

Uma avaliação sistemática sobre os efeitos de metais e metaloides, presentes em sedimentos, sobre comunidades de macroinvertebrados bentônicos em estuário subtropical no Brasil – sistema estuarino de Paranaguá

A systematic evaluation on the effects of metals and metalloids, present in sediments, on benthic macroinvertebrate communities in a subtropical estuary in Brazil - Paranaguá estuarine system

DOI:10.34117/bjdv9n2-036

Recebimento dos originais: 09/01/2023

Aceitação para publicação: 07/02/2023

Leonardo da Silva Lima

Mestre em Dinâmica dos Oceanos e da Terra

Instituição: Universidade Federal Fluminense (UFF)

Endereço: Av. Gal. Milton Tavares de Souza, S/N, Campus da Praia Vermelha, Boa Viagem, Niterói – RJ, CEP: 24210-346

E-mail: leodslima@gmail.com

Jéssica de Freitas Delgado

Mestre em Dinâmica dos Oceanos e da Terra

Instituição: Universidade Federal Fluminense (UFF)

Endereço: Av. Gal. Milton Tavares de Souza, S/N, Campus da Praia Vermelha, Boa Viagem, Niterói – RJ, CEP: 24210-346

E-mail: jessiicafdelgado@gmail.com

Khauê Silva Vieira

Doutor em Dinâmica dos Oceanos e da Terra

Instituição: Universidade Federal Fluminense (UFF)

Endereço: Av. Gal. Milton Tavares de Souza, S/N, Campus da Praia Vermelha, Boa Viagem, Niterói – RJ, CEP: 24210-346

E-mail: kvieira87@gmail.com

Renan Martins Amorim

Mestre em Dinâmica dos Oceanos e da Terra

Instituição: Universidade Federal Fluminense (UFF)

Endereço: Av. Gal. Milton Tavares de Souza, S/N, Campus da Praia Vermelha, Boa Viagem, Niterói – RJ, CEP: 24210-346

E-mail: renanma89@gmail.com

Estefan Monteiro da Fonseca

Doutor em Geologia e Geofísica Marinha

Instituição: Universidade Federal Fluminense (UFF)

Endereço: Av. Gal. Milton Tavares de Souza, S/N, Campus da Praia Vermelha, Boa Viagem, Niterói – RJ, CEP: 24210-346

E-mail: oceano25@hotmail.com

José Antônio Baptista Neto

Doutor em Geociências

Instituição: Universidade Federal Fluminense (UFF)

Endereço: Av. Gal. Milton Tavares de Souza, S/N, Campus da Praia Vermelha, Boa Viagem, Niterói – RJ, CEP: 24210-346

E-mail: jabneto@id.uff.br

RESUMO

A população mundial encontra-se localizada principalmente em áreas costeiras, especialmente nas áreas de baías e estuários por conta de suas localizações estratégicas, abrigando instalações de atividades industriais, marítimas e de veraneio, bem como servindo como fonte de alimentos. Considerando este aspecto, os estuários e baías tornam-se receptores de diferentes elementos de origem antrópica oriundos da drenagem urbana, de efluentes industriais, despejos de embarcações e fontes pontuais poluidoras, vindas do continente. Sob a perspectiva global, os elementos traços são considerados contaminantes críticos para os ambientes costeiros. Dependendo do contaminante, da sua propriedade físico-química e das condições do meio o contaminante pode se manter na água, ser adsorvido no sedimento ou absorvido por organismos. Devido à baixa mobilidade da maioria dos organismos bentônicos, a presença de elementos traços nos sedimentos pode ser mais prejudicial para as comunidades de macroinvertebrados bentônicos do que para outras comunidades do ecossistema aquático. No presente estudo para caracterizar a distribuição de elementos traços e macroinvertebrados bentônicos e avaliar a relação entre a contaminação por metais e as estruturas das comunidades bentônicas, coletou-se 16 amostras superficiais no sistema estuarino de Paranaguá, abrangendo séries temporais ao longo do ano de 2018. Foram avaliadas também as características geoquímicas dos sedimentos (tamanho de partículas, nutrientes e matéria orgânica), parâmetros físico-químicos da coluna d'água (salinidade, pH, temperatura, OD e turbidez), a concentrações de metais em sedimentos, a diversidade (índice de Shannon), a riqueza e abundância das espécies identificadas. Nesse contexto os resultados indicaram que a concentração média dos elementos traços nos sedimentos durante o período seco seguiu a seguinte ordem: Zn > Cr > Cu > Pb > Ni > As > Cd. Já no período chuvoso a concentração média decresceu da seguinte forma: Zn > Cr > Pb > Cu > Ni > As > Cd. A estrutura das comunidades de macroinvertebrados bentônicos também foi estudada, juntamente com a análise das correlações entre elementos traços e comunidades bentônicas. Foram identificados 12 filos e 12 classes, e os grupos dominantes foram anelídeos e moluscos. Os resultados da correlação entre as métricas da comunidade bentônica e as concentrações de elementos traços indicam que a riqueza e abundância são mais sensíveis à contaminação por elementos traços. As principais influências na comunidade bentônica podem ser o Cd > As > Mn. Os resultados encontrados sugerem que a comunidade bentônica também pode ser utilizada no biomonitoramento de áreas de relevância ambiental, como o Sistema Estuarino de Paranaguá, quanto a contaminação por elementos traços. Assim tem-se mais um balizador que possa orientar a tomada de decisões e atender as necessidades ecológicas e sociais de maneira sustentável.

Palavras-chave: macrofauna bentônica, estuário, elementos traços.

ABSTRACT

The world population is located mainly in coastal areas, especially in the areas of bays and estuaries because of their strategic locations, housing industrial, maritime and summer activities, as well as serving as a source of food. Considering this aspect, the

estuaries and bays become receptors of different elements of anthropic origin derived from urban drainage, industrial effluents, dumping from boats and point sources of pollution, coming from the continent. From a global perspective, trace elements are considered critical contaminants for coastal environments. Depending on the contaminant, its physicochemical properties, and the environmental conditions, the contaminant can remain in the water, be adsorbed to the sediment, or be absorbed by organisms. Due to the low mobility of most benthic organisms, the presence of trace elements in sediments can be more harmful to benthic macroinvertebrate communities than to other communities in the aquatic ecosystem. In the present study to characterize the distribution of trace elements and benthic macroinvertebrates and evaluate the relationship between metal contamination and benthic community structures, 16 surface samples were collected in the Paranaguá estuarine system, covering time series throughout the year 2018. The geochemical characteristics of sediments (particle size, nutrients and organic matter), physical-chemical parameters of the water column (salinity, pH, temperature, DO and turbidity), the concentration of metals in sediments, diversity (Shannon index), richness and abundance of the identified species were also evaluated. In this context, the results indicated that the average concentration of trace elements in the sediments during the dry period followed the following order: $Zn > Cr > Cu > Pb > Ni > As > Cd$. In the rainy period, the average concentration decreased as follows: $Zn > Cr > Pb > Cu > Ni > As > Cd$. The structure of benthic macroinvertebrate communities was also studied, along with the analysis of correlations between trace elements and benthic communities. Twelve phyla and 12 classes were identified, and the dominant groups were annelids and mollusks. The results of the correlation between benthic community metrics and trace element concentrations indicate that richness and abundance are most sensitive to trace element contamination. The main influences on the benthic community may be $Cd > As > Mn$. The results found suggest that the benthic community can also be used in the biomonitoring of environmentally relevant areas, such as the Paranaguá Estuarine System, regarding the contamination by trace elements. Thus, there is one more indicator that can guide the decision making process and meet the ecological and social needs in a sustainable way.

Keywords: benthic macrofauna, estuary and trace elements.

1 INTRODUÇÃO

A poluição marinha é reconhecida como um problema global e tem provocado diminuição na diversidade, abundância e vem facilitando a introdução de espécies invasoras (Martinez et al., 2022; Johnston et al., 2017). Este cenário está se tornando crítico de acordo como aumento da carga de contaminantes, que está atrelada ao crescimento acelerado das cidades, principalmente nas áreas costeiras (Firth et al., 2016).

Os problemas de contaminação nas áreas costeiras são mais preocupantes nos países em desenvolvimento. Seja por falta de conhecimento científico, má governança ou mesmo desenvolvimento de atividades que são importante fonte de renda para as populações costeiras (Martinez et al., 2022; Gallego-Schmid e Tarpani, 2019).

O estudo de diferentes matrizes ambientais é o modo mais preciso para indicar o estado de contaminação por elementos traços nos ambientes costeiros. Porém em estudos assim não são fornecidas informações como os níveis de toxicidade para os organismos e para os ecossistemas (Strungaru et al., 2021). Nesse caso faz-se necessária uma associação de respostas biológicas e informações químicas para avaliar o risco ecológico e desenvolver novas estratégias de monitoramento.

A análise biológica, quando comparado com monitoramento convencionais de análises físicas e químicas, apresenta algumas vantagens como a elevada sensibilidade e aplicabilidade (Romero-Ferreira et al., 2022; Ancion et al., 2010). Relevantes no registro de respostas quanto a contaminação de ambientes por elementos traços os bioindicadores são amplamente utilizados, sendo comumente empregados o uso de plâncton, peixes, plantas, algas e comunidades bentônicas.

Os organismos bentônicos possuem ampla vantagem quando comparados a outras possibilidades de bioindicadores, pois ocupam importante espaço nas teias alimentares, visto que possuem importante papel na troca de material primário por meio da interface água – sedimentos (Runck, 2007; Bere et al., 2016).

As assembléias de invertebrados bentônicos são compostas por organismos que apresentam alta riqueza taxonômica, grande diversidade de forma e hábitos e são sensíveis à contaminantes. Por isso são bastante utilizados para avaliar impactos e identificar contaminação de elementos traços em ambientes aquáticos (AKINDELE e OLUTONA, 2015). Além disso, por conta da sua facilidade de coleta e por servir como representação de vários habitats bentônicos, os invertebrados marinhos têm sido bastante utilizados para analisar a magnitude e extensão espacial da biodisponibilidade de elementos traços em ambientes marinhos e estuários (CHIARELLI e ROCCHERI, 2014).

