

Avaliação da matéria orgânica dissolvida ao longo do litoral paranaense através de técnicas de espectroscopia de fluorescência.

Mauricius Marques dos Santos ⁽¹⁾

Graduando em Química Tecnológica com ênfase Ambiental /Licenciatura em Química pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR.

Alessandra Honjo Ide ⁽¹⁾

Graduanda em Química Tecnológica com ênfase Ambiental e em Processos Ambientais pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR.

Fernanda Dittmar Cardoso ⁽¹⁾

Graduanda em Processos Ambientais pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR.

Alinne Mizukawa ⁽²⁾

Graduada em Processos Ambientais pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR, Mestranda em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental na Universidade Federal do Paraná/UFPR

Júlio César Rodrigues de Azevedo ^(1, 2)

Graduado em Química pela PUC-PR. Mestrado em Química pela Universidade Estadual de Maringá. Doutorado em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais. Professor Adjunto do Departamento Acadêmico de Química e Biologia da UTFPR

Endereço⁽¹⁾: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. Departamento Acadêmico de Química e Biologia-DAQBi. Avenida Sete de Setembro, 3165 - Rebouças – Curitiba - PR - CEP: 80230-901 - Brasil - Tel: (41) 3310-4666 - e-mail: mauricius_mds@hotmail.com

Endereço⁽²⁾: A Universidade Federal do Paraná-UFPR. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental - PPGERHA. Jardim das Américas– Curitiba - PR - CEP: 81531-990 - Brasil - Tel: (41) 3361-3143.

ABSTRACT

Dissolved organic matter (MOD) is widely distributed in natural waters. Hydrological changes and the composition of the soil can influence the amount of organic matter in aquatic environments. Thus, the chemical characteristics of the MOD are influenced by the source material and the processes involved in the biogeochemical carbon cycle in terrestrial and aquatic ecosystems. In this study fluorescence excitation-emission matrix were performed in order to determine the prevalence of the main source of the MOD in different regions of the Parana coast, with 12 collection points in the rivers of the state's beaches, 6 points in the region of the Paranagua bay and seven points in the region of the bay. Samples from coastal strip suggest a MOD origin from allochthonous sources, with contribution anthropic sources in some places. Samples of the Bay of Paranagua and Guaragueçaba bay showed a contribution from both sources, autochthonous and allochthonous.

PALAVRAS CHAVE: Matéria orgânica dissolvida, espectroscopia de fluorescência, litoral paranaense.

INTRODUÇÃO

A matéria orgânica dissolvida (MOD) desempenha um papel importante em ecossistemas aquáticos participando de diversos processos como transportem de nutrientes, elementos traços e contaminantes de origem orgânica, podendo afetar a atividade biológica dos organismos e propriedades físicas da água (JIANG *et al.*, 2008). A MOD é uma dos principais fatores determinantes nas propriedades óticas de águas naturais, influenciando tanto na disponibilidade como na qualidade espectral disponível na coluna da água (KOWALCZUK *et al.*, 2009). Pelo seu efeito na atenuação da luz a MOD pode ainda estimular ou inibir a produção primária, contribuir para uma estratificação térmica ou ainda expor os organismos aquáticos a radiações ultravioleta (UV) que podem ser prejudiciais. (MOPPER & KIEBER;2002).

A MOD é constituída de compostos por cerca de 25 % de compostos lábeis bem caracterizados como aminoácidos, ácidos graxos, hidrocarbonetos, carboidratos e compostos fenólicos. A fração restante corresponde a compostos orgânicos de difícil degradação como as substâncias húmicas. As substâncias húmicas possuem uma grande complexidade estrutural e diversidade de grupos funcionais e podem ser classificadas em ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina, de acordo com a sua solubilidade em diferentes valores de pH. Os ácidos húmicos são insolúveis em pH ácido (>2); os ácidos fúlvicos são solúveis em todas as faixas de pH e a humina insolúvel em qualquer valor de pH. O isolamento dessas frações de águas naturais para futura análise é um trabalho dispendioso e demorado, sendo assim, técnicas alternativas para a análise de tais compostos são necessárias. Uma propriedade da MOD é que esta possui características distintas quanto à absorção de luz e de emissão de fluorescência, podendo ser investigada de acordo com essas características (BAKER & SPENCER, 2004). Importante para os estudos envolvendo a emissão de fluorescência da MOD são as características da solução como o pH do meio, a força iônica, a temperatura, o potencial redox, a interação com íons metálicos. Essas características podem alterar as formas e intensidades das emissões de fluorescência dos espectros e, portanto, devem ser levadas em consideração (PEURAVUORI *et al.*, 2002).

Apesar de a MOD proveniente de ambientes terrestres corresponder a apenas 2-3% da MOD total dos oceanos, em áreas costeiras essa pode ser a principal fonte de carbono dos ambientes (KOWALCZUK *et al.*, 2009). Diferentes formas da espectroscopia de fluorescência podem ser utilizadas para o estudo da matéria orgânica dissolvida nos ambientes aquáticos. Entre essas formas encontram-se os espectros de emissão de fluorescência, onde um comprimento de onda de excitação é fixado e é realizada uma varredura nos comprimentos de onda de emissão; os espectros de excitação, onde um comprimento de onda de emissão é fixado e é realizada uma varredura nos comprimentos de onda de excitação; os espectros sincronizados, nos quais é utilizado um delta de comprimento de onda entre a excitação e a emissão e, finalmente, as matrizes de excitação-emissão (MEE), onde todos os comprimentos de onda, tanto de excitação e emissão são varridos. Vários estudos já foram realizados e mostraram-se eficientes na avaliação da matéria orgânica dissolvida através dessas técnicas de emissão, tanto em áreas estuarinas e oceânicas (COBLE *et al.*, 1998; BOYD & OSBURN, 2004; JAFFÉ *et al.*, 2004) como em rios e lagos (BAKER & INVERARITY, 2004; BORISOVER *et al.*, 2009; CARSTEADT *et al.*, 2010).

