrão espacial definido para as concentrações de clorofila-*a* e fitopigmentos nos sedimentos superficiais. No entanto, valores mais elevados de ambos os parâmetros foram encontrados nas desembocaduras dos rios, no setor montante (Est. 13,72 km), no canal do mangue Norte (Est. 5,73 km), local de cultivo de camarão, e ao redor da fonte pontual do efluente (Est. 2,47 km) da Cidade de Guaratuba, adjacente à desembocadura do estuári. Razões mais elevadas de Feo:Clor.-*a*, indício de degradação da clorofila sedimentar, foram observadas nos rios e no canal de mangue. Em geral, a razão Feo:Clor.-*a* apresentou correlações significativas de *Spearman* ($p<0,05$) com diversas variáveis analisadas (Tabela 24).

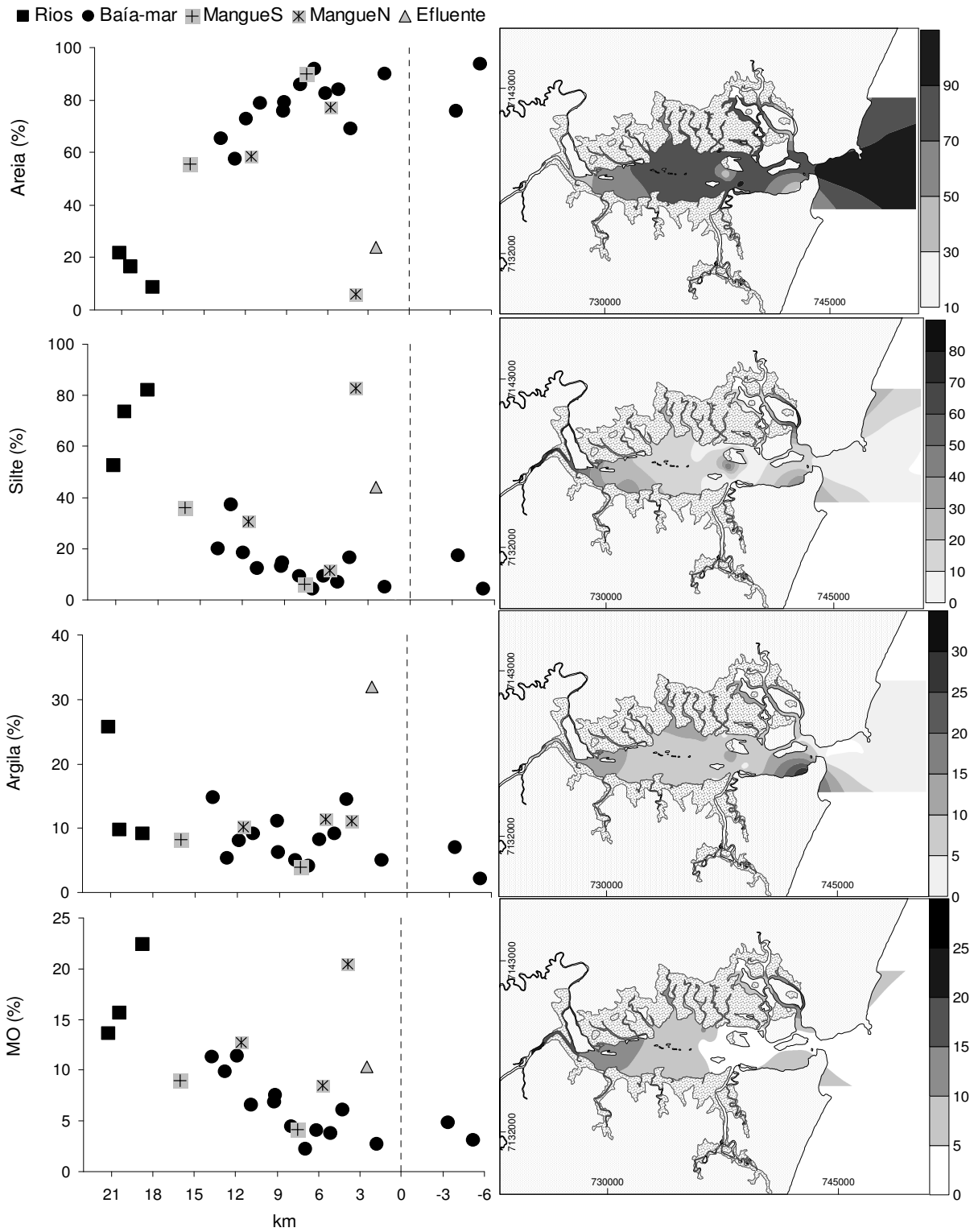


Figura 60: Distribuição espacial e em isolinhas dos valores (%) de **Areia**, **Silte**, **Argila** e Matéria Orgânica (**MO**) em relação à distância (km) da desembocadura (linhas tracejadas), da campanha de junho de 2004 na Baía de Guaratuba.

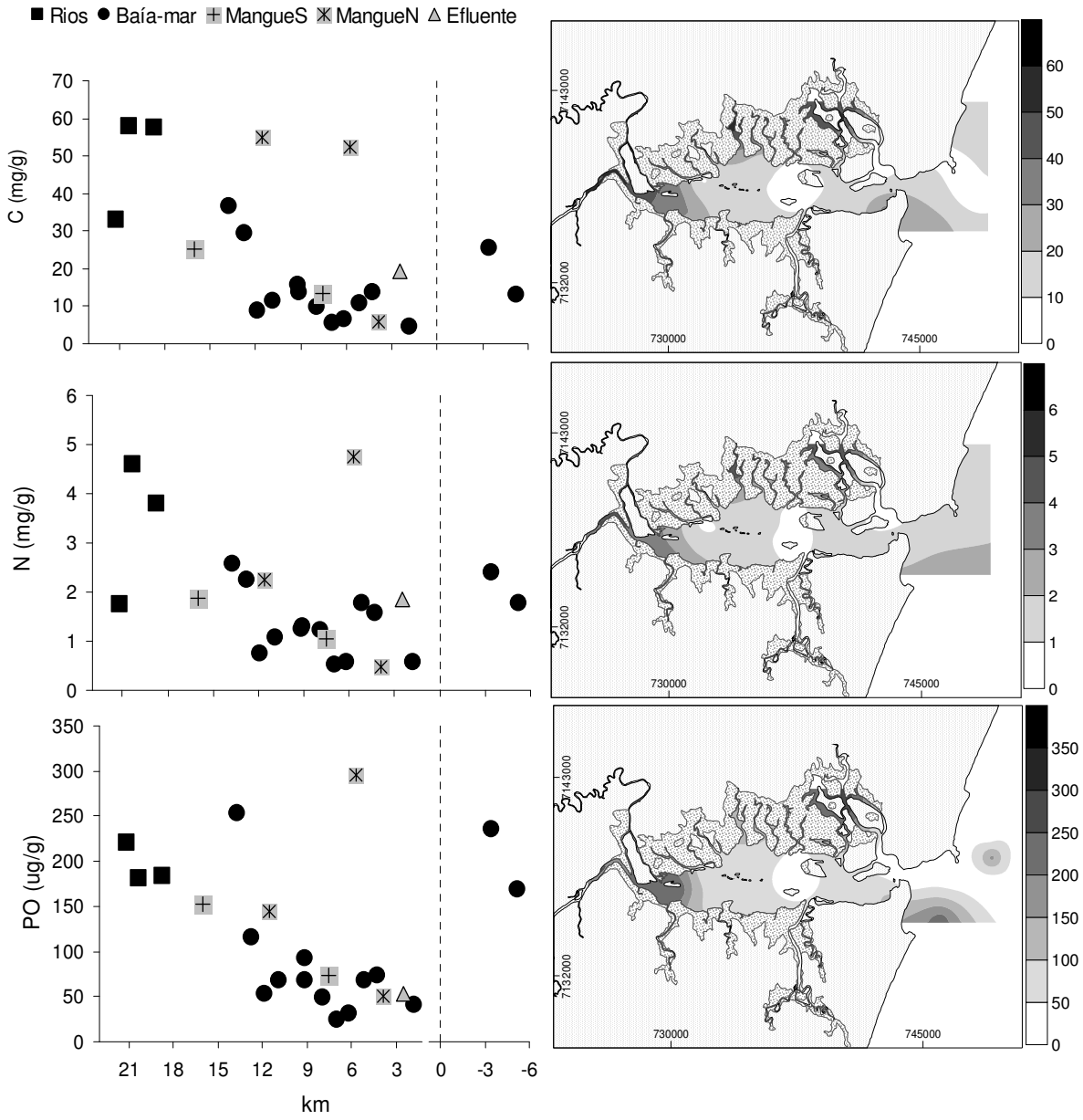


Figura 61: Distribuição espacial e em isolinhas da concentração de **C** e **N** (mg.g^{-1}), e **PO** (µg.g^{-1}) em relação à distância (km) da desembocadura (linhas tracejadas), da campanha de junho de 2004 na Baía de Guaratuba.

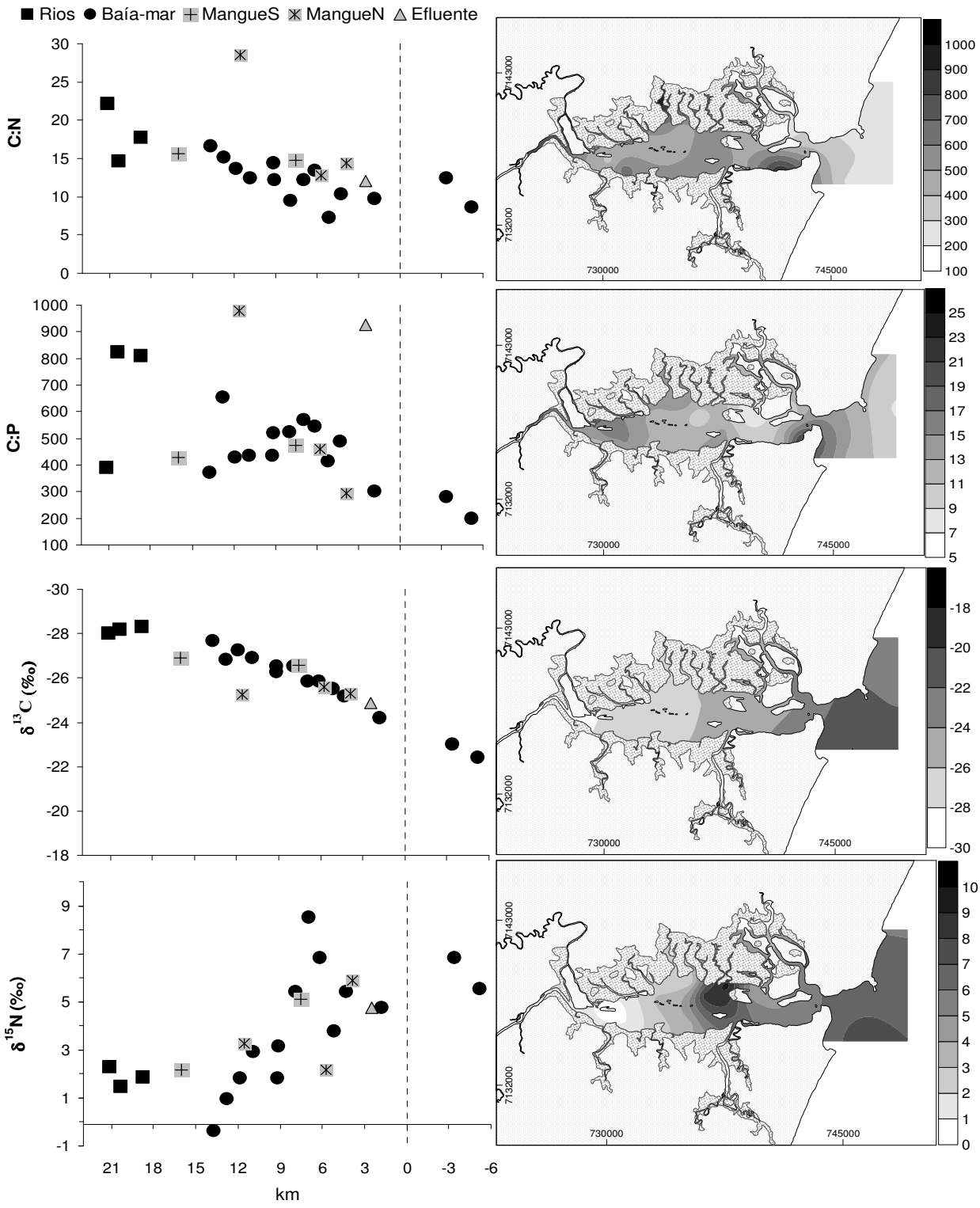


Figura 62: Distribuição espacial em isolinhas dos valores das razões carbono:nitrogênio (**C:N**) e carbono e fósforo orgânico (**C:PO**), e dos isótopos δ^{13}**C** e δ^{15}**N** ($^{o}/_{oo}$), em relação a distância (km) da desembocadura=linhas tracejadas, da campanha de junho de 2004 na Baía de Guaratuba.

As concentrações das ligninas totais (Figura 63A), correspondendo à soma de Vanilil (V), Siringil (S), Cinamil (C) e p-hidroxifenil (P), normalizadas pelo carbono orgânico (Corg.=CO), foram maiores no setor montante, rios e canais de mangue (≈ 5,5 mg/100mgCO) em comparação ao eixo principal do estuário (≈ 2 a 3 mg/100mgCO). A estação 11,8 km (superfície do testemunho GT7), localizada próxima a um banco de marisma, em uma das desembocaduras do Rio Cubatão, destacou-se pela maior concentração de ligninas (9,22 mg/100mgCO). Quando se analisa as concentrações das ligninas por peso seco (mg/10g p.s.), entretanto, percebe-se uma diferença no padrão de distribuição, principalmente para as estações dos rios e manguezais, ocasionada pelos elevados teores de MO presente nestes locais.

Dentre os quatros grupos de compostos das ligninas (V, S, C, P), o Siringil e Vanilil, ambos indicativos da presença de plantas superiores, apresentaram as maiores concentrações. Foi observada uma leve tendência de aumento das concentrações de Vanilil, incluindo o fenol Vanilina (Vl), e o Siringil com o fenol Siringaldeído (Sl), nas estações dos rios, no setor montante e dos canais de mangue (Figura 63A). A razão S/V apresentou a mesma tendência da variabilidade do Lambda e, em praticamente todas as estações, foram superiores à razão C/V. No entanto valores de S/V superiores a 1 foram verificados nos três setores da baía, principalmente no Rio São João (S/V=1,4), podendo ser um indicativo da predominância de plantas angiospermas lenhosas (Figura 63B). As razões [(Ad/Al).v] verificadas neste estudo, como indicativo de degradação do material por atividade microbiana, apresentaram valores elevados nas estações dos canais dos manguezais quando comparadas as demais estações. Porem somente uma delas, a Est. 3,88 km do local com cultivo de ostras, esteve com valor superior a 0,4, comprovando uma maior degradação dos compostos das ligninas nesta região pelos microrganismos, causando o aumento das formas ácidas da vanilina proveniente da degradação das formas aldeídicas e cetônicas (HEDGES; ERTEL 1982) (Figura 63C). Em geral, todos os compostos das ligninas, com exceção da razão C/V, manifestaram correlações positivas significativas ($p<0,05$) com os parâmetros MO, finos, carbono orgânico e a razão Feo:Clor.-*a* (Tabela 24).

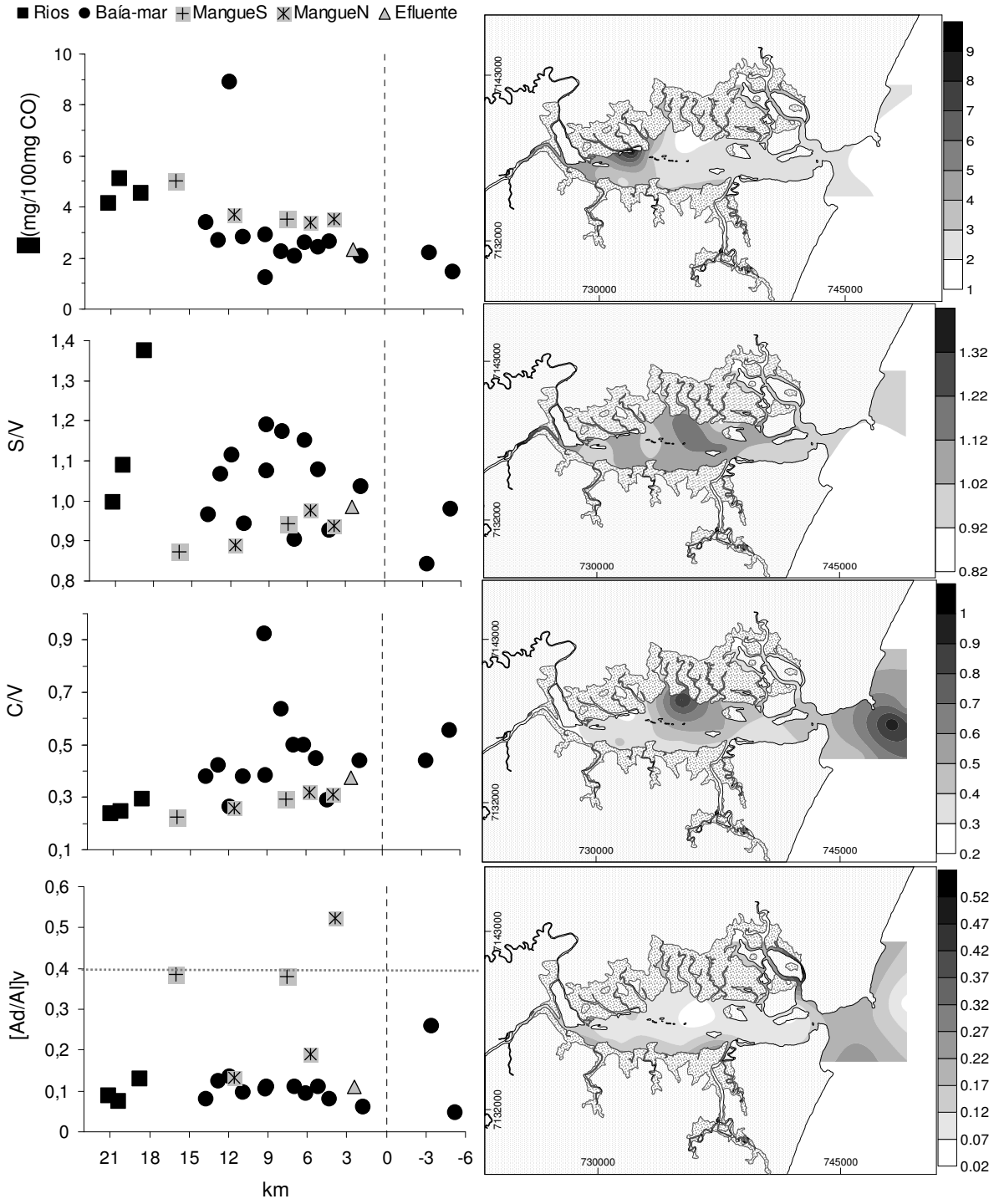


Figura 63: Distribuição espacial, da concentração das ligninas (**λ=C, V, S**) normalizado por carbono orgânico (mg/100mg CO); das razões **S:V**, **C:V** e **[(Ad/Al)v]** em relação a distância (km) da desembocadura (linhas tracejadas verticais) na Baía de Guaratuba. Linha tracejada horizontal indica degradação das formas aldeídicas e cetônicas [(Hedges *et al.* (1982)].

Tabela 24: Correlação de *Spearman* da distribuição do sedimento superficial espacial, entre os parâmetros granulométricos e geoquímicos (n=23) na Baía de Guaratuba. Em destaque as diferenças significativas a p<0,05.

	MO (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	CO (%)	N (%)	C:N	$\delta^{13}C$ ($^{o}/_{oo}$)	C:P	$\delta^{15}N$ ($^{o}/_{oo}$)	N:P	PI ($\mu.g^{-1}$)	PO ($\mu.g^{-1}$)
MO	1												
Areia	**-0,918**	1,000											
Silte	**0,935**	**-0,986**	1,000										
Argila	**0,620**	**-0,689**	**0,615**	1,000									
C	**0,628**	**-0,598**	**0,592**	0,480	1,000								
N	0,430	-0,436	0,425	0,354	**0,908**	1,000							
C:N	0,349	-0,303	0,322	0,076	0,128	-0,102	1,000						
$\delta^{13}C$	-0,568	0,447	-0,458	-0,240	**-0,567**	-0,415	-0,223	1,000					
CP	0,235	-0,203	0,208	0,096	0,313	0,194	0,319	-0,358	1,000				
$\delta^{15}N$	**-0,639**	0,530	-0,535	-0,361	**-0,611**	-0,505	-0,188	**0,786**	-0,157	1,000			
NP	-0,144	0,093	-0,109	-0,030	0,009	0,122	-0,039	-0,059	**0,739**	0,095	1,000		
PI	**0,647**	**-0,572**	**0,571**	**0,492**	**0,894**	**0,839**	0,061	**-0,523**	0,182	**-0,654**	-0,099	1,000	
PO	0,427	-0,397	0,381	0,366	**0,863**	**0,857**	-0,056	-0,370	-0,167	-0,487	-0,316	**0,820**	1,000
Feo:clorf	**0,740**	**-0,747**	**0,727**	**0,573**	**0,703**	0,520	0,259	**-0,705**	0,260	**-0,789**	-0,048	**0,590**	0,499
P	**0,822**	**-0,731**	**0,739**	0,414	**0,559**	0,400	0,377	**-0,614**	0,145	**-0,625**	-0,177	**0,621**	0,440
V	**0,743**	**-0,644**	**0,649**	0,353	0,462	0,271	0,465	**-0,570**	0,161	-0,530	-0,179	**0,563**	0,349
S	**0,752**	**-0,612**	**0,629**	0,282	0,449	0,278	0,376	**-0,638**	0,221	**-0,563**	-0,095	0,522	0,308
C	0,500	-0,347	0,379	0,042	0,179	0,127	0,134	**-0,574**	0,181	-0,375	-0,013	0,222	0,071
Lamb.	**0,751**	**-0,618**	**0,635**	0,295	0,456	0,281	0,419	**-0,640**	0,204	**-0,554**	-0,109	0,526	0,325
C/V	**-0,687**	**0,663**	**-0,645**	-0,428	-0,500	-0,306	-0,451	0,441	-0,157	0,441	0,133	**-0,566**	-0,381
S/V	0,102	0,014	0,019	-0,020	-0,040	-0,027	-0,462	-0,331	0,234	-0,278	0,339	-0,080	-0,175
[Ad/Al]v	0,295	-0,279	0,286	0,002	0,112	0,051	0,541	0,080	-0,004	-0,058	-0,221	0,098	0,112
P/(V+S)	0,282	-0,367	0,387	0,202	0,365	0,401	-0,228	-0,036	-0,219	-0,198	-0,199	0,299	0,419
pBl	**0,798**	**-0,726**	**0,726**	0,385	0,523	0,389	0,325	-0,490	0,054	**-0,551**	-0,232	**0,594**	0,439
pBn/p	0,348	-0,268	0,242	0,060	0,225	-0,008	**0,584**	-0,359	0,403	-0,399	-0,032	0,169	0,039

[Fonte: este estudo].

Tabela 24: Continuação – Correlação de *Spearman* da distribuição do sedimento superficial espacial, entre os parâmetros granulométricos e geoquímicos (n=23) na Baía de Guaratuba. Em destaque as diferenças significativas a p<0,05.

	Feo:clorf	P	V	S	C	Lamb.	C/V	S/V	[Ad/Al]v	P/(V+S)	pBl (mg/100mgCO)	pBn/p
		(mg/100mg CO)										
Feo:clorf	1,000											
P	**0,684**	1,000										
V	0,531	**0,918**	1,000									
S	0,547	**0,931**	**0,963**	1,000								
C	0,290	**0,613**	**0,647**	**0,734**	1,000							
Lamb	**0,536**	**0,922**	**0,979**	**0,993**	**0,737**	1,000						
C / V	-0,549	**-0,865**	**-0,940**	**-0,859**	-0,408	**-0,878**	1,000					
S / V	0,197	-0,020	-0,180	0,033	0,223	-0,034	0,318	1,000				
[Ad/Al]v	0,091	0,297	**0,441**	0,397	0,252	0,409	-0,375	-0,403	1,000			
P/(V+S)	0,425	0,219	-0,117	-0,096	-0,212	-0,122	0,015	0,174	-0,340	1,000		
pBl	**0,644**	**0,972**	**0,875**	**0,876**	0,531	**0,863**	**-0,864**	-0,080	0,314	0,301	1,000	
pBn/p	0,360	0,343	0,509	0,469	0,248	**0,478**	**-0,468**	-0,125	**0,534**	**-0,435**	0,308	1

[Fonte: este estudo].

5.4.1.2 Análise de agrupamento (*Cluster*)

A figura 64 apresenta o dendrograma da análise de Cluster realizada para 23 casos (estações) *versos* 15 varáveis (parâmetros). De uma maneira geral, os agrupamentos formados com amostras de sedimento superficial, demonstraram uma setorização regional semelhante observada para a coluna d'água (Capítulo 5.1). A análise de Cluster comprovou a ocorrência de três agrupamentos, porém com uma maior variabilidade na distribuição das estações entre os setores central e jusante. O agrupamento do setor montante, formado pelas estações dos rios, canais de mangue e as estações 13,7 e 11,8 km, foi caracterizado pelos elevados teores de finos, MO, e PI, altas razões C:N e concentrações das ligninas totais, principalmente da estação 11,8 km (Figura 64). No segundo agrupamento observam-se dois subgrupos, o primeiro representado pela mistura das estações montante, central e jusante, determinado pelos parâmetros C, N, PI e clorofila-*a*, e o segundo subgrupo formado pelas demais estações dos setores central e jusante, e do mar. Este subgrupo foi dominado por altos teores de areia e valores mais elevados dos isótopos $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$.