A contaminação por elementos traços tem sido uma preocupação global para a gestão de áreas costeiras, devido à sua persistência, toxicidade e capacidade de serem incorporados nas teias alimentares (Del Carmen et al., 2022; Fan et al., 2020; Bentum et al., 2011; Dermibas, 2008). As concentrações desses elementos no ambiente vêm aumentando consideravelmente desde a revolução industrial, e cada vez mais tem sido dada atenção à contaminação por metais em estuários (Calace et al., 2017; Li et al, 2015).

Os metais encontrados nos ambientes aquáticos podem ser originários de processos naturais (intemperismo) ou antropogênicos (atividades industriais e runoff) (Bere et al., 2016). Seu comportamento e efeitos biológicos estão estritamente relacionados às suas frações, que são comumente classificadas como fração solúvel em

ácido (F1), fração ligada a óxidos (F2), fração associada à matéria orgânica (F3) e fração residual (F4). Essas frações podem sofrer alterações de acordo com as mudanças físico-químicas que ocorrem no ambiente (Chen et al., 2020).

Ao serem liberados no meio ambiente, os metais dissolvidos na coluna d'água podem se acumular nos sedimentos marinhos, expondo os invertebrados bentônicos a diferentes graus de contaminação conforme seu habitat e estratégias alimentares (Peck 2018).

Amostras de sedimentos tem sido útil em estudos de níveis de acumulação de metais pesados pois atuam como sumidouros e frequentemente possuem evidências relacionadas à origem antropogênica ou natural do metal (Boaponsem et al., 2010). Os íons metálicos oriundos de ações antropogênicas no complexo estuarino de Paranaguá acabam se acumulando nos sedimentos do estuário e certamente afetam as assembleias de invertebrados bentônicos, e, portanto, a biota do estuário.

O estudo da biota do ambiente estuarino apresenta vantagens como ampla aplicabilidade e alta integrabilidade. Assim, uma metodologia apoiada na combinação de análises biológicas e dados químicos são essenciais para avaliar o risco dos poluentes e aprimorar novas métodos de avaliação (Pesce et al., 2010; Ancion et al., 2010).

As comunidades bentônicas, se comparadas com outras possibilidades, apresentam muitas vantagens como bioindicadores pois desempenham importante papel na ciclagem de nutrientes (Bian et al., 2016), possuem ampla distribuição e são indicadores sensíveis aos níveis de poluição (Bere et al., 2016; Kröncke e Reiss, 2010).

Este estudo tem como objetivo caracterizar a distribuição de elementos traços em conjunto com a assembleia de macroinvertebrados e analisar as comunidades bentônicas em resposta às concentrações de metais traços acumulados nos sedimentos, além de avaliar os potenciais riscos ecológicos dos íons metálicos e identificar os principais fatores que podem influenciar as comunidades bentônicas.

2 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está situada no estado do Paraná, sul do Brasil (25° 16' 34"S 48° 17' 42"W). O Sistema Estuarino de Paranaguá é um estuário subtropical, composto por dois corpos d'água, um situado no eixo norte-sul com aproximadamente de 30 km de comprimento e 13km de largura e composto por duas baías (Laranjeiras e Pinheiros). O outro está localizado no eixo leste – oeste e possui cerca de 50 km de extensão e 7 km de

largura, contemplando as baías de Paranaguá e Antonina (Mengatto e Nagai, 2022; Marone et al., 2005).

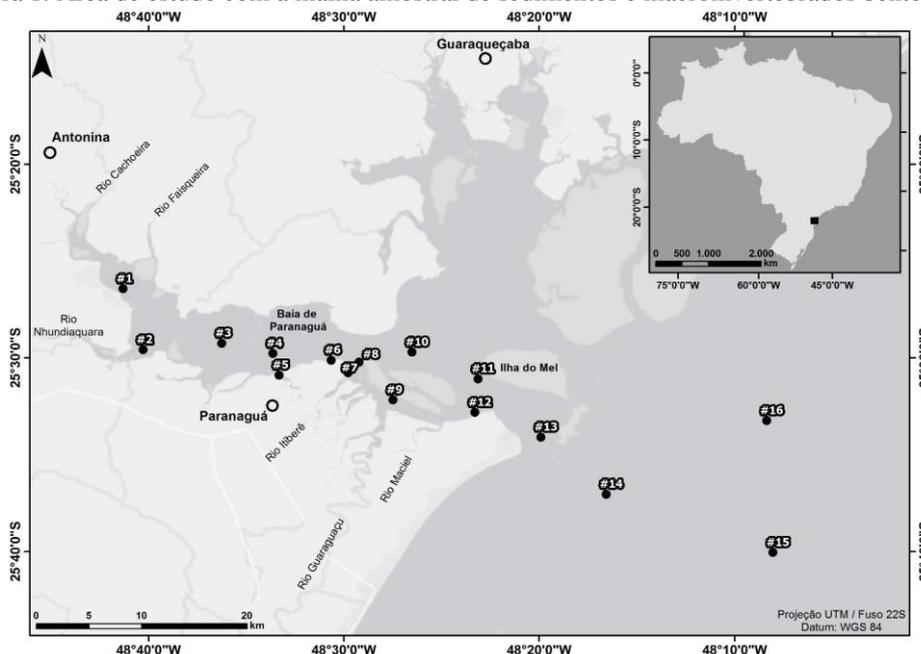
A área total do SEP é de aproximadamente 612 km², possuindo profundidade média de 5m, mas podendo chegar a 20m no canal que dá acesso ao porto de Paranaguá. As profundidades e correntes do SEP são determinadas pelos regimes de marés, que são semi-diurnas (Lana et al., 2001).

O SEP é contornado por uma Reserva de Mata Atlântica e áreas protegidas como a Área de Proteção Ambiental de Guaraqueçaba, Estação Ecológica de Guaraqueçaba, Parque Nacional de Superagui e Reserva Biológica do Bom Jesus. Entretanto, o sistema estuarino também abriga a cidade mais populosa do litoral paranaense e o segundo maior porto de grãos do Brasil (Cabral et al., 2018).

Além do fluxo da água do mar, o estuário recebe o aporte considerável de água doce dos principais rios da bacia de drenagem deste sistema estuarino, cerca de 70% da área da Bacia Hidrográfica Litorânea do Paraná (Vieira et al., 2021).

A urbanização, junto com a realização de obras de infraestruturas (rodovias e portos) e as contínuas atividades de dragagens, tem mudado a composição e transporte de sedimentos, e consequentemente a dinâmica de nutrientes e remobilização de metais e outros poluentes (Rovai et al., 2012). As fontes mais comuns de contaminação na área em estudo são as atividades industriais, portuárias agricultura e esgoto urbano (Lana et al., 2018).

Figura 1. Área de estudo com a malha amostral de sedimentos e macroinvertebrados bentônicos.



3 METODOLOGIA

Com o objetivo de estudar a distribuição dos metais e metaloides em conjunto com a assembleia de comunidades bentônicas, foram realizadas 4 campanhas sazonais, contemplando 16 pontos amostrais que foram marcados utilizando as coordenadas do Sistema de Posicionamento Global. Os locais de amostragem foram divididos em três áreas dentro do SEP, contemplando a parte mais interna, áreas próximas ao porto de Paranaguá e a parte oceânica. Portanto, os locais de amostragem abrangeram diferentes condições ambientais na área de estudo. As coletas ocorreram durante a vazante em maré de sizígia.

Os parâmetros físico-químicos (temperatura, pH, oxigênio dissolvido (OD), salinidade e turbidez) foram verificados *in situ* por meio de uma sonda multiparâmetros (Horiba U-51).

Amostras de sedimentos foram coletadas por meio de uma draga Van Veen para a determinação da granulometria, matéria orgânica, fósforo e metais. Após a coleta as amostras de sedimento foram devidamente armazenadas em uma caixa térmica refrigerada e transportadas para o laboratório. As amostras foram congeladas a -20°C até o processamento.

As amostras de organismos bentônicos foram coletadas em triplicata através da draga Van Veen. O sedimento foi lavado com água do estuário (peneiras de 0,5 mm) e preservados em formalina 4%.

3.1 ANÁLISE DE SEDIMENTOS

As análises granulométricas ($<4\ \mu\text{m}$ (argila), $4-63\ \mu\text{m}$ (silte), e $>63\ \mu\text{m}$ (areia)) foram realizadas utilizando o analisador de partículas por difração a laser (Mastersizer 2000F, Malvern, UK). Para determinação dos parâmetros granulométricos (diâmetro médio e grau de seleção) utilizou-se o software Gradistat (Blott and Pye, 2001).

O P Total foi obtido pela ignição a $550^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ em mufla. O nitrogênio total foi determinado pelo método de Kjeldahl.

Para obter a concentração de metais (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) e o semi metal as, foi pesado 0,5g de cada amostra e feita a digestão com ácido, para eliminar compostos orgânicos, segundo o método, método 3050B da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1996). As concentrações de metais foram medidas por meio de espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Utilizou-se um branco analítico para realizar o controle dos resultados, e um

sedimento de referência do National Laboratory for Environmental Testing (Burlington, CA) em intervalos regulares para monitorar a qualidade. O RSD dos metais pesados e do As foi inferior a 5%.

3.2 AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE MACROINVERTEBRADOS

As áreas de amostragens dos macroinvertebrados bentônicos estavam localizadas nos mesmos locais das amostras de sedimentos. As amostras foram coletadas com uma draga do tipo Van Veen de aço inoxidável (0,0529 m² de área) em triplicata ao longo das 16 estações no estuário de Paranaguá.

As amostras de macrofauna foram lavadas com a água do próprio estuário com ajuda de uma rede de malha 0,5 mm, armazenadas em frascos de polietileno com formol 10% e transportadas para o laboratório. Os organismos maiores foram classificados a olho nu, e a fauna menor foi classificada com o auxílio de uma lupa binocular com o emprego das chaves taxonômicas apropriadas (Amaral & Nonato, 1996, 2006; Rios, 2009; Turra & Denadai, 2015).

Os macroinvertebrados foram contados, identificados até o menor nível taxonômico possível e armazenados em frascos de vidro com álcool 70% – totalizando 48 amostras por campanha. A descrição da variação espaço-temporal foi feita por meio de indicadores de abundância (ind./m²), riqueza das espécies e equabilidade.

3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para investigar a distribuição dos metais e metalóides e os índices bentônicos, medidas univariadas tais como abundância, número de espécies e equabilidade foram calculadas, bem como a matriz de correlação de Spearman com os dados bióticos e abióticos. Além disso, foi-se empregada a estatística multivariada da análise dos componentes principais (PCA) para comparar os dados biológicos com os dados de metais, granulometria, matéria orgânica e nutrientes (fósforo e nitrogênio).