As MEE podem ser consideradas a forma mais completa de representação de dados espectroscópicos em termos de fluorescência, pois é possível a partir delas determinar o comprimento de onda de excitação e emissão que foi emitida a máxima intensidade de fluorescência e, além disso, permite também avaliar a maioria dos dados que podem ser obtidas pelas outras técnicas (COBLE, 1996). Dentre os primeiros estudos realizados na área envolvendo MEE destaca-se o estudo realizado por Coble (1996) que revelaram a presença de cinco picos principais de fluorescência que podem ser relacionados com a matéria orgânica: pico B (Ex/Em 275/310 nm) a materiais semelhantes a proteínas (Tirosina); pico T (Ex/Em 275/340 nm) às substâncias semelhantes a proteínas (Triptofano); pico A (Ex/Em 260/380-460 nm) às substâncias húmicas terrestre; pico M (Ex/Em 312/380-420 nm) às substâncias húmicas marinhas e o pico C (Ex/Em 350/420-480 nm) às substâncias húmicas terrestre.

Desde o início da utilização de MEE na avaliação da matéria orgânica dissolvida: algumas formas de interpretação dos dados foram desenvolvidas, dentre elas: a análises através da localização de picos (COBLE *et al.*, 1998; DEL CASTILHO *et al.*, 1999; BUDGEN *et al.*, 2008), a integração regional de parte da matriz (CHEN *et al.*, 2003), a associação de ferramentas quimiométricas como análise de componentes principais (BOEHME *et al.*, 2004), a análise por fatores paralelos / PARAFAC (STEDMON *et al.*, 2003; YAMASHITA & JAFFÉ, 2008; KOWALCZUK *et al.*, 2009) e a utilização de fatores paralelos associada a outras técnicas quimiométricas (HALL & KENNY, 2007). Dentre as formas citadas para a análise de dados obtidos pelas MEE a localização de picos pode ser considerada a mais simples, por não necessitar de quase nenhum tratamento matemático posterior, o que é exigido através das outras análises.

O objetivo desse estudo foi utilizar dados provenientes de MEE na análise da MOD nas regiões litorâneas do estado do Paraná, envolvendo do Complexo Estuarino de Paranaguá e a faixa litorânea.

ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo desse trabalho foi composta de duas regiões distintas: a região litorânea do estado do Paraná e o complexo estuarino de Paranaguá. O complexo estuarino de Paranaguá (CEP) este localizado no sul do Brasil - 25°30' S e 48°30' O (CAMARGO & HARARI; 2003). O CEP é um estuário parcialmente misturado e lateralmente homogêneo com uma superfície de 612 Km² e uma área de drenagem de mais de 3000 Km². O CEP pode ainda ser dividido em duas baías, a baía de Paranaguá/Antonina com uma extensão de 56 km e a baía das Laranjeiras (Laranjeiras, Guaraqueçaba e Pinheiros) com uma extensão de 30 km (LIEBEZEIT *et al.*, 2011).

O clima da região pode ser classificado como tropical transicional (MARTINS *et al.*, 2010), possuindo uma temperatura média acima de 22 °C, com estações de seca (inverno) e chuva (verão) bem definidas, os níveis pluviométricos na região costumam estar entre 2000 mm/ano, o tempo de residência da água no estuário varia entre 3 a 10 dias e os níveis de maré variam de 1,7 m na entrada do estuário a 2,7 m nas partes mais interiores (LAMOUR *et al.*, 2007; LIEBEZEIT *et al.*, 2011). Os ventos são predominantemente provenientes do leste ou sudoeste com velocidade média de 4 m/s e velocidade máxima de 25 m/s. No interior da baía as ondas variam de 0,25 m a 0,5 m no verão e no inverno chegam a 0,3 m (LAMOUR *et al.*, 2007).

Dois importantes portos estão localizados na região: o Porto de Antonina e o Porto de Paranaguá. O Porto de Paranaguá um dos maiores portos de exportação de grãos na América Latina, sendo responsável por 25 milhões de toneladas de carregamentos, além das atividades portuárias existe uma intensa atividade pesqueira da população local, que corresponde a base econômica da mesma. Existem também diversas marinas localizadas na região responsável por uma intensa atividade turística (SANTOS *et al.*, 2009).

Já a região litorânea do Paraná é uma das menores do país, a segunda menor, com uma extensão de 98 km. Os municípios da região litorânea apresentam um aumento significativo das populações, que é também encontrado nas demais regiões litorâneas da região sul do país e em outras localidades da costa. No Paraná ocorre uma ocupação contínua da faixa litorânea correspondente aos municípios de Guaratuba, Matinhos e Pontal do Paraná. Esses municípios, na década de 1990, chegaram a representar as maiores taxas de crescimento populacional do estado (4,71%, 8,49% e 11,03 %, respectivamente). A população somada desses municípios chega a aproximadamente 66 mil habitantes (DESCHAMPS & LEINKE;2000).

Nesse estudo foram amostrados: 12 (doze) pontos em rios que deságuam na região conhecida como Barra do Saí até a Praia de Pontal - pontos com a sigla iniciando em PB – (Figura 1); 6 (seis) pontos na Baía de Paranaguá englobando a região mais fortemente habitada, o Porto de Paranaguá e seu estuário- pontos iniciados com PP (Figura 2); 7 (sete) pontos na Baía Laranjeiras e de Guaraqueçaba - pontos iniciados com a sigla PG.