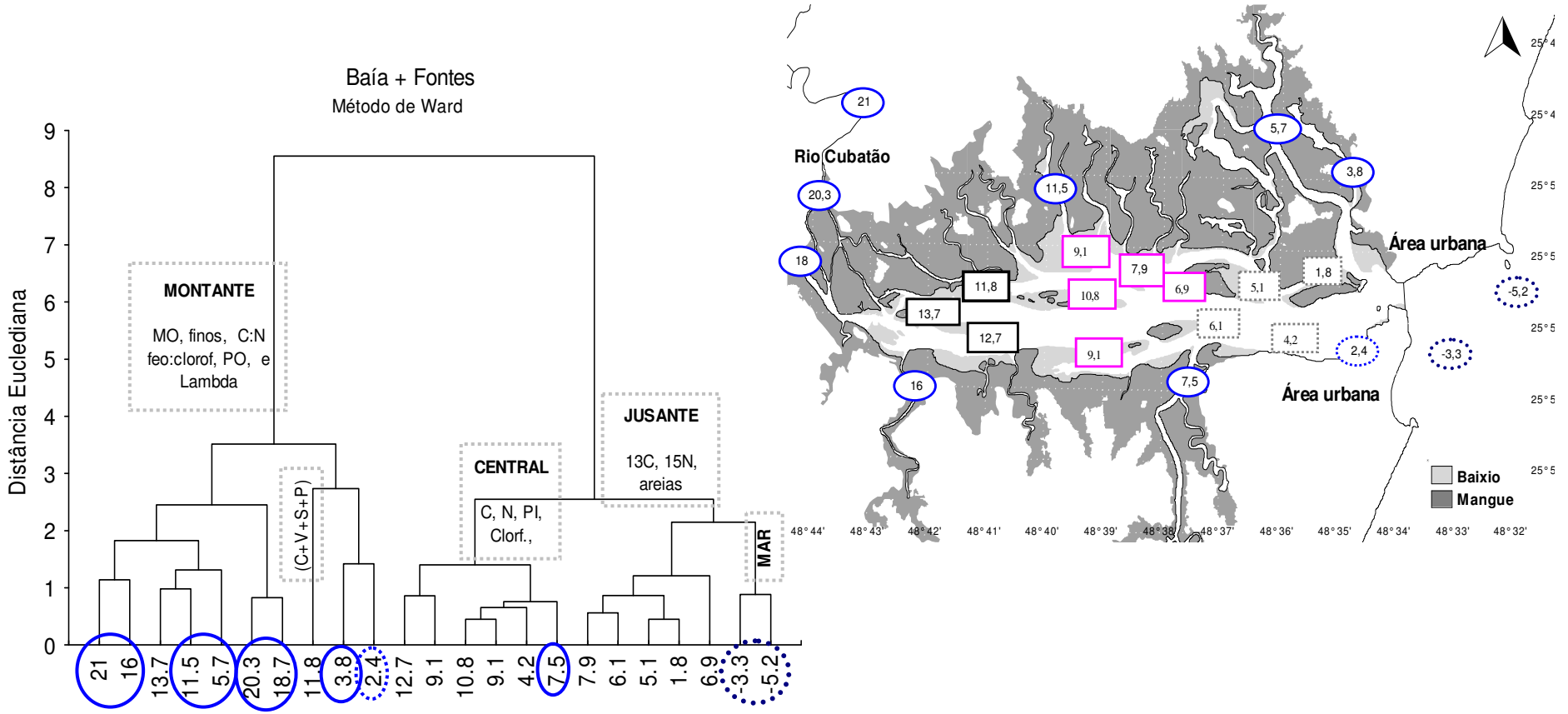


Figura 64: Dendograma da identificação espacial dos agrupamentos formados (23 casos x 15 variáveis) a partir dos resultados das amostras de sedimentos superficiais na Baía de Guaratuba. Os círculos representam as fontes (pontilhado menor o efluente, pontilhados maiores as estações do mar), os setores da baía estão representados por quadrados escuros (montante), claros (central), pontilhados (jusante) e o mar.

5.4.1.3 Composição elementar (C, N e P), isotópica e de ligninas das fases sedimentares

Foram analisados testemunhos, GT4 e GT7 representando o setor montante, GT9 o trecho de transição entre os setores central e jusante, e GT12 o setor jusante ao sistema (Figura 7F). Os dados granulométricos (Figura 65) e as taxa de sedimentação dos testemunhos (Tabela 25) foram publicados por Sanders (2005) e cedidos pelo mesmo para este trabalho. A distribuição dos parâmetros da quantidade e da qualidade da matéria orgânica em função da profundidade, analisados para cada testemunho, é apresentado nas figuras de 65 a 69.

A granulometria e a distribuição da matéria orgânica dos testemunhos (Figura 65) apresentaram uma variabilidade, evidenciando fases deposicionais diferenciadas entre os setores. Entretanto, todos os testemunhos apresentaram granulometria dominada por areia muito fina, variando de 65 a 90 % ao longo do gradiente espacial (GT4 a GT12) e com a profundidade. A contribuição dos sedimentos finos variaram de 5 a 53 %, sendo maiores nos sedimentos recentes do topo (0-20 cm) dos testemunhos, com exceção aos do GT12. Os teores de matéria orgânica acompanharam a tendência da distribuição dos sedimentos finos. Os gradientes foram mais acentuados nos testemunhos GT4 e GT7 do setor montante e menor no setor jusante.

As geocronologias de ^{210}Pb (Tabela 25) revelaram, em geral, a presença de três fases distintas em todos os testemunhos. A Fase I da superfície (0-6 cm) com taxas de sedimentação mais elevadas (0,68 a 1,65 cm.ano^{-1}), a Fase II da faixa de profundidade entre 6 a 19 e/ou 25 cm com taxas de 0,40 a 0,70 cm.ano^{-1}, e a Fase III além de 19 e/ou 25 cm de profundidade até a base dos testemunhos com taxas oscilando ao redor de 0,40 cm.ano^{-1}. Nota-se claramente uma mudança brusca da geocronologia entre a Fase II e III, que geralmente correspondeu a década de 60 (SANDERS, 2005), as datações em 35 cm em direção à base dos testemunhos alocaram esta fase a década de 30. A década de 60 teve inicio a exploração agrícola e desmatamento na planície fluvial da região, aumentando assim o aporte fluvial de sedimentos. Além disso, o GT12 também refletiu alterações a partir da década de 70, mas relacionados ao impacto maior da fonte marinha. O aumento da granulometria (areia fina) no topo do testemunho (GT12) é considerado efeito de maior transporte e deposição de sedimentos devido a mudanças do regime de circulação na desembocadura do estuário (SANDERS, 2005).

Tabela 25: Dados geocronológicos dos testemunhos GT4, GT7, GT9 e GT12, pelo método CRS realizado por Sanders (2005). Legenda: **Prof**.=profundidade (cm), **Dens**.=densidade, **CRS**=taxa de sedimentação (cm.ano^{-1}).

GT4			
Prof. (cm)	**Dens.**	**CRS (cm/ano)**	**Ano**
0-4	0,21	0,68	2000
4-8	0,21	0,67	1992
8-13	0,22	0,59	1983
13-19	0,23	0,52	1971
19-25	0,23	0,45	1959
25-35	0,24	0,41	1943

GT7			
Prof. (cm)	**Dens.**	**CRS (cm/ano)**	**Ano**
0-4	0,21	1,42	2003
4-8	0,28	0,73	1996
8-13	0,29	0,62	1987
13-19	0,29	0,48	1971
19-25	0,25	0,37	1945
25-35	-	-	-

GT9			
Prof. (cm)	**Dens.**	**CRS (cm/ano)**	**Ano**
0-4	0,42	0,73	1999
4-8	0,62	0,39	1990
8-13	0,43	0,42	1980
13-19	0,36	0,45	1968
19-25	0,45	0,40	1954
25-35	0,56	0,39	1936

GT12			
Prof. (cm)	**Dens.**	**CRS (cm/ano)**	**Ano**
0-4	0,23	1,65	2003
4-8	0,61	0,61	1994
8-13	0,70	0,44	1988
13-19	0,40	0,49	1976
19-25	0,41	0,45	1965
25-35	0,43	0,43	1934

[Fonte: este estudo].

A análise quantitativa dos constituintes C, N e P da matéria orgânica nos testemunhos permitiu identificar alterações do metabolismo (produção e degradação) e inferir sobre as origens (alóctone e autóctone) da matéria através das razões C:N, C:P, $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$ e os fenóis das ligninas. Desta forma, as variações dos componentes elementares da matéria orgânica (C, N e P) nos quatros testemunhos estudados, apresentaram as maiores concentrações no setor montante nos testemunhos GT4 e GT7, enquanto que o GT9 e GT12 foram semelhantes e obtiveram as menores concentrações. Ao analisar os perfis, foi possível evidenciar as três fases distintas em praticamente todos os testemunhos (Figura 66). As concentrações de todos os elementos nos perfis sedimentares tenderam a diminuir no topo (0-4 cm), manter concentrações homogêneas de 4 cm até 19 e/ou 25 cm, dependendo do testemunho, e um outro patamar estável adiante até a base, com os mais baixos valores dos parâmetros. Em contraste, o testemunho GT7 (próximo à desembocadura do Rio Cubatão) apresentou três fases geocronológicas distintas, as fases I e II caracterizaram-se por uma grande variabilidade nas concentrações dos parâmetros biogênicos enquanto que a III manteve-se mais estável.

As concentrações de Corg. variaram de 3,31 a 48,8 mg.g^{-1} (GT12 e GT7) com aumento na deposição superficial no GT12 e GT4, enquanto que os testemunhos GT9 e GT7

apresentaram uma diminuição nestas camadas. A variação na concentração do nitrogênio foi de 0,38 a 2,74 (GT12 e GT4), com diminuição das camadas superficiais somente no GT7. As concentrações de Ptotal variaram entre 108 a 334 ug.g^{-1} nos testemunhos GT12, GT9 e GT7, enquanto o GT4 apresentou as maiores concentrações entre 336 a 704 μg.g^{-1}, evidenciando uma região de retenção deste elemento. A contribuição das formas inorgânicas e orgânicas foi de 70 e 30 %, respectivamente, em relação a P total (Figura 64).

A distribuição vertical dos isótopos estáveis de carbono, o $\delta^{13}C$ (Figura 65) e de nitrogênio $\delta^{15}N$ apresentaram as mesmas tendências de distribuição do topo em direção a base, porem com maiores oscilações entre as fases deposicionais e os setores. Para o setor montante indicativo de fontes terrestre os isótopos $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ variaram de -26,3 a -27,9 e de -2,7 a 7,2 ‰, respectivamente, enquanto que no setor central (GT9) os valores de $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ oscilaram entre -24,2 a -25,2 e de 2,8 a 5,3 ‰, e no setor jusante (GT12) a variabilidade entre as camadas foi de -24,2 a -25,2 e de 2,8 a 5,3 ‰.

Em relação à distribuição da composição molecular dos fenóis das ligninas na coluna sedimentar, os testemunhos GT7 e GT4 apresentaram as maiores concentrações (Figura 68). Todos os testemunhos caracterizaram-se pela predominância e maior variabilidade vertical do grupo Sirengil com o fenol *Syringaldehyde* (S1), enquanto o grupo Cinamil manteve-se com concentrações menores dentro do mesmo patamar, do topo à base dos sedimentos. As razoes S/V e C/V apresentaram um decréscimo do topo à base dos testemunhos com duas fases distintas, uma mais perturbada correspondendo as Fases I e II determinadas pela geocronologia e distribuição de C, N e P, e outra correspondendo a Fase III, menos perturbada. Com exceção ao GT4, as mudanças do comportamento destas razões ocorreram entre a década de 50 e 70. O decréscimo destas razões do topo até a base indica que a acumulação de ambas as fontes vegetais proveniente de angiospermas lenhosas e não-lenhosas aumentaram no período mais recente em comparação ao passado (Figura 68).

A razão [Ad/Al]v, indicativo da degradação de fenóis de ligninas, apresentou no GT12 a maior degradação na década de 90 (Figura 69). A razão pBn/p, indicativa da influência de material terrestre, onde valores baixos indicam presença de material fitoplanctônico, este no entanto manteve-se dentro do mesmo patamar e com distribuição relativamente homogênea nos testemunhos. Algumas exceções foram observadas no GT12 em profundidades intermediárias e na base do GT9 indicando a presença de uma maior contribuição do fenol pBl. A combinação de todas as razões dos fenóis das ligninas sugere, que a acumulação de material terrestre e/ou do mangue aumentou do passado ao atual,

enquanto que a contribuição do material de origem fitoplanctônica se manteve estável. Entretanto, deve-se considerar que o material fitoplanctônico é mais degradável que o material da vegetação terrestre.

A figura 70 apresenta os perfis verticais das taxas de acumulação de C, N, P (PT-total, PI-inorgânico e PO-orgânico) e dos fenóis das ligninas normalizada por peso seco, nos sedimentos superficiais até cerca de 19-25 cm, onde ainda ocorre a diagênese recente, e as de acumulação final (AC) até a base dos testemunhos (Figura 69). Os maiores gradientes com decréscimos pronunciados foram detectados do topo até em torno de 10 cm correspondendo (1) a maior entrada de C com influência direta da interface água-sedimento e (2) seguida pela diagênese recente. As taxas de deposição nos topos dos testemunhos variaram consideravelmente, sendo as maiores na região montante (GT4 e GT7; AC=40 a 120 $gCm^{-2}.ano^{-1}$), caracterizada pela predominância de material vegetal, e menores por um fator de três nos setores central (GT9; AC=20 a 40 $gCm^{-2}.ano^{-1}$) e jusante (GT12; AC=10 a 30 $gCm^{-2}.ano^{-1}$), com mistura de material vegetal e fitoplanctônico. As taxas de acumulação final durante a Fase III anterior a década de 60, foram em geral por um fator de 4 menores em comparação as taxas de incorporação no topo dos testemunhos.

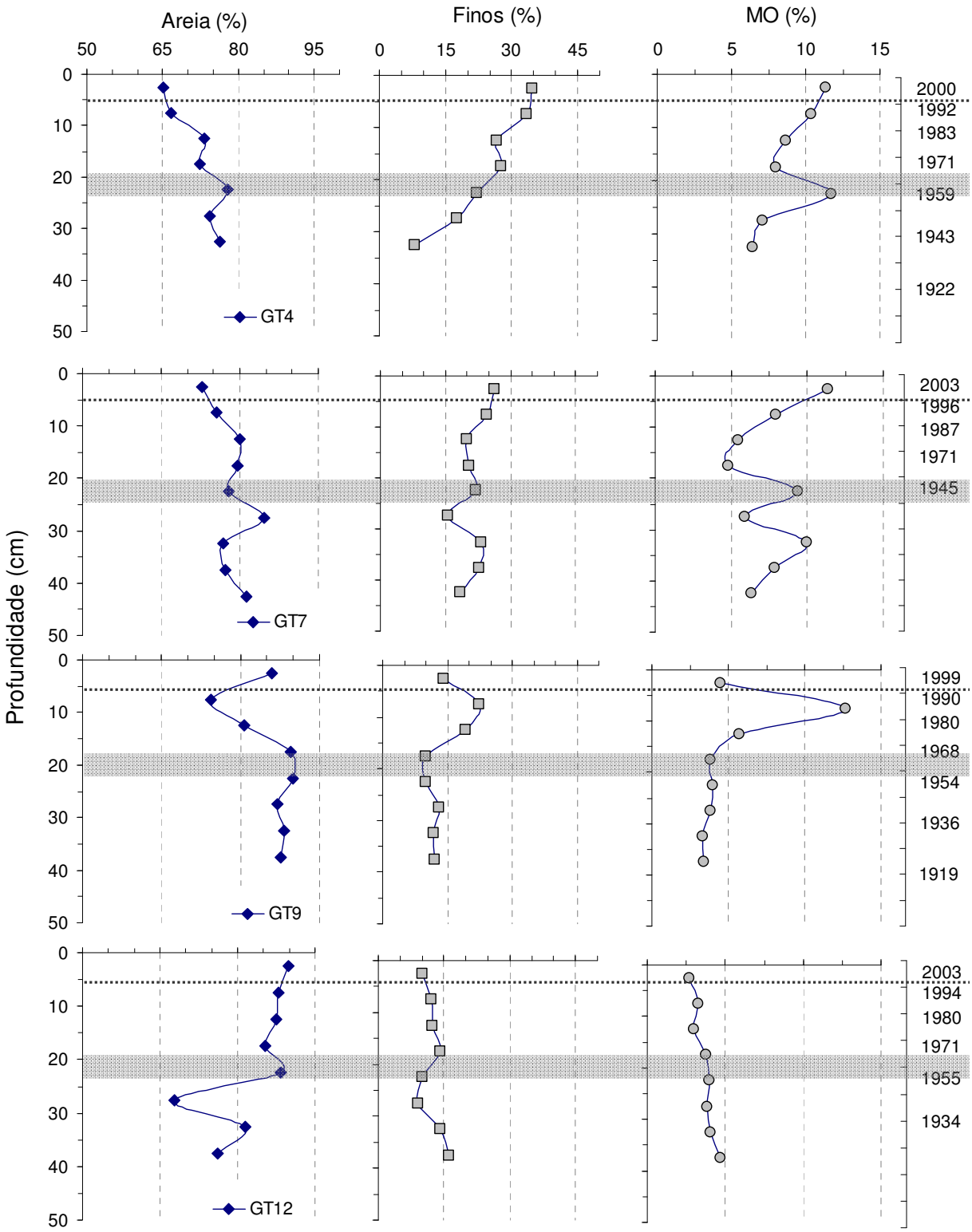


Figura 65: Perfil granulométrico: Areia, Finos e MO dos testemunhos GT4, GT7, GT9 e GT12 na Baía de Guaratuba. Linhas pontilhadas horizontais dividem a Fase I da Fase II e a barra a Fase II da III. [Fonte: Sanders (2005)].

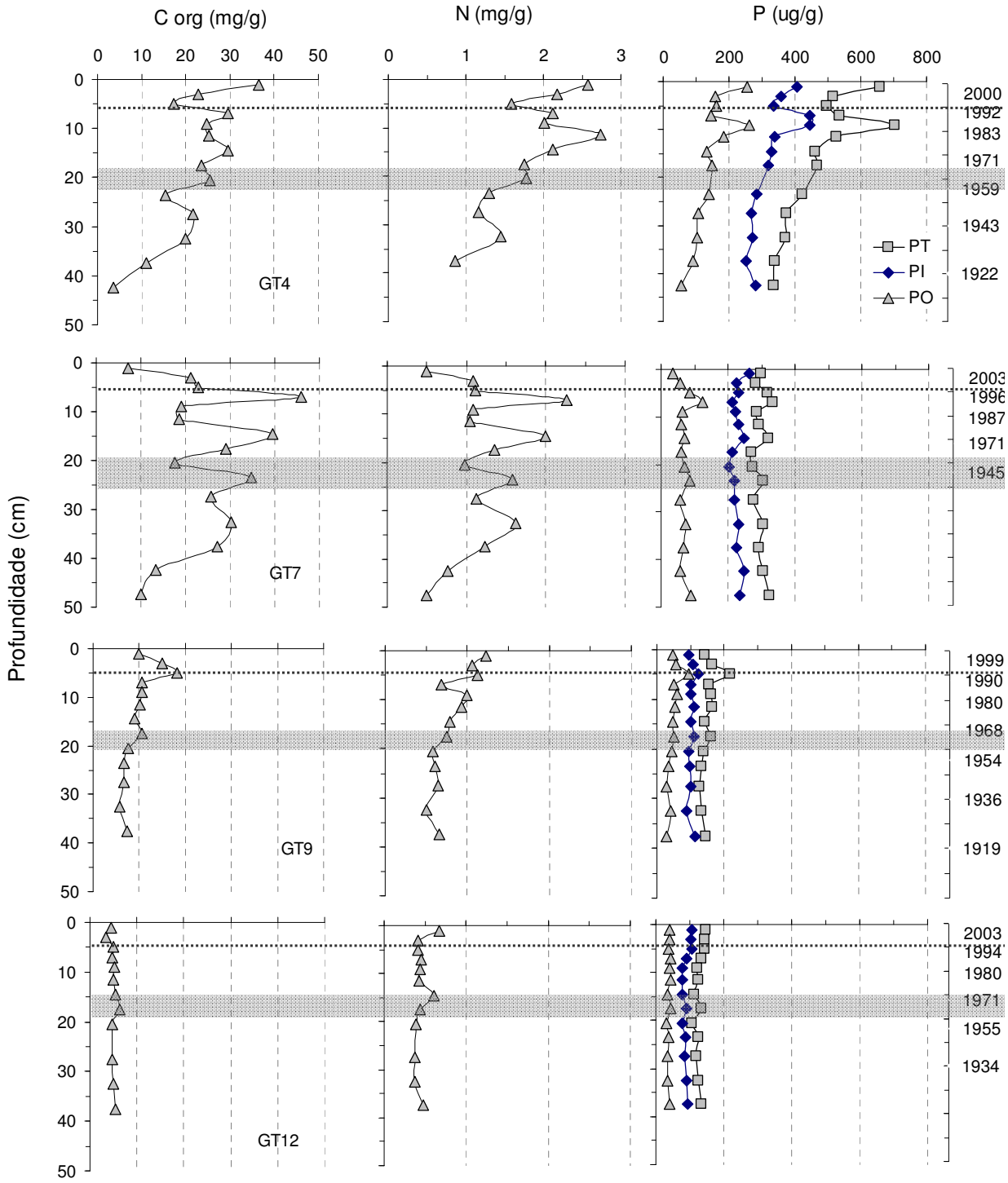


Figura 66: Perfil de Carbono orgânico, Nitrogênio e Fósforo dos testemunhos GT4, GT7, GT9 e GT12 na Baía de Guaratuba. Linhas pontilhadas horizontais dividem a Fase I da Fase II e a barra a Fase II da fase III. [Fonte: a datação foi realizada por Sanders (2005)].

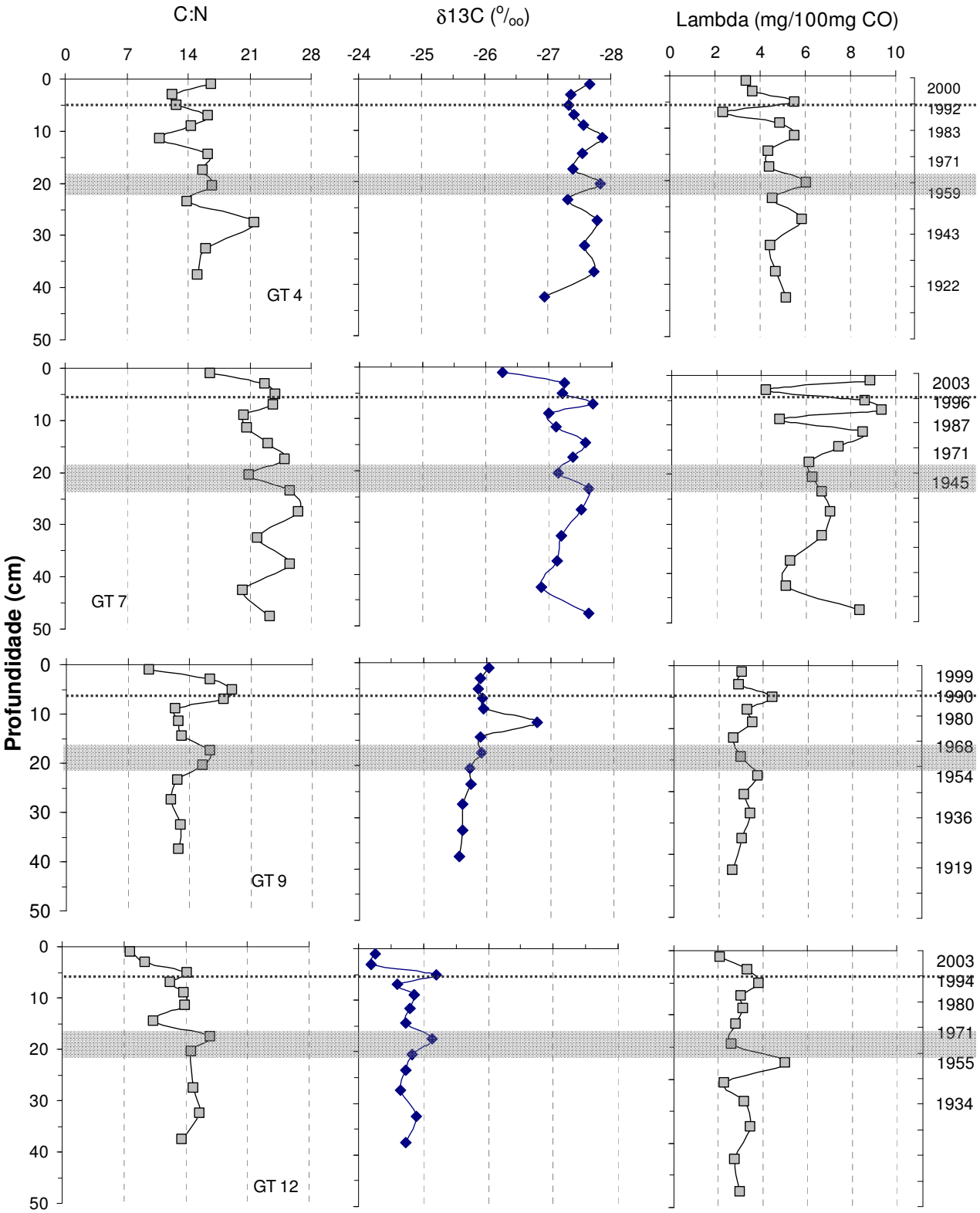


Figura 67: Perfil da razão **C:N**, do isótopo **$\delta^{13}C$** e do **Lambda** (somatório dos fenóis das ligninas) nos testemunhos GT4, GT7, GT9 e GT12 na Baía de Guaratuba. Linhas pontilhadas horizontais dividem a Fase I da Fase II e a barra a Fase II da fase III. [Fonte: a datação foi realizada por Sanders (2005)].