3.4 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DE RISCO DE METAIS PESADOS

Para avaliar os riscos dos metais e metalóides em sedimentos foram utilizados o índice de geoacumulação (I_{geo}) e o índice de potencial risco ecológico. O I_{geo}, proposto por Muller (1969), analisa o acúmulo de um determinado metal em relação à sua concentração em ambientes com ausência de contaminação.

O índice Igeo divide o nível de contaminação em sete escalas e é calculado por meio da seguinte equação:

$$I_{geo} = \log_2 [C_i / (1.5 \times B_i)]$$

Os valores são definidos na seguinte maneira: C_i é a concentração do elemento analisado e B_i é o background do metal pesado e 1,5 é o fator de correção de possíveis efeitos litogênicos (Kuang, et al., 2022).

O índice de risco ecológico potencial foi proposto por Hakanson (1980), e amplamente utilizado por outros autores (Zhang et al., 2012; Bian et al., 2016). Este índice é utilizado para avaliar o impacto da concentração de determinado elemento e sua possível toxicidade no ambiente, possibilitando a modelagem e estimativa numérica do risco ecológico, considerando os valores de background dos sedimentos.

O IREP, gerado por Hakanson (1980) foi adaptado por Fiori et al. (2013) para as regiões tropicais, e é composto pela estimativa numérica do Fator de Contaminação (FC), Fator de Resposta Tóxica (FRT), e o Fator de Risco Ecológico Potencial (FR) para cada elemento analisado. Os fatores são calculados de acordo com as seguintes equações:

$$FR_i = FRT_i \times FC_i$$

$$FC_i = C_i / B_i$$

O Grau de contaminação consiste no somatório dos Fatores de Contaminação.

Como valores de referência foram utilizados dados de Turekian e Wedepohl (1961) e Wedepohl (1995) (Tabela 3).

Tabela 1. Classificação de sedimentos pelo grau de contaminação de acordo com Müller (1979) apud Förstner (1980).

Acúmulo no Sedimento (Igeo)	Classe (Igeo)	Intensidade da Contaminação
>5	6	muito forte
>4 – 5	5	forte e muito forte
>3 – 4	4	forte
>2 – 3	3	moderadamente forte
>1 – 2	2	moderada
>0 – 1	1	ausente a moderada
<0	0	ausente

Tabela 2. Classificação dos fatores e Índices de Risco Ecológico Potencial (IREP) para avaliação de contaminação do ambiente.

Fator de Contaminação	Grau de Contaminação	Fator de Risco Ecológico Potencial	Classificação
$FC < 1$	$GC < 8$	$FR < 40$	Baixo
$1 \leq FC < 3$	$8 \leq GC < 16$	$40 \leq FR \leq 80$	Moderado
$3 \leq FC < 6$	$16 \leq GC < 32$	$80 \leq FR \leq 160$	Considerável
-	-	$160 \leq FR \leq 320$	Alto
$FC \geq 6$	$GC \geq 32$	$FR \geq 320$	Muito Alto

Tabela 3. Valores de referência de folhelhos de alguns elementos estudados. (Turekian; Wedepohl, 1961).

Metais	Base ($\mu\text{g/g}$)
Cu	45
Ni	68
Zn	95
Cd	0,22
Cr	90
Pb	23

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises dos teores de oxigênio dissolvido (OD) podem fornecer informações importantes a respeito da degradação da matéria orgânica, esclarecendo a prevalência de processos aeróbicos ou anaeróbicos (Dodds, 2006). Níveis de oxigênio dissolvido abaixo de 5mg/l apontam o início de estresse biológico e hipóxia ($OD < 2,00 \text{ mg/l}$) o que é um indicativo de eutrofização, que podem ocasionar a migração de macroinvertebrados bentônicos até o desaparecimento de espécies marinhas (Fernandes et al., 2020; Yin et al., 2004).

As menores concentrações de oxigênio foram encontradas no ponto 7, que está situado próximo ao porto de Paranaguá. Os baixos valores de OD, principalmente nos pontos 3, 5, 6 e 7, possivelmente são reflexo das altas cargas de resíduos não tratados, que necessitam de OD para sua biodegradação. As mudanças nas concentrações de OD no ambiente marinho são ocasionadas principalmente pela adição da matéria orgânica, originária de atividades antrópicas (Best et al., 2007).

A temperatura influencia nas reações químicas e bioquímicas que ocorrem na água, bem como em outros processos como a solubilidade dos gases dissolvidos. Com o aumento da temperatura a solubilidade dos sais aumenta e dos gases decresce (Ramos Junior e Cruz, 2012). As temperaturas máximas registradas nas águas superficiais dos pontos amostrados no período seco foi de $23,4^\circ\text{C}$ e no período chuvoso $30,21^\circ\text{C}$ (janeiro), valor que está próximo da temperatura atmosférica média, conforme dados do INMET. Os resultados sugerem a influência da temperatura atmosférica na coluna d'água (Brown et al., 2016).

A turbidez ocorre em razão da presença de sólidos em suspensão, que podem ter origem natural (partículas inorgânicas) ou antropogênica (despejos de resíduos domésticos e industriais). O acúmulo de matéria orgânica pode ocasionar o aumento da turbidez e o consumo de oxigênio pelas bactérias, diminuindo, dessa forma, o OD (Santos e Jesus, 2014). O resultado médio de turbidez foi de 44,37 NTU no período chuvoso e 13,10 NTU no mês mais seco. Durante os meses com maior índice pluviométrico verifica-se aumento no escoamento da bacia de drenagem e conseqüentemente maior quantidade de material particulado sendo carregado para o estuário e diminuição nos valores de salinidade.

Os valores de pH são utilizados para verificar a acidez ou alcalinidade da coluna d'água ou sedimento e interferem diretamente na solubilidade dos metais. Valores elevados de pH podem propiciar a adsorção, enquanto o pH mais baixo pode diminuir a associação do metal e até reduzir a retenção do metal nos sedimentos (Zhang et al., 2014; Guven e Akinci et al., 2013). De modo geral, verificou-se um aumento no valor do pH da superfície para o fundo, com pequenas variações (Zhang et al., 2014; Fernandes et al., 2011). No presente estudo observou-se valores de pH mais elevados durante o período de chuva (picos no mês de janeiro). Os valores de pH tendem a aumentar gradualmente à medida que se distanciam das fontes de acidez por conta das reações químicas no estuário, que possibilitam a floculação e decantação dos componentes mais ácidos, deslocando a acidez da coluna d'água e da neutralização das águas ácidas por meio da influência da maré.

No que diz respeito à salinidade a área em estudo pode ser dividida em três partes: mesohalino (pontos 1 e 2), polihalino (pontos 3 a 10) e euhalino (pontos 11 a 16), conforme proposto por Lana et al., 2001. Nos pontos mais internos verificou-se salinidade média (0 – 15) nos períodos chuvosos, valores semelhantes aos apresentados por Martins et al. 2010.

Figura 2. Variação de OD nos pontos amostrais localizados no SEP.

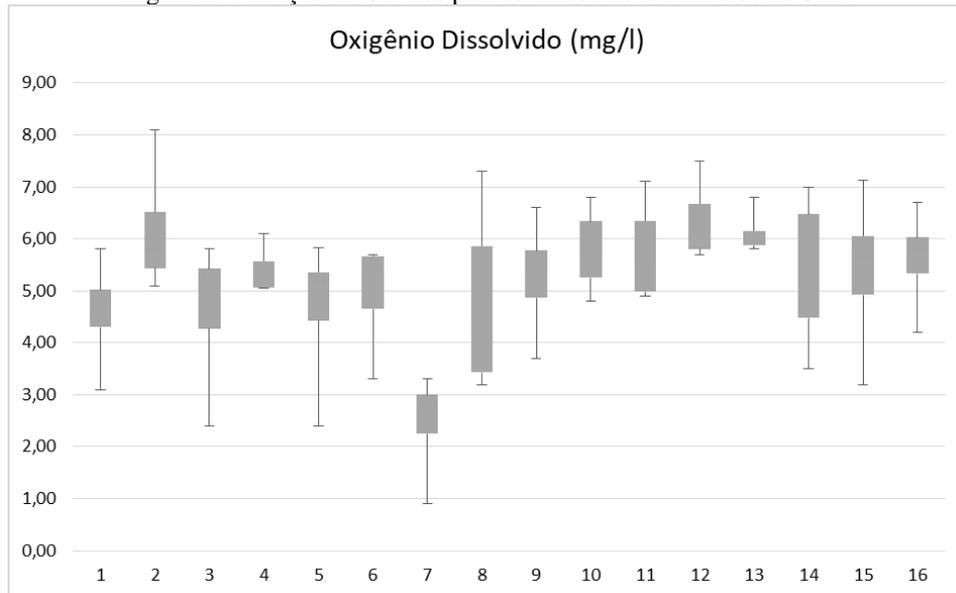


Figura 3. Variação de pH em cada coleta nos pontos amostrais localizados no SEP.

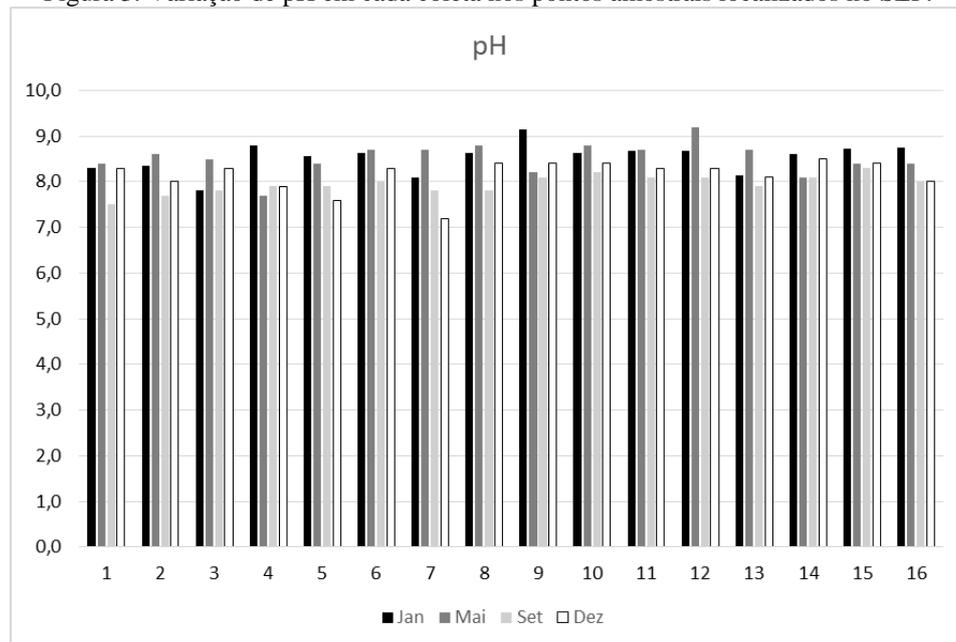


Figura 4. Valores de turbidez em cada coleta nos pontos amostrais localizados no SEP.