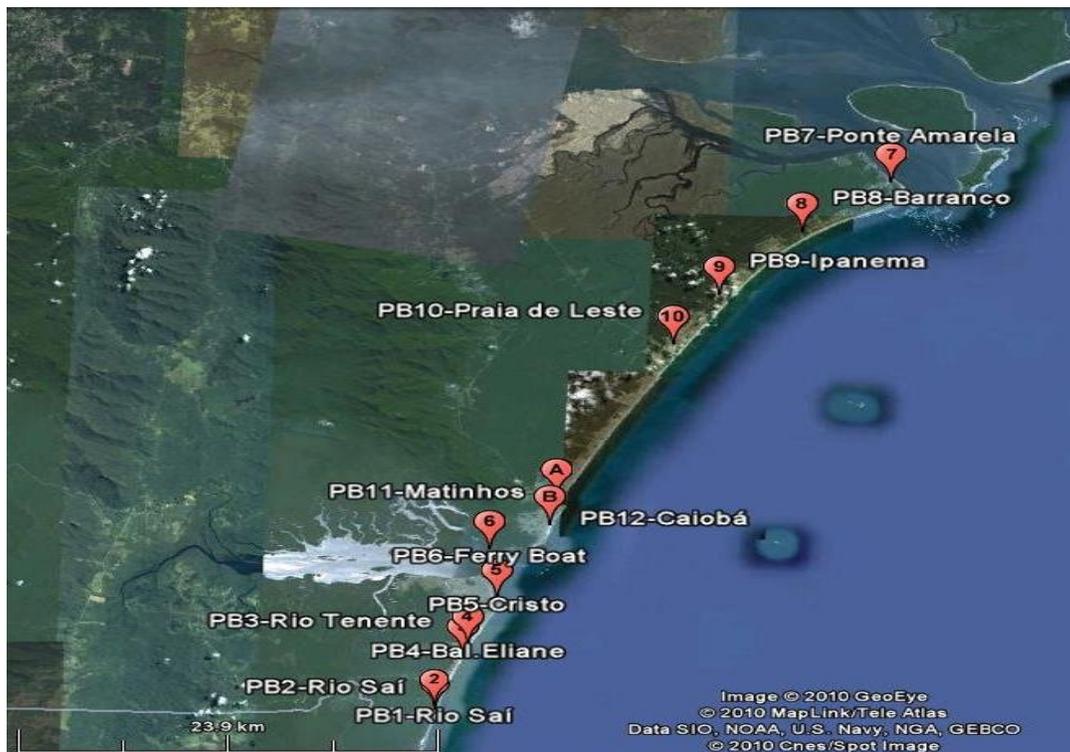


Figura 1: Amostragens nos rios que deságuam nas principais praias da Região litorânea do Paraná.

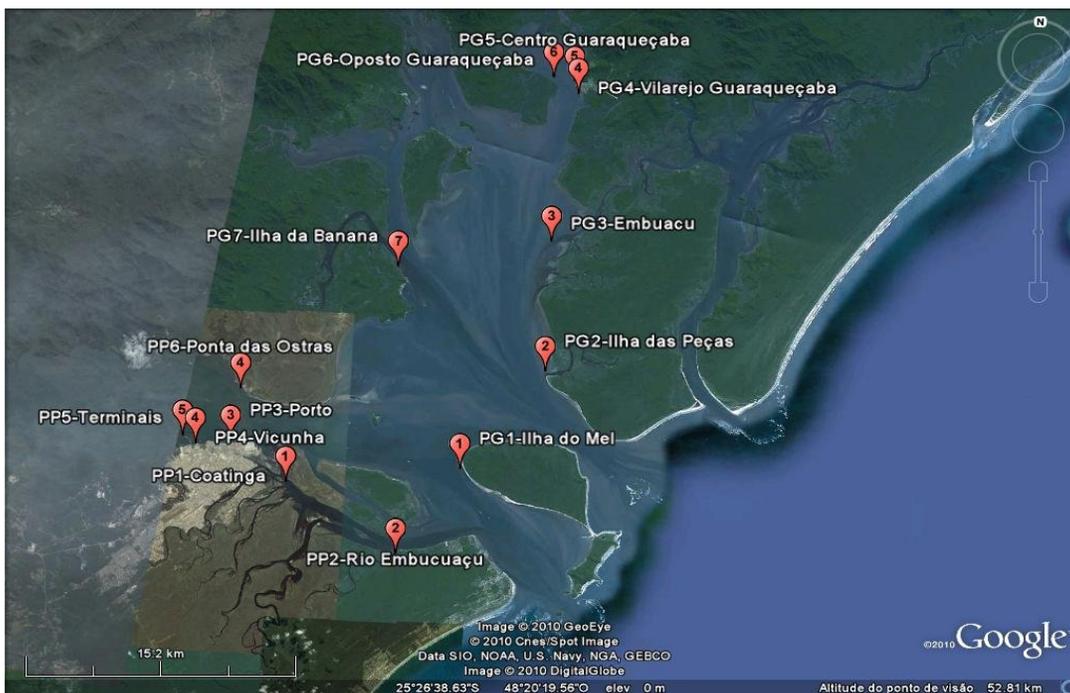


Figura 2: Amostragens na região do Porto de Paranaguá (PP1 a PP6) e de Guaraqueçaba (PG1 A PG7).

MÉTODOS

Foram realizadas duas campanhas amostras no ano de 2010 nos meses de junho e dezembro. As amostras da superfície foram coletadas diretamente e as amostras de profundidade com o auxílio de uma garrafa do tipo van Dorn de 5L feita em teflon. As amostras foram armazenadas em frascos de polipropileno de 500 mL previamente descontaminados com solução de ácido clorídrico 5% por no mínimo 24h. A seguir os frascos foram enxaguados por três vezes com água deionizada. As amostras foram filtradas para a remoção de material particulado em filtros de acetato de celulose de 0,45 µm e mantidas sob refrigeração até o momento das análises.

Análises de oxigênio dissolvido, sólidos suspensos totais, salinidade temperatura, pH, potencial redox e salinidade foram realizadas em campo com o auxílio de uma Sonda Multiparametros HI 9828/4 (HANNA Instruments), A determinação de carbono orgânico dissolvido (COD) foi realizada no analisador de carbono orgânico total – HiPerTOC (Thermo Scientific) com detector de infravermelho não-dispersivo de 15 polegadas. Devido a alta concentração de sais nas amostras a determinação do carbono total foi realizada pelo método da oxidação foto/química gerada por UV /Persulfato/-NaOH pelo princípio da geração de ozônio e o carbono inorgânico total pela método da acidificação da amostra.