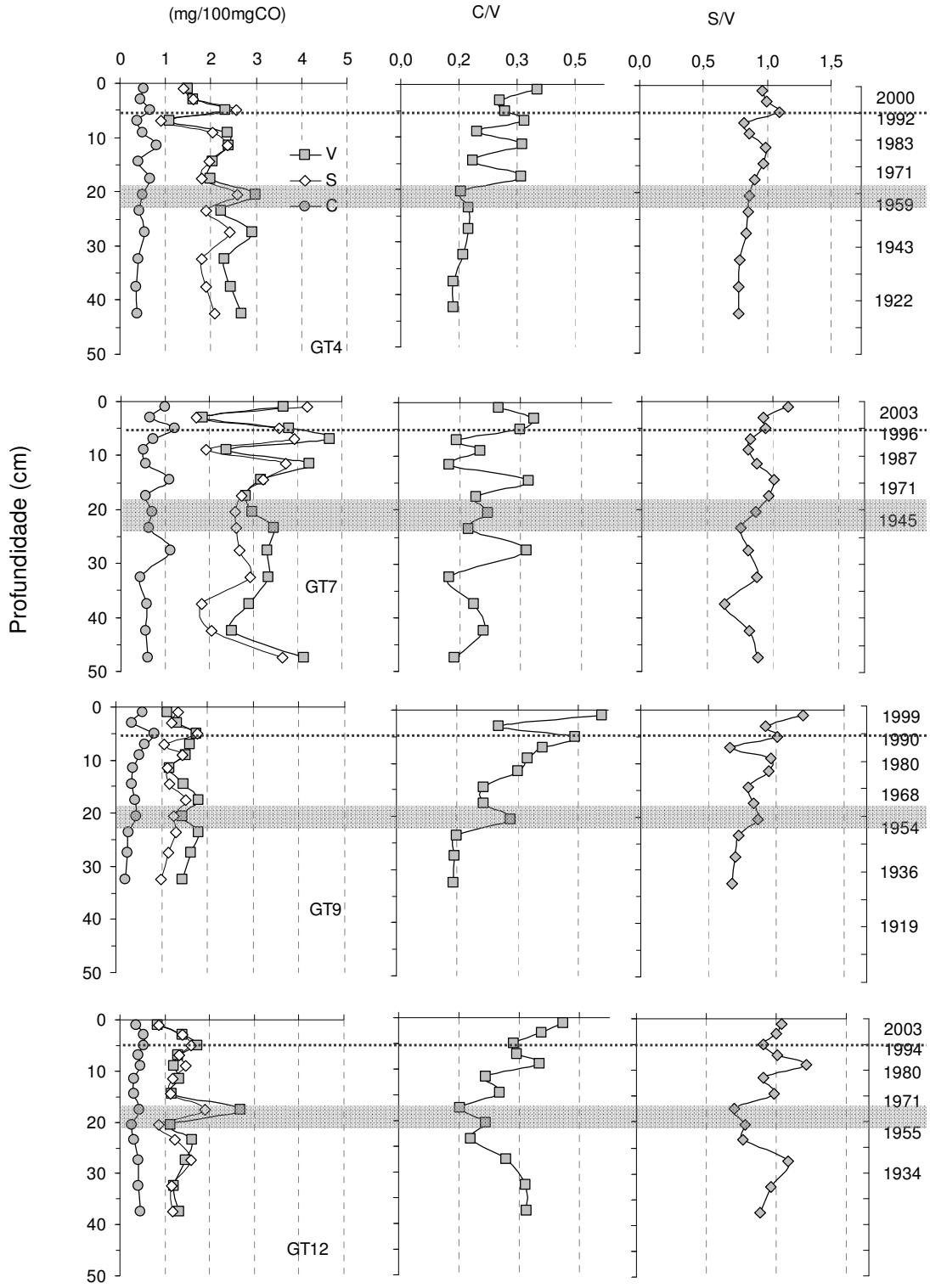


Figura 68: Perfil dos fenóis das ligninas Vanilil, Seringil e Cinamil, das razões Cinamil/Vanilil e Sinamil/Vanilil dos testemunhos GT4, GT7, GT9 e GT12 na Baía de Guaratuba. Linhas pontilhadas horizontais dividem a Fase I da Fase II e a barra a Fase II da fase III. [Fonte: a datação foi realizada por Sanders (2005)].

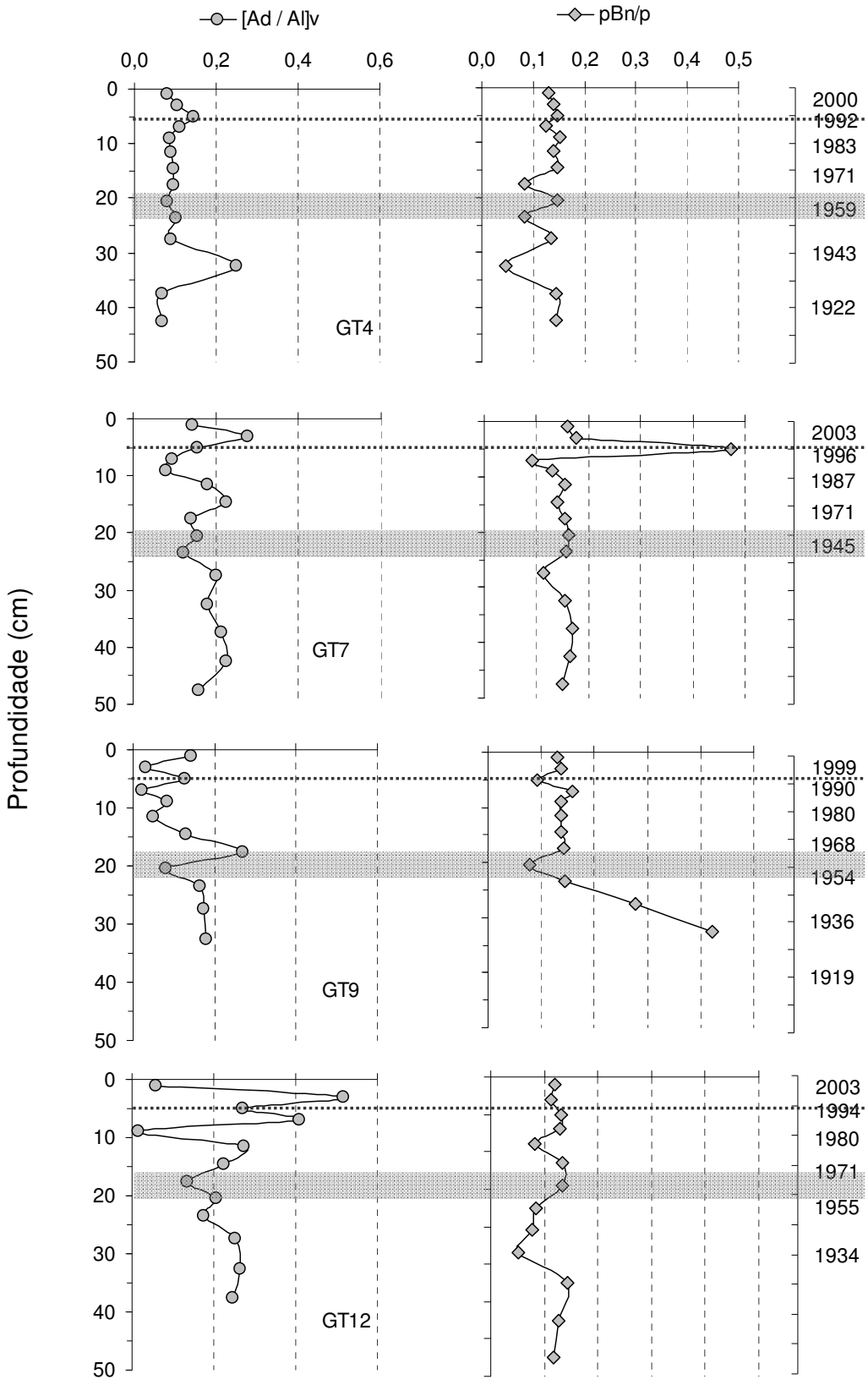


Figura 69: Perfil das razões dos fenóis das ligninas [(Ad/Al)v] e (pBn/p) dos testemunhos GT4, GT7, GT9 e GT12 na Baía de Guaratuba. Linhas pontilhadas horizontais dividem a Fase I da Fase II e a barra a Fase II da fase III. [Fonte: a datação foi realizada por Sanders (2005)].

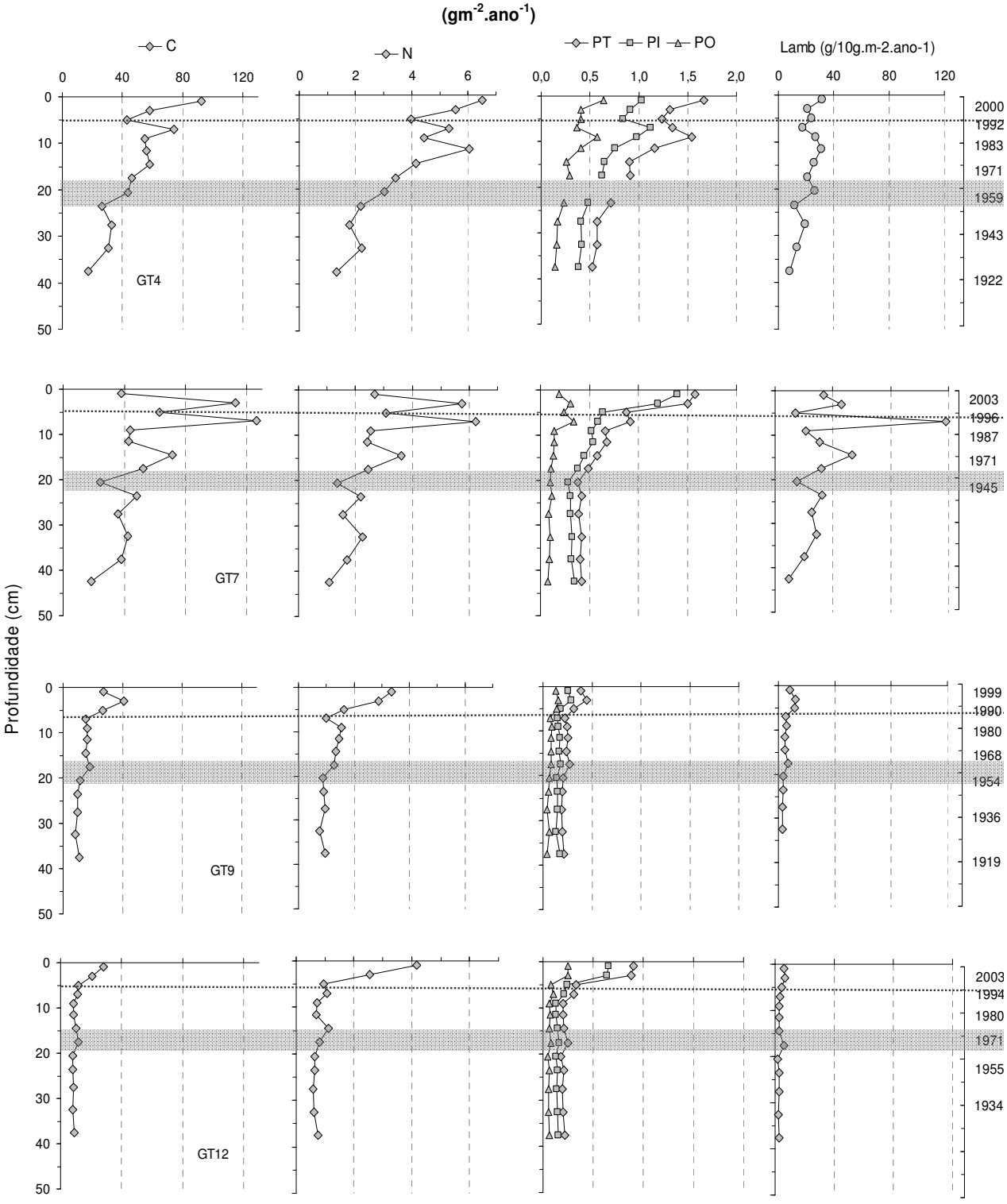


Figura 70: Perfil das taxas de acumulação do Carbono (C), Nitrogênio (N), das formas de fósforo total, inorgânico e orgânico (PT, PI e PO) e de Lambda (por peso seco) dos testemunhos GT4, GT7, GT9 e GT12 na Baía de Guaratuba. Linhas pontilhadas horizontais dividem a Fase I da Fase II e a barra a Fase II da fase III. [Fonte: a datação foi realizada por Sanders (2005)].

5.4.2 Discussão

Estuários de regiões tropicais e subtropicais úmidas contendo manguezais são considerados como retentores eficientes de matéria inorgânica e orgânica oriundo do aporte fluvial e da produção autóctone dos seus habitats. Os manguezais em particular, atuam como depósitos de sedimentos finos e elementos associados, como também, exportadores de constituintes dissolvidos que podem ser utilizados na coluna d´água e material foliar que pode ser depositado nos sedimentos do sistema adjacente (LEE, 1995; GOÑI *et al.,* 1997; LACERDA, 2001; JENNERJAHN; ITTEKKOT, 2002; GOÑI *et al.,* 2003).

A acumulação de matéria orgânica nos sedimentos representa, junto com a advecção lateral e a denitrificação, uma das vias principais de exportação (retirada) de elementos biogênicos do ciclo pelágico-bêntico do sistema. A quantidade e qualidade da matéria que acumula nos sedimentos dependem de inúmeros processos que interagem em escala temporal e espacial diferenciada. Processos tais como a dinâmica do regime hidrológico e sedimentológico, o balanço da produção e respiração, o grau de acoplamento dos processos biogeoquímicos entre a água e o sedimento, bem como a diagênese recente da matéria incorporada nos sedimentos de superfície. Nos sistemas ricos em matéria orgânica, a acumulação geralmente ocorre nos sedimentos sub-superficiais a partir dos 10 a 20 cm (BERNER, 1980; DAY *et al.,* 1989). A determinação da origem e da acumulação de matéria orgânica em sedimentos envolve o uso de diversos marcadores da matéria biogênica (MEYERS, 1997; HEDGES; KEIL, 1999; FRY, 2006) acoplado as estimativas de taxas de sedimentação através de, por exemplo, o radionuclídeo ^{210}Pb, que permite a reconstrução geocronológica da deposição das fases sedimentares ao longo dos aproximadamente 100 últimos anos (APPLEBY *et al.,* 1988; BERNER, 1980).

Em geral, aplica-se o modelo de mistura simplificado de duas fontes principais ou modelos mais abrangentes com múltiplas fontes adotando sinais característicos dos marcadores C:N e δ^{13}C (FRY, 2006). Quando as informações são incrementadas com os marcadores dos fenóis de ligninas e seus derivados, específicos para material terrestre e/ou dos manguezais, a interpretação da origem e a qualidade da matéria encontrada nos sedimentos é fortalecida de forma substancial. Trata-se de grupos de marcadores que diferenciam entre angiospermas lenhosas e não-lenhosas e gimnospermas, os compostos derivados permitem a indicação do grau de degradação do material vegetal nos sedimentos (PRAHL *et al.,* 1994; HEDGES; KEIL, 1999; MEYERS, 1997; GOÑI *et al.,* 2003; LERMAN

et al., 2004). Embora amplamente utilizada, a razão C:N possui algumas restrições pois pode subestimar a origem de material terrestre na presença de diversas fontes de carbono e também inclui a variabilidade do nitrogênio quando afetado por processos de denitrificação e adsorção de amônia à partículas (PURDUE; KOPRIVNJAK, 2007). Por outro lado, o $\delta^{13}C$ é mais sensível e adequado para aplicação dos modelos de mistura, pois somente abrange o carbono, mas também possui restrições na presença de múltiplas fontes e pelo seu fracionamento durante a sua propagação na rede trófica (FRY; SHERR, 1984; DEL-GIORGIO; FRANCE, 1996). De acordo com a literatura as razões C:N, por peso do plâncton variam entre 4 e 7:1 e de $\delta^{13}C$ ao redor de -19,5 ‰ a -20,5 ‰, a razão C:N da matéria em suspensão de rios tropicais entre 10 a 12 e $\delta^{13}C$ de -25 a -27 ‰, enquanto que a matéria orgânica vegetal terrestre e dos manguezais possui razão C:N em geral superior a 15:1 e $\delta^{13}C$ em torno de -28 ‰ a -28,7 ‰. (FRY; SHERR, 1984; PRAHL *et al.,* 1994; MEYERS, 1997; LERMAN *et al.,* 2004; FRY, 2006).

5.4.2.1 Origem da matéria orgânica nos sedimentos da Baia de Guaratuba

A maior deposição do carbono está associada aos sedimentos finos nas desembocaduras dos rios São João e Cubatão, no setor montante das amostras superficiais e nos testemunhos, bem como nos canais de mangue, devido a menor hidrodinâmica presente nestas áreas como já verificado por Zem (2005). De acordo com a literatura, a correlação entre o teor de finos e concentração de carbono orgânico geralmente é positiva e significativa, uma vez que partículas finas possuem maior área superficial e, desta forma, maior capacidade de adsorção da matéria orgânica (BERGAMASCHI *et al.,* 1997; KEIL *et al.,* 1998; HEDGES; KEIL, 1999; GORDON; GONI, 2004; MERTZ *et al.,* 2005). A natureza do nitrogênio é verificada pela correlação positiva com o carbono das amostras superficiais (R^2= 0,899) e dos testemunhos (R^2= 0,784) (Figura 71A), indicativo de que a maior parte do nitrogênio predomina na forma orgânica uma vez que os valores tendem a interceptar o zero (ANDREWS *et al.,* 1998; BERGAMASCHI *et al.,* 1997).

Neste estudo, os marcadores C:N, $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$ e fenóis de ligninas foram os mais apropriados para a determinação da origem da matéria orgânica, tanto nos sedimentos superficiais ao longo do gradiente estuarino, quanto nos testemunhos analisados. Foi observado um gradiente acentuado, com um decréscimo nas concentrações C, N, P de montante à jusante do sistema. Este gradiente foi acompanhado de alterações das relações C *vs* N, $\delta^{13}C$ *vs* C, e $\delta^{13}C$ *vs* C:N (Figura 71).

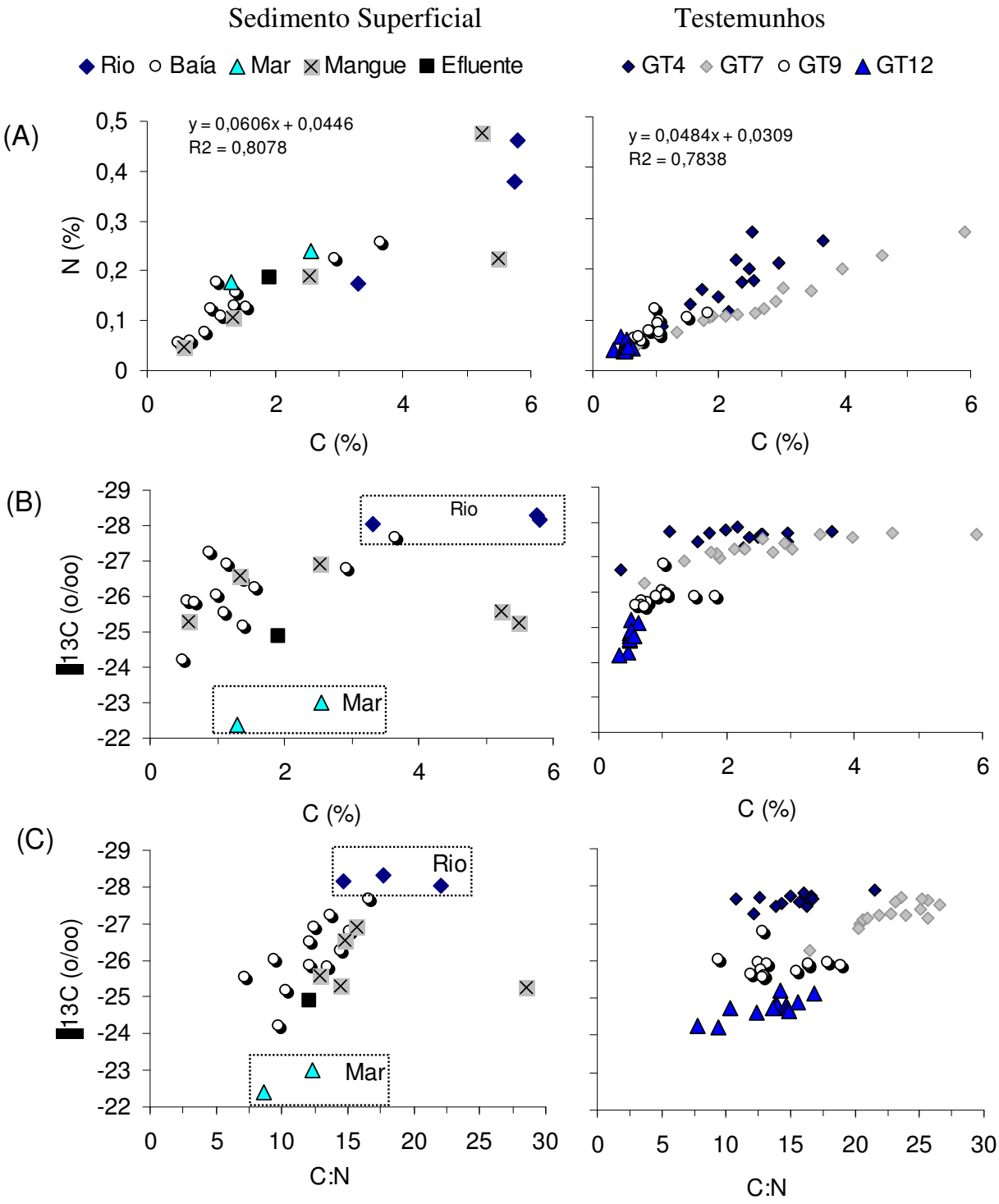


Figura 71: Relação entre as razões da composição da matéria orgânica nas amostras superficiais e testemunhos (GT4, GT7, GT9 e GT12). (**A**) **N**itrogênio *vs* **C**arbono; (**B**) $\delta^{13}C$ *vs* e C (**C**) razão $\boldsymbol{\delta^{13}C}$ ***vs*** **C:N**. Na campanha de junho de 2004 na Baía de Guaratuba.

Como referência para o cálculo da contribuição de matéria orgânica das fontes ao sedimento, aplica-se neste estudo o modelo de mistura simplificado adotando a presença de duas fontes principais, uma vez que os sinais de C:N e $\delta^{13}C$ nos sedimentos dos rios e dos manguezais se mantêm no mesmo patamar.

Aplicando-se o modelo de mistura de duas fontes para o cálculo da origem da matéria orgânica nos sedimentos superficiais, considerando o valor de -28,0 ‰ como representativo do somatório das fontes fluvial e do mangue e -20 ‰ de origem fitoplanctônica (GEARING *et al.,* 1984; FRY, 2006), estimou-se que a contribuição do material derivado de plantas terrestres e de manguezais para a MO dos sedimentos superficiais, esteve em torno de 95 a 90 % no setor montante, 75 a 50 % no setor central e jusante e 25 % na área costeira adjacente (Figura 62).

O setor montante, representado pelo testemunho GT4 (C:N= 10,8 a 21,5, C:P=163 a 575 e $\delta^{13}C$=-26 a -27,9 ‰), indicou uma predominância de material proveniente do manguezal e da fonte fluvial de 93 a 98 % e o GT7 (C:N=16,5 a 27,6, C:P=524 a 1441 e $\delta^{13}C$= -26,3 a -27,7), com exceção ao topo, de 86 a 96 %. Os setores central e jusante foram semelhantes na razão C:N, porém com diferenças na razão C:P e na composição isotópica $\delta^{13}C$. O setor central (GT9; C:N= 9,4 a 17,9:1, C:P= 345 a 678:1 e $\delta^{13}C$= -25,6 a -26,8 ‰) demonstrou uma mistura de 70 a 76 % de material proveniente dos manguezais e fontes marinhas ou autóctone, enquanto que o setor jusante (GT12) com valores menores de C:N (7,8 a 16,8:1) e C:P (214 a 416:1) e do isótopo $\delta^{13}C$ (-24,2 a -25,1 ‰) mais pesado, indicou que em torno de 52 a 65 % da MO era de origem terrestre e ou do mangue (DITTMAR *et al.,* 2001).

O isótopo $\delta^{15}N$ é também indicador de fontes terrestre ou marinha (≈ 3,0 e 8,6 ‰, respectivamente) (OWENS, 1987) e seu fracionamento assegura que todos os produtos de reação são mais leves que seus precursores e sujeitos as modificações que ocorrem durante tais transformações (HEDGES *et al.,* 1997; MEYERS, 1997; FREUDENTHAL *et al.,* 2001). A variabilidade observada para o $\delta^{15}N$, com valores inferiores a 2 ‰ nos sedimentos superficiais e testemunhos, deste trabalho pode estar relacionada a possíveis processos diagenéticos de fracionamento como amonificação, redução do nitrato e assimilação de nutrientes e principalmente de denitrificação no setor montante (HEDGES *et al.,* 1997; MEYERS, 1997; FREUDENTHAL *et al.,* 2001). Os valores observados encontram-se na faixa reportada para sedimentos estuarinos entre 5,9 ‰ (THORNTON; MCMANUS, 1994;

CARREIRA *et al.,* 2002; SANTOS, 2007) a 15,0 ‰ (MIDDELBURG; NIEUWENHUIZE, 1998).

Desta forma, a Baia de Guaratuba deve ser considerada como um retentor de matéria biogênica proveniente do aporte terrestre e dos manguezais de origem vegetal. Hipótese esta corroborada quando se avalia as razões dos compostos das ligninas correlacionado em relação à razão C:N e $\delta^{13}C$ como representada na figura 72. A relação do somatório dos grupos dos fenóis das ligninas representado por Lambda (λ) demonstra claramente tendência de maiores razões de S/V com sinais mais leves de $\delta^{13}C$, evidenciando a maior contribuição de plantas lenhosas ao longo do sistema estuarino e nas fases deposicionais (HEDGES; MANN, 1979; BERGAMASCHI *et al.,* 1997; HEDGES; KEIL, 1999; KEIL *et al.,* 1998; SOLOMON *et al*., 2000; GOÑI; HEDGES, 1992). Somente uma das estações, no mar apresentou C:N inferior a 10, Lambda (λ) inferior a 2 com $\delta^{13}C$ próximo a -22 ‰, considerados valores com influência marinha, porem com indícios de material terrestre, corroborando com a hipótese de que o estuário exporta material para áreas adjacentes (INGALL; CAPPELLEN, 1990; MEYERS, 1994; MEYERS; ISHIWATARI, 1993; KILLOPS; KILLOPS, 2003).

Hedges *et al*. (1988) propôs faixas de variação dos grupos vegetais baseado nas razões entre Siringil/Vanilil (S/V) e Cinamil/Vanilil (C/V) (Figura 72C). De acordo com este autor, as razões S/V e C/V na baía, estiveram distribuídas nas faixas encontradas para plantas angiospermas lenhosas, com S/V entre 0,6 a 1,2 e C/V entre 0,2 a 5. Geralmente, baixas razões S/V, associadas às altas razões C/V são provenientes de plantas vasculares não lenhosas (HEDGES; MANN, 1979) (Figura 72). No entanto, em plantas não lenhosas normalmente são encontradas maiores concentrações do Cinamil (HEDGES; PARKER, 1976).

De uma forma geral, as tendências verificadas no gradiente observadas nas amostras superficiais e na deposição ao longo dos testemunhos para todos os parâmetros, estão coerentes com os dados reportados para outros sistemas costeiros e estuarinos (Tabela 26). Porem, quando se compara os parâmetros como CO, as razões C:N, o isótopo $\delta^{13}C$ e o somatório das ligninas (C+V+S), observam-se valores mais elevados, principalmente nas estações dos rios, quando comparado a outros sistemas, caracterizando a Baía de Guaratuba um sistema influenciado diretamente pela drenagem continental e manguezais (Tabela 26).