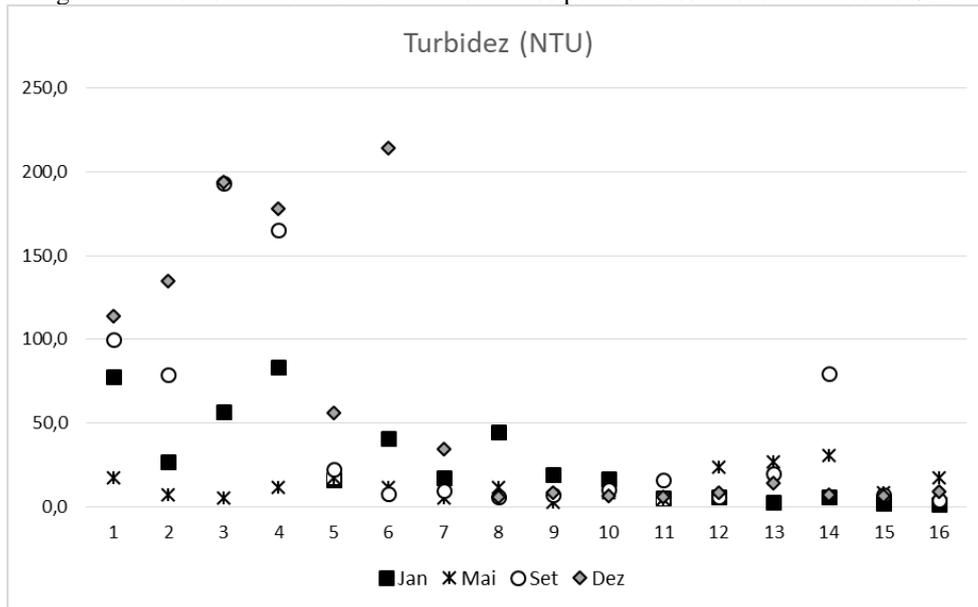
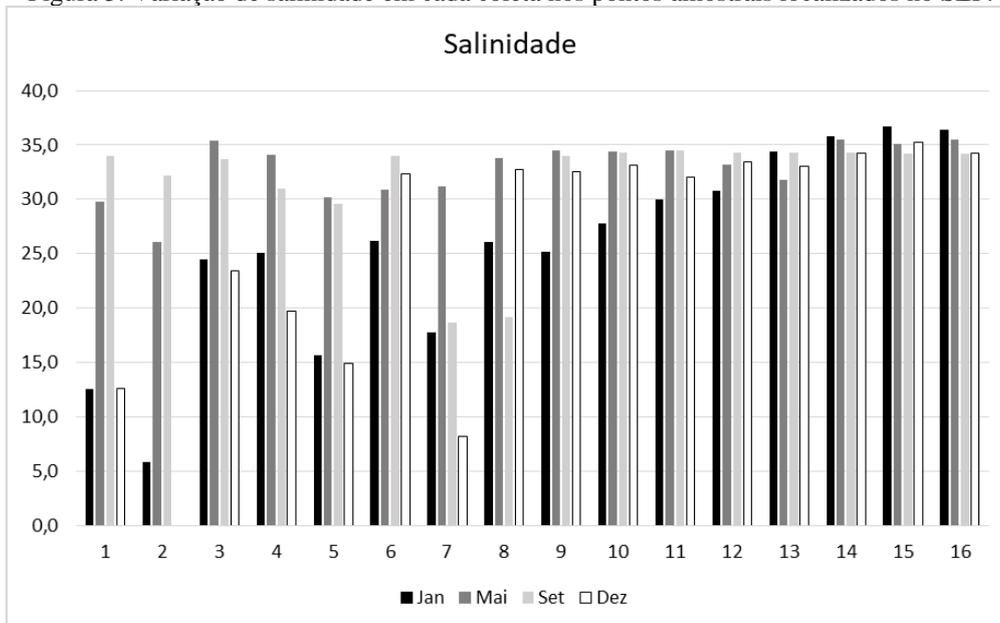


Figura 5. Variação de salinidade em cada coleta nos pontos amostrais localizados no SEP.



O aporte de nutrientes, oriundos de resíduos domésticos é um problema crescente em todas as áreas costeiras (Amin et al., 2017). Em países em desenvolvimento, caso do Brasil, o crescimento sem ordenamento territorial fez com que muitas cidades costeiras se desenvolvessem sem o tratamento de esgoto adequado (Martinez et al., 2022; Gallego-Schmid e Tarpani, 2019). Este tipo de contaminação é notório por ter impactos econômicos e sociais nas comunidades que residem nas áreas costeiras (Martinez et al., 2022; FAO, 2018). Portanto, é relevante saber o quanto o aporte de nutrientes nos estuários pode causar impactos no ecossistema (Taheran et al., 2018).

O fósforo é um dos nutrientes limitantes, que atua na produção primária dos ecossistemas, influenciando no processo de eutrofização de ambientes aquáticos. O intemperismo das rochas fosfáticas é uma importante fonte natural de fósforo (Liu et al., 2016).

As concentrações de fósforo total foram mais elevadas nos pontos internos do estuário, principalmente nas áreas próximas a foz dos rios Itiberê, Nhudiaquara e Sagrado. De modo geral observou-se concentrações mais elevadas nos meses com maiores índices pluviométricos. A presença de indústrias de fertilizantes (FOSPAR e Delta Fertilizantes) e a descarga de resíduos domésticos propiciam as altas concentrações de fósforo.

As concentrações de Nitrogênio variaram de 5 mg/kg a 3.484,9 mg/kg. Os dados estatísticos apontam que não há uma variação significativa para este parâmetro entre os pontos amostrais ($p=0,2251$).

Comprovou-se que as mudanças hidrológicas, ocasionadas nos períodos chuvosos, podem interferir na descarga de nutrientes e matéria orgânica, e conseqüentemente influenciar nos níveis de OD (Rocha et al., 2017; Middelburg et al., 2009). No presente estudo, as diferenças sazonais foram comprovadas por meio das variações nos valores de significância dos parâmetros de salinidade ($p=0,00341$), matéria orgânica ($p=0,00133$), Nitrogênio ($p=0,0182$) e OD ($p=0,00003$).

Não houve uma correlação significativa entre matéria orgânica e os nutrientes: M.O. e P ($r=0,38$) e M.O. e N ($r=0,14$). Constatou-se apenas uma correlação moderada entre N e P ($r=0,62$), indicando que eles podem ser derivados da mesma fonte (Kucuksezgin et al., 2021; Froehner e Martins, 2008).

Figura 6. Valores de Fósforo em cada coleta nos pontos amostrais localizados no SEP.

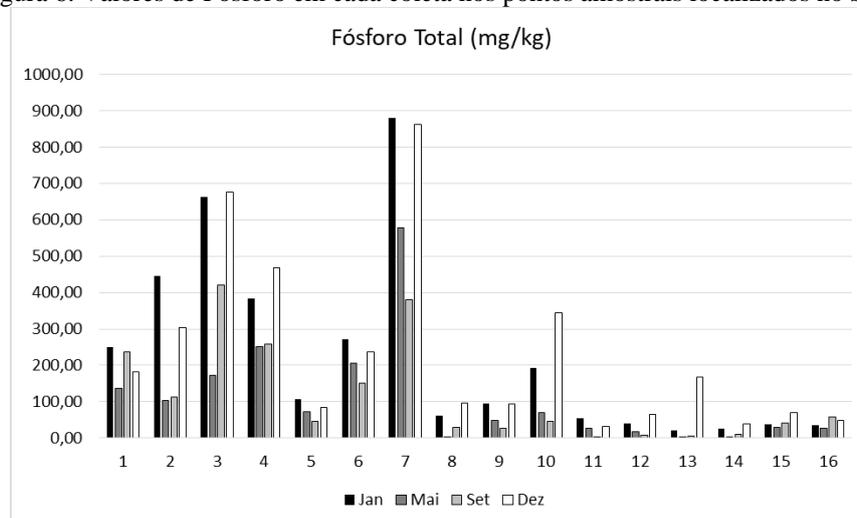
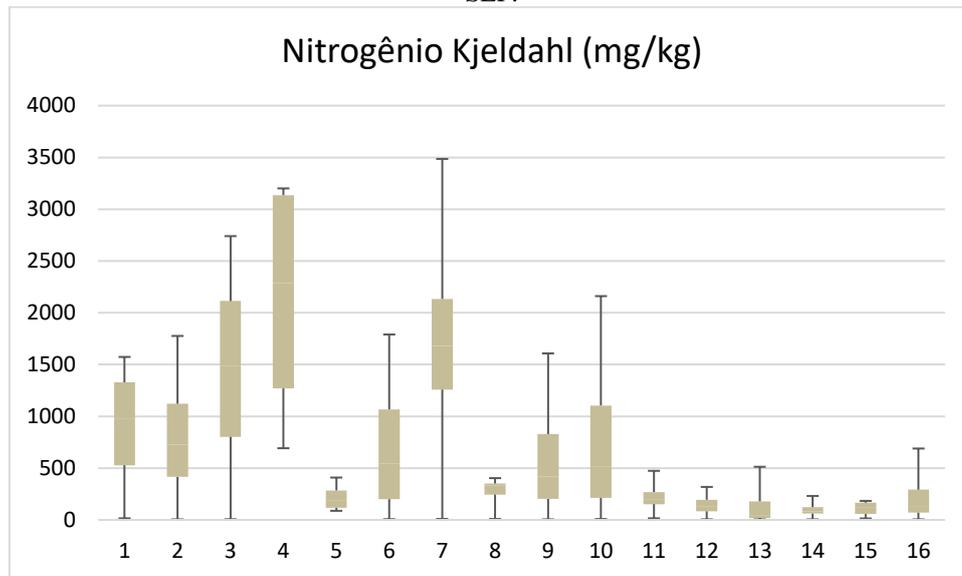


Figura 7. Variação das concentrações de nitrogênio em cada coleta nos pontos amostrais localizados no SEP.