As determinações espectrofluorimétricas foram realizadas em um espectrofluorímetro Cary Eclipse (Varian Inc.) utilizando-se lâmpada de xenônio a uma voltagem de 900 V. Adotou-se fendas de 5 nm tanto para emissão quanto para excitação. A obtenção das matrizes de excitação-emissão (MEE) foi realizada nos comprimentos de onda de 250 a 600 nm para excitação e de 250 a 700 nm para emissão. Determinações do espectro de água ultrapura foram realizadas para um controle do sinal analítico.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise dos dados espectrais obtidos pela MEE utilizando a localização de picos pode ser realizada utilizando-se basicamente dois tipos de gráficos: gráficos de superfície (FIGURA 3) e gráficos de contorno (FIGURA 4). Gráficos de superfície possibilitam uma melhor visualização das intensidades de fluorescência enquanto que gráficos de contorno possibilitam a observação mais exata dos posicionamentos dos picos de fluorescência. Ao analisarmos a Figura 3 foi possível observar que existe uma maior intensidade do pico semelhante ao Pico C do que em relação ao Pico A, entretanto por se tratar de uma mistura complexa de compostos, a intensidade de fluorescência pode não corresponder a abundância desses na mistura.

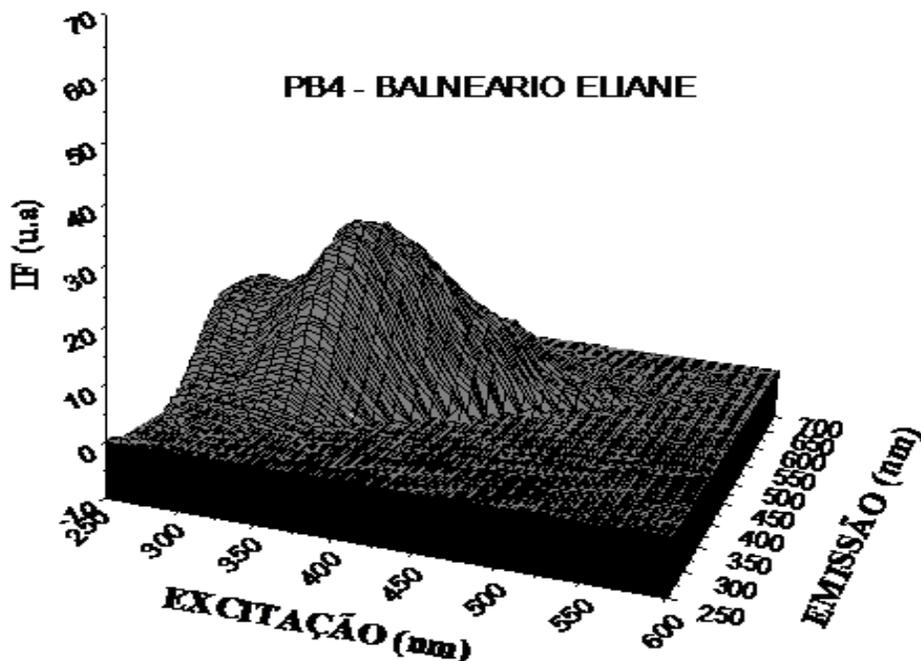


Figura 3: Espectro 3D da matriz excitação-emissão do ponto PB4 no Balneário Eliane.

Pela Figura 4, gráfico de contorno da MEE do Rio Saí, foi possível verificar a existência de dois picos principais de emissão de fluorescência. Estes picos, pela localização de seus comprimentos de onda de excitação e emissão, podem ser assim caracterizados como sendo: Pico A (EX/EM 255/450) e Pico C (EX/EM 350/450), ambos característicos de substâncias húmicas provenientes de ambientes terrestres. Essas características apresentadas pela MOD do Rio Saí podem estar relacionadas com o fato deste rio drenar uma grande área abrangendo manguezais, o que possibilita o carregamento de material húmico para suas águas. Por se tratar do rio de maior porte analisado pode dizer também que este é uma grande fonte de material orgânico para a região próxima a costa, na fronteira entre os estados do Paraná e Santa Catarina. Essa área de drenagem foi à região visitada que apresenta menor influência antrópica do litoral (menor ocupação do solo) o que lhe assegura um bom estado de conservação.

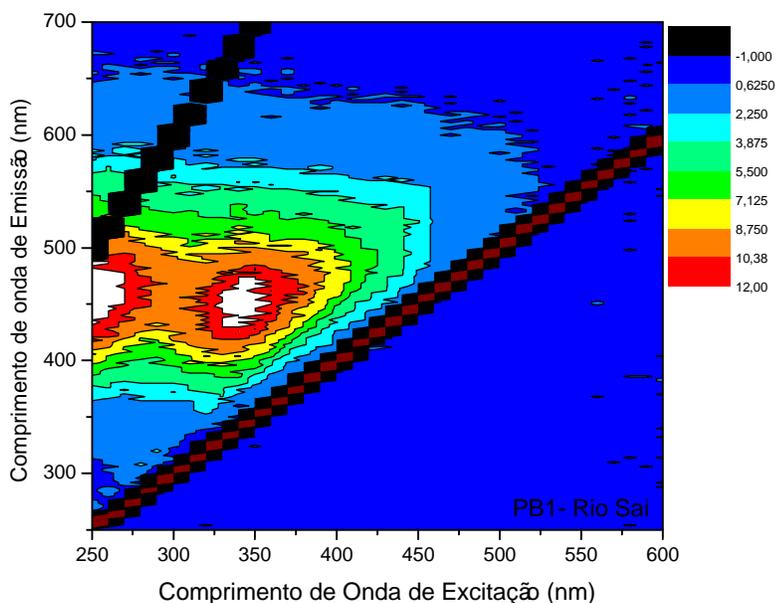


Figura 4: Espectro de contorno da MEE do ponto PB1 – Rio Sai

Na amostra proveniente do rio Tenente (FIGURA 5) foi possível observar o mesmo padrão espectral encontrado na amostra do rio Saí, ou seja, a presença do pico A (EX/EM 255/460) e o Pico C (EX/EM 350/450). Esse tipo de padrão espectral foi encontrado também nas amostras analisadas dos pontos Rio Saí 2, Balneário Eliane, Barranco, Cristo (FIGURA 6) e Ponte Amarela. A presença dos picos, denominados por Coble (1996), A e C, ambos relacionados a substâncias húmicas, nas regiões do ultravioleta e visível do espectro, respectivamente, sugere que a principal fonte de carbono nesses ambientes foi alóctone pedogênico.