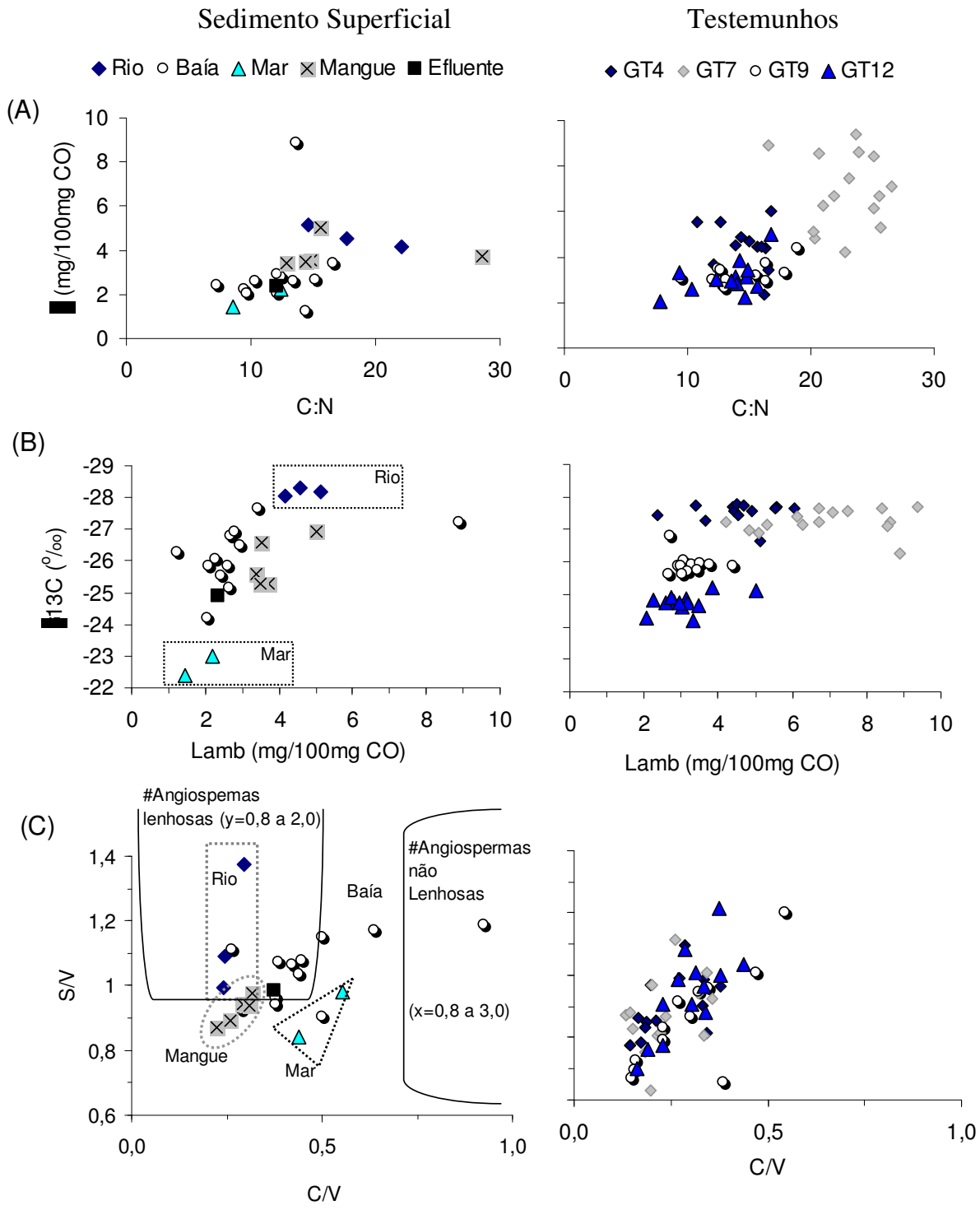


Figura 72: Relação entre as razões (**A**) **Lambda (λ)** ***vs*** **a razão C:N** e (**B**) **δ^{13}C** ***vs*** **Lambda** (**C**), relação das razões das ligninas **S/V** ***vs*** **C/V**, nas amostras superficiais e testemunhos (GT4, GT7, GT9 e GT12). Em destaque as fontes principais rio, mangue e mar. #=faixa de valores da distribuição dos grupos de plantas lenhosas proposto por Hedges *et al*. (1988). Para a campanha de junho de 2004 na Baía de Guaratuba.

Tabela 26: Comparação dos valores médios de Carbono Orgânico (**CO**), Razão **C:N, $\delta^{13}C$** e fenóis das **ligninas** encontrados nos compartimentos do sistema investigado com valores descritos para outros sistemas costeiros.

Local	Obs	CO (mg/g)	CN	$\delta^{13}C$ (‰)	Ligninas				
					λ	C/V	S/V	P/V	(Ad/Al)v
[1]**Estuário Rio São Francisco (SE/Al)**	Manguezal (sedimentos)	9,3	20,9	-25,2	0,4	0,05	0,8		0,2
	Água		8	-24,5					
[2]**Sistema Estuarino Lagunar Itapocu (SC)**	Carcinocultura – Norte da Laguna	49	22,9	-26					
[3]**Rio Paraíba do Sul**	Canal + usinas (sedimentos)		11,4	-16,5					
	Saída tubulão		13	-11,1					
	Fonte marinha		6,7	-21,8					
[4]**Lago Baikal**	Baixas temperaturas	35	6		0,3	0,6	0,4	0,7	
[5]**Margem Peruana**	Alta PPL (100 metros prof.)	6,6	10,7		0,6	0,5	2,7		1
[6]**Sistema Lagunar Mundaú-Manguaba**	Manguaba	37,4	9,0	-20,7	1,2	1,0	0,6	0,4	0,7
	Mundaú	29,5	8,8	-21,0	1,0	1,5	1,3	0,8	3,2
	Canal interno	2,6	7,5	-22,1	1,5	9,6	2,0	1,9	3,5
	Canal externo	1,9	9,2	-21,2	-	-	-	-	-
	Rios	19,6	12,8	-23,6	3,1	1,7	0,9	0,2	0,9
	Desembocadura rios	34,6	11,6	-22,4	2,6	0,6	0,8	0,5	0,4
	Solos	10,3	16,0	-15,5	1,6	1,5	1,2	0,4	0,7
[7]**Baía de Guaratuba Este estudo**	Rios	49,5	18,15	-28,17	4,61	0,26	1,15	0,29	0,10
	Manguezais	36,5	17,25	-25,92	3,83	0,28	0,92	0,19	0,32
	Estuário	13,9	12,21	-26,17	3,00	0,46	1,05	0,20	0,09
	Efluente	19,4	19,4	-24,88	2,34	0,37	0,98	0,26	0,11
	Mar	13,1	8,61	-22,39	1,83	0,50	0,91	0,26	0,15

[1]SANTOS (2007); [2]FRIETZEN (2007); [3]EKAU; KNOPPERS (1996); [4]OREM (1997); [5]BERGAMASCHI *et al.*, 1997; [6]Nazario (2008); [7]Este trabalho.

.

5.4.2.2 Taxas de sedimentação e acumulação da matéria biogênica

Sanders (2005) calculou as taxas de sedimentação da Baía de Guaratuba e relatou que estas vêm aumentando drasticamente desde a década de 1970. O método utilizado para o cálculo foi com ^{210}Pb - CRS e as taxas da coluna sedimentar como um todo variaram em média de 8,6, 4,6 e 9,1 mm.ano^{-1} nos setores a montante, central e jusante ao sistema, respectivamente. Segundo este mesmo autor, a alta taxa de sedimentação demonstra uma forte dinâmica com origem de sedimentos associada às diferentes fontes. Barbosa (1995) calculou o índice de sedimentação do estuário, baseado na fauna de foraminíferos, que forneceu uma taxa de 0,6 a 1,6 cm.ano^{-1}, com maior índice de sedimentação no setor jusante, o que juntamente com a fauna encontrada sugere um delta de maré enchente. Estas taxas devem ser consideradas como relativamente altas quando comparados as dos sistemas lagunares do litoral Fluminense (KNOPPERS *et al.,* 1999b), da Baía de Sepetiba (FORTE, 1996) e da Baía de Guanabara (GODOY *et al*., 1998), que variam entre 3 a 6 mm.ano^{-1}. Entretanto, as taxas de sedimentação registradas para a Baía de Guaratuba encontram-se no mesmo patamar observado nos estuários de Cananéia (SAITO *et al.,* 2000) e do Rio São Francisco (SANTOS, 2007), ambos com maior contribuição de manguezais.

O aumento observado nas taxas de sedimentação e nas concentrações de elementos biogênicos a partir da fase II em direção à superfície em todos os testemunhos, pode ser considerado como o efeito resultante do desmatamento associado a queimadas entre as décadas de 60 a 90 (PIETZSCH, 2007), ao aporte fluvial (SANDERS, 2005), a ocupação urbana irregular (KRUEGER, 2004) e a falta de tratamento de esgotos, uma vez que até 2003, a cidade de Guaratuba contava com apenas 30 % dos esgotos tratados (SANTOS, 2003). Cabe ressaltar que este aumento em direção à superfície naturalmente acontece, devido à diagênese recente, ou seja, decorrente da degradação da matéria orgânica. A acumulação final sem indícios de perturbação dos sedimentos ocorre a partir da fase sedimentar III, a entre 19-25 cm de profundidade (GT4, GT9 e GT12), e 13-19 cm GT7, ou seja, correspondente à década de 60 a 70. Entretanto, considerando os perfis de carbono, a acumulação de fato já se inicia a partir de 8-12 cm de profundidade nos testemunhos. A incorporação/ deposição na Fase I no setor montante (GT4 e GT7) variou entre 60 a 80 gCm^{-2}.ano^{-1}, e nos setores central e jusante, 27 e 20 gCm^{-2}.ano^{-1}, respectivamente. A produção primária pelágica medida foi de 120, 114 e 76 gCm^{-2}.ano^{-1} respectivamente nos setores montante, central e jusante (Figura 73).

Sob o pressuposto de que a fonte principal de carbono no sedimento fosse exclusivamente de origem fitoplanctônica (medida na coluna d´água), o carbono acumulado no sedimento na Fase III, estaria em torno 24, 8 e 11 % nos setores montante, central e jusante, respectivamente. Entretanto, sabe-se que uma fração considerável do material acumulado é proveniente do aporte continental e manguezal, conforme verificado através do $\delta^{13}C$ (-27, -25 e -24 ‰ de montante a jusante) da Fase III, representando cerca de 92, 72 e 58 % respectivamente para os setores montante, central e jusante. A contribuição do material de origem fitoplanctônica depositado na Fase III situou-se entre 7, 29 e 41 % (Figura 73).

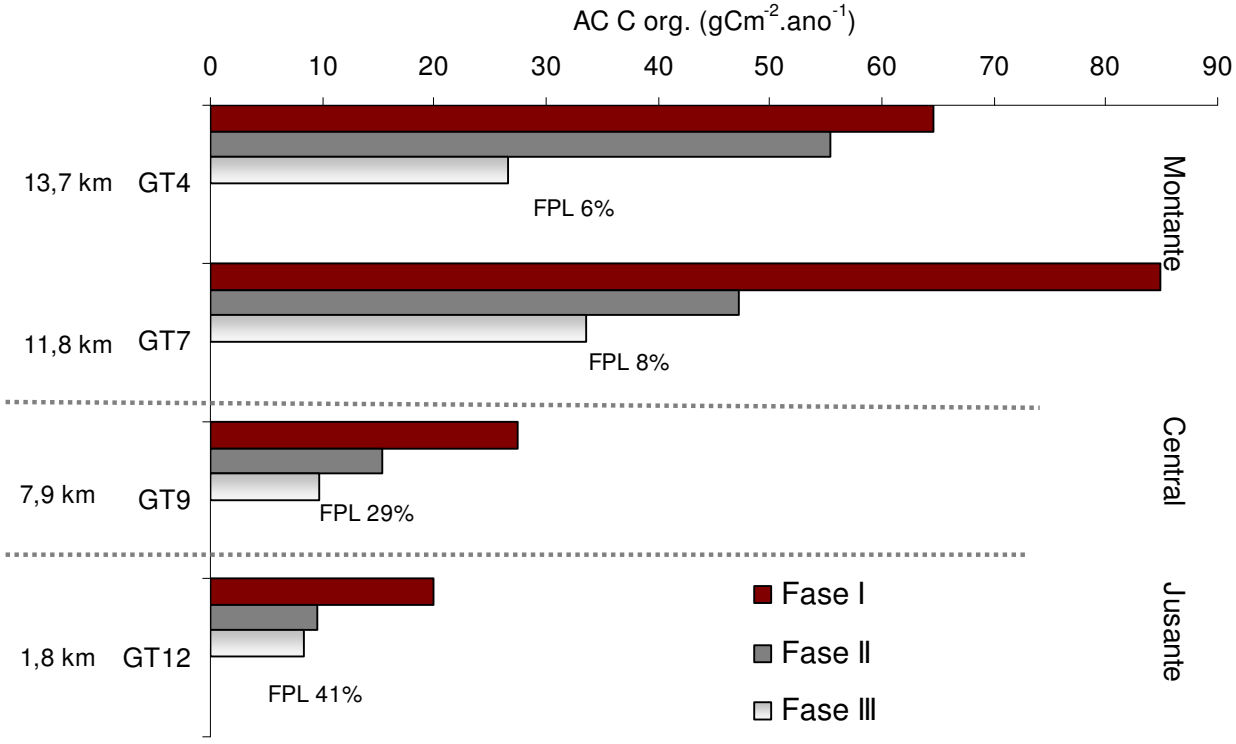


Figura 73: **AC**= carbono orgânico acumulado ($gCm^{-2}.ano^{-1}$) das fases sedimentares (I, II e III) dos testemunhos das regiões montante (GT4 e GT7), central (GT9) e jusante (GT12), estimativas do carbono fitoplanctônico (FPL= %) da Fase III, na Baía de Guaratuba.

A tabela 27 representa a acumulação de carbono orgânico terrestre, a PP pelágica e as concentrações das ligninas nas três fases (I, II e III) nos testemunhos GT4, GT7, GT9 e GT12. A tabela mostra claramente uma maior deposição de CO terrestre e ligninas normalizadas por peso seco na fase II, seguida de uma menor contribuição do carbono fitoplanctônico, principalmente no setor montante. Fato este corroborado pelas observações feita por Pietzsch

(2007) em seu trabalho, analisando níveis de HPAs da coluna sedimentar no setor montante, onde constatou uma deposição de HPAs pirogênicos – atribuindo à queima de vegetação – entre a década de 70 a 90, reforçando a hipótese de que a contribuição da drenagem continental associado a intenso uso do solo (queimadas), favoreceu a entrada e o acúmulo de material terrígeno próximo à desembocadura dos rios.

Tabela 27: Sumário das estimativas da acumulação (**AC**) de carbono orgânico terrestre e da **PPL (%),** das **Ligninas** totais normalizadas por peso seco (mg/10g.p.s.) e de **Lambda** (C+V+S) normalizado por carbono orgânico (mg/100mgCO), nas fases sedimentares (I, II e III) dos testemunhos das regiões montante (GT4 e GT7), central (GT9) e jusante (GT12) na Baía de Guaratuba.

		Montante		**Central**	**Jusante**
		GT4	**GT7**	**GT9**	**GT12**
PPL ($gCm^{-2}ano^{-1}$)	**Pelágico**	123,0	123,0	114,4	77,5
AC-COterrestre (%)	**F I**	94,2	88,9	74,2	56,9
	F II	95,3	91,5	74,1	60,3
	F III	92,3	91,7	70,7	59,4
AC-PPL (%)	**F I**	5,8	11,1	25,8	43,1
	F II	4,7	8,5	25,9	39,7
	F III	7,7	8,3	29,3	40,6
AC-Lignina (mg/10g.p.s.)	**F I**	9,3	15,8	5,1	1,3
	F II	12,5	20,7	3,3	1,7
	F III	7,1	16,6	2,2	1,6
AC-Lambda (mg/100mgCO)	**F I**	3,7	7,8	3,5	3,1
	F II	4,8	7,1	3,2	3,1
	F III	5,0	6,6	3,1	3,1

[Fonte: este estudo].

6 CONCLUSÕES

6.1 COMPORTAMENTO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E NUTRIENTES DA COLUNA D'ÁGUA AO LONGO DO GRADIENTE ESTUARINO:

- A distribuição dos parâmetros físico-químicos, em relação à salinidade e a distância, evidencia um comportamento do tipo não conservativo para todos os elementos estudados, exceto o silicato. O aporte da drenagem continental, as condições hidrodinâmicas (marés) e meteorológicas atuaram diretamente na variabilidade dos processos estudados. A distribuição espacial dos nutrientes reflete principalmente a contribuição de material proveniente dos rios, principalmente o Rio Cubatão que foi a principal fonte de nitrato. Além disso, os resultados deste estudo demonstram a influência dos manguezais nos processos do transporte de material detectada nas variáveis pH, SH, CO_2, N:P, NID, PT.
- A partir dos padrões de distribuição espaço-temporal das variáveis analisadas foi possível comprovar a divisão do sistema em 3 compartimentos pelágicos: montante influenciado pelo aporte fluvial de água e matéria, o central pelo aporte de matéria dos manguezais e o jusante pela influência marinha. No período chuvoso de verão, com elevadas concentrações de nutrientes e clorofila-*a*, e baixos valores de Secchi, o setores se deslocam no espaço de montante para jusante.
- O sistema pelágico do estuário se comporta como um sumidouro de nutrientes. Os três setores se comportaram de forma diferenciada. O setor central apresentou as maiores transformações dos parâmetros estudados, funcionando assim como um sumidouro de nutrientes e fonte de biomassa fitoplanctônica.
- A detecção dos aportes laterais só foi possível em razão do maior número de pontos amostrados entre as salinidades 0 e 5, incluindo as desembocaduras dos canais de maré dos mangues e seu interior, seguindo o gradiente salino até a desembocadura do sistema. Tais aportes foram mais acentuados durante eventos extremos de maior pluviosidade e lavagem dos manguezais pelas fontes fluviais, tal como em março de 2006.
- As altas concentrações de CO_2 e os níveis de saturação do OD sugeriram a predominância de heterotrofia em relação à autotrofia, principalmente no setor montante e central nos períodos de maior aporte fluvial.

6.2 BALANÇO DE MASSA DE ÁGUA, SAL, NUTRIENTES E O METABOLISMO

- ✓ A aplicação do modelo LOICZ para a Baía de Guaratuba, que pressupõe condições de estado estável do sistema, acoplada à estatística prévia da definição dos compartimentos, permitiu inferir sobre o balanço de água, sal e nutrientes do sistema, como também, os processos de transformação da matéria e o metabolismo dos três compartimentos e a sua variabilidade sazonal. A aplicação do modelo compartimentalizado foi mais adequada para a caracterização da variabilidade espacial e contribuição relativa dos setores nos fluxos de água e matéria, como também, o metabolismo do estuário.
- ✓ O modelo estimou o tempo de residência media anual para a baía como um todo em 8,9 dias e 6,4 dias quando se considera a compartimentação (três setores) do estuário. Sazonalmente, o tempo de residência da baía como um todo variou nos períodos seco e chuvoso entre 10 e 5 dias, respectivamente. O balanço estimou que a Baía de Guaratuba exporta água para área costeira adjacente na taxa de $5{,}34.10^{6}.m^{3}.d^{-1}$ na estação seca (inverno) e $8{,}03.10^{6}.m^{3}.d^{-1}$ durante a estação chuvosa (verão).
- ✓ Em geral, o balanço de massa médio anual do sistema e seus compartimentos indicaram predominância de metabolismo autotrófico. Entretanto, o período chuvoso foi heterotrófico (respiração de matéria orgânica e fonte líquida de CO_2 para a atmosfera), para o setor central e autotrófico para os demais setores, enquanto que no período seco o setor jusante passou a ser heterotrófico e os demais autotróficos.
- ✓ A fixação do N supera a denitrificação tanto em escala anual como sazonal, nos períodos chuvoso e seco, no balanço efetuado para um único compartimento (modelo de 1caixa). Quando analisados os 3 compartimentos (modelo de 3 caixas) foi observada fixação líquida do nitrogênio somente no setor montante ao sistema, demonstrando que a principal fonte de nitrogênio é o aporte continental via drenagem dos rios São João e Cubatão.

6.3 ESTIMATIVAS DA PRODUÇÃO PRIMÁRIA PELÁGICA

- ➢ As taxas de produção primária pelágica líquida (PPL) e bruta (PBL) anual da Baía de Guaratuba foram 106 e 176 $gCm^{-2}.ano^{-1}$, respectivamente, ou seja a PPL foi 60 % da PPB, corroborando com a autotrofia. A PPL dos setores jusante, central e montante foram 76,4, 114 e 123 $gCm^{-2}.ano^{-1}$, respectivamente, perfazendo 53, 53 e 74 % da PPB. A produção primária foi potencialmente limitada pelo fósforo inorgânico dissolvido (PID) no setor montante e pelo nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) no setor jusante. De acordo com

o estoque de nutrientes, clorofila-*a* e as taxas de PPL, o sistema pelágico do estuário pode ser classificado como mesotrófico.

- A calibração do modelo empírico Cole e Cloern (1987) com as estimativas *in situ* da produção primária resultou nas seguintes equações:

$$Y(PPB)=270,6Ln(B.Zp.Io)-2074 \ (R^2=0,82) \text{ e}$$

$$Y(PPL)=230,1.Ln(B.Zp.Io)-18287 \ (R^2=0,76.)$$

- A produtividade primária bruta (PPB) anual estimada através do modelo a partir de dados pretéritos e os obtidos neste estudo foi em média 147 $gC.m^{-2}.ano^{-1}$. O setor central foi o mais produtivo com 236 e 120 $gCm^{-2}.ano^{-1}$ nos períodos chuvoso e seco respectivamente. A produção primária nos canais de mangue, estimada com o modelo, correspondeu à 12 % da produção pelágica total do estuário.

6.4 ORIGEM E DESTINO (ACUMULAÇÃO) DE MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS DO SISTEMA

- Os padrões de distribuição dos compostos orgânicos e parâmetros geoquímicos - sedimentológicos e suas modificações nos sedimentos ao longo do gradiente estuarino (rio-mar), avaliados neste estudo refletem semelhança com a compartimentação do sistema pelágico. O gradiente observado foi bem definido pelas razões C:N e $\delta^{13}C$, que evidenciaram o aporte de material vegetal terrestre nas regiões de rios e um aumento da contribuição de matéria da produção primária autóctone nos canais de mangue, setores central e jusante. Conforme o $\delta^{13}C$ observado, a contribuição terrestre/mangue nas amostras superficiais foi de 80-90 % no setor montante, 50-70 % no central e 25-50 % jusante, enquanto que no mar esteve em torno de 15-20 %.
- A associação dos parâmetros analisados, como a determinação dos fenóis das ligninas, permitiu corroborar a influência de material vegetal no sistema, principalmente nos rios, manguezais e no mar. A razão entre os grupos fenólicos (S/V=0,84-1,38 e C/V=0,22-0,92) representou predominantemente a ocorrência de angiospermas lenhosas.
- Em relação às faces deposicionais, as taxas de sedimentação com ^{210}Pb (contagem gamma) variaram de ~ 0,42 a 0,70 $cm.ano^{-1}$ para todo o sistema (SANDERS, 2005). As taxas de acumulação nos sedimentos apresentaram visualmente três fases deposicionais em todos os setores, com uma fase de deposição atual (F1) entre 0-6 cm com maior destaque da diagênese recente de carbono, uma fase intermediária (FII) entre 10-25 cm e a uma fase final (F III, >25 cm) de acumulação até a base dos testemunhos.

- As taxas de deposição de carbono na superfície de montante para jusante variou de 90 a 30 $gCm^{-2}.ano^{-1}$, enquanto a acumulação final na Fase III foi de 5 a 10 $gCm^{-2}.ano^{-1}$, respectivamente. A partir dos resultados obtidos da produtividade no sistema pelágico e a relação da contribuição entre o material terrestre e fitoplanctônico estimado pelo modelo de mistura com o $\delta^{13}C$, estima-se que aproximadamente 8 a 22 % de carbono oriundo da produção primária acumulam nas camadas mais profundas do sedimento, ou seja, é removido do sistema.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, P.C.; GRANÉLI, E.; ODEBRECHT, C.; KITZMANN, D.; PROENÇA, L. A.; RESGALLA Jr. C. Effect of fish and mesozooplankton manipulation on the phytoplankton community in the Patos Lagoon estuary, Southern Brazil. **Estuaries**, v. 17, p. 575-584, 1994.

ABREU, P.C.O.V.; HARTMANN, C.; ODEBRECHT, C. Nutrient-rich saltwater and its influence on the phytoplankton of the patos Lagoon Estuary, Southern Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 40, p. 219-229, 1995.

AIDAR, E.; GAETA, S.A.; GIANESELLA-GALVÃO, S.M.F.; KUTNER, M.B.B.; TEIXEIRA, C. Ecossistema costeiro subtropical: nutrientes dissolvidos, fitoplâncton e clorofila-a e suas relações com as condições oceanográficas na região de Ubatuba, SP. **Publicação Especial do Instituto Oceanográfico**, v.10, p. 9-43, 1993.

ALONGI, D.M. **Coastal ecosystem processes**. CRC Press.: Ed. Boca Raton. 1998, 419 p.

ANEEL. **Agência Nacional de Energia Elétrica, 2005. Disponível em:**. http://www.aneel.gov.br/area. Acesso em 4 de abril de 2006.

ANANDRAJ, A.; PERISSINOTTO, R.; NOZAIS, C. A comparative study of microalgal production in a marine versus a river-dominated temporarily open/closed estuary, South Africa.: **Estuarine, Coastal and Shelf Science,** v. 73, p. 768-780, 2007.

ANDREWS, J.E.; GREENAWAY, A.M.; DENNIS, P.F. Combinated carbon isotope and c/n ratios as indicators of source and fate of organic matter in a poorly flushed, tropical estuary: Hunts Bay, Kingston Harbour, Jamaica.: **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v 46, p. 743-756, 1998.

ANDRIGUETTO, J.M.F. **Sistemas técnicas de pesca e suas dinâmicas de transformação no litoral do Paraná, Brasil.** Curitiba. 1999, 241 f. Tese (Doutorado em Meio Ambiente e Desenvolvimento). Universidade Federal do Paraná.

ANGULO R.J. **Geologia da Planície Costeira do Estado do Paraná**. São Paulo. 1992, 334 f. Tese (Doutorado em Geociências), Universidade de São Paulo.