A composição granulométrica na baía de Paranaguá é dominada pelo ambiente físico, no que se refere a profundidade ou hidrodinâmica das águas. Os sedimentos na área em estudo são transportados e depositados essencialmente pelas correntes de maré. O material arenoso acumula-se nos canais e na parte oriental do estuário de Paranaguá (Negrello-Filho et., 2018).

As amostras de sedimentos superficiais revelaram alta predominância de partículas mais finas nos pontos mais internos do estuário, com sedimento siltoso e baixa hidrodinâmica, resultado semelhante encontrado por Wolinski et al., 2011. Apesar disso, no ponto 5 a composição do sedimento é principalmente de areia, certamente por estar localizado na foz do rio Emboguaçu. Já o ponto 6, também com predominância de areia, está localizado próximo aos berços de atracação do porto de Paranaguá. Nesse caso, a condição hidrodinâmica é diferente e a migração e ressuspensão dos sedimentos podem ser influenciadas pela circulação de embarcações de grande porte. As operações de dragagem na área em estudo também são fatores que devem ser considerados na remobilização dos sedimentos.

Figura 8. Distribuição granulométrica dos 16 pontos de coleta localizados no SEP.

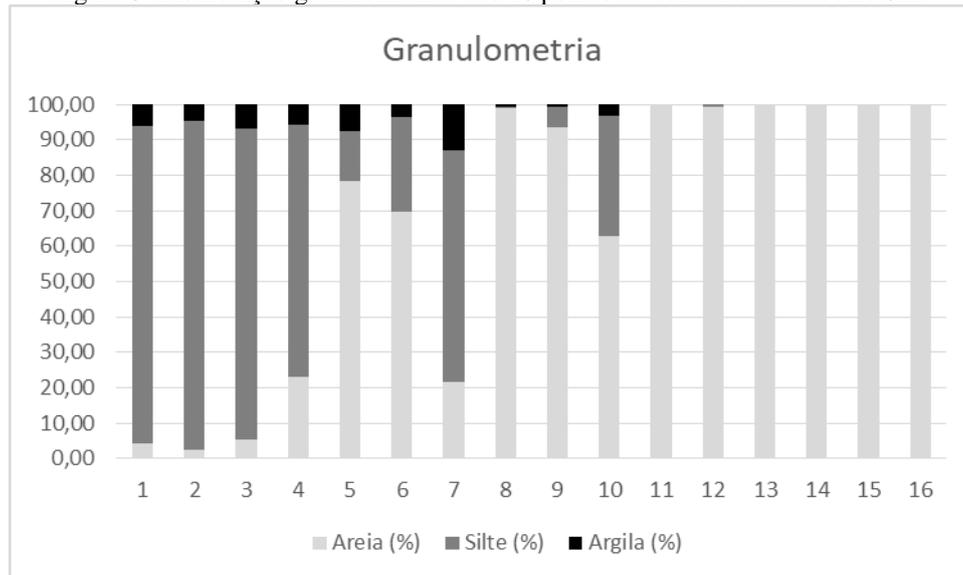
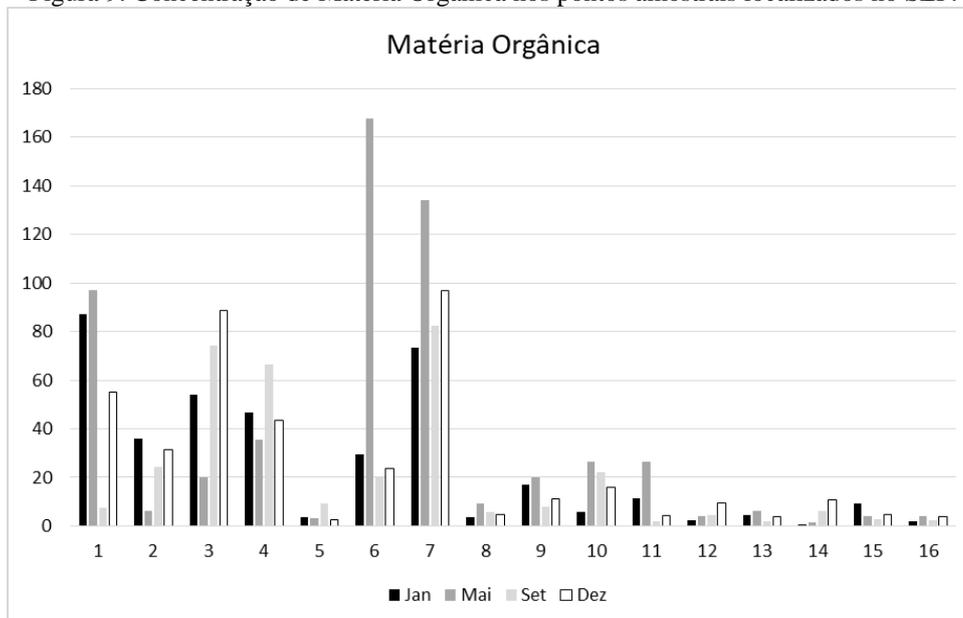


Figura 9. Concentração de Matéria Orgânica nos pontos amostrais localizados no SEP.



Os valores médios dos metais e do As em sedimentos durante a estação seca decresceram de acordo com a seguinte sequência: Zn ($24,24 \pm 0,60$ mg/kg) > Cr ($12,56 \pm 1,50$ mg/kg) > Cu ($7,95 \pm 8,26$ mg/kg) > Pb ($5,99 \pm 0,52$ mg/kg) > Ni ($3,75 \pm 0,56$ mg/kg) > As ($3,42 \pm 0,13$ mg/kg) > Cd ($0,03 \pm 0,001$ mg/kg). Já na estação chuvosa as concentrações médias decresceram da seguinte maneira: Zn ($30,67 \pm 0,37$ mg/kg) > Cr ($13,10 \pm 1,49$ mg/kg) > Pb ($6,81 \pm 0,72$ mg/kg) > Cu ($6,39 \pm 0,51$ mg/kg) > Ni ($3,94 \pm 0,005$ mg/kg) > As ($3,01 \pm 0,62$ mg/kg) > Cd ($0,03 \pm 0,02$ mg/kg).

Normalmente, o acúmulo de metais na biota aquática está associado à concentração de metais nos sedimentos (Okbah et al., 2014). Ao longo das últimas

décadas diretrizes da qualidade de sedimentos foram desenvolvidas para avaliar os efeitos da poluição sobre a biota. Algumas das diretrizes mais utilizadas são o TEL (Threshold Effect Level) e o PEL (Probable Effect Level) (MacDonald et al., 1996; Okbah et al., 2014). O primeiro valor-guia refere-se a concentrações sob quais os efeitos adversos à biota raramente acontecem. Enquanto o PEL indica concentrações das quais os efeitos biológicos adversos são frequentemente observados.

As concentrações de Zn não excederam os níveis TEL (124 mg/kg), porém os valores mais elevados foram encontrados no ponto 10 (93,91 mg/kg – dezembro) e no ponto 07 (70,80 mg/kg – setembro; 80,54 mg/kg – maio; 117,1 mg/kg - janeiro), que é a foz do rio Itiberê. O rio Itiberê está localizado ao lado do porto de Paranaguá, o que pode explicar as concentrações mais elevadas pois o Zn é bastante utilizado em anodos de sacrifício, com o objetivo de evitar corrosões nas estruturas metálicas das embarcações (Zhang et al., 2009).

Os valores de Cr foram mais elevados no ponto 03 – janeiro (51,40 mg/kg) e setembro (51,43 mg/kg), não ultrapassando o limite TEL (52,3 mg/kg). As concentrações de Cr mostraram um decréscimo em direção a região externa do estuário, com concentrações mais altas no canal de acesso à baía de Antonina.

A relevância de um contaminante para a biota corresponde à sua concentração potencialmente biodisponível no ambiente (Bian et al., 2016). As concentrações Cobre não chegaram ao PEL (108 mg/kg) mas ultrapassaram o TEL (18,7 mg/kg) nos pontos 02 (maio – 72,61 mg/kg), 03 (dez – 21,72 mg/kg) e 07 (dez – 27,18 mg/kg). Isto significa que esse metal pode ser considerado como um importante contaminante para o ecossistema em questão.

Os valores das concentrações de chumbo foram abaixo do TEL (30,20 mg/kg) em todos os pontos estudados. O ponto 3 apresentou as maiores concentrações nos meses de setembro (21,95 mg/kg) e dezembro (21,34mg/kg). Os valores mais elevados foram detectados no mês de janeiro no ponto 3 (23,66 mg/kg) e no ponto 7 (25,48 mg/kg).

Para Ni as concentrações acima do TEL (15,90 mg/kg) foram diagnosticadas em janeiro nos pontos 13(27,50 mg/kg), 03 (18,90 mg/kg), 04 (17,60 mg/kg) e 10 (16,60 mg/kg). No entanto, em nenhum local o valor de PEL (42,80 mg/kg) foi excedido.

Para o semi-metal As, foram identificadas concentrações acima do TEL (7,24 mg/kg) nos pontos amostrais nos meses de janeiro – ponto 10 (8,77 mg/kg), maio – ponto 7 (7,28 mg/kg), setembro – ponto 1 (9,87 mg/kg), ponto 3 (12,12 mg/kg) e ponto 4 (11,20 mg/kg) e dezembro – ponto 3 (8,73 mg/kg) e ponto 7 (7,31 mg/kg).

As concentrações de Cádmio foram baixas em todos os pontos estudados, não ultrapassando o TEL (0,7 mg/kg). O ponto 7, localizado na foz do rio Itiberê, apresentou as concentrações mais elevadas de Cd em todos os meses.

No presente estudo também foram analisadas as concentrações de Fe e Mn, que são elementos relacionados a origem terrígena. Os valores médios desses elementos foram mais altos no período chuvoso: Fe (9.602 mg/kg) e Mn (158,03 mg/kg), o que pode estar associado à lixiviação do solo. Segundo Ferguson & Eyre (1999), quando o sulfeto de Fe, encontrado naturalmente em solos, é exposto ao ar formam-se ácidos sulfúricos que torna metais como o Fe mais solúveis durante episódios de escoamento superficial. Habitualmente são relatados níveis elevados de Fe e Mn em sedimentos estuarinos onde os solos são dominados por basalto. Sugere-se que essas concentrações são controladas principalmente pelos tipos de rochas encontradas na bacia hidrográfica (Páez-Osuna & Osuna-Martínez, 2015; Spooner et al., 2003).