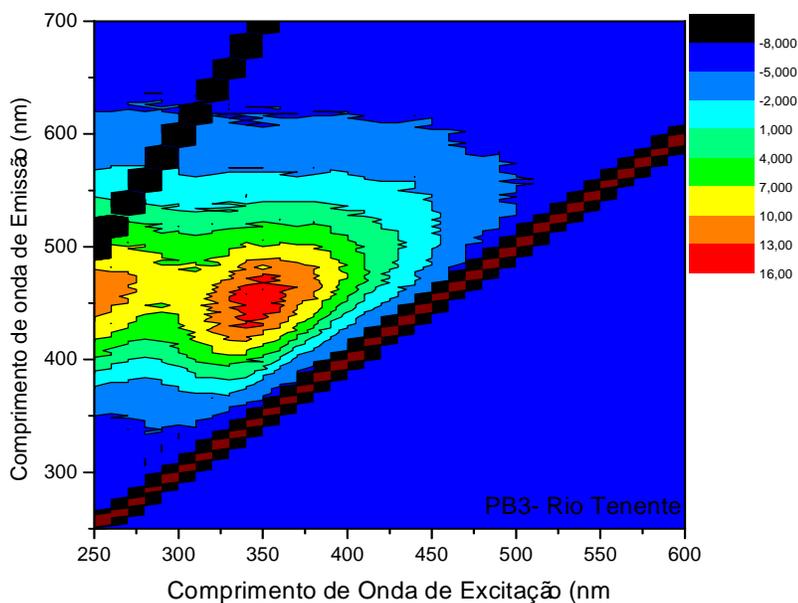


Figura 5: Espectro de contorno da MEE do ponto PB3 – Rio Tenente.

Apesar de apresentar os picos característicos A e C, a amostra do ponto PB5 - Cristo (FIGURA 6) difere das demais amostras com esse padrão, por apresentar a localização do seu pico C levemente deslocada para menores comprimentos de onda (EX/EM 330/440). Isso sugere que neste ambiente as moléculas componentes da MOD possuem uma menor complexidade estrutural, ou ainda que este pico esteja associado a influência da atividade antrópica na região. Entretanto, esta última hipótese não é corroborada devido à ausência de intensidade de fluorescência significativa na região semelhante a proteínas.

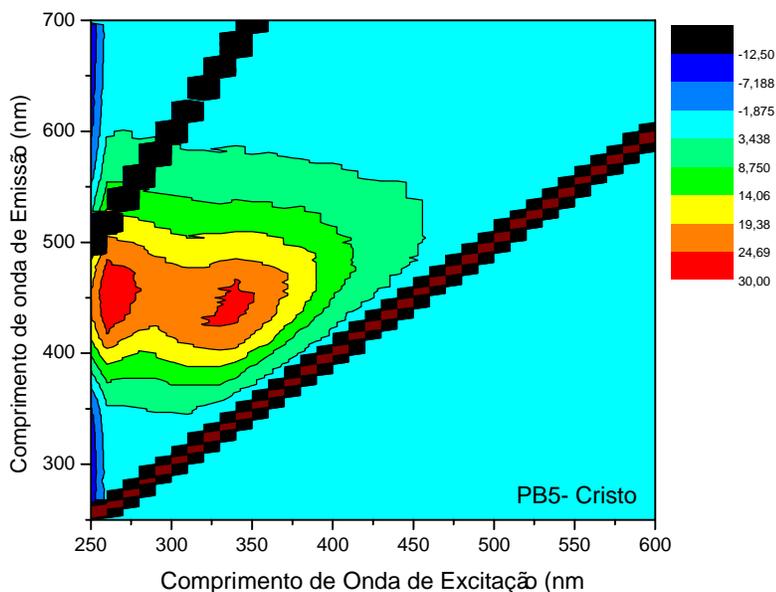


Figura 6: Espectro de contorno da MEE do ponto PB5 – Cristo.

O mesmo deslocamento do pico C para a região azul do espectro pode ser observado nas amostras provenientes de Praia de Leste (FIGURA 7), Ipanema, Matinhos e Caiobá. Entretanto, essas amostras também apresentaram um pico na região semelhante a proteínas em EX/EM 275/340. Esse pico pode ser atribuído tanto a produtividade primária nesses ambientes ou ainda provenientes de compostos de origem antrópica. O fato dessas localidades serem as mais densamente habitadas e de que muitas residências não possuem ligação com a rede de esgoto sugere que o pico semelhante a proteínas está associado a influência antrópica na região.

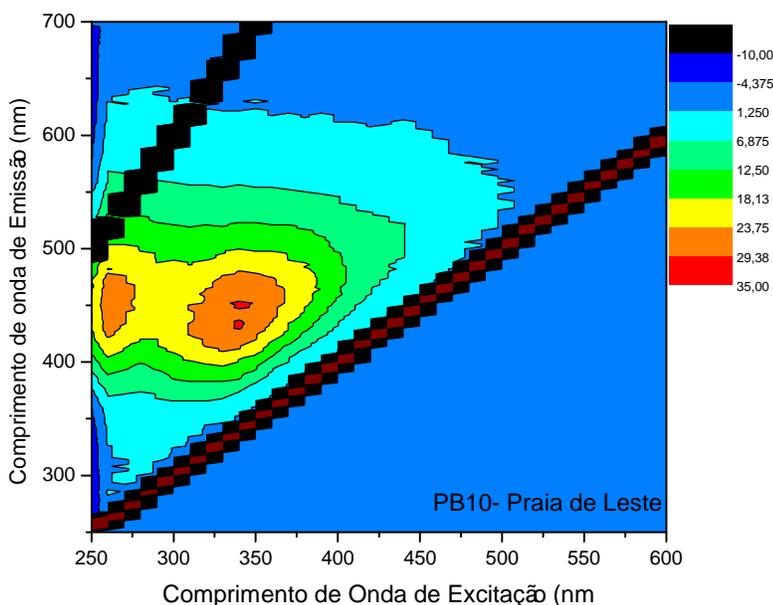


Figura 6: Espectro de contorno da MEE do ponto PB10 – Praia de Leste

Já nas análises da MEE provenientes do complexo estuarino de Paranaguá foi observado uma significativa redução na intensidade de fluorescência em todas as amostras. Isso pode ser justificado pelo fato de a concentração de COD nesses ambientes serem significativamente menores do que as

encontradas na faixa litorânea (TABELA 1). Como a intensidade de fluorescência é dependente da concentração de COD, houve uma redução nessa intensidade. Outro fator que pode ter contribuído nessa redução foi a alta salinidade das amostras dessa região, já que o aumento da salinidade também pode suprimir a intensidade de fluorescência emitida.