ANGULO, R.J. Variações na configuração da linha de costa no Paraná nas últimas quatro décadas**. Boletim Paranaense de Geociências**, Curitiba, v. 41, p. 52-72, 1993.

APPLEBY, P. G.; NOLAN, P.J.; OLDFIELD, F. ^{210}Pb dating of lake sediments and ombrotrophic peats by gamma easy**. The Science of the Total Environment** v. 68, p. 157-177, 1988.

ARAR, E.J.; COLLINS, G.B. In vitro Determination of Chlorophyll-a and Phaeophytin-*a* in Marine and Freshwater Phytoplankton by Fluorescence. In: USEPA **Methods for the Determination of Chemical Substances in Marine and Estuarine Environmental Samples**. Washington: EPA Reprint, Turner Designs, 1992. Cap. 2.

ASMUS, R. Field measurements on seasonal variation of the activity ofprimary producers on a sandy tidal flat in the Northern Wadden Sea. **Netherlands Journal of Sea Research** v. 16, p. 389-402, 1982.

ASPILA, K.I.; AGEMIAN, H.; CHAU, A.S.Y. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. **Analyst,** v. 101, p. 187-197, 1976.

BALZER, W.; POLLEHNE, F.; ERLENKEUSER, H. Cycling of organic carbon in a coastal marine system. In: SLY, PG. **Sediment and Water Interaction,** Berlin: Springer Verlag, 1986, p. 325-330.

BARBOSA, C.F. Foraminifera e arcellacea (Thecamoebia) recentes do estuário de Guaratuba, Paraná, Brasil**. Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 67, n. 4, p. 465-492, 1995.

BARROS JR., F.C.R. **A macrofauna bentônica em praias arenosas dos arredores da Baía de Guaratuba (PR)**, Brasil. São Paulo, 1997. 70 f. Dissertação (Mestrado em Biociências), Universidade de São Paulo.

BAUMGARTEN, M.G.; NIENCHESKI, L.F.H.; KUROSHIMA, K.N. Qualidade das Águas Estuarinas Que Margeiam O Município do Rio Grande (RS): Nutrientes e Detergente Dissolvidos. **Atlântica**, Rio Grande, v. 17, p. 17-34, 1995.

BERGAMASCHI, B.A.; TSAMAKIS, E.; KEIL, R.G.; EGLINTON, T.I.; MONTLUCON, D.B.; HEDGES, J.I. The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru margin sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v.61, n.6, p.1247-1260, 1997.

BERGAMASCO, A.; SPEZIE, G.; PASCHINI, E.; ZAMBIANCHI, E.; RIVARO, P.; BOTTINELLI, C.; GROTTI, M.H. Meso CLIMA 98 experiment: preliminary analysis and data interpretation. Final Proc**. I CONVEGNO NAZIONALE DELLE SCIENZE DEL MARE**. Ischia, (Italy). 11-14 Nov. 1998.

BERLINSKI, N.; BOGATOVA, Y.; GARKAVAYA, G. Estuary of Danube. **Hdb. Env. Chem.** v. 5, p. 233-264, 2006.

BERNER, R.A. Authigenic mineral formation resulting from organic matter decomposition in modern sediments. **Fortschritte der Mineralogie**. v. 59, p.117-135, 1981.

BERNER, R.A. **Early diagenesis. A theoretical approach**. New Jersey: Princeton University Press, 1980, 241p.

BIGARELLA, J.J.; BECKER, R.D.; MATOS, D.J.; WERNER, A. **A Serra do Mar e a Porção Oriental do Estado do Paraná.** Curitiba: Secretaria de Estado do Planejamento, Governo do Paraná, 1978, 248 p.

BILLEN, G.; LANCELOT, C.; MEYBECK, M. N, P and Si retention along the aquatic continuum from land to ocean. Dahlem Workshop Reports. In: Mantoura, R. F. C.; Martin, J. M.; Wollast, R. **Ocean margin processes in global change**. Wiley: p. 19-44, 1991.

BORDIGNON, M.O. Padrão de atividade e comportamento de forrageamento do morcego-pescador *Noctilio leporinus* (Linnaeus) (Chieoptera, Noctilionidae) na Baía de Guaratuba, Paraná, Brasil. **Revista Brasileira de Zoologia.** v. 23 n. 1, p. 50-57, 2006.

BOYER, J.N.; CHRISTIAN, R.R.; STANLEY, D.W. Patterns of phytoplankton primary productivity in the Neuse River estuary, North Carolina, USA**. Mar Ecol Prog Ser,** v. 97, p. 287-297, 1993.

BRANDINI, F.P. Ecological studies in the Bay of Paranaguá. I. Horizontal distribution and seasonal dynamics of the phytoplankton. **Bol. Inst. Oceanogr**., São Paulo, v. 33, n. 2, p. 139-147, 1985.

BRANDINI, F.P.; THAMM, C.A.H.; VENTURA, I. Ecological studies in the Bay of Paranaguá III. Seasonal and spatial variations of nutrients and chlorophyll-a. **Neritica,** v. 3, n. 1, p. 1-30, 1988.

BRANDINI, F.P. Produção primária e características fotossintéticas do fitoplâncton na Região Sueste do Brasil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 38, p. 147-159, 1990.

BRANDINI, F.P.; THAMM, C.A.C. Variações diárias e sazonais do fitoplâncton e parâmetros ambientais na Baía de Paranaguá**. Nerítica**, v. 8 n. 1-2, p. 55-72, 1994.

BRANDINI, F.P.; LOPES, R.M.; GUTSEIT, K.S.; SPACH, H.L.; SASSI, R. **Planctonologia na Plataforma Continental do Brasil: diagnose e revisão bibliográfica**. Brasília: FEMAR. 1997. 150p.

BRANDINI, F.P.; BOLTOVSKOY, D.; PIOLA, A.; KOCMUR, S.; ROTTGERS, R.; ABREU, P.C.; LOPES, R.M. Multianual trends in fronts and distribution of nutrients and chlorophyll in the southwestern Atlantic (30-62 S). **Deep-Sea Research I.** v. 47, p. 1015-1033, 2000.

BRANDINI, F.P.; PELLIZARI, F.M.; FERNANDES, L.F.; FONSECA, A.L. Production and biomass accumulation of periphytic diatoms growing on glass slides during a year cycle in a coastal subtropical environment (Bay of Paranaguá, southern Brazil). **Marine Biology** (Berlin), Alemanha, v. 138, p. 163-171, 2001.

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

BRUSH, M.J.; BRAWLEY, J.W.; NIXON, S.W.; KREMER, J.N. Modeling phytoplankton production: problems with the Eppley curve and an empirical alternative**. Mar Ecol Prog Ser**, v. 238, p. 31-45, 2002.

BRZEZINSKI, M.A. The Si:C:N ratio of marine diatoms: Interspecific variability and the effect of some environmental variables, **J Phycol.** v. 21, p. 347-357, 1985.

BURTON, J.D.; LISS, P.S. Estuarine chemistry. Academic, London Liss, P. S. In: [BURTON, J.D.; LISS, P.S. **Estuarine Chemistry**. London : Academic Press, 1976. P. 93-130]

ADÉE, G.C.; HEGEMAN, J. Primary production of phytoplankton in the Wadden Sea. Neth. J. **Sea Res**. v. 8, p. 260-291, 1974, Abstract.

CAMARGO, A.F.M.; FERREIRA, R.A.R.; SCHIAVETTI, A.; BINI, L.M. Influence os physiography and human activity on limnological characteristics of lotic ecosystems of the south coast os São paulo, Brazil. **Acta Limnologica Brasiliência, v.** 8, p. 231-243, 1996.

CAMARGO, M.G. SysGram 2.4 para Windows: **Sistema de análises granulométricas**. Pontal do Sul, 2 disquetes de 5 ¼.1997.

CAMERON W.M.; PRITCHARD D.W. Estuaries. In HILL, M.N. (Ed.) **The Sea.** New York: Wiley, 1965. v. 2, p. 306-324.

CANFIELD, D.E. Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. **Chem. Geol.,** v. 114, p. 315-329, 1994.

CARMOUZE, J.P. **O Metabolismo dos Ecossistemas Aquáticos: Fundamentos Teóricos, Métodos de Estudo e Análises Químicas**. São Paulo: Blücher: FAPESP, 1994, 253 p.

CARREIRA, R.S.; WAGENER, A.L.R.; READMAN, J.W.; FILEMAN, T.W.; MACKO, S.A.; VEIGA, A. Changes in the sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach**. Marine Chemistry,** v. 79, p. 207-227, 2002.

CERCO, C.; BUNCH, B.; CIAI.ONE, M.; WANG, H. Hydrodynamic and eutrophication model study of Indian River-Rehoboth Bay Delaware. Technical Report EL-94-5, United States Army Engineer Waterways Experiment Station, Viclsburg, Mississippi. 1994.

CERCO, C.; COLE, T. **Three-Dimensional Eutrophication Model of Chesapeake Bay**. Vicksburg: US Army Corps of Engineers Water Experiment Station, 1994. (Technical Report EL-94-4, U.S.).

CHAVES, P.T.C.; VENDEL, A.L., Indicadores reprodutivos das espécies de *Citharichtys bleeker* (Teleostei, Pleuronectiformes) na baía de Guaratuba, Paraná, Brasil. **Revista Brasileira de Zoologia,** v. 14, n. 1, p. 73-79, 1997.

CHAVES, P.T.C; CORRÊA, F.M.C. Composição Ictiofaunítica da Área de manguezal da Baía de Guaratuba, Paraná, Brasil. **Rev. Bras. Zool**. v. 15, n. 1, p. 195-202, 1998.

CHAVES, P.T.C. Estrutura populacional de *Pomadasys corvinaeformis* (Perciformes, Haemulidae) na baía de Guaratuba, Paraná, Brasil. **Rev. Bras. de Zool.,** v. 15, n. 1, p. 203-209, 1998.

CHAVES, P.T.; BOUCHEREAU, J.-L. Use of mangrove habitat for reproductive activity by the fish assemblage in the Guaratuba Bay, Brazil. **Oceanologica Acta,** v. 23, n. 3, p. 273-280, 2000.

CHAVES, P.T.C.; PICHLER, H.A.; ROBERT, M.C. Biological, technical and socioeconomic aspects of the fishing activity in a Brazilian estuary (Guaratuba Bay). **J. Fish Biol**., v. 61 (Suppl. A), p. 52-59, 2002.

CHAVES, P.T.; ROBERT, M.C. Embarcações, artes a procedimentos da pesca artesanal no Litoral Sul do Estado do Paraná, Brasil. **Atlântica,** Rio Grande, v. 25, n. 1, p. 53-59, 2003.

CLARKE, K.R.; WARWICK, R.M. **Change in Marine Communities**. Plymouth Marine Laboratory, 1994, 144 p.

CLOERN, J.E. Annual variations in river flow and primary production in the South San Francisco Bay Estuary (USA). In: ELLIOTT, M; DUCROTOY, D. **Estuaries and coasts: spatial and temporal intercomparisons**. Fredensborg, Olsen and Olsen: ,1991, p 91-96.

CLOERN, J.E. Phytoplankton bloom dynamics in coastal ecosystems: A review with some general lessons from sustained investigation of San Francisco Bay, California. **Rev Geophysics,** v. 34, p. 127-168, 1996.

CLOERN, J.E. The relative importance of light and nutrient limitation of phoytopplankon growth: a simple index of coastal ecosystem sensitivity to nutrient enrichment. **Aquatic Ecology**, v. 33, n. 1, p. 3-15, 1999.

COLE B.E.; CLOERN J.E. Significance of biomass and light availability to phytoplankton productivity in San Francisco Bay. **Mar. Ecol. Prog. Ser**. v. 17, p. 15-24, 1984.

COLE, B.E.; CLOEM, J.E.; ALPINE, A.E. Biomass and productivity of three phytoplankton size classes in San Francisco Bay**. Estuaries, v.** 9, p. 117-126, 1986.

COLE, B.E.; CLOERN, J.E. An empirical model for estimating phytoplankton productivity in estuaries. **Mar. Ecol. Prog. Ser**. v. 36, p. 299-305, 1987.

COLE, B.E. Temporal and spatial patterns of phytoplankton production in Tomales Bay, California, U.S.A. **Estuarine, Coastal and Shelf Science, v.** 28, p. 103-115, 1989.

COLIJN, F.; LUDDEN, E. Primary production of phytoplankton in the Ems-Dollard estuary. In**:** COLIJN, F. **Primary production in the Ems-Dollard estuary.** 1983. Ph.D Thesis, University of Groningen. p. 38-99.

CONLEY, D.J. Biogeochemical nutrient cycles and nutrient management strategies. **Hydrobiologia,** v. 410, p. 87-96, 2000.

COTOVICZ JR, L.C. **Dinâmica Biogeoquímica do Fósforo na Baía de Guaratuba - PR.** Pontal do Paraná, 2006, 99 f. Monografia. (Graduação em Oceanografia), Universidade Federal do Paraná.

COTOVICZ JR, L.C.; MACHADO, E.C.; ZEM, R.C.; BRANDINI, N. Distribuição espacial do fósforo (total, inorgânico e orgânico) nos sedimentos superficiais da Baía de Guaratuba, Paraná, Brasil. XII CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS DO MAR - COLACMAR. **Anais...** Florianópolis, 15 a 19 de abril de 2007. *s.l.: s.n.,* 2007a.

COTOVICZ JR, L.C.; MACHADO1, E.C.; BRANDINI, N.; CAZATI1, C.A.; SILVA, K.R. Dinâmica espacial do fósforo (p) nos sedimentos recentes da Baía de Guaratuba, Pr. XII CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS DO MAR - COLACMAR. **Anais...** Florianópolis, 15 a 19 de abril de 2007. *s.l.: s.n.* 2007b.

COUTO, E.C.G.; ZYNGIER, N.A.C.; GOMES, V.R.; SOUZA, M.F.L. Maricá-Guarapina coastal lagoons, Rio de Janeiro. **Loicz Reports - And Studies Estuarine Systems Of The South American Regions Carbon Nitrogen And Phosphorus Fluxes.** Texel: The Netherlands, v. 15, p. 18-21, 2000.

CROSSLAND, C.J.; KREMER, H.H.; LINDEBOOM, H.J.; CROSSLAND MARSHAL, J.I.; LE TISSIER M.D.A. **Coastal Fluxes in the Anthropocene:** The Land-ocean Interactions in the Coastal Zone Project of the International Geosphere-Biosfhere Programe. Berlin Heidelberg: Ed. Sprinfer-Verlag, 2005, 231 p.

CUTSHALL, N.H.; LARSEN, I.L.; OLSEN. C.R. Direct Analysis of ^{210}Pb in Sediment Samples: Self-Absorption Corrections. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 206, p. 309-312, 1982.

DAY, J.W.; HALL, A.S.; KEMP, W.M.; YANEZ-ARANCIBIA, A. **Estuarine ecology**. New York, Usa: Wiley Interscience, 1989. 558 p.

DEBORDE, J.; ANSCHUTZ, P.; CHAILLOU, G.; ETCHEBER, H.; COMMARIEU, M.V.; LECROART, P.; ABRIL, G. The dynamics of phosphorus in turbid estuarine systems: Example the Gironde estuary (France). **Limnology and Oceanography, v.** 52, p. 862-872, 2007.

DEL-GIORGIO, P.A.; FRANCE, R.L. Ecosystem-specific patterns in the relationship between zooplankton and POM or microplankton δ^{13}C. **Limnology and Oceanography, v.** 41, n. 2, p. 359-365, 1996.

DEMERS, S.; THERRIAULT, T.; BOURGET, E.; BAH, A. Resuspension in the shallow sublittoral zone of a macrotidal estuarine environment: wind influence. **Limnology and Oceanography**. Grafton, v. 32, p. 327-39, 1987.

DITTMAR, T.; LARA, R.J.; KATTNER, G. River or mangrove? Tracing major organic matter sources in tropical Brazilian coastal waters. **Mar Chem, v.** 73, p. 253-271, 2001.

DNM - **NORMAS CLIMATÓLOGICAS**. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária; Secretaria Nacional de Irrigação; Departamento Nacional de Meteorologia, 1992, 250 p.

DYER, K.R. **Estuaries:** a physical introduction. New York: Wiley-Interscience, 1973. 140p.

EGLINTON, G.; MURPHY, M.T.J. Editors, **Organic Geochemistry – Methods and Results**, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany. 1969.

EKAU, W.; KNOPPERS, B.A. Sedimentation Processes And Primary Production. In **The Continental Shelf Waters Of East And Northeast Brazil**. Cruise Report And First Results. PUBLICATIONS OF THE CENTER OF TROPICAL MARINE ECOLOGY, BREMEN, 1996, p. 194.

EKAU, W.; KNOPPERS, B.A. A review and redefinition of the large marine ecosystems of Brazil. In: G. HEMPEL; K. SHERMAN. **Large Marine Ecosystems of the World.** 01 ed. Amsterdam: Elsevier Science, v. 01, p. 234-248, 2003.

ELDER. L. (1979). **Recommendations on Methods for Marine Biological Studies in the Baltic Sea:** Phytoplankton and Clorophyll. The Baltic Marine Biologists Publication, n. 5, 39 p. 1979.

EMATER/PR. Instituto Paranaense de Assistência Técnica e Extensão Rural Escritório de Caovi,- Cubatão, Km 6, Guaratuba, PR. Disponível em: **http://www.emater.pr.gov.br.** Acesso em; julho de 2004.

FEITOSA, A.N. **Estrutura e produtividade da comunidade fitoplanctônica correlacionados com parâmetros abióticos no sistema estuarino do Rio Goiana (Pernambuco-Brasil**). 1997, 260 f. Tese (Doutorado em oceanografia), Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, S.P.

FILL, I.S.; FERNANDES, C.; TOCZECK, A.; OLIVEIRA, M.F. **Balanço hídrico da bacia do Rio Barigüi, Pr.:** Water balance of the Barigüi river basin in Paraná State – Brazil. Ed. R.RA´E GA/UFPR, Curitiba, n. 9, 2005, p. 59-67.

FISHER, T.R.JR.; HARDING, L.W.JR; STANLEY, D.W.; WARD, L.G. Phytoplankton, nutrients, and turbidity in the Chesapeake, Delaware, and Hudson estuaries. **Estuar. coast. Shelf Sci**. v. 27, p.61-93, 1988.

FOLK, R.; WARD, W. Brazos river bar: A study in the significance of grain size parameters. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 27, p. 3-27, 1957.

FONSECA, A.L.O. **Composição, distribuição, variabilidade sazonal e produção primária do microfitobentos entremarés na Baía de Paranaguá (Paraná, Brasil)**. Curitiba, 1998, 95 f. Dissertação (Mestrado em Botânica) Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná..

FONSECA, A. **Considerações hidroquímicas, fluxos de nutrientes e avaliação do grau do metabolismo e do balanço de massa da Lagoa da Conceição (SC).** São Paulo, 2004, 182 f. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

FORTE, C.M.S. **Determinação de taxas de sedimentação na porção nordeste da Baía de Sepetiba utilizando datação com radioisótopo ^{210}Pb**. Niterói, 1996. Dissertação (Mestrado em Geoquímica). Programa de Pós-graduação em Geoquímica; Universidade Federal Fluminense,.

FREUDENTHAL, T.; NEUER, S.; MEGGERS, H.; DAVENPORT, R.; WEFER, G. Influence of lateral particle advection and organic matter degradation on sediment accumulation and stable nitrogen isotope ratios along a productivity gradient in the Canary Islands region. **Mar. Geol.,** v. 177, p. 93-109, 2001.

FRITZEN, L.B. **Composição, origem e grau de enriquecimento do material orgânico sedimentar no setor norte do sistema estuarino-lagunar do Rio Itapocu, SC**. Florianópolis, 2007, 114 p. Dissertação (Pós-Graduação em Geografia). Universidade Federal de Santa Catarina.

FRY, B.; SHERR, E.B. δ^{13}C measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems. **Contribution in Marine Science**, v. 27, p. 13-47, 1984.

FRY, B. **Stable Isotope Ecology**. Heidelberg/Germany: SPRINGER, 2006. 308 p.

GARCIA-SOTO, C.; MADARIAGA, I.; VILLATE, F.; ORIVE, E. Day-to-day variability in the plankton community of a coastal shallow embayment in response to changes in river runoff and water turbulence. **Est., coast. and shelf sci.** v. 31, p. 217-229, 1990.

GEARING, J.N.; GEARING, P.J.; RUDINICK, D.T.; REQUEJO, A.G.; HUTCHINS, M.J. Isotopic variability of organic carbon in a phytoplankton-based, temperature estuary. **Geochimica et Cosmochimica Acta, v.** 48, p. 1089-1098, 1984.

GODOY, J.M.; MOREIRA, I.; BRAGANÇA, M.J.; WANDERLEY, C.; MENDES, L.B. A study of Guanabara Bay sedimentation rates. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,** v. 227, n. 1-2, p. 157-160, 1998.

GOLDEN SOFTWARE INC. User´s Guide. Colorado, USA. 1999. 619 p. (Surf).

GOÑI, M.A.; HEDGES, J.I. Cutin-derived CuO reaction products from purified cuticles and tree leaves. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, p.3065-3072, 1990.

GOÑI, M.A.; HEDGES, J.I. Lignin dimmers: structures, distribuition, and potential geochemical applications. **Geochimica et Cosmochimica Acta,** v. 56, p.4025-4043, 1992.

GOÑI, M.A.; HEDGES, J.I. Potencial application of cutin-derived CuO reaction for discriminating vascular plant sources in natural environments. **Geochimica et Cosmochimica Acta,** v. 54, p.3073-3081, 1995.

GOÑI, M.A.; RUTTENBERG K.C.; EGLINTON, T.I., Sources and contribuition of terrigenous organic carbon to surface sediments in the gulf of Mexico. **Nature**, London, v. 389, p.275-278, 1997.

GOÑI, M.A.; TEIXEIRA, M.J.; PERKEY, D.W. Sources and distribuition of organic matter in a river-domiated estuary (Winyah Bay, SC, USA). **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 57, p.1023-1048, 2003.

GORDON JR., D.C.; BOUDREAU, P.R.; MANN, K.H.; ONG, J.E.; SILVERT, W.L.; SMITH, S.V.; WATTAYAKORN, G.; WULLF, F.; YANAGI, T. LOICZ Biogeochemical Modelling Guidelines. **LOICZ (Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone).** Texel, The Netherlands. 1996, 96 p.

GORDON, E S.; GONI, M.A. Controls on the distribution and accumulation of terrigenous organic matter in sediments from the Mississippi and Atchafalaya river margin. **Marine Chemistry**, v.92, n.1-4, p. 331-352, 2004.

GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K. **Methods of Seawater Analysis,** 2. ed. Weinheim: Verlag Chemie, 1983.

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

GREEN, A., M.; OSBORN, P.; CHAI, J.; LIN, C.; LOEFFLER, A.; MORGAN, P.; RUBEC, S.; SPANYERS, A.; WALTON, R. D.; SLACK, D.; GAWLIK, D.; HARPOLE, J.; THOMAS, E.; BUSKEY, K.; SCHMIDT, R.; ZIMMERMAN, D.; HARPER, D.; HINKLEY,

T.; SAGER; A. WALTON. Status and Trends of Selected Living Resources in the Galveston Bay System. **Galveston Bay National Estuary Program Publication GBNEP-19.** Webster, Texas. 1992.

HAAS, H.DE; VAN WEERING, T.C.E.; STIGTER, H. DE. Organic carbon in shelf seas: sinks or sources, processes and products. **Continent. Shelf Res**., v. 22, p. 691-717, 2002.

HALIM, Y. The impact of human alterations of the hydrological cycle on ocean margins. **In: Ocean Margin Processes in Global Change**. New York: Jonh Wiley & Sons, 1991 p.301-328.

HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. (1979). Biblioteca Geoquimica UFF – ref bibliot 543 C912 1979.

HARRISON, P.J.; CLIFFORD, P.J.; COCHLAN, W.P.; YIN, K.S.T.; JOHN, M.A.; THOMPSON, P.A.; SIBBALD, M.J.; ALBRIGHT, W. Nutrient and phytoplankton dynamics in the Fraser River plume, Strait of Georgia, British Columbia. **Mar. Ecol. Prog. Ser**. v. 70, p. 291-304, 1991.

HAY, W.W. Detrital sediment fluxes from continents to oceans. **Chemical geology,** v. 145, p. 287-323, 1998.

HEAD, P.C. **Practical Estuarine Chemistry**. Cambridge UR: Cambridge University Press, 1985, 337 p.

HEDGES, J.I.; PARKER, P.L. Land-derived organic matter in surface sediments from the gulf of Mexico. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.40, p. 1019-1029, 1976.

HEDGES, J.I.; MANN, D.C. The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.43, p.1803-1807, 1979.

HEDGES, J.I.; ERTEL, J.R. Characterization of lignin by capillary gas chromatography of cupric oxide oxidation products. **Analytical Chemistry**, v. 54, p. 174-178, 1982.

HEDGES, J.I.; CLARK, W.A.; COWIE, G.L. Organic matter sources to the column and surficial sediments of a marine bay. **Liminol Oceanogr**, v.33, p.1116-1136, 1988.

HEDGES, J.I.; KEIL, R.G.; BENNER, R. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? **Org. Geochem**., v. 5, n. 27, p. 195-212, 1997.

HEDGES, J.I.; KEIL, R.G. Organic geochemical perspectives on estuarine processes: sorption reactions and consequences. **Marine Chemistry**, v. 65, p. 55-65, 1999.

HOLLIGAN, P.M.; REINERS, W. APredicting the responses of the coastal zone to global change. **Adv. Ecol. Res**., v. 22, p. 211-255, 1991.

HOLMES ROBERT W. The Secchi Disk in Turbid Coastal Waters **Limnology and Oceanography**, v. 15, n. 5, p. 688-694, 1970.

HOSTIN, L.M. **Influência de cultivo de ostras (*Cassostrea sacco*, 1897) nas comunidades macrobênticas de um canal de maré na Baía de Guaratuba, Paraná.** Curitiba, 2003, 76 f. Dissertação (Pós-Graduação em Ciências Biológicas), Universidade Federal do Paraná.

HOWARTH, R.W. Nutrient limitation of Net Primary Production in Marine Ecosystems. Ann. **Rev. Ecol**. v. 19, p. 89-110, 1988.

HUNG, J.; KUO, F. Temporal variability of carbon and nutrient budgets from a tropical lagoon in Chiku, southwestern Taiwan. **Estuar. Coast. Shelf Sci.** v. 54, p. 887-900, 2002.

HUNG, J.J.; HUNG, P.Y. Carbon and nutrient dynamic in a hypertrophyc of nitrogen, phosphorus and BOD5 passing through the Oder estuary. **Jurnal of Marine Systems, v.** 25, p. 221-237, 2003.