Mesmo que os limites sugeridos por MacDonald et al., tenham sido desenvolvidos para ambientes de água doce, os limites TEL e PEL podem ser classificados como conservadores pois os precipitados formados na água do mar têm solubilidade baixa em ambientes com pH entre 8 e 9, conforme encontrado no presente estudo (Carvalho et al., 2000).

As concentrações elevadas da fase não residual (fase móvel dos metais) como Ni, Cu e do semi metal as, sugerem que esses elementos estão potencialmente biodisponíveis na área em estudo. Assim esses elementos podem ser liberados de volta ao meio aquoso ou a biota, dependendo das condições físicas e químicas do ambiente (Fernandes et al., 2020).

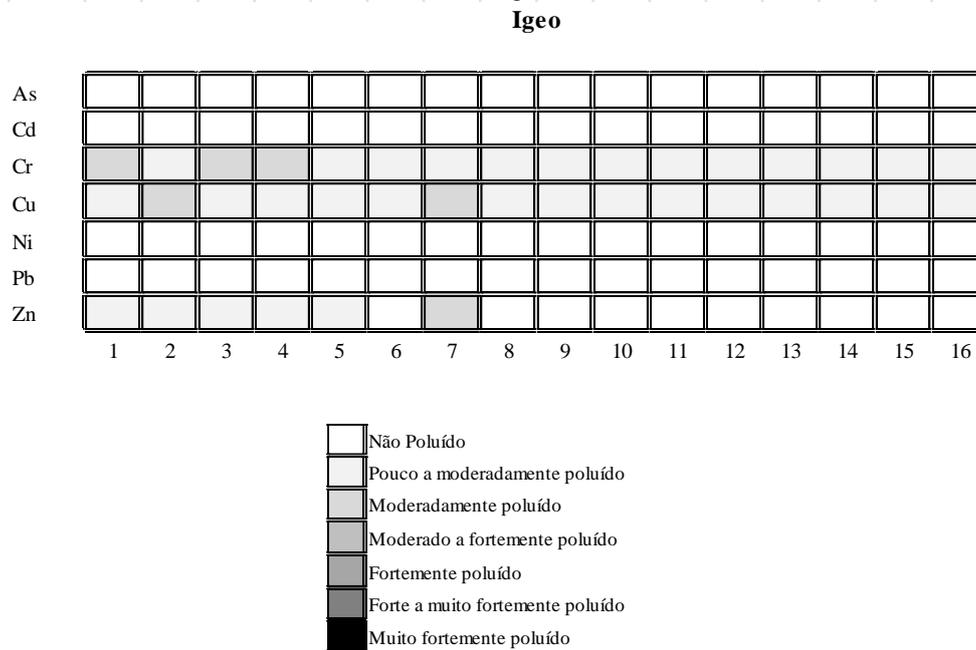
É possível verificar uma associação mais forte entre as frações de sedimentos mais finas e as concentrações de metais, que são alteradas a medida que há alteração na composição granulométrica.

O índice de geoacumulação (Igeo) é amplamente utilizado para verificar a magnitude da poluição do local por determinado elemento. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 10.

Os menores valores foram registrados para As, Cd, Ni e Pb, que foram classificados como não poluído, $I_{geo} \leq 0$. Os valores de Cr, Cu e Zn variaram de pouco poluído a moderadamente poluído nas áreas mais internas do estuário. Em contraste à alguns resultados do Igeo, o potencial risco ecológico calculado para amostras de

sedimentos superficiais apontaram que há baixo risco ecológico em todos os pontos analisados.

Figura 10 – Índice de Geoacumulação (Igeo) nas amostras superficiais de sedimentos no estuário de Paranaguá.



Os resultados da modelagem do IREP estão apresentados na tabela 4. Os valores médios do fator de contaminação apresentaram a seguinte ordem decrescente entre os elementos analisados: Pb (0,27) > Zn (0,24) > Cr (0,14) > Cu (0,09) > Ni (0,08) > Cd (0,07), sendo considerado baixo para todos os metais. Porém, para os metais Pb e Zn os pontos 3 e 7 apresentaram fator de contaminação moderado, o mesmo ocorreu no ponto 2 para o Cu.

Os dados reforçam a indicação de que a porção interna do estuário é fortemente marcada pela presença de metais traços, oriundos principalmente de contribuições antropogênicas.

Tabela 4. Modelagem de risco ecológico para as amostras de sedimentos do estuário de Paranaguá, contendo o FC (Fator de Contaminação), Grau de Contaminação e FR (Fator de Potencial Risco Ecológico).

Parâmetro		FC	Interpretação	Grau de Contaminação	Interpretação	FR
Cd	Min.	0,0	Baixo	3,67	Baixo	Baixo
	Med.	0,06	Baixo			
	Max.	0,71	Baixo			
Cr	Min.	0,0	Baixo	9,12	Moderado	Baixo
	Med.	0,14	Baixo			
	Max.	0,57	Baixo			
Cu	Min.	0,0	Baixo	6,29	Baixo	Baixo
	Med.	0,09	Baixo			
	Max.	1,61	Moderado			
Ni	Min.	0,0	Baixo	4,31	Baixo	Baixo
	Med.	0,08	Baixo			
	Max.	0,40	Baixo			
Pb	Min.	0,01	Baixo	17,81	Considerável	Baixo
	Med.	0,27	Baixo			
	Max.	1,10	Moderado			
Zn	Min.	0,0	Baixo	15,37	Moderado	Baixo
	Med.	0,24	Baixo			
	Max.	1,23	Moderado			

A análise de correlação e das componentes principais vem sendo muito utilizadas na compreensão das fontes de metais pesados (Fan et al., 2022). A tabela 2 mostra correlações positivas significativas entre: i) As, Cr, Ni e Pb; ii) Cd e Cu; iii) Ni, Cr, Cu, Fe e Mn; iv) Pb, As, Cr, Fe e Ni.

Os elementos com significativa correlação podem possuir equivalência ou origens semelhantes. Os elementos Cd e Zn apresentaram expressiva correlação positiva e as áreas com concentrações mais elevadas estão situadas próximas ao porto de Paranaguá (pontos 7 e 10). Os dois metais são bastante utilizados em anodos de sacrifício, com o objetivo de evitar corrosões nas estruturas metálicas das embarcações (Zhang et al., 2012).

O Zn é tido como elemento essencial para organismos aquáticos e são regulados por mecanismos internos, sendo absorvidos e eliminados por meio das membranas celulares. Contudo, o excesso desses elementos, sobrecarregando o sistema circulatório de um organismo, pode provocar efeitos adversos (Briffa et al., 2020).

A relação direta entre os sedimentos finos e os níveis de poluentes é apresentada em muitas pesquisas. Esse processo é explicado pela adsorção e reações de complexação de íons metais em superfícies das partículas finas (Zhao et al., 2017). A fração fina dos sedimentos apresentou expressiva correlação positiva com os elementos traços, exceto

Estudos relacionados à contaminação de ambientes costeiros e impactos na biota são publicados desde 1980. Porém esses estudos estão concentrados em poucas áreas no Brasil, sendo a maior parte deles realizados nos estuários de Santos – São Vicente e Baía de Guanabara (Martinez et al., 2022). As comunidades bentônicas são importantes indicadores dos ecossistemas costeiros, isso porque os organismos bentônicos possuem pouca mobilidade e conseguem refletir bem as condições ambientais dos sedimentos (Pacioglu e Moldavo, 2016).

Tabela 5 – Coeficientes de correlação entre as concentrações de elementos nos sedimentos superficiais no estuário de Paranaguá.

	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	M.O.	P	N	F.F.	F.G.	Equabilidade	Riqueza	Abundância
As	1																
Cd	0,54	1															
Cr	0,83	0,46	1														
Cu	0,25	0,81	0,23	1													
Fe	0,77	0,53	0,94	0,28	1												
Mn	0,70	0,30	0,82	0,16	0,86	1											
Ni	0,94	0,57	0,95	0,81	0,99	0,90	1										
Pb	0,86	0,65	0,95	0,31	0,96	0,80	0,98	1									
Zn	0,74	0,64	0,74	0,47	0,80	0,59	0,86	0,87	1								
M.O.	0,43	0,34	0,26	0,15	0,27	0,22	0,91	0,34	0,46	1							
P	0,69	0,80	0,69	0,32	0,80	0,67	0,82	0,82	0,75	0,30	1						
N	0,67	0,36	0,62	0,68	0,62	0,58	0,85	0,67	0,59	0,16	0,61	1					
F.F.	0,63	0,49	0,60	0,11	0,66	0,61	0,69	0,67	0,59	0,28	0,68	0,52	1				
F.G.	-0,6	-0,5	-0,6	-0,1	-0,6	-0,6	-0,7	-0,7	-0,6	-0,3	-0,7	-0,5	-	1			
													0,99				
Equabilidade	-	0,11	-	0,08	-	-	-	-	-	0,09	-	-	-	0,04	1		
	0,01		0,29		0,28	0,16	0,04	0,21	0,04		0,07	0,06	0,05				
Riqueza	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,18	-	-	-	0,40	-0,10	1	
	0,35	0,36	0,42	0,12	0,49	0,46	0,46	0,45	0,41		0,46	0,14	0,40				
Abundância	-	-	-	0,04	-	-	0,01	-	-	-0,03	-	0,12	-	0,16	-0,48	0,38	1
	0,07	0,09	0,02		0,06	0,14		0,05	0,10		0,04		0,16				

Os índices bióticos são fundamentados em duas hipóteses gerais: i) as assembleias mais estáveis fornecem altos valores de diversidade, ao passo que a presença de estressores resultam em baixa diversidade e ii) a diversidade por si própria já é um indicador da qualidade ambiental (Faggio et al., 2020). A avaliação da qualidade biológica do ambiente é fundamentada na resposta específica de táxons empregados nos indicadores ecológicos, de acordo com a sua tolerância a fatores de estresse.