Tabela 1: Concentração de COD (mg/L) e salinidade dos pontos de amostragem

Local	Ponto	COD (mg L⁻¹)	Salinidade
Rios que deságuam nas praias do litoral Paranaense	PB1	7,19	29,6
	PB2	4,09	28,7
	PB3	23,90	0,06
	PB4	23,17	0,17
	PB5	<0,01	14,1
	PB6	17,49	27,3
	PB7	2,07	13,2
	PB8	12,61	0,18
	PB9	17,74	0,02
	PB10	11,78	0,10
	PB11	7,78	0,15
	PB12	15,43	0,13
Baia das Laranjeiras e Guaraqueçaba	PG1	0,56	26,0
	PG2	0,39	24,3
	PG3	0,34	19,7
	PG4	0,39	16,1
	PG5	0,25	15,7
	PG6	0,25	17,7
Baia de Paranaguá	PG7	1,03	23,8
	PP1	0,47	22,5
	PP2	1,80	28,6
	PP3	1,05	22,4
	PP4	0,51	23,7
	PP5	0,43	22,3
	PP6	0,35	21,8

A amostra originária da Ilha do Mel (Figura 7) apresentou um padrão de fluorescência em que não foi possível distinguir claramente a presença dos picos A e C. O que se observou foi a existência de fluorescência nessa região mais sem definição dos picos. A MOD nesse ambiente pode estar relacionada principalmente a fontes alóctones.

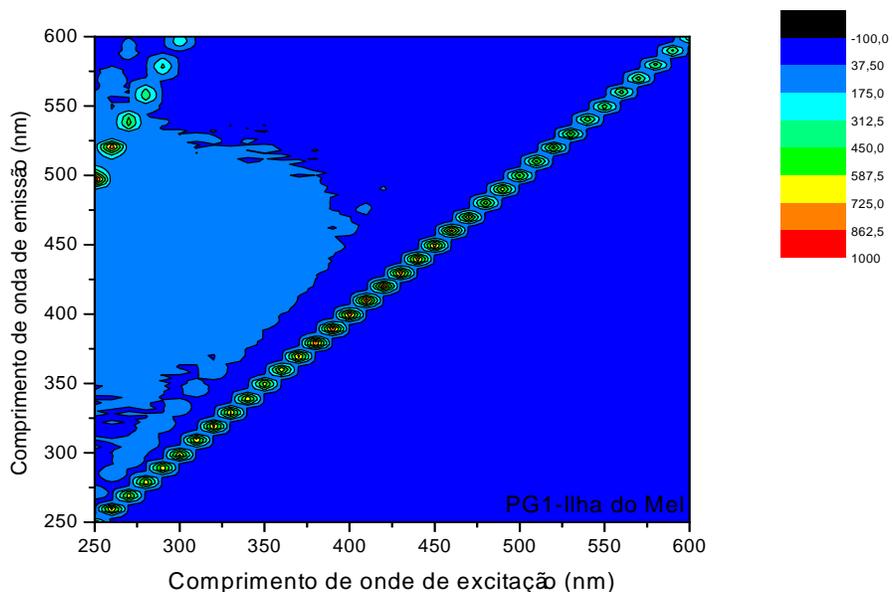


Figura 7: Espectro de contorno da MEE do ponto PG1 Ilha do Mel

Para a amostra PG5 (Figura 8), já foi possível observar uma distinção entre os picos semelhantes a substâncias húmicas na região ultravioleta e o pico na região do visível. Este ponto foi um dos pontos de amostragem situados mais no interior da baía em questão.

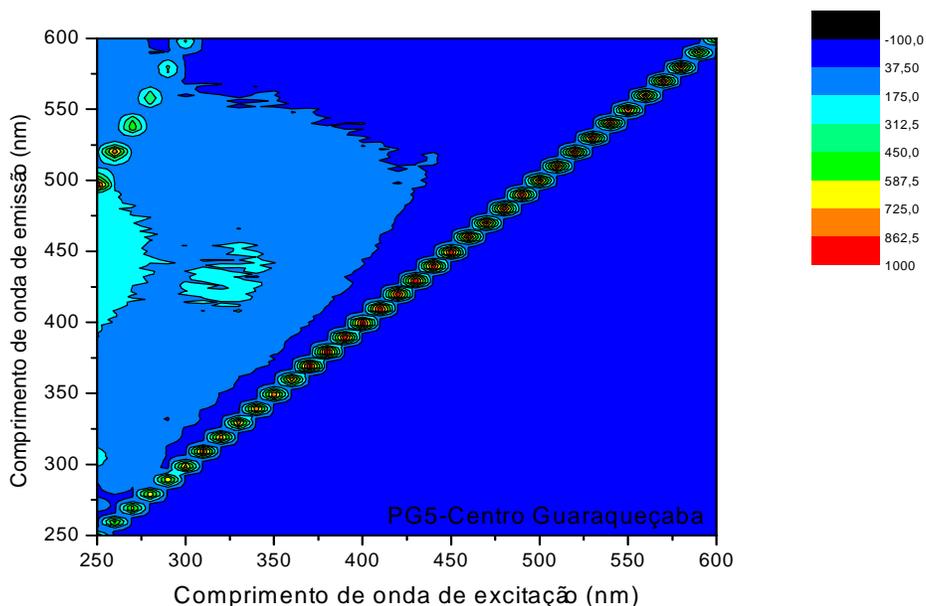


Figura 8: Espectro de contorno da MEE do ponto PG5 – Centro Guaraqueçaba

Nas amostras dos pontos PG5 (Figura 8), PP1 (Figura 9) e PP3 (Figura 10) além da distinção entre os picos A e C, foi observado também a existência de intensidade de fluorescência na região semelhante a proteínas. Essa fluorescência foi encontrada, principalmente, na região semelhante à Tirosina EX/EM 275/305, com um pequeno deslocamento para comprimentos de onda menores.