IBGE. População estimada em 2005. Disponível em http://www.ibge.gov.br. Censo demográfico 2002: Resultados do Universo. Disponível em: http://www.ibge.gov.br. Acessado em 3/06/2005.

IGBP – THE INTERNATIONAL GEOSPHERE-BIOSPHERE PROGRAMME: **A Study of Global Change:** The Initial Core Projects. Stockholm: IGBP, 1990. (Report n. 12).

IGBP - THE INTERNATIONAL GEOSPHERE-BIOSPHERE PROGRAMME. **Relating Land Use and Global Land-Cover Change**: a Proposal for na IGBP-HDP Core Project. Stockholm: IGBP,1999. (Report n. 24).

INGALL, E.D; VAN CAPPELLEN, P. Relation between sedimentation rate and burial of organic phosphorus and organic carbon in marine sediments. **Geochimica and Cosmochimica Acta** v. 54, p. 373-386, 1990.

IPARDES. **Macrozoneamento da APA de Guaraqueçaba**. Curitiba: ED/UFPR, 1990. v. 2.

IPARDES. **Macrozoneamento da APA de Guaraqueçaba**. Curitiba: ED/UFPR, 2000.

IRIGOIEN, X.; CASTEL, J. Light limitation and distribution of chlorophyll pigments in a highly turbid estuary: the Gironde (SW France). **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 44, p. 507-517, 1997.

ITTEKKOT, V.; HUMBORG, C.; SCHÄFER, P. Hydrological alterations and marine biogeochemistry: A silicate issue. **Bio Science, v.** 50, p. 776-782, 2000.

JACOBI, H. Sobre a distribuição da salinidade e do pH na Baía de Guaratuba. **Arquivos do Museu Paranaense**, v. 10, n. 1, p. 3-35, 1953.

JASSBY, A.D.; CLOERN, J.E.; COLE, B.E. Annual primary production: patterns and mechanisms of change in a nutrient-rich tidal ecosystem. **Limnology and Oceanography**, v. 47, n. 3, p. 698-712, 2002.

JENNERJAHN, T.C.; ITTEKKOT, V. Relevance of mangroves for the production and deposition of organic matter along tropical continental margins. Berlin/Heidelberg: **Springer,** v. 89, p. 1432-1904, 2002.

JENNERJAHN, TIM; KNOPPERS, B.A.; SOUZA, W.F.L.; BRUNSKILL, G.; SILVA, E. Factors controlling dissolved silica in tropical rivers. In: VENU ITTEKKOT; D. UNGER; CHRISTOPH HUMBORG; N. TAC. **The Role of Silicon in land-Sea Interactions**. Washington: Island Press, 2006, v. 66, p. 29-51.

JENNERJAHN, T; KNOPPERS, B.A.; SOUZA, W.F.L.; CARVALHO, C.E.; MOLLENHAUER, G.; HÜBNER, M.; ITTEKKOT, V. Factors controlling the production and accumulation of organic matter along the Brazilian continental margin between the equator ans 22oS. In: KON-KEE LIU; LARRY ATKINSON; RENATO QUINONES; LIANA TALAUE-MCMANUS. **Carbon and Nutrient Fluxes in Continental Margins: A Global Synrthesis.** Berlin: Springer Verlag, 2007.

JICKELLS, T.D. Nutrient biogeochemistry of the coastal zone, **Science**, v. 281, p. 217-222, 1998.

JOINT, I.R.; POMROY. A.J. Primary production in a turbid estuary. **Estuar. Coast Shelf Sci.,** v. 13, p. 303-316, 1981.

KEIL, R.G.; TSAMAKIS, E.; GIDDINGS, J.K.; HEDGES, J.I. Biochemical distribuitions (amino acids, neutral sugars and lignin phenols) among size-classes of modern marine sediments from the Washington coast. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.62, n.8, p. 1347-1364, 1998.

KELLY, J.R.; DOERING, P.H. Monitoring and modeling primary production in coastal waters: studies in Massachusetts Bay 1992–1994. **Mar Ecol Prog Ser**, v. 148, p. 155-168, 1997.

KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to organic geochemistry.** Malden, MA: BLACKWELL, 2003, 393 p.

KIORBE, T. Material flux in the water column. in: Eutrophication in Coastal Marine **Ecosystem.Coastal and Eustarine Studies**, v. 52, p. 67-94, 1996.

KLEEREKOPER, H. **Introdução ao estudo da limnologia**. 2ª ed., Porto Alegre: DNPA, 1990, 329 p.

KNOPPERS, B.A.; OPITZ, S. An Annual Cycle Of Particulate Organic Matter In Mangrove Waters, Laranjeiras Bay, Southern Brazil. **Rev. Technologia e Biologia – TECHPAR,** v. 27, n. 1, p. 79-93, 1984.

KNOPPERS, B.A.; BRANDINI, F.P.; THAMM, C.A. Ecological Estudies in the Bay of Paranaguá. II. Some Physical and chemical characteristics. **Nerítica,** Curitiba, v. 2, n. 1, p.1-36, 1987.

KNOPPERS, B.A. Aquatic Primary Production in Coastal Lagoons. p 243-286. In: KJERFVE, B. **Coastal Lagoons Processes**. Amsterdam: Elsevier, 1994, 512 p.

KNOPPERS, B.A.; SOUZA, W.F.L.; RODRIGUEZ, E.G.; LANDIM, E.F.C.V.; VIEIRA, A.R. *In Situ* Measurements Of Benthic Primary Production, Respiration And Nutrient Fluxes In A Hypersaline Coastal Lagoon of se Brazil. **Revista Brasileira de Oceanografia**, São Paulo, v. 44, n. 2, 1996, p. 155-165.

KNOPPERS, B.A.; KJERFVE, B. Coastal Lagoons Of Southeastern Brazil: Physical And Biogeochemical Characteristics. In: GERARDO PERILLO; CINTIA PICCOLO; MARIO PINO-QUIVIRA. **Estuaries of South America.** 1 ed. Berlim: Springer Verlag, 1999. p. 1-223.

KNOPPERS, B.; EKAU, W.; FIGUEIREDO, A.G. The coast and Shelf of east and northeast Brazil and material transport. **Geo-Mar. Lett**., v. 19, n. 3, p. 171-178, 1999a.

KNOPPERS B.; CARMOUZE, J.P.; MOREIRA-TURCQ, P.F. Nutrient Dynamics, Metabolism and Eutrophication of Lagoons along the East Fluminense Coast, State of Rio de Janeiro, Brazil. In: KNOPPERS, B.; BIDONE, E.D. e ABRÃO, J.J. **Environmental Geochemistry of Coastal Lagoon Systems, Rio de Janeiro, Brazil**. Rio de Janeiro: Eduff, 1999b. 123-154 p. (Série Geoquímica Ambiental, v. 6)

KNOPPERS, B.A.; MACHADO, E.C.; BRANDINI, N.; SOUZA, W.F.L. Sediment oxygen and nutrient fluxes in three estuarine systems of SE-Brazil. In: LACERDA, L.D; SANTELLI, R; DUURSMA, E; ABRÃO, J.J. **Facets of Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments.** Berlim: Springer Verlag, 2004. p. 253-275.

KNOPPERS, B.A.; MEDEIROS, P.R.P.; SOUZA, W.F.L.; JENNERJAHN, T. The São Francisco Estuary, Brazil. In: PETER WANGERSKY. **The Handbook of Environmental Chemistry-Water Pollution: estuaries**. Berlim: Springer Verlag, 2006. v. 05, p. 51-70.

KREMER, J.N.; NIXON, S.W. **A coastal marine ecosystem: simulation and analysis**. New York: Springer-Verlag. 1978.

KROMKAMP, J.; PEENE, J.; VAN RIJSWIJK, P.; SANDEE, A.; GOOSEN, N. Nutrients, light and primary production by phytoplankton and microphytobenthos in the eutrophic, turbid Westerschelde estuary (The Netherlands). **Hydrobiologia,** v. 311, p. 9-19, 1995.

KRUEGER, G.G. **Avaliação das fontes poluentes pontuais da baía de Guaratuba – Paraná.** Curitiba, 2004, 45 f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental). Pontifícia Universidade Católica do Paraná.

LACERDA, L. D. **Mangrove Ecosystems:** Function and Management. Heidelberg: Springer Verlag, 2002. v. 1. 292 p.

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

LAPOINTE, B.E.; CLARK, M.W. Nutrient input from the watershed and coastal eutrophication in the Florida Keys**. Estuaries**, Lawrence, p. 465-76, 1992.

LEE, S.Y. Mangrove outwelling: a review. **Hydrobiologia**, v. 295, p. 203-212, 1995.

LEÃO, Z.M.A.N.; DOMINGUEZ, J.M.L. Tropical coast of Brazil. **Marine Pollution**, v. 41, p. 112-122, 2000.

LERMAN, A.; MACKENZIE, F.T.; MAY VER, L. Coupling of the Perturbed C–N–P Cycles in Industrial Time. **Aquatic Geochemistry**. v. 10, p. 3-32, 2004.

LIBES, S.M. An Introduction to Marine Biogeochemistry. New York John Wiley and Sons, Inc., 1992, 734 p.

LISS, P. Conservative and non-conservative behavior of dissolved constituents during estuarine mixing. p. 93-130. In: BURTON J. E LISS, P. **Estuarine chemistry**. New York: Academic Press. 1976, 255 p.

LOICZ. Focus 1: LOICZ Modelling. LOICZ Meeting Report, 1994. n. 5, 36 p.

LOICZ. (Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone), Disponível em http://www.loicz.org/products/publication/newsletter/index.html.en, imprint - 2006-2. Acesso em julho de 2007.

LOICZ REPORTS & STUDIES, 2001. The role of the coastal ocean in the disturbed and undisturbed nutrient and carbon cycles. In: BUDDEMEIER, R.W.; SMITH, S.V.; SWANEY, D.P.; CROSSLAND, C.J. **LOICZ**. n. 24, 83 p. Disponível em http://www.loicz.org/products/publication/reports/index.html.en. Acesso em setembro 2007.

LOPES, R.M. **Distribuição especial, variação temporal e atividade alimentar do zooplâncton no complexo estuarino de Paranaguá**. Curitiba, 1997, 140 f. Tese (Doutorado em Zoologia) Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná.

LORENZEN, C.J. Determination of chlorophyll and phaeopigments: spectrophotometric equations. **Liminol Oceanogr.,** v.12, p. 343-346, 1967.

LUCAS, L.V.; KOSEFF, F.R.; CLOERN, J.E.; MONISMITH, S.G.; THOMPSON, J.K. Processes Governing phytoplankton blooms in estuaries. I: the local production-loss balance. **Mar. Ecol. Prog. Ser.,** Amelinghausen, v. 197, p. 1-15, 1999.

MAACK, R. **Geografia física do Estado do Paraná**. Curitiba, Instituto de Biologia e Pesquisas Tecnológicas do Paraná, 1968. 350 p.

MAACK, R. **Geografia Física do Estado do Paraná**. 2ed. Rio de Janeiro, J. Olympio, Curitiba: Secretaria da Cultura e do Esporte, 1981. 450 p.

MACINTYRE, H.L.; CULLEN, J.J.. Fine-scale vertical resolution of chlorophyll and photosynthetic parameters in shallow-water benthos. **Mar. Ecol. Prog. Ser**., Amelinghausen, v. 122, p. 227-237, 1995.

MACHADO, E.C.; KNOPPERS, B.A. Sediment Oxygen Consumption In An Organic Rich, Subtropical Lagoon, Brazil. **The Science of the Total Environment**. v. 75, p. 341-349, 1988.

MACHADO, E.C.; DANIEL, C.B.; BRANDINI, N.; QUEIROZ, R.L.V. Temporal and spatial dynamics of nutrients and particulate suspended matter in Paranaguá Bay, PR, Brazil**. Nerítica**, Curitiba, v.11, p. 15-34, 1997.

MADARIAGA, I. Photosynthetic characteristics of phytoplankton during the developmente of a summer bloom in the Urdaibai Estuary, Bay of Biscay. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 40, n. 5, p. 559-575, 1995.

MAGALHÃES, C.M.; BORDALO, A.A.; WIEBE, W.J., Temporal and spatial patterns of intertidal sediment-water nutrient and oxygen fluxes in the Douro River estuary, Portugal. **Mar Ecol Prog Ser.,** v. 233, p. 55-71, 2002.

MALLIN, M.A.; PAERL, H.W.; RUDEK, J. Seasonal phytoplankton composition, productivity and biomass in the Neuse River estuary, North Carolina. **Estuar Coast Shelf Sci**., v. 32, p. 609-623. 1991.

MANN, K. **Ecology of Coastal Waters: a System Approach**. Verkeley : University of California Press, 1982, 322 p.

MANTOVANELLI, A.; NOERNBERG, M.A.; MARONE, E.; DA SILVA, E.T. Avaliação da resposta do sensor de turbidez (optical backscatterance) em diferentes concentrações de lama e areia e comparação com as medições no ambiente. **Boletim Paranaense de Geociências**, v. 47, p. 101-109, 1999.

MANTOVANELLI, A.; MARONE, E.; DA SILVA, E.T.; LAUTERT, L.F.C.; KLINGENFUSS, M.S.; PRATA, V.P.; NOERNBERG, M.A.; KNOPPERS, A.M.; ANGULO, R.J. Combined tidal velocity and duration asymmetries as a determinant of water transport and residual flow in Paranaguá Bay estuary**. Estuarine, Coastal and Shelf Science,** v. 59, n. 4, p. 523-537, 2004.

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

MANTOURA, R.E.C.; MARTIN, J.-M.; WOLLAST, R. **Ocean margin processes in global change**., New York: Wiley, 1991, p. 211-234.

MARONE, E.; MACHADO, E.C.; LOPES, R.M.; SILVA, E.T. Paranaguá Bay Estuarine Complex, Parana State. **Loicz Reports And Studies**, Texel, v. 15, n. ii, p. 26-32, 2000.

MARONE, E.; NOERNBERG, M.A.; SANTOS, I.; LAUTERT, L.F.C.; ANDREOLI, O.; BUBA, H.; FILL, H.D. Hydrodynamic of Guaratuba Bay PR, Brazil. **Journal of Coastal Research,** v. 39, p. 1879-1883, 2006.

MARONE, E.; M. NOERNBERG; L. LAUTERT; I. DOS SANTOS, O. ANDREOLI; H. BUBA and H. FILL. Hidrodinámica de la bahía de Guaratuba - PR, Brasil. In: XXV CONGRESO DE CIENCIAS DEL MAR DE CHILE Y XI CONGRESO LATINO AMERICANO DE CIENCIAS DEL MAR, Viña Del Mar, Chile. **Anais…**, p.165, 2005a.

MARONE, E.; MACHADO, E.C.; LOPES, C.R.M.; SILVA, E.T. Land-ocean fluxes in the Paranaguá Bay Estuarine System. **Brazilian Journal of Oceanography**, São Paulo, v. 53, n. 3-4, p. 169-181, 2005b.

MARTERER, B.E.L. **Biologia reprodutiva da tainha Mugil platanus Günther, 1880 (*Osteichthyes, Mugilidae*) da Baía de Guaratuba, PR (25° 25' S- 48° 39' W)**. Curitiba, 1990. 198 f. Dissertação (Pós-Graduação em Zoologia). Universidade Federal do Paraná.

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

MCGLATHERY, K.; ANDERSON, I.; TYLER, C. Magnitude and variability of benthic and pelagic metabolism in a temperate coastal lagoon. **Marine Ecology Progress Series, v.** 216, p. 1-15, 2001.

MEDEIROS, PRP; KNOPPERS, BA; SANTOS JUNIOR, R.C.; SOUZA, W.F.L. Aporte fluvial e dispersão de matéria em suspensão na zona costeira do Rio São Francisco (SE/AL). **Geochimica Brasiliensis**, v. 21, n. 2, p. 212-231, 2007.

MERTZ, C.; KLEBER, M.; JAHN, R. Soil organic matter stabilization pathways in clay sub-fractions from a time series of fertilizer deprivation. **Organic.** Geochemistry, v.36, n.9, p. 1311-1322, 2005.

MEYBECK, M. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. **American Journal of Science**, v. 282, p. 401-450, 1982.

MEYBECK, M.; CHAPMAN, D.; HELMER, R. **Global Freswater Quality, a First Assessment**. London, Blackwell, 1989, 306 p.

MEYBECK, M. C, N, P and S in rivers: from sources to global inputs. In: WOLLAST R, MACKENZIE FT, CHOU L. **Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change.** London: NATO ASI Series, 1993. p 163.

MEYBECK, M. Global analysis of river systems: from Earth system controls to Anthropocene syndromes. In: PHIL. TRANS. R. **Soc. Lond. B.** v. 358, p. 1935–1955. Disponível em http://dx.doi.org/10.1098/rstb. 2003, 1379. Acesso em maio de 2008.

MEYERS, P.A.; ISHIWATARI, R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic Geochemistry**, v. 20, p. 867-890, 1993.

MEYERS, P.A. Preservation of source identification of sedimentary organic matter during and after deposition. **Chemical Geology,** v. 144, p. 289-302, 1994.

MEYERS, P.A. Organic geochimical proxis of paleoceanographic, paleoliminologic and paleoclimatic processes. **Org. Geochem**., v. 27, p. 213-250, 1997.

MIDDELBURG, J.J.; NIEUWENHUIZE, J. Carbon and nitrogen stable isotopes in suspended matter and sediments from the Schelde Estuary. **Marine Chemistry,** v. 60, p. 217-225, 1998.

MILLERO, F.J.; SOHN, M.L. Organic compounds. **In Chemical Oceanography**. Boca Raton, FL: CRC Press, 1992. p. 355-414.

MILLIMAN, J.D.; SYVITSKI, J.P.M. Geomorphic/tectonic control of sediment discharge to the ocean: The importance of small mountainous rivers. **Journal of Geology,** v. 100, p. 525, 1992.

MIZERKOWSKI, B.D. **Avaliação da Qualidade da Água da Baía de Guaratuba, Paraná**. Pontal do Paraná. 2005, 69 f. Monografia (Graduação em Oceanografia). Centro de Estudos do Mar da Universidade Federal do Paraná.

MIZERKOWSKI, B.D. **Modelo comparativo do estado trófico estuarino: Babitonga, Guaratuba, Laranjeiras e Cananéia.** Pontal do Paraná. 2007, 121 f. Dissertação (Mestrado em Sistemas Costeiros e Oceânicos). Centro de Estudos do Mar da Universidade Federal do Paraná.

MOORE, W.S. Radium Isotope Measurements using Germanium detectors. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 223, p. 407-411, 1984.

MOREIRA, P.F. **Ciclo anual de nutrientes e produção primária na Lagoa de Guarpina, RJ.** Niterói (RJ), 1988, 103 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) Universidade Federal Fluminense área de concentração Geoquímica Ambiental. .

MOREIRA, P.F.; KNOPPERS, B.A. Ciclo anual de produção primária e nutrientes na Lagoa de Guarapina, RJ. **Acta Lmnol. Brasil**. v. 3, p. 275-290, 1990.

MORRIS A.W. Estuarine chemistry and general survey strategy. In: HEAD, P.C. **Practical estuarine chemistry: a handbook**. Cambridge: Cambridge University, 1985,1 p.

MORRIS, A.W.; BALE, A.J.; HOWLAND, R.J.M. Chemical variability in the Tamar Estuary. south-west England. **Estuar. Coast. Shelf Sci**., London, v. 14, p. 649-62, 1982.

MÜLLER, G. Methods in sedimentary petrology. in: **Sedimentary Petrology.** Stuttgart: Schweizerbart´sche Verlagsbuchandlung. 1967, p. 1-283.

NAZARIO, M.G. **Impacto da aqüicultura nos processos de mineralização bentica e fluxos de nutrientes na interface água-sedimento na baía de Guaratuba, Paraná, Brasil**. Pontal do Paraná. 2005, 68 f. Monografia (Graduação em oceanografia), Centro de Estudos do Mar da Universidade Federal do Paraná,

NAZARIO, M.G. **Origem e destino da matéria orgânica do sistema Lagunar Mundaú-Manguaba – Al, Brasil: sinais da cana de açúcar**. Niterói. 2008, 104 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) da Universidade Federal Fluminense, área de concentração Geoquímica Ambiental.

NICHOLS, M.M. Effects of fine sediment resuspension in estuaries. In: MEHTA, A. J. **Estuarine cohesive sediment dynamics**. New York: Spring-Verlag, 1986a. v. 14, p. 5-42.

NICHOLS, M.M. Sediment accumulation rates and relative sea level rise in lagoons. **Mar. Geol.,** v. 88, p. 201-219, 1986b.

NIENCHESKI, L.F.H.; BAPTISTA, J.R.; HARTMANN, C.; FILLMANN, G. Caracterização Hidrológica e Estrutural de Três Regiões Distintas no Estuário da Lagoa dos Patos - RS. **Acta Limnologica Brasiliensis**, São Carlos, v. 1, p. 47-64, 1986.

NIXON, S.W. Remineralization and nutrient cycling in coastal marine ecosystems. In: NEILSON, E.; CRONIN, L. **Estuaries and Nutrients, Humana Press**, New Jersey: Clifton, 1981, p. 111-138.

NIXON, S.W. Nutrient dynamic, primary production and fissheries yields of lagoons. **Oceanol. Acta**, v. 5, p. 357-371, 1982.

NIXON, S.W. Physical energy inputs and the comparative ecology of lake and marine ecosystems. **Limnol. Oceanogr.,** v. 33, p. 1005-1025, 1988.

NIXON, S.W. Coastal marine eutrophication: A definition, social causes, and future concerns, **Ophelia**. v. 41, p. 199-219, 1995.

NOERNBERG, M.A.; LAUTERT, L.F.C.; ARAÚJO, A.D.; ODRESKY, L.L. Base de dados digital do litoral paranaense em sistema de informações geográficas. **Nerítica.** Pontal do Sul, Curitiba, v. 20, n. 1, p. 67-82, 1997.

NOERNBERG, M.A.; MARONE, E.; LAUTERT, L.F.C.; BRANDINI, N.; ANGELOTTI, R. Caracterização da estratificação salina na Baía de Guaratuba-PR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE OCEANOGRAFIA, Itajaí, SC, 10-15 de outubro de 2004. **Livro de resumos...** Itajaí SC: *s.n.,* 2004. p.224.

NOERNBERG, M.A. **Processos morfodinâmicos no Complexo Estuarino de Paranaguá: um estudo utilizando dados Landsat-TM e medições *in situ***. Curitiba/PR. 2001, 118 p. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental – Departamento de Geologia), Setor de Ciências da Terra da Universidade Federal do Paraná.

ODEBRECHT, C.; CARUSO, G. JR. Hidrografia e matéria particulada em suspensão na Lagoa da Conceição, Ilha de Santa Catarina, SC, Brasil. **Atlântica,** v. 9, n. 1, p. 83-104, 1987.

ODEBRECHT, C. Variações espaciais e sazonais do fitoplâncton, protozooplâncton e metazooplâncton na Lagoa da Conceição, Ilha de Santa Catarina, Brasil. **Atlântica**, v. 10, p. 21-40, 1988.

OKA-FIORI, C.; CANALI, N.E. Mapeamento Geomorfológico. In: RAQUEL R.B. NEGRELLE; LIMA, R.E. **Meio Ambiente e Desenvolvimento no Litoral do Paraná**. Curitiba: Editora da UFPR, 1998. v. I, p. 7-14.

OREM, W.H.; COLMAN, S.M.; LERCH, H.E. Lignin phenols in sediments of Lake Baikal, Siberia: application to paleoenvironmental studies. **Organic Geochemistry**, v.27, n.3-4, p.153-172, 1997.

OWENS, N.J.P. Natural variations in 15N in the marine environment. **Adv. mar. Biol**., v. 24, p. 389-451, 1987.

PLANTE-CUNY, M.R. Pigments photosynthétiques et production primaire des fonds meubles néritiques d'une région tropicale (Nosy-Bé, Madagascar). **Journal de Recherche Oceanographique**, v. 3, p. 1-14, 1978.

PATCHINEELAM, S.R.; SMOAK, J.M. Sediment accumulation rates along the inner Eastern continental shelf. **Geo-Marine,** v. 19, p. 196-201, 1999.

PENNOCK J.R.; SHARP, J.H. Temporal alternation between light- and nutrient-limitation of phytoplankton production in a coastal plain estuary. **Mar Ecol Prog Ser**, v. 111, p. 275-288, 1994.

PERDUE, E.M.; KOPRIVNJAK, J.F. Using the C/N ratio to estimate terrigenous inputs of organic matter to aquatic environments**. Estuarine, Coastal and Shelf Scien**ce, v. 73, p. 65-72. 2007.

PEREIRA-FILHO, J.; SCHETTINI, C.A.F; RÖRIG, L.; SIEGLE, E. Intratidal variation and net transport o fdissolved inorganic nutrients, POC and clorophyll a in the Camboriú river estuary, Brazil. **Estuar. Coast. Shelf Sci**., v. 53, p. 249-257, 2001.

PERILLO, G.M. Definition and geomorfologic classification of estuaries. In PERILLO, G.M.; PICOLLO, M.C.; PINO-QUIVIRA. **Geomorfology and sedimentology of estuaries.** Berlin: Springer-Verlag, 1995. p. 17-49.

PERKINS, E.J. **The biology of estuaries and coastal waters**. London: Academic Press, 1974. 665 p.

PERKINS, E.J. Inorganic wastes. In: LENIHAN, J. E FLETCHER, W.W. **The marine environments**. Glasgow: Blackie e Son Ltd. 1977. p. 70-101.

PERNETTA, J.C.; MILLIMAN, J.D.E. **Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone Implementation Plan.** Stockholm: IGBP, 1995. (Report n. 33).

PINA, J.V.; CHAVES, P.T. A pesca de tainha e parati na Baía de Guaratuba, Paraná, Brasil. **Acta Biol. Par.,** Curitiba, v. 34 n. 1, p. 103-113, 2005.

PIETZSCH, R. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos recentes da Baía de Guaratuba PR**. Niterói – RJ. 2007, 76 f. Dissertação (Mestrado em Geociências), área de concentração Geoquímica Ambiental, Universidade Federal Fluminense.

PLATT, T. Local phytoplankton abundance and turbulence. **Deep-Sea Res.,** v. 19, p. 183-187, 1972.

PLATT, T. Primary production of the ocean water column as a function of surface light intensity: Algorithms for remote sensing. **Deep-Sea Res**., v**.** 33, p. 149-163, 1986.

PLANTE-CUNY, M.R. Pigments photosynthetiques et production primaire du microphytobenthos d'une lagune tropicale, la lagune Ebrie (Abidjan, Cbte d'Ivoire). **Cah. O.R.S.T.O.M., ser. Oceanogr.,** v. 15, p. 3-25, 1977.