Ao todo 12 filós foram identificados no presente estudo, com o predomínio dos moluscos e da annelida. A comparação das diferentes variáveis das comunidades bentônicas em cada ponto amostral revelou diferenças significativas entre os 16 pontos analisados. Fato comprovado por meio dos valores obtidos de diversidade e equabilidade que corroboraram as variações significativas entre os pontos estudados ($p < 0,01$). Os dados de variação espacial da riqueza, por sua vez, mostraram variabilidade significativa ($p = 0,0004$), sugerindo tendência de aumento na riqueza da macrofauna bentônica nos pontos mais externos da baía de Paranaguá.

Os pontos 01, 02, 03 e 16 foram os que apresentaram os maiores valores de dominância. As espécies dominantes nesses locais foram *Heleobia australis* (01 e 03), *Mytella guyanensis* (02) e *Polygordius sp.* (16).

Por outro lado, os pontos mais equilibrados na distribuição dos táxons foram 04, 08, 09, 10, 11 e 13. O ponto 12 foi considerado o de maior diversidade, segundo o índice de Margalef. A maior riqueza foi observada no ponto 12 ($n=51$), o que apresenta uma coerência com os valores de riqueza encontrados em outro estudo realizado exclusivamente na região do canal da Galheta, na altura da Ilha do Mel (NEGRELLO-FILHO et al., 2018).

Os menores números de diversidade foram encontrados nos pontos 03 e 07. Esse último recebe a descarga de poluentes das áreas adjacentes ao porto de Paranaguá. Verificou-se nos pontos mais internos do estuário foram comuns a presença do gastrópode *Heleobia australis* e da Oligochaeta. Essas espécies são conhecidas por tolerarem condições desfavoráveis, como baixo OD e altas concentrações de poluentes (Zhang et al., 2015).

A abundância não apresentou padrões de variação claros ao longo do ano, o que foi confirmado pelo teste de Kruskal-Wallis ($p = 0,7472$). A avaliação da variação espacial, pelo contrário, registrou valores mais altos nos pontos mais internos (01 e 02) e foi confirmada estatisticamente ($p < 0,05$). Além disso, o ponto 12 localizado na foz do estuário também apresentou alto valor médio.

De acordo com a análise de correlação a abundância dos macroinvertebrados bentônicos indicaram correlação negativa com os elementos traços. O mesmo ocorreu nas análises de riqueza e equabilidade. Essas correlações podem ser explicadas por conta da troca química entre os elementos traços nos sedimentos e os macroinvertebrados bentônicos por meio de sólidos suspensos (Yi et al., 2011). Em uma comparação mais detalhada é possível observar uma correlação negativa maior entre a riqueza e os metais Fe (-0,49), Mn (-0,46), Ni (-0,46) e Pb (-0,45).

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados dessa pesquisa, compreende-se que é de grande relevância que se realizem abordagens contemplando diferentes critérios para que se obtenha uma avaliação realista dos impactos de fatores naturais e antrópicos nos ambientes estuarinos. Verificou-se que é de grande interesse a análise da comunidade bentônica local para a avaliação de contaminação de ambientes costeiros, pois esses organismos servem como respostas funcionais em avaliações ambientais.

Dada a importância ecológica dos organismos bentônicos e a relação inversa da riqueza e abundância com as concentrações de metais traços, é imperativo que estratégias de gerenciamento de ambientes costeiros sejam aprimoradas e considerem os efeitos de contaminantes nos macroinvertebrados bentônicos.

Considerando o contexto apresentado, percebe-se que por abrigar uma área portuária e com atividades industriais, o estuário está sujeito à diversos impactos antrópicos. Mesmo assim, em relação aos nutrientes analisados os resultados estão na mesma faixa de variação de outros ecossistemas costeiros brasileiros.

De acordo com o presente trabalho é perceptível que os sedimentos do SEP são contaminados em diferentes escalas por elementos traços. Os valores de SQGs disponíveis na literatura sugerem que efeitos biológicos adversos sobre a biota viva são esperados ocasionalmente. No entanto, constatou-se relações inversas entre as concentrações de metais e os dados de riqueza e abundância dos organismos bentônicos.

A fim de compreender as mudanças sazonais, as amostras foram coletadas em diferentes áreas e épocas, contemplando as estações seca e chuvosa. Para compreender que as abundâncias e riquezas diferem por conta dos contaminantes, foram amostrados locais com diferentes interferências antrópicas, mas com características sedimentares semelhantes.

É perceptível que o estuário recebe uma carga antropogênica considerável, em relação à matéria orgânica, nutrientes e oligoelementos, especialmente próximo às áreas portuárias. Os resultados obtidos no presente estudo representam uma coletânea de dados úteis relacionados à saúde do Sistema Estuarino de Paranaguá, que é uma área de significativa importância econômica e ambiental.

REFERÊNCIAS

- Akindele, E.O., Olutona, G.O., 2015. Environmental variables and benthic macroinvertebrate assemblage in the headwater streams of an Afro-tropical reservoir. *Water Environ. J.* 29 (4), 541–548.
- Amaral, C. Z., & Nonato, E. F. (1996). *Annelida Polychaeta Características Glossario e Chaves para Famílias e Gêneros da Costa Brasileira.pdf* (1o). Editora Unicamp.
- Amaral, C. Z., & Nonato, E. F. (2006). *Anelídeos Poliquetos da Costa Brasileira Características e chave para famílias* (1a). Editora Unicamp.
- Amin, M.N., Kroeze, C., Strokal, M., 2017. Human waste: An underestimated source of nutrient pollution in coastal seas of Bangladesh, India and Pakistan. *Mar. Pollut. Bull.* 118, 131–140.
- Ancion, P.Y., Lear, G., Lewis, G.D., 2010. Three common metal contaminants of urban runoff (Zn: Cu & Pb) accumulate in freshwater biofilm and modify embedded bacterial communities. *Environ. Pollut.* 158, 2738–2745.
- Bentum, J.K., Anang, M., Boadu, K.O., Koranteng-Addo, E.J., Antwi, E.O., 2011. Assessment of heavy metals pollution of sediments from Fosu Lagoon in Ghana. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 25 (2), 191–196.
- Best, M.A., Wither, A.W., Coates, S., 2007. Dissolved oxygen as a physico-chemical supporting element in the water framework directive. *Mar. Pollut. Bull.* 55 (1–6), 53–64. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.08.037>.
- Bian, B., Zhou, Y., & Fang, B. B. (2016). Distribution of heavy metals and benthic macroinvertebrates: Impacts from typical inflow river sediments in the Taihu Basin, China. *Ecological Indicators*, 69, 348–359.
- Blott, S. J., and Pye, K. (2001). Gradistat: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 26, pp. 1237–1248.
- Brown, C.A., Sharp, D., Mochon Collura, T.C., 2016. Effect of climate change on water temperature and attainment of water temperature criteria in the Yaquina Estuary, Oregon (USA). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 169, 136–146.
- Calace, N., Nardi, E., Pietroletti, M., Bartolucci, E., Pietrantonio, M., Cremisini, C., 2017. Ant-arctic snow: metals bound to high molecular weight dissolved organic matter. *Chemosphere* 175, 307–314.
- Carvalho G P de, Cavalcante P R S, Castro A C L de and Rojas M O A I (2000) Preliminary Assessment of Heavy Metal Levels in *Mytella Falcata* (Bivalvia, Mytilidae) From Bacanga River Estuary, São Luís, State Of Maranhão, Northeastern Brazil. *Revista Brasileira de Biologia* 60(1): 11-16.

Chen, Y., Ge, J., Huang, T., Shen, L., Chu, Z., Xie, Z., 2020. Restriction of sulfate reduction on the bioavailability and toxicity of trace metals in Antarctic lake sediments. *Marine Pollution Bulletin* 151.

Chiarelli, R., Roccheri, M.C., 2014. Marine invertebrates as bioindicators of heavy metal pollution. *Open J. Met.* 4, 93–106.

del Carmen Jiménez-Moleón, M., Jacobo-López, A., & Lucero-Chávez, M. (2022). Bioconcentration and translocation of Cd in water lily (*Eichhornia crassipes*) at different initial concentrations and pH values. *Brazilian Journal of Animal and Environmental Research*, 5(2), 1731-1746.

Demirbas, A., 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *J. Hazard. Mater.* 157 (2), 220–229.

Dodds, W.K., 2006. Eutrophication and trophic state in rivers and streams. *Limnol. Oceanogr.* 51, 671–680.

Faggio, C., Pagano, M., Stara, A., Aliko, V., Faggio, C., 2020. Impact of neonicotinoids to aquatic invertebrates—in vitro studies on *Mytilus galloprovincialis*: a review. *J. Mar. Sci. Eng.* 8 (801), 1–14

Fan, Y., Chen, X., Chen, Z., Zhou, X., Lu, X., Liu, J., 2022. Pollution characteristics and source analysis of heavy metals in surface sediments of Luoyuan Bay, Fujian. *Environ. Res.* 203.

Fan, H., Chen, S., Li, Z., Liu, P., Xu, C., Yang, X., 2020. Assessment of heavy metals in water, sediment and shellfish organisms in typical areas of the Yangtze River Estuary, China. *Mar. Pollut. Bull.* 151.

FAO, 2018. *The State of World Fisheries and Aquaculture 2018 - Meeting the Sustainable Development Goals*, Rome License: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.

Ferguson, A., & Eyre, B. (1999). Behaviour of aluminium and iron in acid runoff from acid sulphate soils in the lower Richmond River catchment. *AGSO Journal of Australian Geology & Geophysics*, 17(5/6), 193.

Fernandes, M., Fonseca, E.M., Lima, L.S., et al., 2020. Assessment of trace metal contamination and bioavailability in an environmental protection area: Guaxindiba estuarine system (Guanabara Bay, Rio de Janeiro Brazil). *Reg. Stu. Mar. Sci.* 35, 101143.

Fernandes L, Nayak GN, Ilangovan D, Borole DV. Accumulation of sediment, organic matter and trace metals with space and time, in a creek along Mumbai coast, India. *Estuar Coast Shelf Sci* 2011;91:388–99.

Firth, L.B., Knights, A.M., Bridger, D., Evans, A.J., Mieszkowska, N., Moore, P.J., 2016. Ocean sprawl: challenges and opportunities for biodiversity management in a changing world. In: Hughes, R.N., Hughes, D.J., Smith, I.P., Dale, A.C. (Eds.), *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*. Vol 54. 54, pp. 193–269.