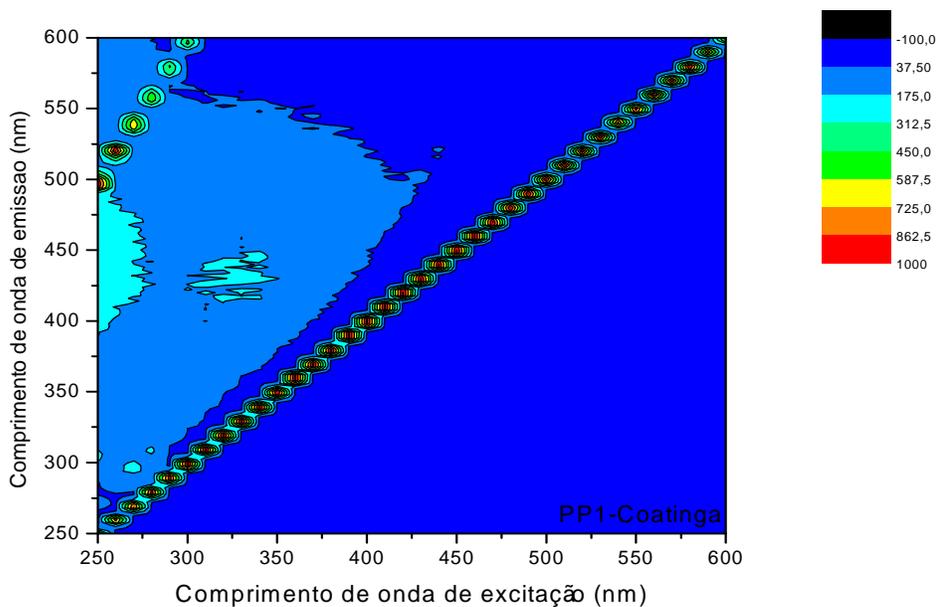


Figura 9: Espectro de contorno da MEE do ponto PP1 – Coatinga

No ponto amostral PP1-Coatinga foi possível visualizar um pico distinguível semelhante ao pico B. A presença desse pico sugere que a fonte de MOD desses ambientes não foi exclusivamente alóctone, e que existe a contribuição de uma fonte autóctone. O pico semelhante a proteínas nesses locais pode ser mais fortemente associado a produtividade primária do que a contribuições antropogênicas, por apresentar fluorescência tanto na região T como na região B. O que não foi observado nas amostras de Caiobá e Matinhos, locais mais sujeitos a contribuição de atividades antropogênicas, por exemplo.

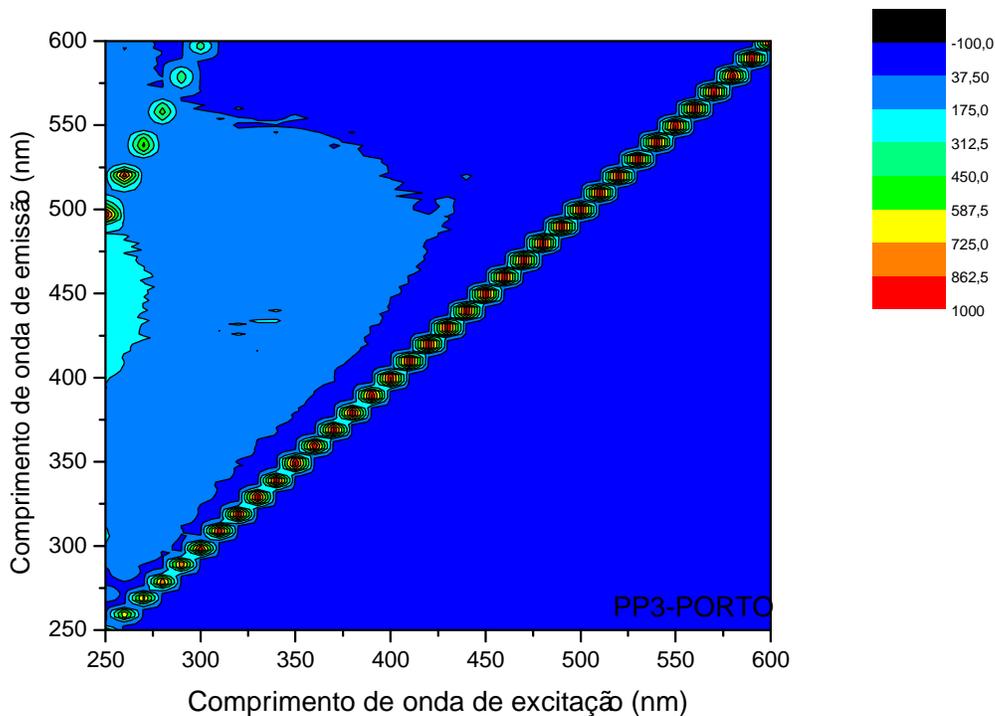


Figura 10: Espectro de contorno da MEE do ponto PP3 – Porto

CONCLUSÕES

Pela análise dos dados obtidos através da espectroscopia molecular de emissão de fluorescência por meio das MEE foi possível observar uma predominância de compostos húmicos de origem terrestre no litoral paranaense, principalmente, nos locais analisados em que não existe uma grande ocupação populacional, com influência direta dos manguezais intactos. Por outro lado, em algumas amostras (Ipanema, Matinhos, Praia de Leste e Caiobá) foi possível verificar a existência de um pico de fluorescência relacionado a substâncias semelhantes a proteínas o que pode sugerir uma contribuição antrópica para os ecossistemas aquáticos da região.

Já as amostras do CEP apresentaram um perfil característico de uma mistura de compostos, sugerindo que a MOD foi formada por uma mistura de compostos de origem autóctone e de compostos de origem alóctone, com a presença de Picos A, C, B e T.

A fluorescência se mostrou uma técnica alternativa ao isolamento e purificação dos compostos orgânicos dissolvidos, tal técnica possibilita uma análise rápida, barata e até mesmo em tempo real.

REFERÊNCIAS

BAKER, A. INVERARITY,R.. **Protein-like fluorescence intensity as a possible tool for determining river water quality.** HYDROLOGICAL PROCESSES.18. 2927-2945-2004

BAKER,A.;SPENCER,R.G.M. **Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy.** SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT.333.217-232.2004.

BOEHME,J.COBLER,P.CONMY,R.STOVALL-LEONARD,A .**Examining CDOM fluorescence variability using principal component analysis: seasonal and regional modeling of three-dimensional fluorescence in the Gulf of Mexico .**MARINE CHEMISTRY. 89 3-14.2004

BORISOVER,M.;LAOR,Y.;PARPAROV,A.,NADEHDA,B. **Spatial and seasonal patterns of fluorescent organic matter in Lake Kinneret (Sea of Galile) and its catchment basin.**WATER RESEARCH.3104-3116.2009.

BOYD,T.J.;OSBURN,C.L. **Changes in CDOM fluorescence from allochthonous and auchthonous sources during tidal mixing and bacterial degradation in two coastal estuaries.** MARINE CHEMISTRY.89. 189-210.2004

CAMARGO,R.;HARARI,J. **Modeling the Paranagua Estuarine Complex, Brazil:tidal circulation and cotidal charts.**REVISTA BRASILEIRA DE OCEANOGRAFIA,51 , 23-31.2003.

CARSTEAN, E.M.; BAKER, A.; BIEROZA, M.; REYNOLDS, D. **Continuous fluorescence excitation-emission matrix monitoring of river organic matter.** WATER RESEARCH. 44. 5356-5366.2010.

CHEN,W.;WESTERHOFF,P.;LEENHERR,J.;BOOKSH,K.**Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter.** ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. 37 5701-5710.2003

COBLE, P.G., **Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation – emission matrix spectroscopy.** MARINE CHEMISTRY. 51, 325– 346.1996

COBLE,P.G; DEL CASTILLO,C.E; AVRIL,B. **Distribution and optical properties od CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon.** DEEP-SEA RESEARCH-PART II. 45 2195-2223.1998

DESCHAMPS,M.V.; KLEINKE,M.L.U.**Os Fluxos Migratórios e as Mudanças Socioespaciais na Ocupação Contínua Litorânea do Paraná** REVISTA PARANÁ DESENVOLVIMENTO 99, . 45-59,. 2000

HALL,G.,KENNY, J. E. **Estuarine water classification using EEM spectroscopy and PARAFAC–SIMCA.** Analytica Chimica Acta 581 118–124. 2007.

JAFFE,R.,BOYER J.N.,LU, X. MAIE, N.,YANG, C.;SCULLY N.M. ,MOCK S. **Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis.** MARINE CHEMISTRY. 84 195– 210 2004.

JIANG,F.;LEE,F;SEM-CHUN,W., XIAORU,D.D..**The application of Excitation/Emission Matrix spectroscopy combined with multivariate analysis for the characterization and source identification of dissolved organic matter in seawater of Bohai Sea, China.** MARINE CHEMISTRY 110, 109-119.2008

KOVALCZUK,P,DURAKO M J., YOUNG H.,KAHN A. E.;COPPER W. , GONSIOR M. **Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model: Inter annual variability.** MARINE CHEMISTRY 113 182-196. 2009.

LAMOUR,M. R; ANGULO,R. J.;SOARES C. R. **Bathymetrical Evolution of Critical Shoaling Sectors on Galheta Channel,Navigable Access to Paranaguá Bay, Brazil** JOURNAL OF COSTAL RESEARCH 231:49-58. 2007

LIEBZEIT,G.;BREPOHL,D.;RIZZI,J.;GUEBERT,F.;KROMO,M.;MACHADO,E.PIJINOWSKA,U. **DDT in Biota of Paranaguá Bay, Southern Brazil: Recent Input and Rapid Degradation.** WATER AIR SOIL POLLUTION. DOI 10.1007/s11270-011-0745-5.2011

MARTINS,C.C.;BRAUN,J.A.F.;SEYFFERT,B.H.;MACHADO,E.C.;FILLMANN,G. **Anthropogenic organic matter inputs indicated by sedimentary fecal steroids in a large South American tropical estuary (Paranaguá estuarine system, Brazil).** MARINE POLLUTION BULLETIN 60, 2137–2143.2010.

MATTHEWS, B. J. H.; JONES, A. C.; THEODOROU, N. K.; TUDHOPE, A. W.,. **Excitation-emission-matrix fluorescence spectroscopy applied to humic acid bands in coral reefs.** MARINE CHEMISTRY. 55, 317-332.1996.

PEURAVUORI,J.,KOIVIKKO,R.,PIHLAJA,K.. **Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy.** WATER RESEACH 36 4552–4562. 2002.

SANTOS,D.M.;ARUAUJO,I.P.;MACHADO,E.C.CARVALHO-FILHO,M.A.S.;FERANDEZ A.;MARCHI,M.R.R.GODOI,A.F.L. **Organotin compounds in the Paranaguá Estuarine Complex, Paraná, Brazil:Evaluation of biological effects, surface sediment, and suspended particulate matter.** MARINE POLLUTION BULLETIN 59 1922-1952,2009.

STEDMON,C A.,MARKAGER S,;BRO,R. **Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy.** MARINE CHEMISTRY 82 239– 254.2003.

YAMASHITA,Y;JAFFÉ,R. **Characterizing the Interactions between Trace Metals and Dissolved Organic Matter Using Excitation-Emission Matrix and Parallel Factor Analysis.** ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY42, 7374–7379 2008