PORTOBRAS - EMPRESA DE PORTOS DO BRASIL. **Campanha de medições de ondas em Paranaguá – PR, período 21.08.1982 a 21.01.1983**. Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Pesquisa Hidrográfica. (INPH), 1983. 23 p. (Relatório Div. Lev. DIDELE).

PRAHL, F.G.; ERTEL, J.R.; GONI, M.A.; SPARROW, M.A.; EVERSMEYER, B. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. **Geochim. Cosmochim Acta**, v. 58, p. 3035-3048, 1994.

PRITCHARD, D.W. A study of salt balance in a coastal plain estuary. **Journal of Marine Research**, v. 13, n. 133,1954.

PRITCHARD, D.W. What is an Estuary: Physical View Point. In: LAUFF, G.H. (eds). **Estuaries.** Washington, American Association for Advance of Science, p.3-5, 1967.

PRITCHARD, D.W., SCHUBEL, J.R. Physical and geological processes controlling nutrient levels in estuaries. In: NEIL-SON, B.J., CRONIN, L.E. **Estuaries and nutrients. Humana**, Clifton, NY: p. 47-69, 1981.

PURDUE, E.M.; KOPRIVNJAK, J.F. Using the C/N ratio to estimate terrigenous inputs of organic matter to aquatic environments. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 73, p. 65-72, 2007.

PUTLAND J.N.; IVERSON, R.L. Phytoplankton Biomass in a Subtropical Estuary: Distribution,Size Composition, and Carbon:Chlorophyll Ratios. **Estuaries and Coasts,** v. 30, n. 5, p. 878-885, 2007.

RABOUBILLE, C.; MACKENZI, F.T.; MAY VER, L. Influence of the human perturbation on carbon, nitrogen, and oxygen biogeochemical cycles in the global coastal ocean. **Geochímica and Cosmochímica Acta**, v. 65, n. 21, p. 3615- 3641, 2001.

RAVICHANDRAN, M.; BASKARAN, M.; SANTSHI, P. Geochronology of sediments in the Sabine-Neches estuary, Texas U.S.A. **Chemical Geology**, v. 125, p. 291-306, 1995.

REBELLO, A.L.; PONCIANO, C.R.; MELGES, L.H. Avaliação da produtividade primária e da disponibilidade de nutrientes na Baía de Guanabara. **An. Acad. Brás. Ci.,** v. 60, n. 4, 419-430, 1988.

REBELLO, J.; BRANDINI, F.P. Variação temporal dos parâmetros hidrográficos e material particulado em suspensão em dois pontos fixos da Baía de Paranaguá, Paraná (junho/87-fevereiro/88). **Nerítica,** v. 5, n. 1, p. 95-111, 1990.

REDFIELD, A.C. On the proportions of organic derivatives in seawater and their relation to the composition of the plankton In: RHOADES, D.C.; MCCALL, P.L.; YINGST, J.Y. **James Johnstone memorial volume.** Liverpool: University Press, 1934, p 176-192.

REDFIELD, A. The biological control of chemical factors in the environment. **Am Sci**, v. 46, p. 205–221, 1958.

REDFIELD, A.C.; KETCHUM, B.H.; RICHARDS, F.A. The influence of organisms on the composition of seawater, In: M.N. HILL, **The sea.** NY: Interscience. 1963. v. 2, p. 26-77.

REVER, J.I. **The Geochemistry of Natural Waters**. 2nd ed. New Jersey. Prentice-Hall Inc., 1988, 437p.

RIBEIRO, M.A.T.S.B. **Metais pesados (Al, Fe, Mn, Cr, Ni, Ti) no sedimento superficial do estuário de Guaratuba, PR.** Rio de Janeiro. 2006, 108 p. Monografia (Graduação em Oceanografia). Universidade Estadual do Rio de Janeiro.

RICHTER, C.; BURBRIDGE, P.R.; GÄTJE, C.; KNOPPERS, B.A.; MARTINS, O.; TALAUE-MCMANUS, L.; NGOILE, M.A.K.; O'TOOLE, M.J.; RAMACHANDRAN, S.; SALOMONS, W. Integrated Coastal Management in Developing Countries. In: VON BODUNGEN, B. UND R.K. TURNER, **Science and Integrated Coastal Management** Berlin: Dahlem Workshop Rep. 2001.v. 85, p. 253-308.

RYTHER, J.H.; DUNSTAN, W.M. Nitrogen, phosphorus and eutrophication in the coastal marine environment. **Science**, v. 171, n. 383, p. 1008-1013, 1971.

SALAMUNI, R.; BIGARELLA, J.J. Notas Complementares à planta geológica provisória da Baía de Guaratuba (PR). **Boletim Universidade Federal do Paraná, Geologia**. Curitiba, v. 8, p.1-6, 1962.

SAITO, R.T.; FIGUEIRA, R.C.L.; TESSIER, M.G. Geochronology of sediments in the Cananeia-Iguape estuary and in southern continental shelf of São Paulo, Brasil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 250, n. 1, p. 109-115, 2000.

SANDERS, C.J. **Taxas de acumulação, acumulação e fluxos de marcúrio na baía de Guaratuba, Paraná, Brasil.** Niterói. 2005, 65 f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade Federal Fluminense área de concentração em Geoquímica Ambiental.

SANDERS, C.J.; SANTOS, I.R.; SILVA-FILHO, E.V.; PATCHINEELAM, S.R. Contrasting mercury and manganese deposition in a mangrove-dominated estuary (Guaratuba Bay, Brazil). **Geo-Mar.,** Springer-Verlag. v. 28, p. 239-244, 2008.

SANTOS, E.S. **Aplicação de marcadores geoquímicos para a avaliação dos impactos das barragens nos sedimentos do estuário do Rio São Francisco (AL/SE).** Niterói, 2007, 151 f.- Tese (Doutorado em Geociências), Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense.

SANTOS, P.R.N.M. **Variação espaço-temporal do bacterioplâncton e espacial do bacteriobentos da Baía de Guaratuba, Paraná, Brasil**. Curitiba, 2003, 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias). Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias,

SCHAEFFER-NOVELLI Y.; CINTRÓN-MOLERO G.; SOARES MLG.; DE-ROSA T. Brazilian mangroves. **Aquat Ecosys Health Managem**, v. 3, p. 561-570, 2000.

SEITZINGER, S.P. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: ecological and geochemical significance. **Limnol. Oceanogr**. v. 33, p. 702-724, 1988.

SEITZINGER, S.P., R.M. STYLES, R. LAUCK AND M.A. MAZUREK. Atmospheric pressure mass spectrometry: a new analytical chemical characterization method for dissolved organic matter in rainwater. **Environ. Science Technol**., v. 37, 131-137, 2003.

SEITZINGER, S.P. and E. MAYORGA. Linking Watersheds to Coastal Systems: A Global Perspective on River Inputs of N, P and C. **Ocean Carbon and Biogeochemistry Program,** Newsletter, v. 1, n. 1, p. 8-11, 2008.

SENNES, V.M.A. **Uso e ocupação do solo e seus reflexos ambientais. Estudo de caso da margem ocupada da baía de Guaratuba**. Curitiba. 2004. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental). Pontifícia Universidade Católica do Paraná.

SMITH, S.V. Phosphorus versus nitrogen limitation in the marine environment. **Lim and Ocean,** v. 29, p. 1149-1160, 1984.

SMITH S.V.; ATKINSON M.J. Mass balance of nutrient fluxes in coastal lagoons. In: KJERFVE B. **Coastal lagoon processes**. Amsterdam: Elsevier, p 133, 1994.

SMITH, S.V.; SWANEY, D.P.; TALAUE-MCMANUS, L.; BARTLEY, J.D.; SANDHEI, P.T.; MCLAUCHLIN, C.J.; DUPRA, V.C.; CROSSLAND, C.J.; BUDDEMEIER, R.W.; MAXWELL, B.A.; WULFF, F. Humans, hydrology, and the distribution of inorganic nutrient loading to the ocean. BioScience, v. 53, p. 235-245, 2003.

SMITH, S.V.; BUDDEMEIER, R.W.; WULFF, F.; SWANEY, D.P. C,N,P fluxes in the coastal zone. In CROSSLAND, C.J.; KREMER, H.H.; LINDEBOOM, H.J.; MARSHALL, J.I.; CROSSLAND, M.D.A.; TISSIER, L.E. **Coastal Fluxes in the Anthropocene: The Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone Project of the International G eosphere-Biosphere Programme.** New York: Springer, 2005a. p. 95-143

SMITH, S.V.; SWANEY, D.P.; BUDDEMEIER, R.W.; SCARSBROOK, M.R.; WEATHERHEAD, M.A.; HUMBORG, C.; ERIKSSON, H.; HANNERZ, F. River nutrient loads and catchment size. **Biogeochemistry**, v**.** 75, p. 83-107, 2005b.

SMOAK, J.M.; PATCHINEELAM, S.R. Sediment mixing and accumulation in a mangrove ecosystem: evidence from 210Pb, 234Th and 7Be. **Mangrove and Salt Marshes,** v. 3, p. 17-27, 1999.

SNOW, G.C.; ADAMS, J.B.; Bate G.C. Effect of River Flow on Estuarine Microalgal Biomass and Distribution **Estuarine, Coastal and Shelf Science,** v. 51, n. 2, p. 255-266, 2000.

SOETAERT, K.; HOFFMAN, A.; MIDDELBURG, J.J.; MEYSMAN F.J.R.; GREENWOOD J. The effect of biogeochemical processes on pH. **Mar. Chem.,** v.105, p. 30-51, 2007.

SOLOMON, D.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Land use effects on soil organic matter properties of chromic luvisols in semi-arid Northern Tanzania: Carbon, nitrogen, lignin and carbohydrates. agriculture, **Ecosystems e Environment**, v.78, n.3, p. 203-213, 2000.

SOUZA, M.F.L. DIN, DIP Budgets for Rio Sergipe, Estuary, Sergipe State. **Loicz Reports Studies,** Texel, n. 15, p. 6-9, 2000.

SOUZA, W.F.L.; KNOPPERS, B. Nutrient and Water Budgets of a Hypersaline Coastal Lagoon, Araruama Lagoon, Brazil. **Loicz Reports Studies,** Texel, v. 15, p. 37-39, 2000.

SOUZA, W. F. L.; KNOPPERS, B. Conceição Lagoon, Santa Catarina State, Brazil. **Loicz Report And Studies,** Texel, v. 23, p. 41-45, 2002.

SOUZA, W. F. L.; MACHADO, E.; KNOPPERS, B. Mundau/Manguaba coastal lagoon system. **Loicz Report And Studies,** Texel, v. 23, p. 34-37, 2002.

SOUZA, M.F.L., GOMES, V.R., FREITAS, S.S., ANDRADE, R.C.B., KNOPPERS, B.A. Net ecosystem metabolism and non-conservative fluxes of organic matter in a tropical mangrove estury, Piauí River (NE of Brazil). 2008. In prep.

STEFFEN, W, SANDERSON A.; TYSON P.; JAGER J.; MATSON P.; MOORE B.; OLDFIELD F.; RICHARDSON K.; SCHELLNHUBER H-J.; TURNER BL.; WASSON R. **Global change and the Earth system:** a planet under pressure. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag 2004. (IBGP global vhange series).

STRICKLAND J.L.H.; PARSONS T.R. A Practical Handbook of Seawater Analysis. Bull**. Fish Res**. Board Can., 1972, 167 p.

SUDERHSA. (Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental). Atlas de Recursos Hídricos do Estado do ano de publicação, 1998 (26 mapas).

Disponível em www.pr.gov.br/meioambiente/suderhsa/atlas_recursos.shtml. Acesso em 1/08/2005.

SUGUIO, K.. **Introdução à Sedimentologia**. São Paulo, SP: Edgard Blucher - EDUSP, 1973. 317 p.

SUGUIO, K.; MARTIN, L.; BITTENCOURT, A. C. S. P.; DOMINGUEZ, J. M. L.; FLEXOR, J. M; AZEVEDO, A.E.G. Flutuações do nível relativo do mar durante o Quaternário Superior ao longo do litoral brasileiro e suas implicações na sedimentação costeira**. Revista Brasileira de Geociências**, v.15, n.4, p.273-286. 1985.

SUGUIO, K e BIGARELLA J. J. **Ambiente fluvial**. 2. ed. Florianópolis: Editora da UFSC; Curitiba: Editora da UFPR, 1990.

SYVITSKI, J.P.M.; VÖRÖSMARTY, C.J.; KETTNER, A.J.; GREEN, P. Impact of Humans on the Flux of Terrestrial Sediment to the Global Coastal Ocean. **Science**, v. 308. n. 5720, p. 376-380, 2005.

THAYER, L.W. Identlty and regulation of nutnents limiting phytoplankton production in the shallow estuaries near Beaufort, NC. **Oecologia**, v. 14, p. 75-92, 1974.

THORNTON, S.F.; MCMANUS, J.; Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: evidence from the Tay estuary, Scotland. Estuarine, **Coastal and Shelf Science**, v. 38, p. 219-233, 1994.

TODESCHINI, M.E. **Dinâmica espacial e temporal das características físicas e químicas do Rio Cubatão e ordenação espacial da bacia hidrográfica**. Curitiba. 2004. 125 f. Dissertação (Pós-Graduação em Geologia Ambiental). Universidade Federal do Paraná.

TUNDISI, J.G.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; KUTNER, M.B. Plankton studies in a mangrove enviroment. VIII: further invetigations on primary production, standing-stock of phyto- and zooplankton and some environmental factors int. revue ges. **Hydrobiologia.** Dordrecht, v. 58, n. 6, p. 925-940, 1973.

TURNER, A.; MILLWARD, G.E. Particle dynamics and trace metal reactivity in estuarine plumes. **Estuarine, Coastal Shelf. Sci**., v. 50, p. 761–774, 2000.

TURNER, A.; MILLWARD, G.E. Suspended particles: their role in estuarine biogeochemical cycles, **Estuar. Coast. Shelf. Sci**., v. 45, p. 165-176, 2002.

UTERMOHL, H. Zur Vervollkomnnung der Quantitativen Phytoplankton Methodik. Mitt**. int. Verein. theor. angew. Limnol**., v. 9, p. 1-38 1958.

VALIELA, I. **Marine Ecological Processes** New York: Springer-Verlag, 1984. 546 p. (Springer Advanced Text in Life Sciences).

VOLLENWEIDER, R. A. **A manual on methods for measuring primary production in aquatic environments.** London: Blackwell Scientific Publications, 1974, 225p.

ZAR, J.H. **Biostatistical analysis.** 2 ed. New Jersey: Prentice-Hall Inc. 1999. p. 718.

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

ZEM, R.C. **Dinâmica sedimentar da Baía de Guaratuba - PR**. Pontal do Paraná, 2005. 87 f. Monografia (Graduação em oceanografia). Universidade Federal do Paraná.

ZEM, R.C.; PATCHINEELAM, S.M.; MARONE, E. **Morfologia e dinâmica de sedimentos na baía de Guaratuba, PR**. In: XXV CONGRESO DE CIENCIAS DEL MAR DE CHILE E XI CONGRESO LATINO AMERICANO DE CIENCIAS DEL MAR, Viña Del Mar, Chile. **Resumos expandidos...** *S.l. : s.n.,* 2005a.

ZEM, R.C.; MARONE, E.; PATCHINEELAM, S.M. **Síntesis comparativa de métodos de análisis granulométrico de sedimentos.** In: XXV CONGRESO DE CIENCIAS DEL MAR DE CHILE Y XI CONGRESO LATINO AMERICANO DE CIENCIAS DEL MAR, Viña Del Mar, Chile. **Resumos expandidos…** 2005b, p. 211.

WALSH, J.J. **On the Nature of Continental Shelves.**, San Diego, California, USA: Academic Press, 1988. 520 p.

WCD. **World Commission on Dams - The Report of the World Commission on Dams Released** November 16, 2000. Disponível em: <http://www.dams.org/report> acesso em 15/05/2008.

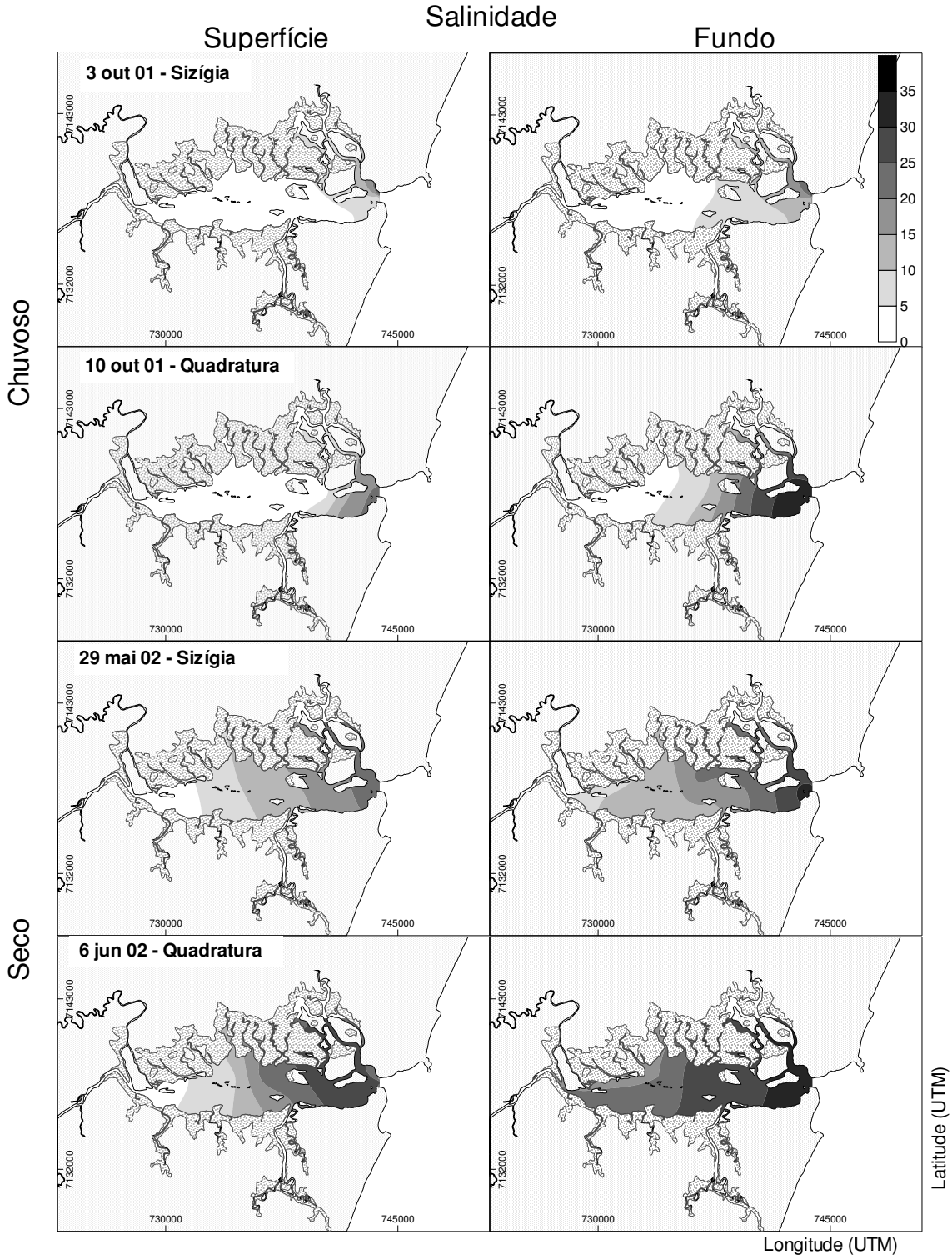
WINTERBOURN, M.; TOWNSEND, C. Streams and rivers: One way flow systems. In: BARNES, R.; MANN, K. **Fundamentals of aquatic ecology**. Oxford, UK: Blackwell Scientific Publications, 1991, 270 p.

WOFSY, S. A simple model to predict extinction coefficients and phytoplankton biomass in eutrophic waters. **Limnol Oceanogr**, v. 28, p. 1144-1155, 1983.

WOLLAST, R. Interactions of carbon and nitrogen cycles in the coastal zone. In: WOLLAST, R.; MACKENZIE, F.T.; CHOU, L. **Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1993. v. 4 p. 195-21. (NATO ASI Series l: Global Environmental Change).

WRIGHT, L.D.; NITTROUER, C.A. Dispersal of river sediments in coastal seas: six contrasting cases. **Estuaries**, v. 18, p. 494-508, 1995.

APÊNDICES

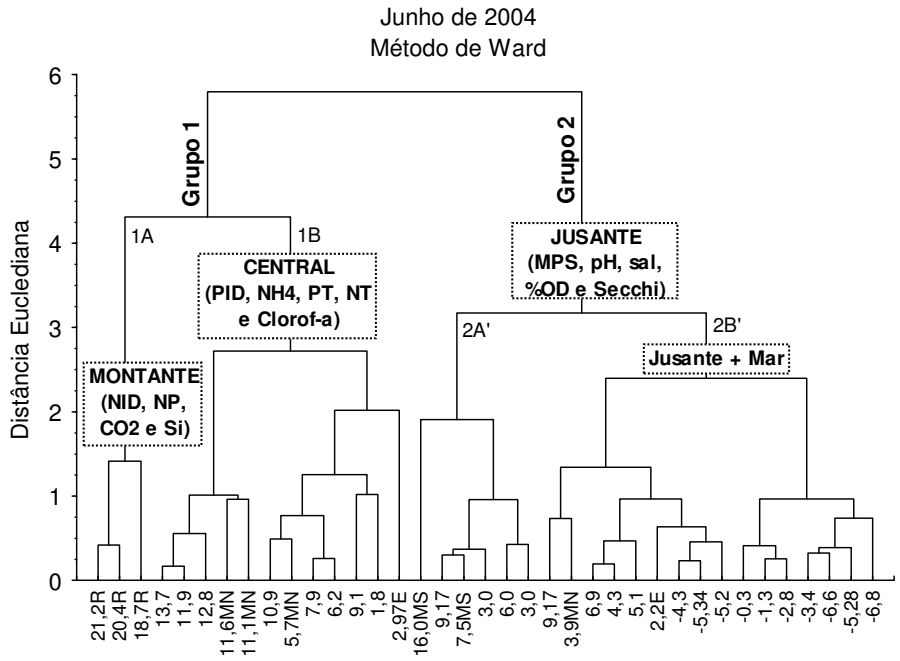


Apêndice 4: Isolinhas da distribuição da salinidade nos eventos extremos nos períodos chuvoso e seco, nas marés de sizígia e quadratura, para os dados pretéritos na Baía de Guaratuba. [Fonte: Mizerkowski (2005)].

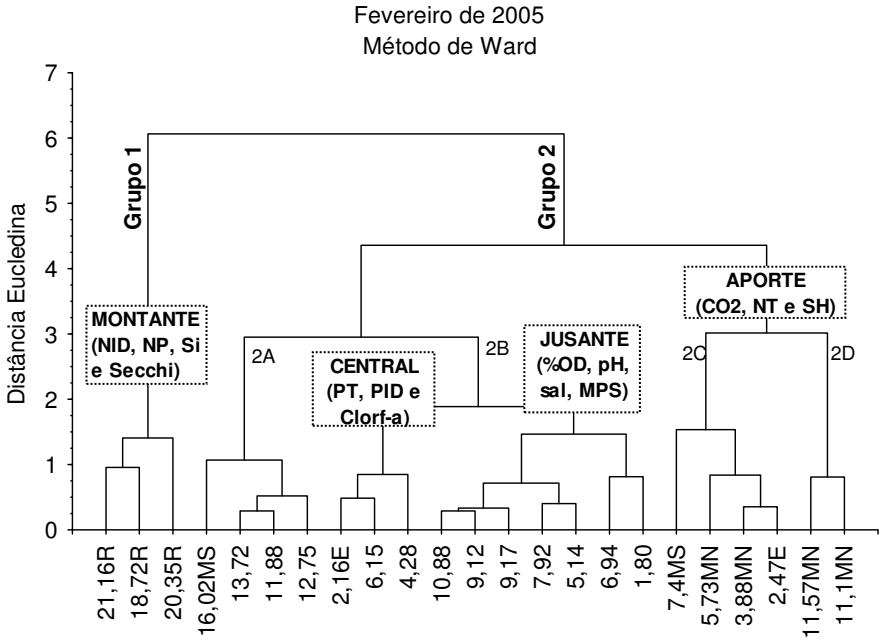
Apêndice 9: Valores mensais e referentes aos 10 dias que antecederam o dia das coletas, entre parentes valores mensais históricos para a região (vazão média de 9 anos, precipitação media mensal de 31 anos) na região de Guaratuba.

Campanha	Precipitação. (mm)	T°C	Vel vento (m/s)	Vazão (m3.s-1)
21, 23 e 24 junho 04	23,6	16	1,34	23,9
	0,2	17,11	1,29	21,1
	0,2	17,82	1,33	20,1
Mensal	56,8 (102)	17,4 (19,0)	1,3	26,1 (21)
22, 23 e 24 fev05	7,8	24,7	2,4	30,0
	7,4	25,0	2,4	20,2
	7,8	25,2	2,3	30,7
Mensal	106,0 (287)	24,4 (23,4)	2,4	33,8 (56)
13, 14, e 15 fev06	237,6	24,1	1,9	-
	238,0	23,9	2,0	-
	238,2	23,8	1,9	-
Mensal	386,8 (287)	24,8 (23,4)	2,0	- (56)
21 e 22 mar06	90,8	24,56	1,81	-
	96,2	24,78	1,93	-
Mensal	449,0 (271)	24,5 (23,6)	2,1	- (44)

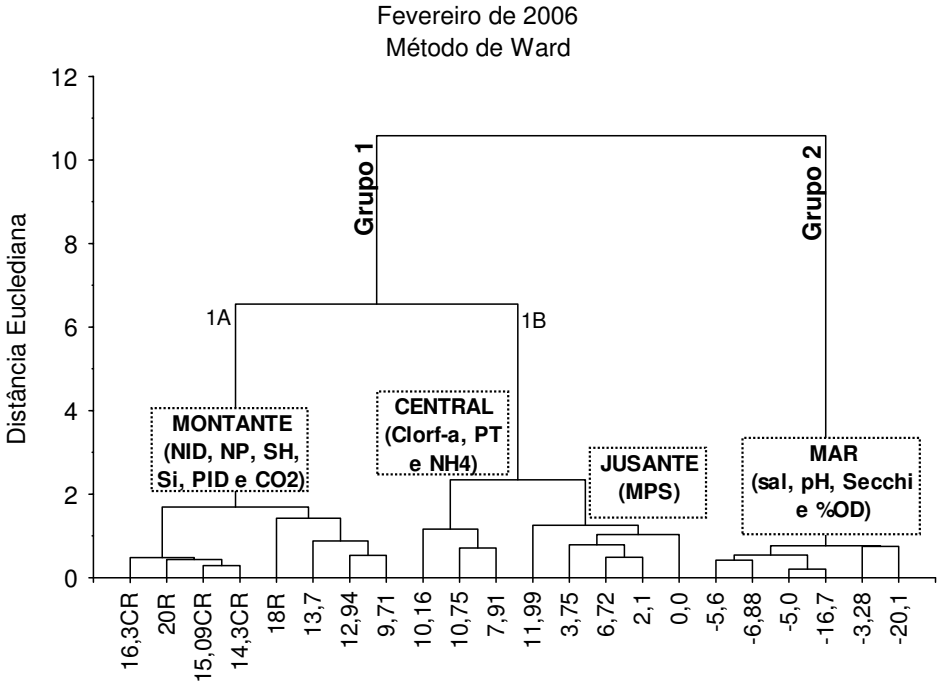
[Fonte: este estudo].