Fischer, B.B., Pomati, F., Eggen, R.I.L., 2013. The toxicity of chemical pollutants in dynamic natural systems: the challenge of integrating environmental factors and biological complexity. *Sci. Total Environ.* 449, 253–259.

FÖRSTNER, U.; SALOMONS, W. 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. Part I: Assessment of sources and intensities. *Environmental Technology Letters*, v. 1, p. 494-505.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. F. “Avaliação da composição química de sedimentos do rio Barigüi na região metropolitana de Curitiba”. *Química Nova*, v. 31, n. 8, 2008, p. 2020- 2026.

Gallego-Schmid, A., Tarpani, R.R.Z., 2019. Life cycle assessment of wastewater treatment in developing countries: a review. *Water Res.* 153, 63–79.

Güven DE, Akinci G. Effect of sediment size on bioleaching of heavy metals from contaminated sediments of Izmir Inner Bay. *J Environ Sci* 2013;25:1784–94.

Johnston, E.L., Dafforn, K.A., Clark, G.F., Rius, M., Floerl, O., 2017. How anthropogenic activities affect the establishment and spread of nonindigenous species post-arrival. In: Hawkins, S.J., Evans, A.J., Dale, A.C., Firth, L.B., Hughes, D.J., Smith, I.P. (Eds.), *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*. 55. CRC Press, Boca Raton, USA, pp. 2–33.

KILMER, V. J.; ALEXANDER, J. Method of making mechanical analysis of soils. *Soil Science*, v. 68, p. 15–26, 1949

Kröncke, I., Reiss, H., 2010. Influence of macrofauna long-term natural variability on benthic indices used in ecological quality assessment. *Mar. Pollut. Bull.* 60, 58–68.

Kuang, Z., Fan, Z., Wang, H., Gu, Y., Zhang, W., Wang, S., Huang, H., 2022. Heavy metal(loid)s in multiple media within a mussel mariculture area of Shangchuan Island, China: Partition, transfer and health risks. *Environ. Res.* 211.

Kucuksezgin, F., Pazi, I., Gonul, L.T., Kocak, F., Eronat, C., Sayin, E., Talas, E., 2021. The impact of fish farming on the water column and marine sediments in three coastal regions from eastern Aegean coast. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, (23), 29564-29580.

Lana, P.C., Marone, E., Lopes, R.M., Machado, E.C., 2001. The subtropical estuarine complex of Paranaguá Bay, Brazil. In: Seeliger, U., Kjerfve, B. (Eds.), *Coastal Marine Ecosystems of Latin America*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 131–145.

Lana, P., Bernardino, A., 2018. *Brazilian Estuaries: A Benthic Perspective*. Springer.
Li, Chen, Song, Chengwen, Yin, Yanyan, Sun, Menghan, Tao, Ping, Shao, Mihua, 2015. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of Shuangtaizi estuary. *China Marine Pollut. Bull.* 98, 358–364.

Liu, S.J., Li, J., Yang, Y.K., Wang, J., Ding, H., 2016. Influence of environmental factors on the phosphorus adsorption of lanthanum-modified bentonite in eutrophic water and sediment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (3), 2487–2494.

Martinez A.S., Underwood T., Christofolletti R.A., Pardal A., Fortuna M.A., Marcelo-Silva J., Morais G.C. & Lana P.C.. 2022. Reviewing the effects of contamination on the biota of Brazilian coastal ecosystems: Scientific challenges for a developing country in a changing world. *Sci Total Environ* 803: 150097.

Mengatto, M.F., Nagai, R.H., 2022. A first assessment of microplastic abundance in sandy beach sediments of the Paranaguá Estuarine Complex, South Brazil (RAMSAR site). *Marine Pollution Bulletin*. 177.

Middelburg, J. J.; Levin, L. A. Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry. *Biogeosciences*, v. 6, p. 3655- 3706, 2009

Moe, S.J., De Schampelaere, K., Clements, W.H., Sorensen, M.T., Van den Brink, P.J., Liess, M., 2013. Combined and interactive effects of global climate change and toxicants on populations and communities. *Environ. Toxicol. Chem.* 32, 49–61.

Motta, P. N. S. D., Gloaguen, T. V., Santos, M. S. T., Ferreira, A. T. da S., & Motta, T. O. (2017). Morphometric analysis of river basin of Subaé, Bahia, brasil. *Ambiência*, 13(2), 470 e 485.

Negrello-Filho, Orlei Antonio, Ugaz-Codina, Juan Carlos, Oliveira, Luiz Henrique Sielski de, Souza, Maria Cristina de, & Angulo, Rodolfo José. (2018). Subtidal soft sediments of the Paranaguá Bay inlet: mapping habitats and species distribution at a landscape scale. *Brazilian Journal of Oceanography*, 66(3), 255-266.

Netto, A. A., Lima, L. da S., Vieira, K. S., Delgado, J. de F., Souza, P. F. de, Correa, T. R., Neto, J. A. B., Gaylarde, C. C., & Fonseca, E. M. da. (2022). Pollutants potential mobilization in Santos bay/Brazil: subsidies for the environmental management of a highly anthropized estuary: Potencial de mobilização de poluentes na baía de Santos/Brasil: subsídios para a gestão ambiental de um estuário altamente antropizado. *Brazilian Journal of Development*, 8(12), 80834–80864. <https://doi.org/10.34117/bjdv8n12-266>

Okbah, M.A., Nasr, S.M., Soliman, N.F., Khairy, M.A., 2014. Distribution and contamination status of trace metals in the Mediterranean Coastal Sediments, Egypt. *Soil Sediment Contam.* 23, 656–676.

Pacioglu, O., Moldovan, O.T., 2016. Response of invertebrates from the hyporheic zone of chalk rivers to eutrophication and land use. *Environ. Sci. Pollut. Res. - Int.* 23, 4729–4740.

Peck, L.S., 2018. Antarctic marine biodiversity: adaptations, environments and response to change. *Oceanogr. Mar. Biol.* 56, 105–236. <https://doi.org/10.1201/9780429454455-3>.

Pesce, S., Margoum, C., Montuelle, B., 2010. In situ relationship between spatio-temporal variations in diuron concentrations and phototrophic biofilm tolerance in a contaminated river. *Water Res.* 44, 1941–1949.

RAMOS JUNIOR, A.B.S.; CRUZ, M.J.M. (2012) Variabilidade espaçotemporal de parâmetros físico-químicos e metais pesados no rio São Paulo, município de Candeias, Bahia. *Geociências*, v. 31, n. 4, p. 622-637.

Rios, E. de C. (2009). *Compendium of Brazilian sea shells*. (1st ed.). Evangraf.

Rocha, M. L., Sá, F., Campos, M. S., Grassi, M. T., Combi, T., & Machado, E. C. (2017).

Metals impact into the Paranaguá Estuarine Complex (Brazil) during the exceptional flood of 2011. *Brazilian Journal of Oceanography*, 65(1), 54–68.

Romero-Ferreira, P., Acosta, V., & Jiménez-Ramos, E. (2022). Fauna bentónica y valoración ambiental de la ensenada de Carenero, Venezuela. *Brazilian Journal of Animal and Environmental Research*, 5(1), 758-781.

Rovai, A., Soriano-Sierra, E., Pagliosa, P., Cintrón, G., Schaeffer-Novelli, Y., Menghini, R., et al., 2012. Secondary succession impairment in restored mangroves. *Wetl. Ecol. Manag.* 20, 447–459.

Runck, C., 2007. Macroinvertebrate production and food web energetics in an industrially contaminated stream. *Ecol. Appl.* 17 (3), 740–753.

Santos, L. T. S. O. & Jesus, T. B. Caracterização de metais pesados das águas superficiais da bacia do Rio Subaé (Bahia). *Geochimica Brasiliensis* 28 (2), 137–148.

Spooner, D. R., Maher, W. A., & Otway, N. (2003). Trace metal concentrations in sediments and oysters of Botany Bay, NSW, Australia. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 45(1), 92–101. <https://doi.org/10.1007/s00244-002-0111-0>

Strungaru, S.A., Pohontiu, C.M., Nicoara, M., Teodosiu, C., Baltag, E.S., Jijie, R., Plavan, G., Pacioglu, O., Faggio, C., 2021. Response of aquatic macroinvertebrates communities to multiple anthropogenic stressors in a lowland tributary river. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 87, 103687.

Taheran, M., Naghdi, M., Brar, S.K., Verma, M., Surampalli, R.Y., 2018. Emerging contaminants: here today, there tomorrow! *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 10, 122–126.

TUREKIAN, K. K.; WEDEPOHL, K. H. 1961. Distribution of the elements in some major units of Earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.*, v. 72, p. 175-192.

Turra, A., & Denadai, M. R. (2015). Bibliografia para identificação taxonômica. In *Protocolos para o monitoramento de habitats bentônicos costeiros - Rede de Monitoramento de Habitat Bentônicos Costeiros - ReBentos* (p. 258). Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

Underwood, A.J., 1993. The mechanics of spatially replicated sampling programmes to detect environmental impacts in a variable world. *Aust. J. Ecol.* 18, 99–116.

Vieira, K.S., Baptista Neto, J.A., Crapez, M.A.C., Gaylarde, C., Pierri, B.da S., Saldana-Serrano, M., Bainy, A.C.D., Nogueira, D.J., Fonseca, E.M., 2021. Occurrence of microplastics and heavy metals accumulation in native oysters *Crassostrea Gasar* in the Paranaguá estuarine system, Brazil. URL Mar. Pollut. Bull. 166, 112225.

Walkley, A., Black, I.A., 1934. An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Sci. 37 (1), 29–38.

Yi, Y.J., Yang, Z.F., Zhang, S.H., 2011. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin. Environ. Pollut. 159, 2575–2585.

Yin, K., Lin, Z., Ke, Z., 2004. Temporal and spatial distribution of dissolved oxygen in the Pearl River Estuary and adjacent coastal waters. Cont. Shelf Res. 24, 1935–1948.

Zhang, You, Liu, Ling, Cai, Yong-jiu, et al., 2015. Benthic macro-invertebrate community structure in rivers and streams of Lake Taihu Basin and environmental determinants. China Environ. Sci. 35 (5), 1535–1546.

Zhao H, Wang X, Li X (2017) Quantifying Grain-Size Variability of Metal Pollutants in Road-Deposited Sediments Using the Coefficient of Variation. Int J Environ Res Public Health 14(8): 850.