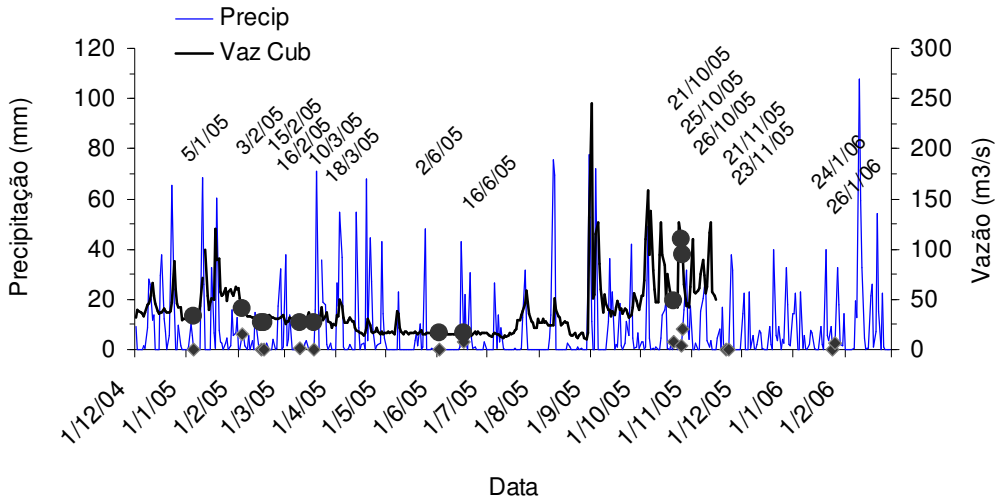
Apêndice 10: Dendrograma em relação a distância da desembocadura (km), das 18 variáveis em relação as 32 estações investigadas, na campanha de junho de 2004 na Baía de Guaratuba.



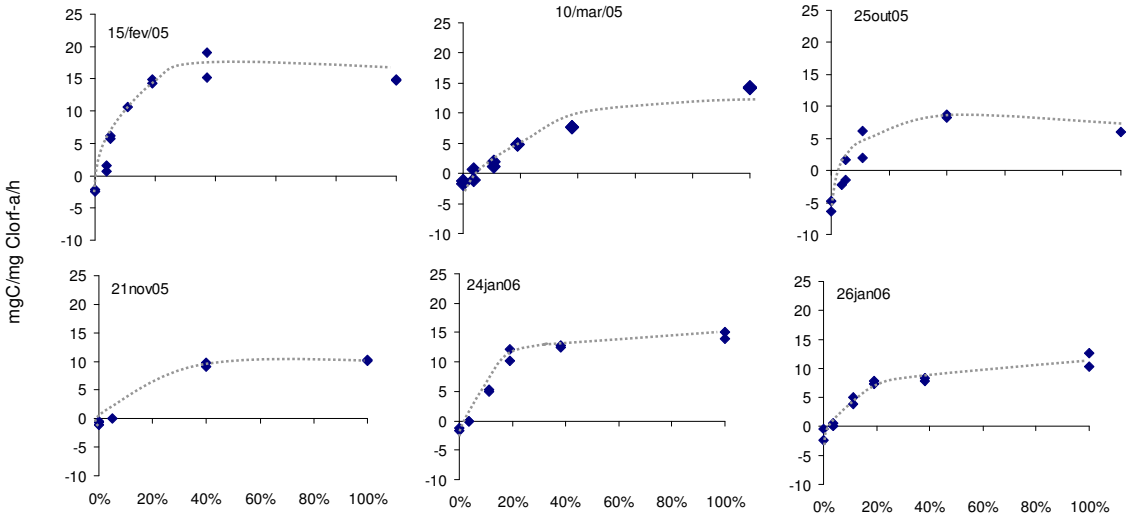
Apêndice 11: (A) - Dendrograma em relação a distância da desembocadura (km), das 18 variáveis em relação as 23 estações investigadas, na campanha de fevereiro de 2005 na Baía de Guaratuba.



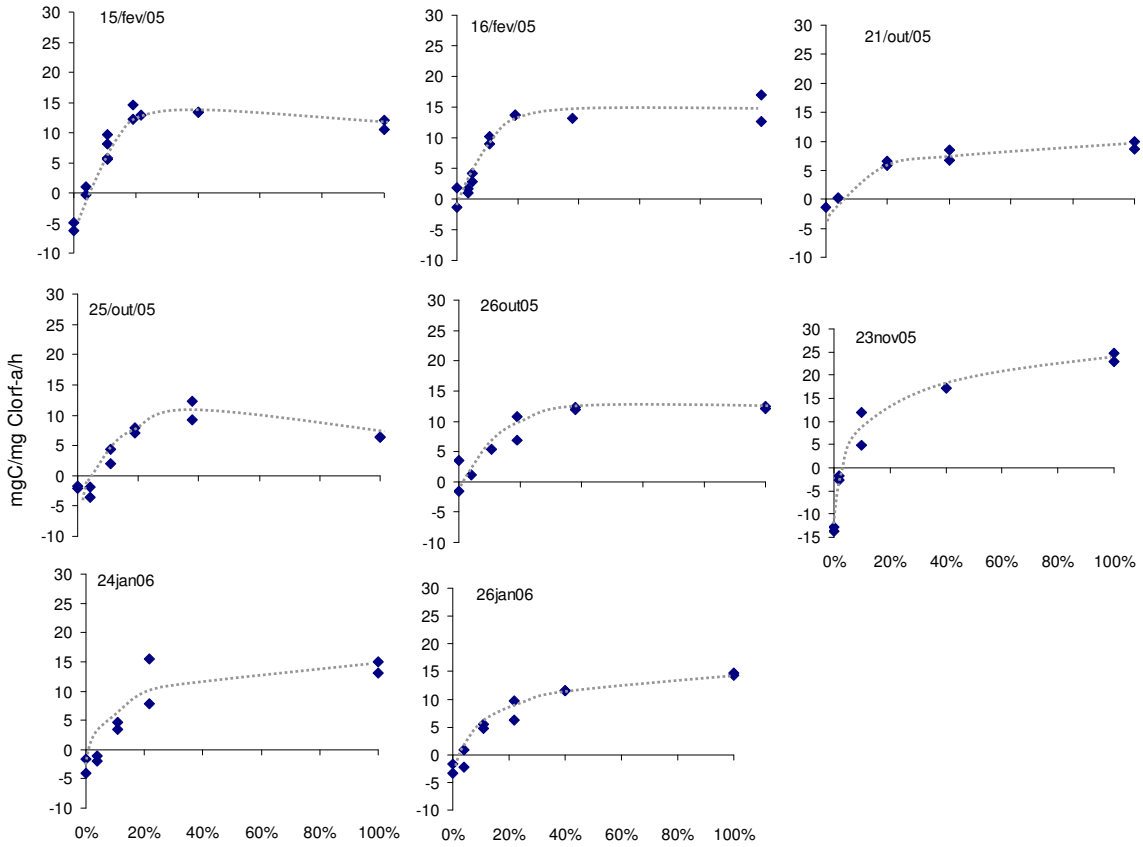
Apêndice 12: Dendrograma em relação a distância da desembocadura (km), das 18 variáveis em relação as 32 estações investigadas, na campanha de fevereiro de 2006 na Baía de Guaratuba.



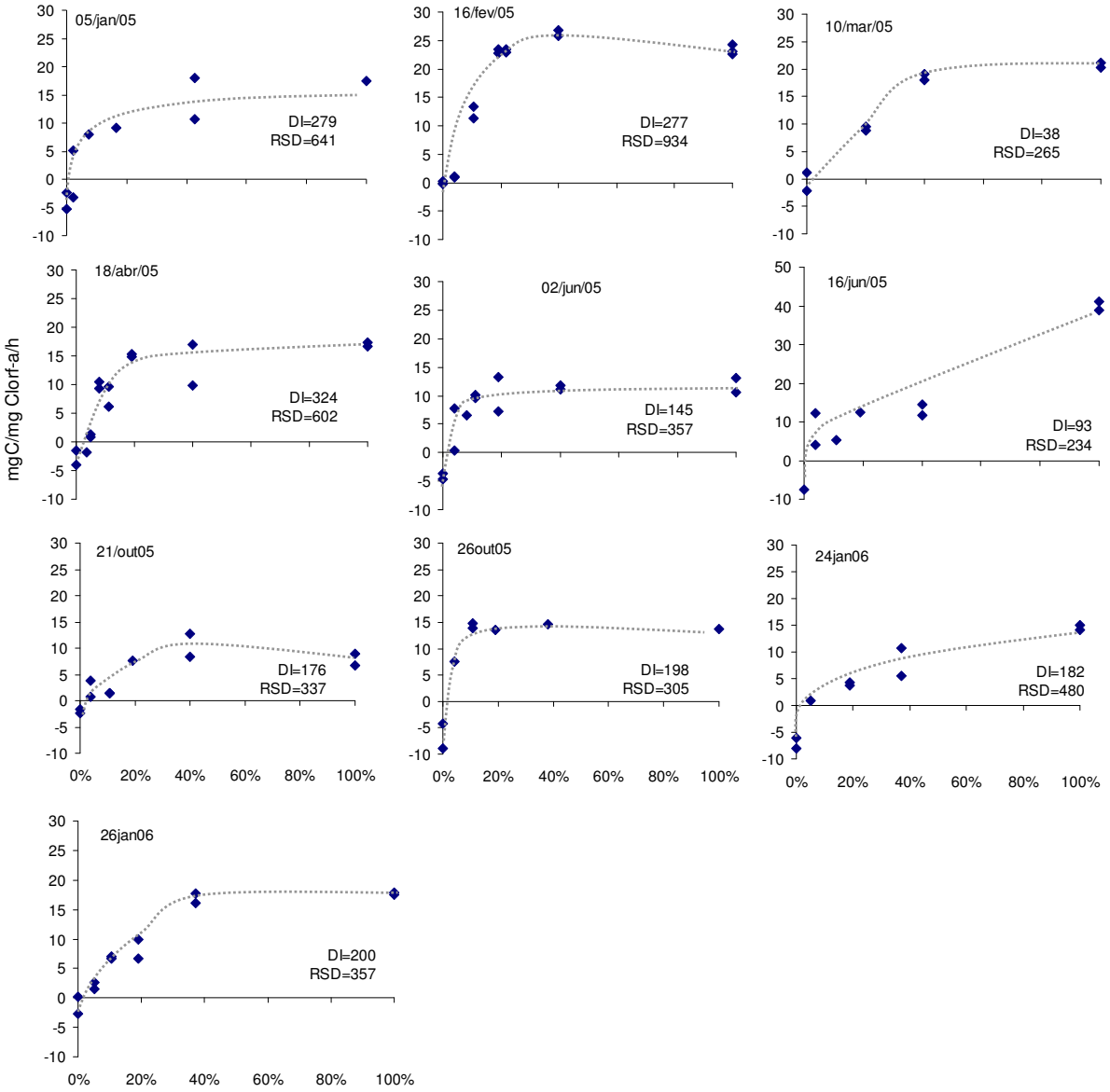
Apêndice 13: Apêndice 2: Distribuição diária da vazão ($m^3.s^{-1}$) e da precipitação (mm) para as campanhas dos experimentos de produção primária realizadas entre janeiro de 2005 a fevevereiro de 2006, na Baía de Guaratuba.



Apêndice 14: Variação da curva de fotossíntese vs luz (mg C/mg Clorf-*a*/h) obtidas na superfície da estação 3 (região montante) na Baía de Guaratuba. DI=variação da radiação fotossinteticamente ativa no intervalo de incubação e RSD=radiação fotossintética (PAR) total do dia.



Apêndice 15: Variação da curva de fotossíntese vs luz (mg C/mg Clorf-*a*/h) obtidas na superfície da estação 2 (região central) na Baía de Guaratuba. DI=variação da radiação fotossinteticamente ativa no intervalo de incubação e RSD=radiação fotossintética (PAR) total do dia.



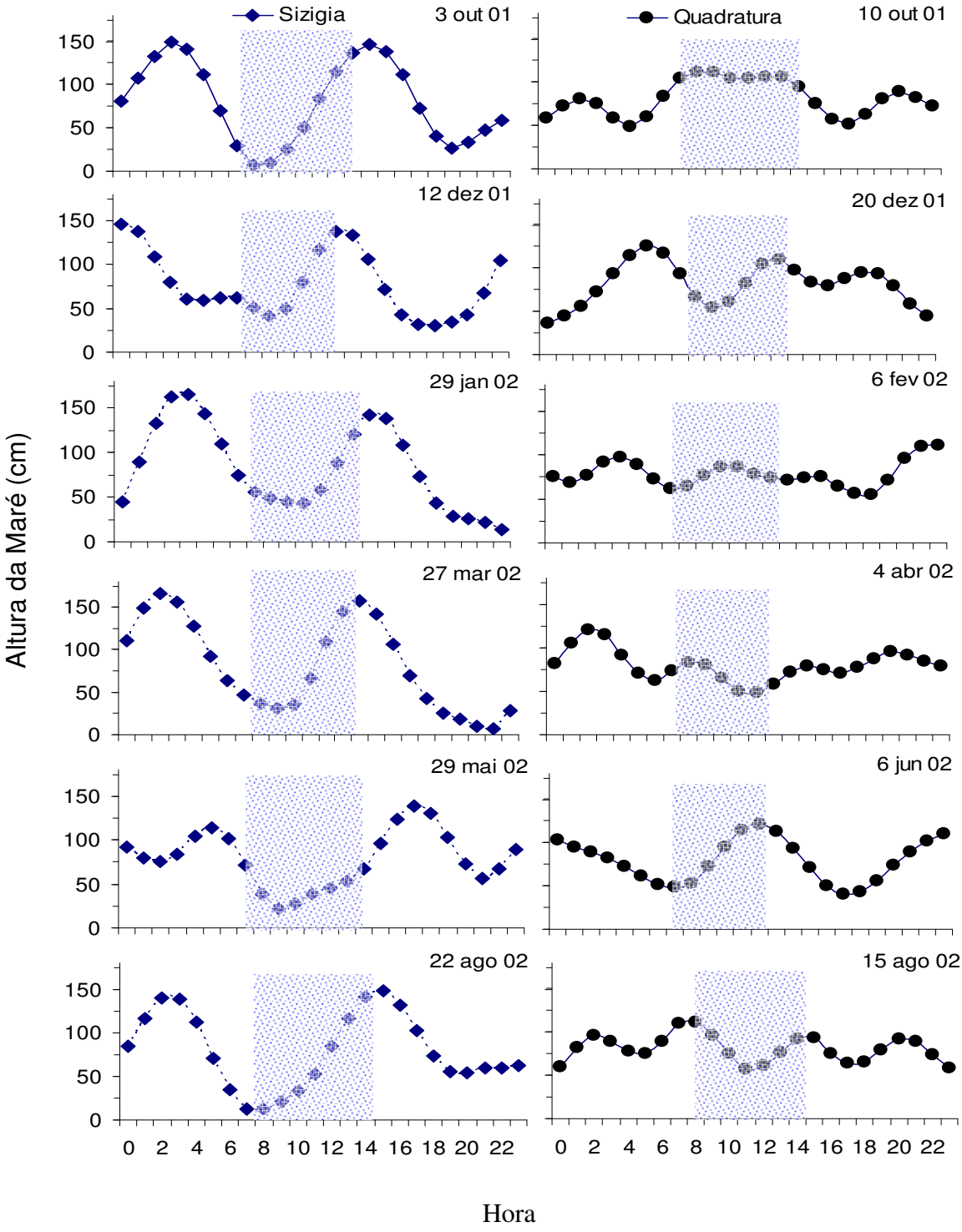
Apêndice 16: Variação da curva de fotossíntese *vs* luz (mg C/mg Clorf-*a*/h) obtidas na superfície da estação 1 (região jusante) na Baía de Guaratuba. DI=variação da radiação fotossinteticamente ativa no intervalo de incubação e RSD=radiação fotossintética (PAR) total do dia.

Apêndice 17: Análise de Componentes Principais do sistema estuarino da Baía de Guaratuba referente as campanhas dos experimentos de produção primária. P>0,1 é siguinificativo.

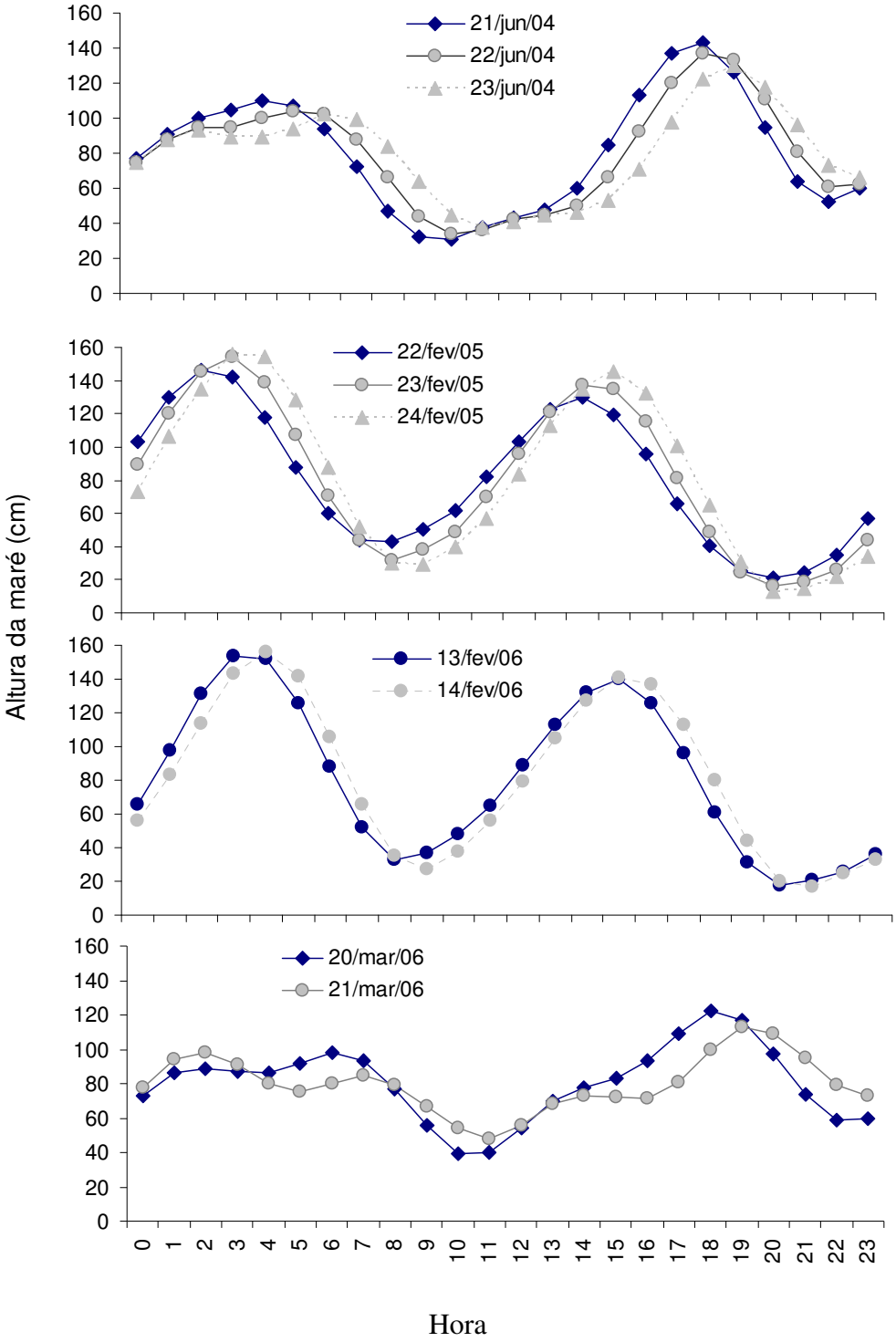
	Sazonal	
	Axis 2	**Axis 3**
Eigenvalues	5,416	1,776
Percentage	**28,505**	**9,346**
Cum. Percentage	73,617	82,964
	Axis 2	**Axis 3**
Precip	-0,202	0,179
PPB(mgCm-2d-1)	0,358	0,017
PPL(mgCm-2d-1)	0,398	-0,216
luz dia	0,339	-0,055
Secchi	-0,242	0,084
sal	-0,096	-0,088
temp	0,342	0,156
pH	-0,085	0,015
Sat% CO2	0,013	0,016
Si(OH)4	0,118	-0,06
PO4	0,052	-0,483
NO2	-0,251	-0,526
NO3	-0,171	0,047
NH4	-0,313	0,207
DIN	-0,204	0,047
N:P	-0,239	0,175
sat%OD	0,016	-0,005
MPSmg/l	-0,208	-0,531
Clorf(ug/l)	0,126	0,07

[Fonte: este estudo].

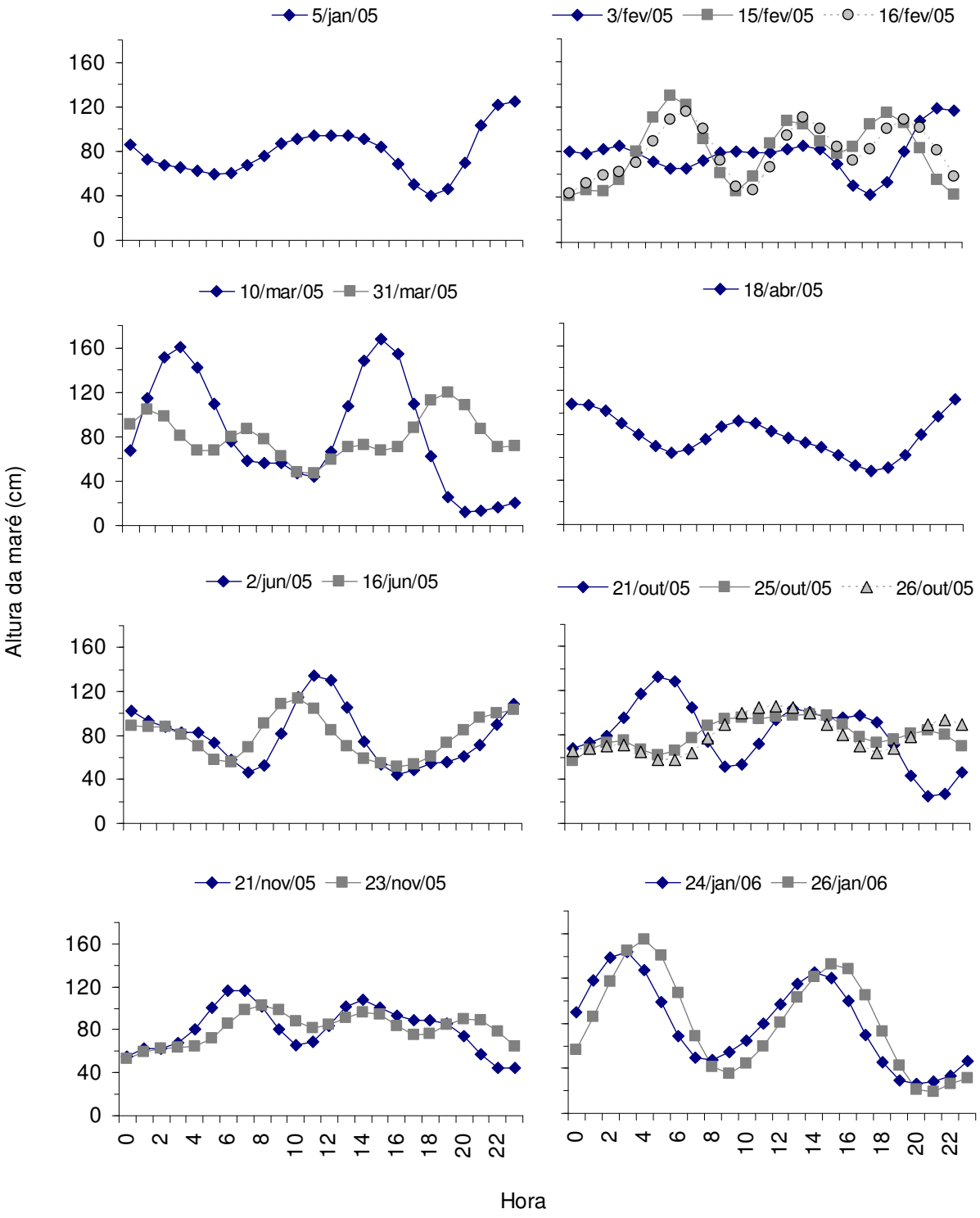
ANÉXOS



Anexo A: Previsão das marés nas campanhas referentes aos dados pretéritos (DP) na Baía de Guaratuba. As áreas pontilhadas correspondem aos períodos de amostragens. [Fonte: www.cem.ufpr.br]



Anexo B: Previsão das marés nas campanhas de junho de 2004, fevereiro de 2005, fevereiro e março de 2006 na Baía de Guaratuba. [Fonte: www. cem.ufpr.br].



Anexo C: Previsão das marés nas campanhas dos experimentos de produção primária realizados de janeiro de 2005 a fevereiro de 2006 na Baía de Guaratuba. [Fonte: www.cem.ufpr.br].

CONTATO:

nbrandini@gnail.com
nbrandini@yahoo.com.br

B818 Brandini, Nilva
Biogeoquímica da Baía de Guaratuba, Paraná, Brasil: origem,
Metabolismo, balanço de massa e destino da matéria biogênica /
Nilva Brandini. – Niterói : [s. n.], 2008
278f. : il. ; 30cm

Tese (doutorado – Geoquímica Ambiental), Universidade Federal
Fluminense. Orientador: Prof. Dr. Bastiaan Adriaan Knoppers.
Co-orientadora: Profª. Dr.ª Eunice da Costa Machado.

1. Matéria biogênica 2. Balanço de massa 3. Produção primária.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo