

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**GÉSICA DA COSTA BERNARDO SOARES**

**CONCENTRAÇÃO DE METAIS TRAÇOS NA ÁGUA, SEDIMENTO EM ASCIDIA  
*Microcosmus exasperatus* (HELLER, 1878) NA BAÍA DE PARANAGUÁ,  
LITORAL DO PARANÁ - BRASIL**

**DISSERTAÇÃO**

**CURITIBA**

**2020**

GÉSIKA DA COSTA BERNARDO SOARES

**CONCENTRAÇÃO DE METAIS TRAÇOS NA ÁGUA, SEDIMENTO EM ASCIDIA  
*Microcosmus exasperatus* (HELLER, 1878) NA BAÍA DE PARANAGUÁ,  
LITORAL DO PARANÁ - BRASIL**

**CONCENTRATION OF TRACE METALS IN WATER, SEDIMENT IN ASCIDIA  
*Microcosmus exasperatus* (HELLER, 1878) IN PARANAGUÁ BAY, COAST OF  
PARANÁ - BRAZIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência em Tecnologia Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo

**CURITIBA**

**2020**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite que outros distribuam, remixem, adaptem e criem a partir do seu trabalho, mesmo para fins comerciais, **desde que lhe atribuam o devido crédito pela criação original.**



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Câmpus Curitiba



---

**GÉSICA DA COSTA BERNARDO SOARES**

**CONCENTRAÇÃO DE METAIS TRAÇOS NA ÁGUA, SEDIMENTO EM ASCIDIA  
*Microcosmus exasperatus* (HELLER, 1878) NA BAÍA DE PARANAGUÁ,  
LITORAL DO PARANÁ – BRASIL**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Ciências E Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).  
Área de Concentração: Tecnologia E Processos Ambientais.

Data da aprovação: 25 de agosto de 2020

---

Prof. Dr. Julio Cesar Rodrigues De Azevedo  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

---

Profª. Drª Maurici Luzia Charnevski Del Monego  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

---

Profª. Drª. Heloise Garcia Knapik  
Doutorado  
Universidade Federal do Paraná (UFPR)

**CURITIBA**

**2020**

À Minha família e aos verdadeiros amigos

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador Prof. Júlio pelo apoio e dedicação durante esses dois anos em que trabalhei no LEAQUA. Agradeço pela oportunidade de poder fazer parte de um dos melhores laboratórios da UTFPR e aprender muito, saindo da minha zona de conforto. Obrigada por todo o conhecimento transmitido e pelos bons momentos que compartilhamos nesses anos trabalhando juntos.

Aos colegas do LEAQUA, Luana, Taís e Mônica, que nesse período se tornaram amigas. Obrigada pela ajuda nas análises. Em especial as duas companheiras de projeto Bárbara e Ana, por toda a contribuição nas coletas e análise de dados, além das inúmeras conversas e momentos de descontração.

Aos amigos que tive o prazer em conhecer durante o mestrado.

As minhas amigas Nigela e Gabriela pelo apoio durante essa jornada.

A minha família, pai, mãe que sempre me deram todo o apoio e por acreditarem que eu seria capaz.

A banca, professora Maurici, Rafael e Heloise pelas contribuições no trabalho.

Aos professores do PPGCTA.

A todos que de alguma forma contribuíram na produção dessa dissertação, nem que fosse simplesmente com pensamentos positivos e motivacionais.

E principalmente ao Daniel, meu esposo, amigo e companheiro há quase 10 anos, por toda dedicação, paciência e principalmente motivação não deixando desistir nos momentos de incertezas. Obrigada por todo o carinho e por sempre me incentivar a buscar o meu melhor.

"Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina !"  
(Cora Coralina)

## RESUMO

Estuários são ambientes marinhos com alta produtividade biológica que favorecem a ocupação humana e as atividades econômicas, o que resulta em ações antrópicas. A qualidade da água do Complexo Estuarino de Paranaguá no ambiente marinho está relacionada a contaminação por excessos de poluentes na água. As atividades industriais portuárias causam um impacto na biota marinha, especificamente em regiões estuarinas onde estão os maiores portos do Brasil. Alguns metais (entre eles, Cr, Cu, Zn, Fe, Cd, Al, Mn) estão presentes em concentrações comuns, podendo afetar significativamente a qualidade de vida dos animais marinhos. Considerando esses aspectos, o objetivo principal do trabalho foi avaliar o potencial da ascídia *Microcosmus exasperatus* como bioindicador da contaminação da água por diferentes espécies metálicas e fatores abióticos na Baía de Paranaguá. Inicialmente foram escolhidos cinco pontos de coleta, nos pontos foram analisados alguns nutrientes, como: nitrito, nitrato, ortofosfato utilizando métodos de espectrofotometria de UV-VIS e metais. As ascídias foram coletadas, por meio de mergulho livre e coleta manual na Ilha da Banana, Prainha do Pasto, Ponta do Ubá e no rio Itiberê (lata Clube de Paranaguá). No laboratório as ascídias foram escovadas, dissecadas, separando o corpo mole interno da túnica e processado para determinação da concentração de vários elementos químicos, inclusive espécies metálicas. Neste estudo observaram-se algumas concentrações de nutrientes, comparando o teor hídrico dos tecidos analisados foi verificada diferença significativa entre os locais com maiores valores no rio Itiberê, indicativo de poluição. Os metais que são considerados altamente tóxicos em altas concentrações na água como Pb>Ni>Cd ficaram com concentrações inferiores ao LD, da mesma forma o Mn. Os demais metais Co, Cr, Cu e Fe, foram quantificados em alguns pontos de coleta, tanto na análise de sedimento como na análise da espécie *Microcosmus exasperatus*, exceto o Co que só foi encontrado na água. Desta forma a espécie é capaz de registrar altas concentrações de metais traços, classificando a qualidade ambiental da região estudada.

**Palavras chaves:** Baía de Paranaguá, Bioacumulação, Bioindicadores.

## ABSTRACT

Estuaries are marine environments with high biological productivity that favor human occupation and economic activities, which results in anthropic actions. The water quality of the Paranaguá Estuarine Complex in the marine environment is related to contamination by excess pollutants in the water. Industrial port activities have an impact on marine biota, specifically in estuarine regions where the largest ports in Brazil are located. Some metals (among them, Cr, Cu, Zn, Fe, Cd, Al, Mn) are present in common concentrations, which can significantly affect the quality of life of marine animals. Considering these aspects, the main objective of the work is to evaluate the potential of the ascidians *Microcosmus exasperatus* as a bioindicator of water contamination by different metallic species and abiotic factors in the Paranaguá Bay. Initially five collection points were chosen, at the points some nutrients were analyzed, such as: nitrite, nitrate, orthophosphate using UV-VIS and metals spectrophotometry methods. Sea squirts were collected, through free diving and manual collection at Ilha da Banana, Prainha do Pasto, Ponta do Ubá and on the Itiberê river (late Clube de Paranaque). In the laboratory the ascidians were brushed, dissected, separating the internal soft body from the tunic and processed to determine the concentration of various chemical elements, including metallic species. In this study some concentrations of nutrients were observed, comparing the water content of the analyzed tissues a significant difference was found between the sites, with higher values in the Itiberê river, indicative of pollution. Metals that are considered highly toxic in high concentrations in water such as Pb > Ni > Cd have lower concentrations than LD, likewise Mn. The other metals Co, Cr, Cu and Fe, were quantified in some collection points, both in the analysis of sediment and in the analysis of the species *Microcosmus exasperatus*, except for Co which was only found in water. In this way the species is capable of registering high concentrations of trace metals, classifying the environmental quality of the studied region.

**Keywords:** Paranaguá Bay, Bioaccumulation, Biomarkers.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo	18
Figura 2- Esquema simplificado da túnica e manto (corpo) da espécie <i>Microcosmus exasperatus</i>	27
Figura 3 - Localização dos pontos amostrais	29
Figura 4 - Características dos pontos amostrados	30
Figura 5 - Fluxograma do Método analítico para metais em ascídia	34
Figura 6 - Concentração de salinidade nos pontos amostrais por períodos sazonais	44
Figura 7- Concentração de oxigênio dissolvido nos pontos amostrais por períodos sazonais	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Número de indivíduos coletados em cada campanha	38
Tabela 2 - Estatística descritiva estimada para a variável biométrica comprimento da Túnica (mm) de <i>Microcosmus exasperatus</i> no ponto P1A – Trapiche; P2A – Ilha da Banana; P3A – Ponta do Ûba; P3b – Prainha do pasto e P4A – Marina late Clube	42
Tabela 3 - Valores meteorológicos obtidos durante as coletas	46
Tabela 4 - Valores médios obtidos nas análises físicas e químicas das amostras de água	47
Tabela 5 - Concentrações de metais na água dos pontos de amostrados ( $\text{mg L}^{-1}$ )	51
Tabela 6 - Concentrações de metais fortemente biodisponíveis no sedimento dos pontos de coleta (média e desvio padrão em $\text{mg kg}^{-1}$ )	52
Tabela 7 - Concentrações de metais pseudo totais no sedimento dos pontos de coleta (média e desvio padrão em $\text{mg kg}^{-1}$ )	53
Tabela 8 - Concentrações de metais na ascídia <i>M. exasperatus</i> em peso seco (média e desvio padrão em $\text{mg kg}^{-1}$ )	57
Tabela 9 - Limites de tolerância para a concentração de alguns metais e semi-metais em moluscos utilizados na alimentação e no corpo de <i>M. exasperatus</i> (valores em $\text{mg kg}^{-1}$ de peso seco)	62

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Lista dos elementos químicos analisados no presente estudo e sua classificação	21
Quadro 2 - Identificação dos pontos amostrais	28

## LISTA DE ABREVIATURAS

Al	Alumínio
CEP	Complexo Estuarino de Paranaguá
Cd	Cádmio
Co	Cobalto
Cr	Crômio
Cu	Cobre
CV%	Coefficiente de variação
DAQBI	Departamento Acadêmico de Química e Biologia
Fe	Ferro
GPS	Sistema de posicionamento global
Hg	Mercúrio
ICP/OES	Espectrofotômetro de Plasma induzido por argônio
LD	Limite de detecção
LEAQUA	Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental
LQ	Limite de Quantificação
Mn	Manganês
NH <sub>3</sub>	Amônia
NH <sub>4</sub>	Amônio
Ni	Níquel
N-NH <sub>3</sub>	Nitrogênio amoniacal
N-NO <sub>2</sub>	Nitrito
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrato
OD	Oxigênio Dissolvido
ORP	Potencial Redox
Pb	Chumbo
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	Ortofosfato
P-total	Fósforo total

SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
ZMT	Zona de Máxima Turbidez
Zn	Zinco

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	17
2.1.1	Objetivos específicos .....	17
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>18</b>
3.1	COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ .....	18
3.2	METAIS .....	20
3.3	ANIMAIS FILTRADORES .....	24
3.4	ORGANISMOS DE ESTUDO .....	25
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>28</b>
4.1	ÁREA DE ESTUDO .....	28
4.2	AMOSTRAGEM.....	30
4.3	ANÁLISES BIOMÉTRICAS DAS ASCÍDIAS.....	32
4.4	ANÁLISE DE METAIS NAS ASCÍDIAS .....	33
4.5	ANÁLISES DA ÁGUA .....	35
4.6	ANÁLISES DO SEDIMENTO.....	36
4.7	TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS .....	37
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>38</b>
5.1	PARÂMETROS BIÓTICOS: DINÂMICA POPULACIONAL E ANÁLISES BIOMÉTRICAS DAS ASCÍDIAS .....	38
5.2	QUALIDADE DA ÁGUA: PARÂMETROS ABIÓTICOS.....	44
5.3	CONCENTRAÇÕES DE METAIS NA ÁGUA E SEDIMENTO .....	50
5.4	AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS NAS ASCÍDIAS .....	56
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>64</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>65</b>
	<b>ANEXO</b> .....	<b>79</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Estuários podem ser considerados como ambientes costeiros com uma conexão rio/oceano. A manutenção da qualidade da água nesses ambientes está relacionada à contaminação por excessos de poluentes na água proveniente de atividades antrópicas, industriais e aos meios de subsistência das populações ribeirinhas, sem saneamento básico adequado (SPIRO e STIGLIANI, 2009; BARLETTA e DANTAS, 2016).

O Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), conecta-se com o oceano por três canais, sendo o canal da Galheta a principal via de navegação e acesso ao porto de Paranaguá (SÁ, 2003). O CEP representa um dos maiores estuários do mundo e está permeado por uma alta diversidade de ambientes costeiros (LANA et al., 2018) como manguezais, marismas, restingas e ilhas com afloramentos rochosos, onde ocorre interação de corpos d'água, servindo como área de reprodução e alimentação para vários animais costeiros, além de ser considerado o terceiro maior estuário do mundo e área prioritária para conservação (SANTANA et al., 2015; UNESCO, 2019; LANA et al., 2018).

No entanto, o CEP também é um cenário de atividades conflitantes entre as comunidades ribeirinhas que utilizam os recursos naturais da região, e instituições industriais que utilizam a mesma região para descartar os efluentes oriundos das instalações portuárias e industriais (CASTELLA et al., 2006; LANA et al., 2018; METRI et al., 2019).

O constante tráfego de embarcações em áreas portuárias (PLETSCH et al., 2010), juntamente com os efluentes urbanos, industriais e a falta de saneamento básico, representam situações observadas rotineiramente na região (SÁ, 2003). Esses resíduos podem conter contaminantes ambientais e outros elementos tóxicos, incluindo metais (HUANG et al., 2014; COSTA e BARLETTA, 2016).

Os elementos metálicos estão presentes entre as classes mais abundantes de poluentes em áreas estuarinas (CARALT et al., 2006) e interferem na qualidade dos recursos hídricos no mundo (WANG e LU, 2017). Por sua vez, estudos descrevem que há contaminação de metais na América do Sul (BARLETTA et al., 2019).

Os metais são naturalmente encontrados na maior parte dos diferentes segmentos integrantes dos sistemas aquáticos naturais, tais como rochas, solos, sedimentos, águas e organismos (BARBOSA et al., 2018). Contudo, o aumento da concentração destes elementos devidos as atividades antrópicas, associado com seu elevado potencial tóxico, podem provocar efeitos adversos aos ecossistemas aquáticos e ao homem (SOUZA et al., 2016). Em termos de contaminação ambiental, os metais apresentam um risco complementar em relação à maior parte dos contaminantes de origem orgânica, pois eles não sofrem degradação, sendo apenas transferidos de um nicho ambiental para outro.

O estudo de organismos como bioindicadores tem sido utilizado com frequência para avaliar a saúde e a qualidade no monitoramento de contaminantes ambientais, investigando assim a resposta desses organismos à exposição de contaminantes e as mudanças a essa exposição ao longo do tempo (CHIARELLI e ROCHERI, 2014).

O monitoramento biológico de poluentes marinhos em organismos torna-se necessário uma vez que podem acumular substâncias diferentes por um longo período, além de fornecer uma avaliação integrada do tempo e do status ambiental passado. Conseqüentemente, o uso de bioindicadores desenvolveu-se muito na última década como uma alternativa promissora para o monitoramento da poluição (ABDUL JAFFAR ALI et al., 2015).

Na última década alguns estudos foram realizados no CEP, os quais identificam a presença de metais em sedimentos e materiais em suspensão (SÁ, 2003; SÁ et al., 2006; MACHADO, 2007; MARTINS et al., 2011; SÁ et al., 2015, ROCHA et al., 2017). Adicionalmente estudos foram realizados com organismos de vários níveis tróficos, como o peixe-rei, *Atherinella brasiliensis* (SOUZA, 2007); o boto-cinza, *Sotalia guianensis* (BELOTO, 2010); ostras, *Crassostrea rhizophorae* (CASTELLO, 2010); *Anomalocardia brasiliensis*, *Mytella guyanensis* (OLIVEIRA, 2019); o bagre amarelo, *Cathorops spixii* e o bagre urutu, *Genidens genidens* (ANGELI, 2013); e o bagre amarelo *Cathorops spixii*, e a ostra *Crassostrea rhizophorae* (NIENCHESKI et al., 2014); *Microcosmus exasperatus* (METRI et al., 2019).

Recentemente outros programas de monitoramento foram dirigidos em diversas partes do mundo identificando organismos como bons indicadores da disponibilidade de metais no sistema (CHIARELLI e ROCCHERI, 2014;



FARRINGTON et al., 2016). Estudos utilizando ascídias passam a ser de grande importância para reportar concentrações de diversos poluentes (RADHALAKSHMI et al., 2014; AYDIN – ÖNEN, 2016; NAGAR e SHENKAR, 2016; SANKARAVADIVU et al., 2017, PRIYA et al., 2016); METRI et al., 2019)

A espécie *Microcosmus exasperatus* (HELLER, 1878) é referenciada como potencial bioindicador, com ocorrência no CEP (METRI et al., 2019). Desse modo, determinar a presença de metais diluídos no corpo d'água, retido no sedimento e acumulados por este organismo contribuirá para a avaliação da contaminação por metais na região, proporcionando o conhecimento dessa espécie e sua utilização como bioindicadora.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a ocorrência da ascídia *Microcosmus exasperatus* (HELLER, 1878) e seu uso como bioindicador da contaminação da água por diferentes espécies metálicas e fatores abióticos no Complexo Estuarino de Paranaguá.

#### 2.1.1 Objetivos específicos

- Classificar a qualidade da água do Complexo estuarino de Paranaguá por meio dos resultados experimentais obtidos após o processamento da ascídia e coleta de água;
- Determinar as concentrações de nutrientes inorgânicos, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato e fosfato dissolvidos na água;
- Compreender o processo de bioacumulação por meio da investigação da região do corpo com maior acúmulo de metais;
- Comparar as concentrações de elementos altamente tóxicos na água com as concentrações obtidas no sedimento e verificar se existem diferenças significativas entre os locais de coleta.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ

O Complexo Estuarino de Paranaguá, localizado na planície litorânea paranaense, na região sul do Brasil ( $25^{\circ}22'S - 25^{\circ}27'S$ ;  $48^{\circ}12'W - 48^{\circ}40'W$ ), é um sistema estuarino dividido em cinco seções menores que incluem: as Baías de Antonina e de Paranaguá, que possuem seu eixo de orientação Leste-Oeste; as Bacias das Laranjeiras e de Pinheiro, de eixo Norte-Sul; e uma seção de mistura (NOERNBERG et al., 2006) (Figura 1), continente adentro na porção norte da planície litorânea do estado do Paraná.

**Figura 1** - Mapa de localização da área de estudo



Fonte: O autor (2019)

O CEP engloba uma diversidade de ambientes, sendo formado por planícies de marés, manguezal, marismas, baixios, canais de marés, praias arenosas, costões rochosos e estuários menores formados pela desembocadura de inúmeros rios que alcançam suas águas (LANA et al., 2018). Além de apresentar uma alta diversidade de espécies de animais, especialmente invertebrados, formando uma base de muitas pescarias artesanais em comunidades costeiras (BARLETTA e COSTA, 2019).

O clima da região se caracteriza por ser pluvial temperado, sempre úmido, com chuvas em todos os meses do ano, com temperatura média do mês mais quente acima de 25 °C. O mês mais quente é o de Janeiro, com temperatura média de 27 °C, e o mais frio é Julho, com temperatura média de 17 °C (MAACK, 1981). A estação chuvosa tem início no final da primavera e se estende até o final do verão e uma estação menos chuvosa que integra o outono e inverno, mas possui um curto período chuvoso no início do inverno. Com médias de precipitação de 2.500 mm e a umidade relativa do ar de 85% não há uma estação seca definida (LANA et al., 2001).

As correntes de marés principais reguladores da circulação das águas são frequentes e fortes. Ainda em decorrência da menor profundidade média da baía o fundo tende a ser agitado pela ação do fluxo e refluxo (LANA et al., 2001).

Noernberg (2001) afirmou que o eixo Leste-Oeste sofre maior influência do aporte de água doce em relação ao eixo Norte-Sul, apresentando resposta mais rápida e intensa aos processos relacionados à estratificação da coluna d'água, intrusão salina, aporte de sedimentos fluviais e formação da zona de máxima turbidez (ZMT). No eixo Leste-Oeste a ZMT ocorre entre as Ilhas Gererês e o Porto de Paranaguá, relacionando a ocorrência desta zona com a geometria do corpo estuarino, intensidade das correntes de maré e estratificação da coluna d'água.

A média de tempo de renovação da água doce no CEP é de 3 a 10 dias, porém em condições de elevado e constante aporte de água nos períodos chuvosos esse tempo tende a ser menor. O sistema de maré é caracterizado por micro marés, semiduras, com amplitudes médias de 1,5 m na desembocadura e 2,2 m no interior da baía e propagação ocorrendo de forma mista. A salinidade varia com valores de 0% a 34%, com marcados gradientes ao longo dos dois eixos principais do complexo, por sua vez afetados pelo maior ou menor aporte de água doce dependendo da estação (LANA et al., 2001).

Na Baía de Paranaguá está presente o segundo maior porto brasileiro e o maior porto graneleiro da América Latina, movimentando também outros tipos de cargas containerizadas e ou paletizadas, concentrando as principais atividades poluidoras urbanas, portuárias, industriais (fertilizantes, estocagem de produtos químicos, granéis), dragagens, atividades pesqueiras, ocasionando impactos inerentes com a presença de empresas e indústrias que interagem diariamente com o complexo portuário, tornando urgente a necessidade de monitoramento ambiental em sua área de abrangência (SANTOS et al., 2006).

Alguns acidentes marítimos já foram registrados na Baía. Em Outubro de 2001, o navio-tanque Norma colidiu-se contra as pedras submersas próximas ao porto de Paranaguá, vazando 400 mil litros de nafta nas águas da baía. Em 2004, o navio Vicunã que descarregava combustível em um dos terminais da companhia Petrobrás, explodiu e afundou, liberando 11 milhões de litros de metanol de carga, 4 mil toneladas de óleo Bunker de e outros 150 mil litros de óleo diesel. O resultado foram algumas vítimas e mais de 30 quilômetros de áreas contaminadas.

Complementarmente, a cidade de Paranaguá pode ser uma das principais fontes de poluição urbana no CEP (COMBI et al., 2013; CARDOSO et al., 2016; CABRAL et al., 2018). Desse modo a expansão da cidade, aliado as atividades indústrias do Porto de Paranaguá e dos balneários, tem exercido uma influência antrópica no CEP que recebe toda a contaminação proveniente das atividades locais e das águas continentais, funcionando como um absorvedouro de partículas transportadas pelos rios salobres (MANSUR, 2009).

### 3.2 METAIS

Os metais são compostos químicos provenientes dos substratos naturais consolidados, podendo ser disponibilizado ao ambiente por meio de ações físicas e químicas que exercem na formação rochosa, liberando assim metais na forma sólida na água. Essas substâncias podem manter-se associadas com a água, serem adsorvidas no sedimento ou pelos organismos (GALVÃO et al., 2009), além de estarem presentes em concentrações irrelevantes em algumas funções essenciais dos seres vivos.

Alguns metais são essenciais para os seres vivos, participando de diversas funções fisiológicas, tendo um grande interesse ecológico e biológico, pois são capazes de passar por processos de bioacumulação e biomagnificação. Muitos deles são essenciais para o metabolismo e a vida, pois outros como Mercúrio (Hg) e Chumbo (Pb) têm função biológica desconhecida.

No entanto, quando são encontrados em níveis excessivos no ambiente podem acumular-se nos organismos em um processo denominado de bioacumulação; e atingir níveis críticos, podendo causar alterações no crescimento, na reprodução e na sobrevivência (WANG et al., 2013; LE et al., 2016; WANG e LU, 2017; LU et al., 2017; ZIDOUR et al., 2019). O período em que os organismos ficam expostos aos metais tem um efeito significativo na bioacumulação. Geralmente esses efeitos não se manifestam imediatamente após a exposição ao contaminante, mas muitas vezes mesmo em um curto período de tempo a concentração de metal acumulado no organismo pode ser considerável (REZEND e LACERDA, 1986; SANTOS et al., 2006; JAMISNKA et al., 2011).

Dentre os elementos químicos, existem aqueles conhecidos como microelementos, macroelementos e metais traços. A classificação de cada um dos elementos analisados está descrita no Quadro 1.

Quadro 1 - Lista dos elementos químicos analisados no presente estudo e sua classificação

<b>Elementos Químicos</b>	<b>Macroelementos</b>	<b>Microelementos</b>	<b>Metais não essenciais</b>
Cobalto		X	
Cobre		X	
Manganês		X	
Ferro		X	
Cromo		X	
Níquel		X	
Zinco		X	
Chumbo			X
Magnésio	X		
Cádmio			X
Potássio	X		
Fósforo	X		

Fonte: O Autor (2020)

Os microelementos são considerados oligoelementos por estarem em pequenas concentrações nos organismos e são responsáveis por inúmeros processos

metabólicos, no transporte e armazenamento de moléculas menores dos seres vivos, como a catálise enzimática de hidrólise e reações de oxidação e/ou redução. Entretanto, em concentrações distintas podem ser tóxicos. Dentre eles estão o Mn, Na, K, Mg, Ca, Fe, Ni, Cu e Zn (CHIARELLI e ROCCHERI; 2014).

Os macroelementos Mg, K e P, são encontrados em maiores concentrações por assegurarem a construção e reparação dos tecidos, participando diretamente na regulação fisiológica dos animais (TOGNON, 2012). Metais altamente tóxicos podem ser classificados como sendo qualquer elemento que esteja elucidando problemas relacionados à poluição ambiental (MARINS et al., 2010).

Os metais não essenciais como, por exemplo, Cádmio (Cd), Hg e Pb não possuem nenhuma função biológica, sendo assim altamente prejudiciais para o metabolismo dos seres vivos mesmo em concentrações mínimas (SOUZA et al., 2018).

A biodisponibilidade dos metais é influenciada por fatores como aumento do aporte de água doce dos rios na região costeira pelas chuvas, o que diminui a salinidade e promove a liberação dos metais ligados aos sedimentos para a coluna d'água, fontes pontuais (atividades portuárias, esgotos, aterro sanitários, efluentes urbano-industriais), fontes difusas (escoamento da superfície de estradas e áreas agropecuárias e de mineração) e por meio de deposição atmosférica (MARINS, 2011; OLIVEIRA, 2019).

O tamanho e conseqüentemente o estágio de desenvolvimento de um organismo marinho favorece a concentração de elementos traço na sua estrutura, assim como a temperatura da água, a concentração do contaminante no compartimento abiótico, a localização do organismo na zona entre marés e características físicas e químicas do seu habitat (ABBE et al., 2000).

As concentrações dos metais encontrados nos ambientes aquáticos excedem os níveis de fontes naturais (SOUZA et al., 2016), tornando-se um problema recorrente em muitos países devido à crescente urbanização e conseqüente industrialização das regiões costeiras, superando as diretrizes de qualidade ambiental estabelecidas (MACHADO et al., 2016; BARLETTA et al., 2019).

O comportamento dos metais nos ambientes estuarinos é dinâmico, podendo sofrer variação de salinidade pela renovação de água, níveis de oxigênio, cargas de material em suspensão, tamanho do grão e mobilidade e composição dos sedimentos (SILVA et al., 2013).

A dinâmica estuarina influencia o transporte e mistura de compostos em seu interior, afetando a distribuição entre as diferentes fases dos metais, ou seja, dissolvido, associado ao material particulado suspenso ou depositado no sedimento (BOSCHILIA, 2014).

A salinidade é uma das principais características estuarinas responsáveis pelo comportamento de metais livres, influenciando a floculação e a sedimentação de partículas finas e a especiação por metais, assim como a sua interação com os animais (DREXLER et al., 2003).

Os metais disponíveis na coluna d'água podem ser depositados sobre as superfícies dos sedimentos, por mecanismos de imobilização que incluem reações de complexação com ligantes orgânicos e inorgânicos dissolvidos, floculação e coagulação de espécies coloidais e particuladas, incorporação na estrutura de rede de minerais formando espécies insolúveis (como sulfetos de metais) (ALI et al., 2015; ARAUJO et al., 2016). Quanto maior a presença de complexos sulfeto-metálicos, menos disponíveis estão os metais, por consequência, menos tóxicos serão os sedimentos (SÁ, 2003; WASSERMAN, 2005).

Esses processos sofrem algumas influências ambientais característicos da região, como carga do metal, pH, potencial redox, tamanho da partícula, qualidade e quantidade da matéria orgânica. Os fatores que podem ressuspender os sedimentos podem ser naturais como ventos, marés, fluxo do rio, bioturbação, diagênese, e algumas atividades antropogênicas, como passagem de navios e ou dragagem, para a manutenção da atividade portuária (CHAKRABORTY et al., 2014; LA COLLA et al., 2015).

### 3.3 ANIMAIS FILTRADORES

Organismos filtradores marinhos são aqueles que obtêm seu alimento por meio do sistema de filtração que retém as partículas de alimento no interior do animal e expõem a água filtrada. Dessa forma a água que está sendo filtrada pelo organismo, fica retida no interior do seu corpo. Em outras palavras, esta retenção nada mais é que uma concentração do volume de água filtrada, com a capacidade de taxa de retenção de material particulado na água.

Os organismos que possuem esse sistema de alimentação incluem desde organismos mais simples como as esponjas até animais de grande porte como baleias, sendo também muito comum entre moluscos, crustáceos e tunicas.

Dentre esses grupos encontramos as ascídias, grupo pertencente a filo dos Chordatas e subfilo Tunicata. A classe Ascidiacea é a mais abrangente dentre os Tunicata e uma compilação no banco de dados World Record of Marine Species - WoRMS revelou a existência de 2869 espécies válidas de ascídias distribuídas em 26 famílias.

As ascídias apresentam uma abundância e diversidade marcante, além de uma ampla distribuição, com registros entremarés até as mais profundas fossas oceânicas (ROCHA et al., 2017; METRI et al., 2019). São organismos sedentários exclusivamente marinhos e pertencem a comunidade biofouling. Esses tunicatos podem ser encontrados em pilares, substratos naturais consolidados e em instalações portuárias. Além de exercer várias funções ecológicas fundamentais, competindo por espaço, servindo de abrigo para vários outros organismos comensais e parasitas e constituindo um elo importante da teia alimentar (LAMBERT et al., 2016).

Ascídias podem ser encontradas em formas solitárias e coloniais. As formas solitárias consistem apenas de um indivíduo, recoberto por uma túnica, que dá o nome ao subfilo. Essa túnica fornece proteção e suporte ao animal, pode apresentar diversas características devido a presença de células pigmentares e sua consistência pode ser gelatinosa ou fibrosa. As formas coloniais apresentam vários indivíduos e todos são recobertos por uma túnica comum. Algumas formas coloniais são mais complexas que as formas solitárias, pois além de compartilharem a mesma túnica



algumas espécies compartilham o mesmo sistema cloacal e inúmeras adaptações ao hábito de vida.

Algumas espécies de ascídias são consideradas bioindicadores de qualidade ambiental, enquanto outras respondem especificamente à poluição ambiental (CARBALLO e NARANJO, 2002) e à eutrofização (MARINS et al., 2010). Além disso, as ascídias têm sido estudadas para avaliação de sua eficiência como biorremediadores, pois são animais filtradores que circulam grande volume de água e alimentam-se de organismos pequenos do tamanho de uma bactéria (METRI et al., 2019).

Sabe-se que na região do CEP há ocorrência de ascídias contaminadas com metais. Metri et al. (2019) avaliaram os teores de metais em ascídias da espécie *Microcosmus exasperatus* na baía de Paranaguá e constataram concentrações que podem constituir um risco à saúde da população, visto que esses animais são sentinelas do ambiente marinho.

### 3.4 ORGANISMOS DE ESTUDO

Diferentes organismos marinhos apresentam níveis distintos de bioacumulação. Aspectos como tamanho do organismo, metabolismo e fisiologia da espécie e as variáveis físicas e químicas do ambiente, além do tipo de substrato, podem influenciar a concentração de metais em ascídias, podendo ocasionar flutuações nas concentrações essenciais de metais em seu organismo. Por isso é desejável usar esse organismo como indicador da qualidade ambiental (METRI et al., 2019), ou seja, organismos filtradores aquáticos marinhos obtém alimento que os rodeiam através de um sistema de filtração que retém as partículas de alimento no interior do animal e expelem a água filtrada.

Alguns estudos têm sido realizados com as ascídias da espécie *Microcosmus exasperatus* demonstrando que essa espécie possui habilidade indicadora, registrando de forma significativa o grau de contaminação de um ambiente. Assim, ao se determinar as concentrações de contaminantes nas ascídias, pode-se indicar quanto à distribuição dos diferentes contaminantes no ambiente.

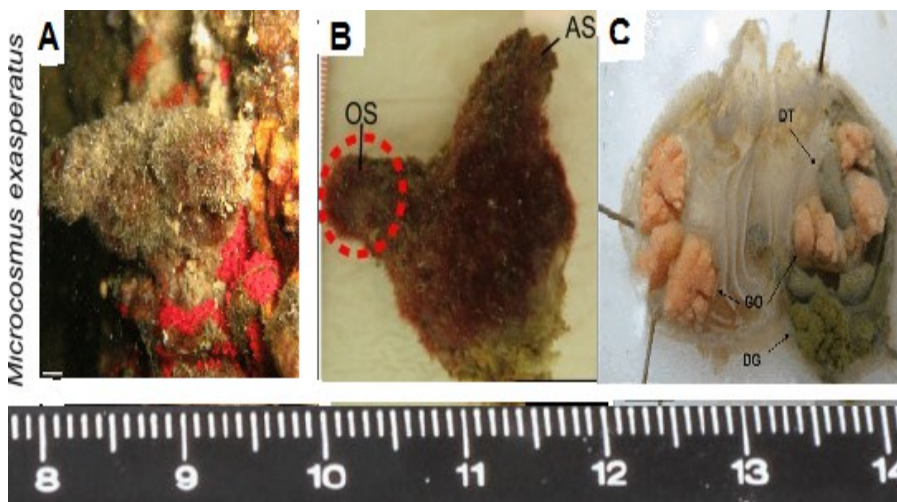
### 3.4.1 *Microcosmus exasperatus* (Heller, 1878)

As ascídias são organismos sedentários marinhos e pertencem à comunidade biofouling. Elas podem ser encontradas em pilares, pilhas e instalações portuárias. *Microcosmus exasperatus* é uma ascídia solitária pertencente à família Ascididae. As ascídias possuem uma importância na fauna bentônica de substratos consolidados. Estes animais passam por um estágio larval de vida livre, o que os permite selecionar um local adequado para fixação. Em sua fase juvenil as ascídias adotam uma vida sedentária, perdendo a sua cauda, se tornando adulta fixa em um substrato consolidado permanecendo ali até o final do seu ciclo de vida.

Esses animais incrustantes e filtradores, com uma grande porção interna do seu corpo extremamente permeável e em contato com um fluxo constante da água (ROCHA et al., 2017), permite registrar por meio do saco branquial, juntamente com uma rede de vasos sanguíneos e cílios que movimentam a água através do seu corpo, toda atividade de compostos químicos presentes na água, chegando assim mais de 200 l/h de água fazendo com que muitos elementos presentes na água possam ser absorvidos diretamente pela ascídia, incluindo mais de 90% das bactérias e fitoplâncton dos quais se alimenta, o que também as torna bioacumuladoras de substâncias. Assim, o estudo das estruturas corporais pode indicar as condições ambientais do local de ocorrência permitindo uma avaliação da qualidade da água.

A espécie de ascídia *Microcosmus exasperatus* foi descrita pela primeira vez por Heller em 1878, a qual pode ser comparada com um saco, cuja extremidade “superior” se abre em um tubo vertical onde se situa a boca (sifão oral) e com outro tubo mais lateral que serve de cloaca (sifão atrial), conforme a ilustração da figura 2. O corpo está protegido por uma camada coriácea, a túnica, constituída por um glicídio complexo (tunicina) semelhante à celulose (Figura 2). A túnica é frequentemente colonizada por outros invertebrados incrustantes, como briozoários, hidrozoários e mesmo outras ascídias. Esta espécie foi escolhida por ser frequente tanto na área portuária da Baía de Paranaguá quanto em áreas mais distantes do porto, em vários pontos do complexo estuarino.

**Figura 2-** Esquema simplificado da túnica e manto (corpo) da espécie *Microcosmus exasperatus*



Fonte: Autor (2020)

\*A. Morfologia externa; B. OS, sifão oral, O sifão atrial; C. Morfologia interna; GO gônadas; DG ducto digestivo; DT tubo digestivo

*Microcosmus exasperatus* é uma espécie conhecida e abundante no sudeste Brasileiro, mas pouco encontrada na região sul. Os registros mais antigos descritos para esta espécie na região sul brasileira foram indicados por Millôr em 1977 e no Paraná.

As espécies pertencentes ao grupo das ascídias em particular acumulam metais várias vezes acima dos níveis ambientais. Estas espécies tolerantes em áreas costeiras poluídas podem servir como bioindicadores.

Segundo Radhalakshmi et al. (2014), esses animais foram registrados com concentrações elevadas de compostos como Cd, Pb e Cu, confirmando a hipótese de que esses animais podem tolerar uma ampla variação ambiental. Hipoteticamente, sugere-se que *M. exasperatus* exibiria uma ampla tolerância para condições de temperatura, salinidade e concentrações de alguns compostos químicos, assim contribuindo grandemente para o seu potencial para se espalhar em locais adicionais do Complexo Estuarino de Paranaguá.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 ÁREA DE ESTUDO

Foram definidos 05 pontos amostrais (Figura 3) ao longo do Complexo Estuarino de Paranaguá. Estes pontos foram marcados com o auxílio de um aparelho com sistema de posicionamento global (GPS) modelo portátil Garmin® eTrex 10 e estão apresentados no Quadro 2.

Quadro 2 - Identificação dos pontos amostrais

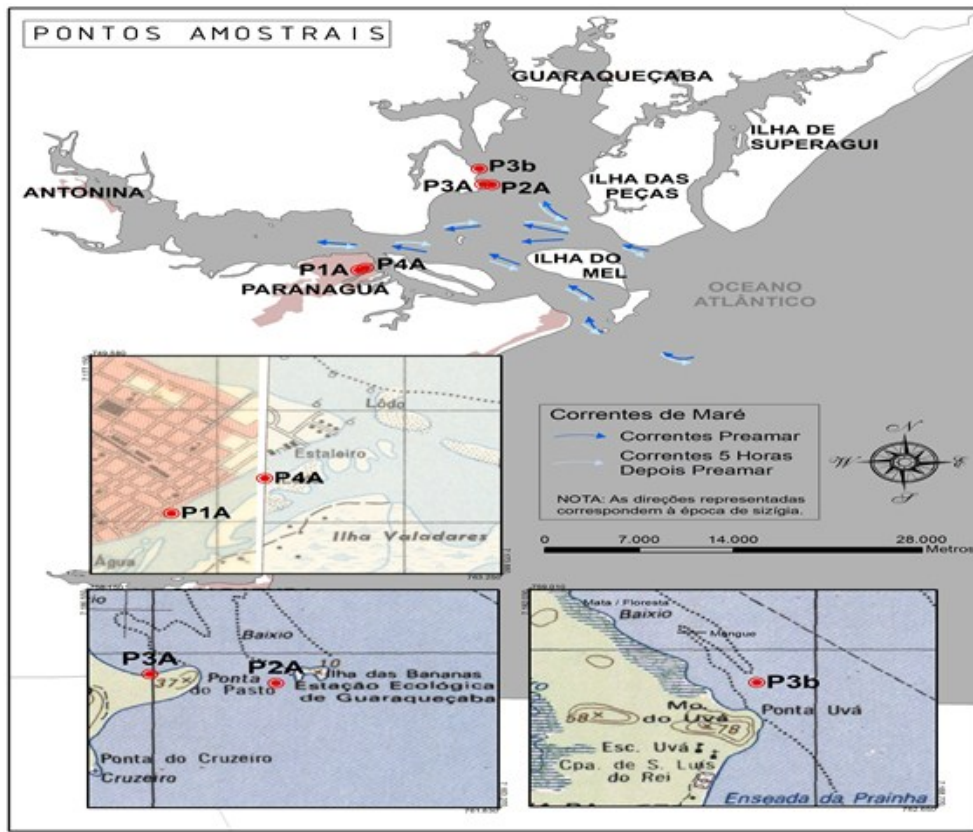
Pontos	Descrição	Coordenadas
<b>P1A</b>	Ponto de embarque para Ilha do Mel	25°31'13.18"S / 48°30'17.41"W
<b>P2A</b>	Ilha da Banana	25°25'19.61"S / 48°24'33.01"W
<b>P3A e P3b</b>	Ponta do Ubá e Prainha do Pasto	25°25'5.81"S / 48°25'12.14"W
<b>P4A</b>	Marina late Clube	25°30'56.67"S / 48°29'57.02"W

Fonte: O autor (2019)

O ponto 1A (Figura 4a) fica localizado no centro da cidade de Paranaguá, às margens do Rio Itiberê e, está próximo ao posto de gasolina causando uma alteração na qualidade d' água do rio. O rio Itiberê apresenta vegetação do tipo mangue em suas margens e várias embarcações de pequeno e médio porte são comuns nesse ambiente, principalmente pela a intensa atividade portuária e cargas destinadas às ilhas da região.

Os pontos Ilha da Banana (Figura 4b, 4c e 4d) (P2A) e Ponta do Ubá (P3A e P3b), são considerados ambientes não antropizados e estão localizados na Baía das Laranjeiras uma vez que esses dois pontos estão distantes das atividades antrópicas do Porto de Paranaguá. Pode ser identificada como uma região de mangue por sua vegetação específica e substrato argilo-lodoso, sendo que no ponto P3b possui uma pequena vila onde abriga uma comunidade pesqueira e tem como característica uma praia que é reconhecida pela prefeitura de Paranaguá como ponto turístico.

**Figura 3** - Localização dos pontos amostrais



Fonte: O autor (2020)

O ponto 4A (Figura 4e) fica na Marina do late Clube de Paranaguá, localizada no Rio Itiberê, onde o movimento de embarcações é constante, principalmente para fins turísticos. O tráfego intenso de embarcações acarreta riscos de contaminação resultantes do transporte de substâncias nocivas ao ambiente estuarino. Outro fator de poluição é o aumento progressivo nos despejos de efluentes domésticos, em sua maioria sem tratamento, liberando efluentes domésticos *in natura* ao canal Cotinga, que se liga ao mar, além das comunidades ribeirinhas que vivem em torno do rio.

**Figura 4** - Características dos pontos amostrados



Fonte: Autor (2020)

## 4.2 AMOSTRAGEM

As coletas ocorreram em 04 campanhas a fim de representar os períodos sazonais. A primeira campanha ocorreu em Agosto de 2017 (inverno), a segunda em Novembro de 2017 (primavera), a terceira em Fevereiro de 2018 (verão) e a quarta em Junho de 2018 (outono). Foram coletados indivíduos da espécie *Microcosmus exasperatus*, água superficial e sedimento.

As ascídias *Microcosmus exasperatus* foram coletadas a partir de substratos consolidados naturais e/ou artificiais localizados em diferentes pontos no CEP, litoral do Paraná. Esses pontos foram escolhidos por representarem diferentes situações de qualidade da água e por já terem sido identificados como locais de grande ocorrência da espécie.

Os exemplares foram coletados por meio de mergulho livre e raspagem do substrato com espátula. Em cada um dos pontos de coleta foram obtidos ao menos dez indivíduos. Os animais coletados foram alocados individualmente em sacos plásticos identificados e mantidos resfriados/congelados até o processamento em laboratório, onde foram armazenadas em freezer (-15 °C) para posterior análise. Todos os procedimentos de extrações para metais foram realizados no Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA).

Para a coleta de água foram utilizados frascos plásticos descontaminados com ácido nítrico 10%, destinados às análises de metais; e ácido clorídrico 10%, para as análises de nutrientes. As amostras foram armazenadas em caixas térmicas e transportadas até o LEAQUA.

As amostras de sedimentos foram coletadas com o auxílio de uma draga de Petersen e armazenadas em sacos plásticos.

Os procedimentos de preparo, descontaminação dos materiais e amostragem foram definidos com base nas NBR's 9897 e 9898 (ABNT, 1987a,1987b).

Durante a amostragem foram verificados os parâmetros de oxigênio dissolvido (OD), temperatura, pH, condutividade, sólidos dissolvidos totais (SDT), salinidade e Potencial Redox (ORP), através do analisador multiparâmetros Hanna<sup>®</sup> HI9828/4; e a turbidez, através do turbidímetro Hanna<sup>®</sup> HI98703.

Todas as amostras foram encaminhadas para análise no LEAQUA – Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

### 4.3 ANÁLISES BIOMÉTRICAS DAS ASCÍDIAS

No laboratório os organismos foram descongelados e cada um recebeu uma numeração sequencial como forma de identificação.

As partes moles foram separadas das túnicas com o auxílio de uma pinça e tesoura de ponta fina de aço inoxidável e então colocadas em papel filtro de média absorção para a retirada do excesso de água da massa visceral. Posteriormente, foram pesadas para obter o peso úmido.

Todas as amostras foram submetidas ao processo de liofilização por em média 48 horas. Após a liofilização foi pesada novamente a massa visceral para obter o peso seco. As pesagens foram realizadas em balança analítica Marte® AY-220 (220g x 0,0001g).

As túnicas foram medidas quanto ao comprimento (máxima dimensão entre a base e os sifões inalante e exalante), com o auxílio de um paquímetro digital de precisão de 0,01mm Digimess® calibrado (certificado: Excelmetro nº RBC-155200001 – emitido em 29/08/17).

As medidas do comprimento da túnica foram utilizadas para agrupar cada espécie em classes de tamanho, obtendo posteriormente a frequência de indivíduos em cada uma.

Os intervalos de classe (K) foram calculados de acordo com a Regra de Sturges (STURGES, 1996).

$$K = 1 + 3,3 \times \text{Log} (n)$$

A amplitude das classes foi calculada de acordo com a fórmula abaixo.



$$h = \frac{AT}{K}$$

$$AT = V_{max} - V_{min}$$

Onde:

H: Amplitude de

Classes AT:

Amplitude total

K: Intervalos das Classes

V Max: Valor máximo da série amostral

V min: Valor mínimo da série amostral

#### 4.4 ANÁLISE DE METAIS NAS ASCÍDIAS

Após a biometria e determinação do peso seco, as amostras de ascídias foram agrupadas de acordo com suas respectivas classes de tamanho, para realização de um pool amostral, e armazenadas no dessecador.

Para a determinação de metais, cada pool de indivíduos foi macerado com auxílio de um almofariz e um pistilo, formando uma amostra composta.

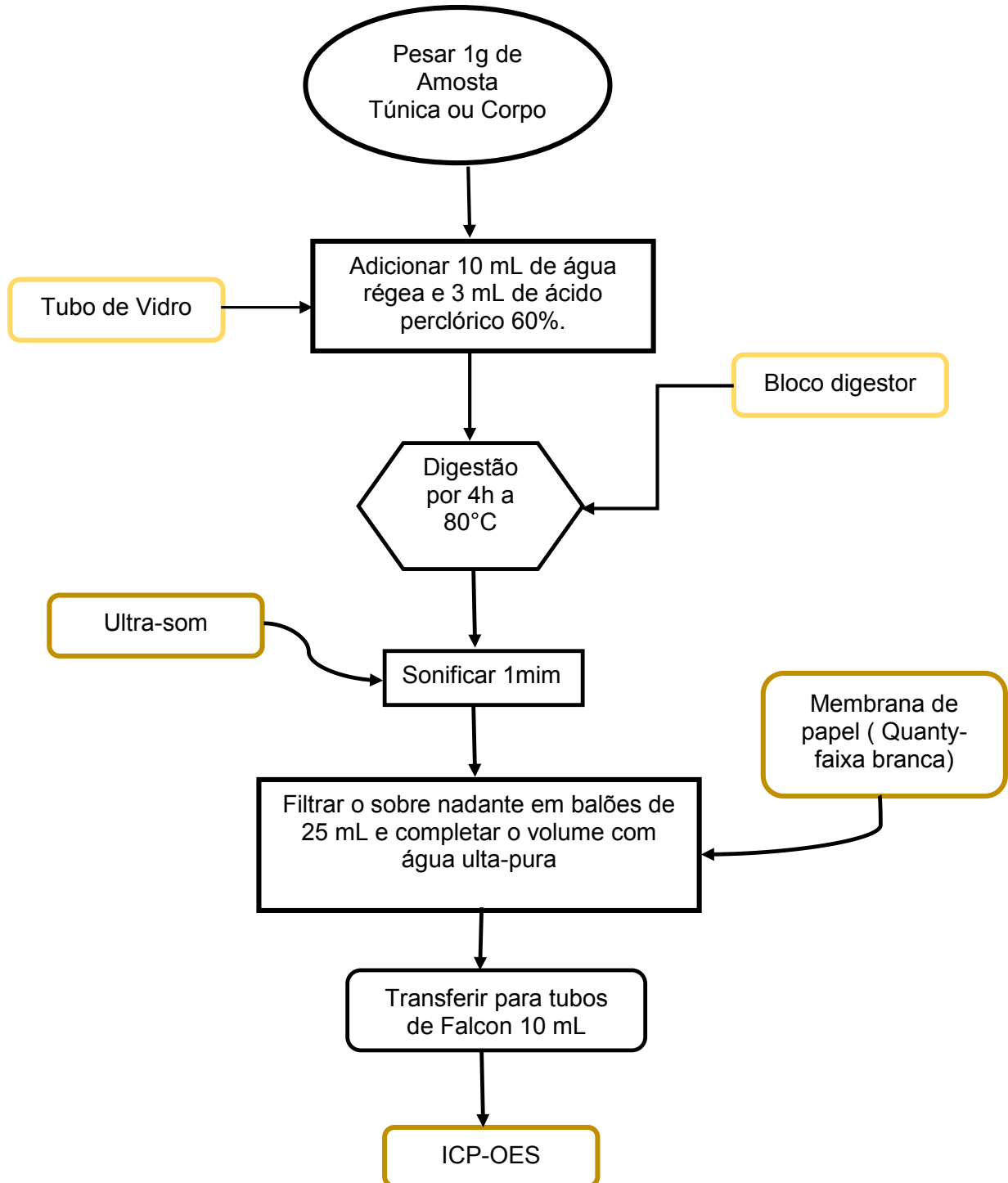
A digestão foi realizada de acordo com o método US-EPA 3050B. Foi utilizado um bloco digestor a 80 °C. A metodologia foi empregada com base nos seguintes autores (FAO, 1983; KAZI et al.; 2009; GUIMARÃES e SIGLÓ, 2008; BHATTI e HAMID, 2014; RADHALAKSHMI et al., 2014).

Os reagentes utilizados para a extração dos metais, foram considerados de alta pureza, assim como as soluções Padrão de 1000 mg L<sup>-1</sup> de chumbo, cromo, manganês, níquel, zinco cádmio, sendo da marca sigma ou Merck. A análise foi realizada pelo método de Espectrofotometria de Emissão Ótica em Plasma Induzido (ICP-OES), marca Agilent, modelo 700, com chama física de Argônio. O processo de extração dos analitos da amostra está representado de forma simplificada (Figura 5).

A determinação da concentração dos metais pesados presentes nas acídias foi realizada no LEAQUA da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Sede Ecoville. Os resultados de teor hídrico, fator de condição (relação entre o peso

do corpo e o peso total) e concentração de elementos, foram tratados estatisticamente para comparar os indivíduos de diferentes áreas do CEP por meio de análises de variância com dois fatores (local e parte do corpo).

**Figura 5** - Fluxograma do Método analítico para metais em ascídia



## 4.5 ANÁLISES DA ÁGUA

### 4.5.1 Análise de Nutrientes

A metodologia adotada foi realizada de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

As vidrarias utilizadas para as análises de nutrientes foram previamente descontaminadas com solução a 10% de ácido clorídrico por 24 horas e mufladas a 550°C, por 4 horas a fim de eliminar os resíduos orgânicos.

Para a análise de nitrogênio amoniacal foi utilizado o método do fenato, em que há reação do hipoclorito com o fenol catalisada por nitroprussiato de sódio, gerando um composto de coloração azul intenso denominado indofenol.

A quantificação de nitrato foi realizada pelo método de redução por cádmio, de forma que o nitrato contido na amostra, após passar por uma coluna formada por cádmio metálico é reduzido a nitrito.

O ortofosfato foi quantificado pelo método do ácido ascórbico, através da sua reação com o molibdato de amônio ( $\text{NH}_4$ ) e com tartarato de antimônio e potássio, com redução do composto que é formado pelo ácido ascórbico.

Todas as quantificações foram realizadas em triplicata, por espectroscopia UV-Vis, a partir de um Espectrofotômetro Cary 50, da marca Varian®.

### 4.5.2 Análise de Metais

A metodologia adotada se baseou no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

As amostras de água foram digeridas com 5 ml de ácido nítrico concentrado (P.A) (com alto grau analítico) sob aquecimento em chapa a 150-180°C. Foram adicionadas frações de 100 ml de amostra até completar um volume total de 500 ml. Após esfriar em temperatura ambiente, a amostra foi avolumada para balão de 100 ml.

As concentrações dos metais (Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn e Pb) foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama.

#### 4.6 ANÁLISES DO SEDIMENTO

##### 4.6.1 Análise de Metais

As amostras de sedimento foram secas à temperatura ambiente e posteriormente acondicionadas em sacos plásticos. As amostras foram desagregadas, homogeneizadas e peneiradas para obtenção da fração menor que 2 mm. As frações maiores que 2 mm compostas por raízes, folhas, conchas e outras partículas, foram descartadas (EMBRAPA, 1997).

Para análise de metais não disponíveis, o método consistiu na digestão das amostras em chapa de aquecimento (150-180°C) de acordo com o método US-EPA 3050B (1996). Esta metodologia consiste na digestão de metais pseudo-totais, devido aos elementos ligados em estruturas de silicato não serem normalmente dissolvidos por este processo, uma vez que não são geralmente móveis no meio ambiente (VOIGT et al., 2016).

Foi pesado 1,0 g de amostra de sedimento seco em um erlenmeyer. Adicionou-se 10 ml de ácido nítrico (1:1), permanecendo em aquecimento por 45 minutos. Seguiu-se com a adição de 10ml de ácido nítrico concentrado (P.A.) mantendo em aquecimento até a completa digestão e redução para 5 ml.

Após resfriamento, foi adicionado 2 ml de água ultrapura seguido de 3 ml de peróxido de hidrogênio 30%, repetindo a adição quando necessário, para promover a oxidação da matéria orgânica, até que não gerasse mais bolhas. A amostra foi reduzida até aproximadamente 5 ml.

Foram adicionados 10 ml de HCl concentrado (P.A.), deixando em refluxo por 1 hora e posteriormente deixado esfriar em temperatura ambiente.

As amostras foram avolumadas em balão volumétrico de 25 ml com água ultrapura, removendo-se a parte não digerida. O armazenamento das amostras ocorreu em frascos plásticos esterilizados de 100 ml, a 4°C, até a determinação dos teores de metais.

Para análise de metais biodisponíveis foi pesado 1,0 g de sedimento seco em um erlenmeyer e adicionado 20 ml de ácido clorídrico 0,01 mol L<sup>-1</sup>. As amostras foram mantidas em agitação constante por 1 hora em agitador horizontal a 200 rpm. Após, foram passadas em filtro quantitativo (0,80 µm), e avolumadas em balão volumétrico de 25 ml com água ultrapura. O volume extraído foi armazenado a 4°C em frascos plásticos esterilizados de 100 ml (adaptada de MOZETO, 1997).

Todos os reagentes utilizados possuíam grau analítico e as digestões de cada amostra foram realizadas em triplicata. Além disso houve também a análise do branco do método.

As concentrações dos metais (Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn, Pb) foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS).

Para o controle de qualidade das amostras de sedimento foram realizadas triplicatas de todas as amostras e o branco.

#### 4.7 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

Os dados obtidos foram tratados estatisticamente a fim de identificar tendências de comportamento das variáveis e relações entre eles. Primeiramente foi verificado se os dados atendiam os pressupostos exigidos para as análises.

O percentual de água no tecido e o fator de condição podem indicar indiretamente a saúde do animal e foram comparados entre as áreas pelo teste t para as duas partes do corpo.

Os dados foram submetidos a uma análise de variância com dois fatores (pontos de coleta) x (partes do corpo). Quando foram encontradas diferenças significativas as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5%.

Considerando a natureza multivariada dos dados, todos os elementos foram ordenados por uma análise discriminante linear e graficamente representado. Além disso, uma análise multivariada de variância permutacional (PERMANOVA) foi aplicada em um teste para detectar distinções entre os fatores (pontos de coleta) x (partes do corpo) e gerar um teste de hipótese.

A identificação da relação da taxa dos valores biométricos das ascídias com a concentração de nutrientes e a relação entre o crescimento dos indivíduos e a concentração de metais foi realizada por meio da análise de correlação linear simples.

Os respectivos gráficos foram gerados a partir do software Statistica 11, e para a aplicação dos testes foram utilizados os softwares SPSS e Statistica.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 PARÂMETROS BIÓTICOS: DINÂMICA POPULACIONAL E ANÁLISES BIOMÉTRICAS DAS ASCÍDIAS

#### 5.1.1 Quantificação dos organismos coletados

A quantidade de indivíduos coletados e os pontos de coleta em que a ascídia *M. exasperatus* foi encontrada estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Número de indivíduos coletados em cada campanha

	<i>Microcosmus exasperatus</i> (Heller, 1878)			
	07/08/17 (Inverno)	02/11/17 (Primavera)	18/02/18 (Verão)	20/06/18 (Outono)
<b>P1A</b>	04	*NE	*NE	01
<b>P2A</b>	48	49	46	11
<b>P3A</b>	24	45	46	*NC
<b>P3b</b>	*NC	80	62	16
<b>P4A</b>	09	05	9	11

Fonte: O autor (2020)

\* NE: Espécie não encontrada no local de coleta.

\* NC: Espécie não coletado

Devido às distintas características ambientais dos habitats a espécie *Microcosmus exasperatus*, foi encontrada em todas as coletas no ponto P2A e P4A uma vez que, Metri et al. (2019) já havia registrado a ocorrência desse espécime em seu estudo. No entanto, nos demais pontos de coleta a distribuição populacional varia de forma significativa, porém no inverno houve um declínio na taxa de indivíduos quando comparado com o número de indivíduos registrados e coletados na primavera e no verão. Essa diferença na abundância de indivíduos registrados e coletados no inverno se assemelha com os resultados observados em um estudo realizado ao longo da costa mediterrânea de Israel (NAGAR e SHENKAR, 2016).

Os números de organismos coletados na campanha primavera e verão sinaliza que essa espécie se estabelece e reproduz nessas duas estações do ano nos pontos amostrados.

A espécie *M. exasperatus* apresentou distribuição agregada, e foi encontrada fixada em substrato artificial nos pontos 1A e 3b, nas colunas do trapiche, e no ponto 4A, em cordas presas aos píers do late Clube.

A ascídia *Microcosmus exasperatus* não foi encontrada nas campanhas 2 e 3 no ponto 1A neste estudo, pois esse organismo apresenta uma faixa de tolerância a salinidade e temperatura (SOMOT et al., 2006; NAGAR e SHENKAR, 2016).

Os exemplares da família Pyuridae foram encontrados sob o substrato consolidado natural no ponto P2A (Ilha da Banana) e P3A (Prainha do Pasto).

O sedimento destes locais possui característica lodosa (ponto 2A e ponto 3A) e areno- lodosa (ponto 3b e ponto 4A), com altos teores de matéria orgânica.

Na coleta 1, referente ao inverno, não foram coletados ascídia no ponto 3b, pois o planejamento inicial deste trabalho não previa a coleta neste ponto, sendo assim a mesma foi considerada apenas a partir da coleta 2.

Na coleta de outono não foi possível coletar ascídia no ponto 3A devido a alteração da dinâmica de marés no momento da amostragem, o que impossibilitou o acesso ao ponto.

Foram encontrados maior número de indivíduos de *Microcosmus exasperatus*, na Ilha da Banana em todas as coletas, devido a dinâmica do meio, tanto de salinidade, facilidade de assentamento, além da variação de maré (METRI et al., 2019).

### 5.1.2 *Microcosmus exasperatus*

Os dados morfométricos apresentados neste trabalho são relevantes para o entendimento da variação morfológica da espécie *M.exasperatus*. No entanto, algumas considerações devem ser levadas em conta para a correta interpretação desses resultados: a) todas as medidas foram realizadas em animais preservados a temperatura - 4°C para posterior análise de metais. Portanto, pode ter havido influência induzida por deformações provocadas pelo processo de preservação; b) a morfometria é uma técnica sensível, e por essa razão, é necessária muita cautela com relação ao tamanho da amostra. Porém, valores médios diferiram pelo menos entre algumas das populações dos pontos amostrados no Complexo Estuarino de Paranaguá.

O comprimento da túnica da ascídia *M. exasperatus* no ponto 1A (Trapiche) apresentou uma amplitude de variação (Máx - Min) entre 30,7 mm e 18,2 mm. O maior e menor comprimento foi registrado no período do inverno.

No ponto 2A (Ilha da Banana) a mesma espécie apresentou uma amplitude de variação (Máx - Min) entre 38,2 mm e 11,5 mm. O maior comprimento foi registrado no período do inverno e o menor comprimento no verão.

Já no ponto 3b (Prainha do Pasto) foi registrado uma amplitude de variação (Máx - Min) entre 32,8 mm na primavera e 0,75 mm no inverno. Quando comparado com o ponto P3A (ponta do Ubá) os valores foram distintos (Máx - Min) entre 34,6 mm na primavera e 10,1 mm, mesmo tendo uma proximidade nos pontos.

O ponto late Clube (P4A) a variação de amplitude foi (Máx - Min) entre 40,2 mm e 10,1 mm de mínimo.

A tabela 2 descreve as médias de comprimento, assim como o desvio padrão, os valores máximos e mínimos, coeficiente de variação e intervalo de confiança para



cada período de coleta dos pontos 1A a 4A, respectivamente.

Os coeficientes de variação (CV%) calculados apresentam valores homogêneos entre as campanhas nos pontos de coletas considerados com pouca ou nenhuma antropização e valores heterogêneos nos pontos considerados antropizados.

Barros (2007) em um estudo semelhante, comprovou que não existe um padrão estabelecido de tamanho para a espécie *Styela plicata*, a qual possui características semelhantes a espécie em estudo, sendo assim a variável tamanho do animal se comporta de forma diferente dependendo do local onde foi coletada. Outros espécimes de invertebrados filtradores marinhos também apresentaram *valores* heterogêneos nos pontos considerados antropizados no CEP (OLIVEIRA, 2019).

A análise temporal dos comprimentos dos indivíduos de *M. exasperatus*, no ponto 1A, revelou a média no período do inverno ( $24,03 \pm 4,70$ ). O ponto 2A demonstrou a média no inverno ( $27,84 \pm 4,32$ ) e na primavera ( $24,24 \pm 4,32$ ), seguida do verão ( $20,50 \pm 4,42$ ) e outono ( $16,64 \pm 3,03$ ).

Tabela 2 - Estatística descritiva estimada para a variável biométrica comprimento da Túnica (mm) de *Microcosmus exasperatus* no ponto P1A – Trapiche; P2A – Ilha da Banana; P3A – Ponta do Ûba; P3b – Prainha do pasto e P4A – Marina late Clube

Pontos	Período	Inverno	Primavera	Verão	Outono
P1A	Amostra (N)	4	----	----	----
	Mínimo	18,20	----	----	----
	Máximo	30,70	----	----	----
	Média	24,03	----	----	----
	Desv. Pad	4,70	----	----	----
	CV%	19,58	----	----	----
	* Intervalo de confiança - LI	19,41	----	----	----
	* Intervalo de confiança - LS	28,64	----	----	----
P2A	Amostra (N)	48	48	46	11
	Mínimo	20,10	14,30	11,50	11,90
	Máximo	38,20	30,70	29,10	22,80
	Média	27,84	24,24	20,50	16,64
	Desv. Pad	4,22	4,32	4,42	3,03
	CV%	15,14	17,84	21,53	18,22
	* Intervalo de confiança - LI	26,64	23,01	19,23	14,84
	* Intervalo de confiança - LS	29,03	25,46	21,78	18,43
P3A	Amostra (N)	24	45	46	----
	Mínimo	16,70	10,10	11,50	----
	Máximo	34,60	31,10	29,10	----
	Média	25,96	22,97	20,50	----
	Desv. Pad	4,89	4,10	4,42	----
	CV%	18,83	17,87	21,53	----
	* Intervalo de confiança - LI	23,90	21,77	19,23	----
	* Intervalo de confiança - LS	28,03	24,17	21,78	----
P3b	Amostra (N)	----	45	62	16
	Mínimo	----	11,40	10,10	0,75
	Máximo	----	32,80	26,50	31,20
	Média	----	21,62	19,26	17,47
	Desv. Pad	----	4,68	3,85	6,82
	CV%	----	21,66	20,01	39,02
	* Intervalo de confiança - LI	----	20,25	18,30	14,13
	* Intervalo de confiança - LS	----	22,99	20,22	20,81
4A	Amostra (N)	9	5	9	21
	Valor Mínimo	11,30	16,90	10,80	10,10
	Valor máximo	27,20	22,10	28,40	40,20
	Média	21,93	19,68	17,83	23,70
	Desv. Pad	4,95	1,82	4,42	7,94
	CV%	22,57	9,25	24,80	33,51
	* Intervalo de confiança - LI	18,13	17,42	14,94	20,30
	* Intervalo de confiança - LS	25,74	21,94	20,71	27,09

Fonte: O autor (2020).

\*Intervalo de confiança da média (95%). L.S = Limite Superior. L.I = Limite Inferior

P1A ----: Espécie não encontrada. P3A e P3b ----: Espécie não coletado.

No ponto 3A a mesma espécie apresentou uma média de  $(25,96 \pm 4,89)$  no inverno e,  $(22,97 \pm 4,10)$  na primavera, enquanto no verão foi registrado a média de tamanho  $(20,50 \pm 4,42)$ .

Entretanto, no Ponto P3b próximo ao ponto P3A a média de tamanho registrado foi divergente na primavera  $(21,62 \pm 4,65)$ ,  $(19,26 \pm 3,85)$  no verão e  $(17,42 \pm 6,82)$  no outono.

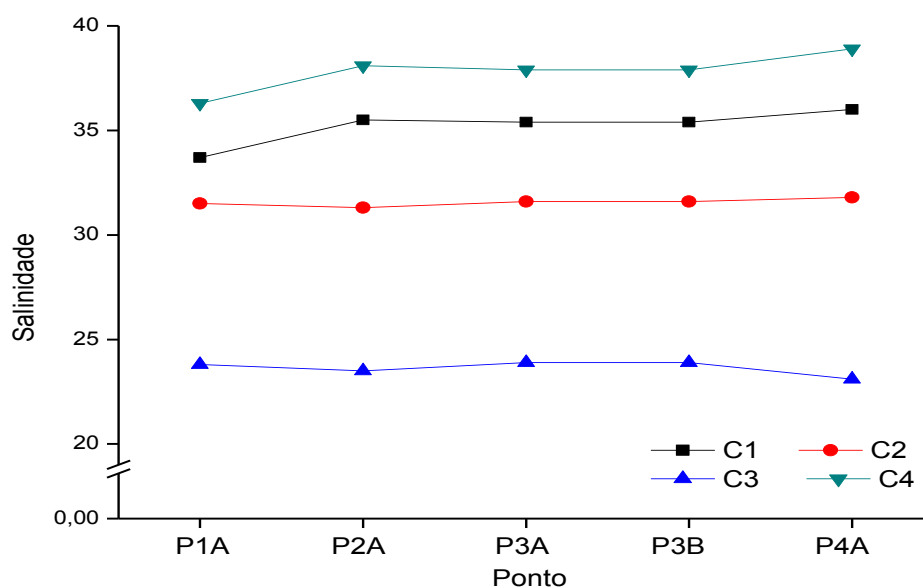
O ponto 4A (Marina late Clube) evidenciou a média de comprimento do espécime  $(21,93 \pm 4,95)$  no inverno,  $(19,68 \pm 1,82)$  na primavera,  $(17,83 \pm 4,42)$  no verão e  $(23,70 \pm 7,94)$  no outono.

### 5.1.3 Dinâmica populacional da espécie

A *Microcosmus exasperatus* apresenta uma ampla distribuição e é comumente encontrado na maioria das plataformas continentais, exceto a da Antártica (NAGAR e SHANKAR, 2016). Também está presente em locais remotos como Havaí e Ilhas Marianas. A salinidade, na faixa de 33% a 35%, é um dos fatores para determinar a abundância e distribuição de ascídias (DYBERN, 1967; SIMS, 1984), uma vez que, a mudança significativa na salinidade tem consequências preocupantes na sobrevivência da ascídia devido a efeitos de osmorregulação do metabolismo da espécie e funções enzimáticas.

Outros autores observaram um percentual de salinidade dentro da distribuição de *M. exasperatus* e temperaturas semelhantes a esse estudo, (MANCA et al., 2004), depois em águas adjacentes ao canal do Panamá (CARMAN et al., 2011) além de várias baías brasileiras, com salinidades de 30% - 33% e 24% -32%, respectivamente.

Marins et al., (2010) registrou a preferência do espécime *Microcosmus exasperatus* por ambientes com valores de salinidade, entre 27% e 28%; salinidade semelhante a esse estudo (Figura 6), porém Nagar e Shenkar (2016) coletaram esse organismo em um ambiente com 39% de salinidade no Mar Mediterrâneo, corroborando na distribuição abundante deste espécime aos substratos consolidadas nas regiões costeiras.

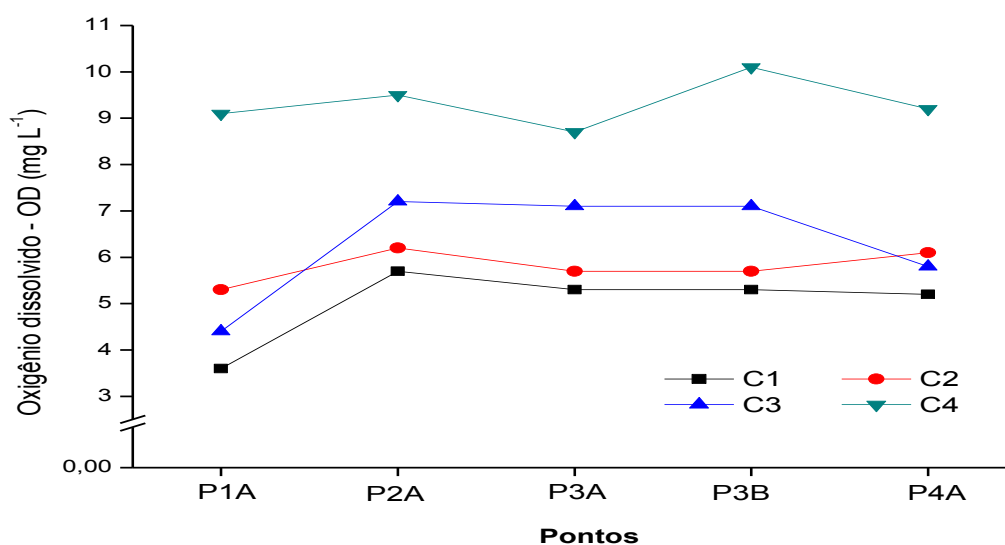
**Figura 6** - Concentração de salinidade nos pontos amostrais por períodos sazonais

Fonte: autor (2020)

## 5.2 QUALIDADE DA ÁGUA: PARÂMETROS ABIÓTICOS

A temperatura da água nos pontos de coleta apresentou variação de acordo com a sazonalidade (Tabela 4). Na primeira coleta, realizada no inverno, registrou-se a temperatura mínima de 20,3°C, e na coleta realizada no verão, a temperatura máxima registrada foi 27,4°C. O pH não apresentou grandes variações entre as coletas, indicando valores de 7,58 a 9,17.

Os menores valores de concentrações de OD (7) foram encontrados no ponto 1A, que obteve uma média de 5,6 mg L<sup>-1</sup> ± 2,5. O ponto 2A, média de 5,7 mg L<sup>-1</sup> ± 2,24, em seguida P3A com a média de 6,5 mg L<sup>-1</sup> ± 1,5 durante o período das amostragens, sendo este seguido pelo ponto 3b, média de 7,0 mg L<sup>-1</sup> ± 1,8, e por último o ponto 4A, média de 8,0 mg L<sup>-1</sup> ± 2,5.

**Figura 7-** Concentração de oxigênio dissolvido nos pontos amostrais por períodos sazonais

Fonte: O autor (2020)

Os pontos 1A e 4A estão localizados no Rio Itiberê, no centro da cidade de Paranaguá e são áreas urbanas costeiras que possuem intenso fluxo de embarcações. Nestas regiões é possível que ocorra o despejo de esgotos o que pode influenciar as concentrações de OD. O Rio Itiberê é historicamente e visivelmente antropizados pela poluição, devido a influência das atividades portuárias e industriais que estão presentes nesta região, além da navegação de embarcações para acesso as demais ilhas da região (SÁ, 2003).

Os demais pontos estão localizados em região oceânica na Baía de Paranaguá e a variação pode ser decorrente da salinidade do ambiente, já que a solubilidade do OD varia com este parâmetro.

A coleta 4 apresentou grande diferença na concentração de OD em relação aos demais períodos. Essa diferença pode ter ocorrido devido a influência da maré alta, já que foi registrada aproximadamente altura de aproximadamente 1,5 metros no momento da coleta.

A maré interfere nas concentrações de OD com o aumento nos níveis de salinidade. Durante a coleta 4 foi registrado o maior índice de salinidade (36,29% a 38,9%) quando comparado aos outros períodos.

Os resultados dos cinco pontos de coleta estão listados na Tabela 3 e na Tabela 4.

Tabela 3 - Valores meteorológicos obtidos durante as coletas

<b>Parâmetros</b>	<b>Coleta</b>	<b>Valores</b>
Precipitação (mm) 7 dias antes da coleta	1	0,00
	2	7,20
	3	6,90
	4	6,40
Precipitação (mm) 24h antes da coleta	1	0,00
	2	2,70
	3	7,00
	4	0,00
Precipitação (mm) no momento da coleta	1	0,00
	2	0,00
	3	0,00
	4	0,00
Variação da Maré (m)	1	-0,2 a 0,9
	2	-0,2 a 1,2
	3	0,0 a 1,3
	4	0,4 a 1,7

Fonte: O autor (2020)

Alguns nutrientes analisados neste estudo apresentaram resultados abaixo do limite de detecção (LD) e limite quantificação (LQ) (ANEXO A) para a maioria dos pontos e sazonalidade. O nitrogênio amoniacal (NH<sub>3</sub>) foi registrado somente no ponto P1A (Trapiche), na primeira coleta com a concentração de 0,08 mg L<sup>-1</sup> (Tabela 9).

Tabela 4 - Valores médios obtidos nas análises físicas e químicas das amostras de água

Parâmetros	Coleta	P1A	P2A	P3A	P3b	P4A
Temperatura (°C)	1	20,3	19,1	21,2	21,2	21,0
	2	23,7	23,9	23,7	23,7	24,0
	3	25,7	26,7	26,8	26,8	27,4
	4	20,5	20,2	20,3	20,3	20,5
SDT (mg L <sup>-1</sup> )	1	25,3	26,8	26,7	26,70	27,69
	2	24,11	23,96	24,2	24,2	24,35
	3	18,78	18,56	18,84	18,84	18,32
	4	27,34	28,52	28,39	28,43	29,08
Salinidade (%)	1	33,68	35,5	35,4	35,4	36,01
	2	31,47	31,3	31,6	31,6	31,81
	3	23,79	23,5	23,85	23,85	23,09
	4	36,29	38,1	37,86	37,92	38,9
Turbidez (UT)	1	20,3	14,1	8,3	8,3	3,95
	2	9,65	68,3	126	126	27,6
	3	14,1	11,9	11,8	11,8	19,5
	4	54,6	3,1	1,66	2,5	2,95
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	1	0,03	<LQ	<LD	<LD	<LQ
	2	0,09	0,076	0,08	0,08	0,13
	3	0,02	<LD	<LD	<LD	0,04
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	1	0,13	0,117	0,12	0,12	0,12
	2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	0,02	0,011	0,01	0,01	0,02
	4	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD
N-NH <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	1	0,08	<LD	<LD	<LD	<LQ
	2	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ
	3	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ
	4	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
P-PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	1	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ
	2	0,03	0,077	0,02	0,02	0,07
	3	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P-total (mg L <sup>-1</sup> )	1	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	2	0,10	0,097	<LQ	<LQ	0,09
	3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Fonte: O autor (2020).

Legenda: LD- Limite de Detecção. LQ- Limite de Quantificação. Valores descritos no ANEXO A.

A presença de nitrogênio amoniacal (NH<sub>3</sub>) neste ponto de coleta evidencia a presença de efluentes domésticos e industriais, além de poluentes oriundos da atividade portuária na região (BARBIERI et al., 2014; BOSCHILIA, 2014).

Para que ocorra uma interferência na biota marinha as concentrações de NH<sub>3</sub> deverão ser iguais ou superiores que 0,25 mg L<sup>-1</sup>, a qual afetaria o crescimento da comunidade marinha com concentração igual a 0,50 mg L<sup>-1</sup> poderia ser letal para alguns organismos aquáticos (BARBIERI et al., 2014; ESTEVES, 2011; BOSCHILIA, 2014). Entretanto, mesmo que o P1A indicasse concentrações de amônia (NH<sub>3</sub>) acima

do LQ, apresentaria níveis de toxicidade.

Assim como, o  $\text{NH}_3$ , nitrato, foi registrado na coleta 1, somente no P1A apresentando concentração acima do LD e LQ (igual a  $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ ); na coleta 2, as concentrações entre os pontos variaram de  $0,08 \text{ mg L}^{-1}$  a  $0,13 \text{ mg L}^{-1}$ ; na coleta 3, os pontos P1A e P4A registram concentrações de  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$  a  $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ , e os pontos P2A, P3A, P3b e P4A permaneceram com valores abaixo do LD; e na coleta 4, todos os pontos permaneceram com valores abaixo do LD Tabela 8.

O nitrato é resultante do processo oxidativo dos compostos de nitrogênio e é um dos principais componentes da nitrificação, que é a conversão de amônia ou nitrito a nitrato (ESTEVES, 2011).

A dinâmica nos estuários permite um comportamento de mistura, o nitrato é a forma nitrogenada mais conservativa, tornando um componente principal observado em águas naturais. O efeito de drenagem em áreas estuarinas é o principal indício de para não mensurar a presença de nitrato, mesmo que em baixas concentrações, principalmente no P1 e no P4, que são os pontos com maior influência do Rio Itiberê. Na coleta 4, a influência da maré alta (sizígia) provocou a diluição deste composto explicando os valores abaixo do LD.

Quanto aos valores de nitrito, houve baixa variação entre os pontos de coleta, amostrados, conforme a (Tabela 4). Na Coleta 1, as concentrações permaneceram entre  $0,12 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,13 \text{ mg L}^{-1}$ . No entanto, todos os pontos amostrados permaneceram abaixo do LD. Já na coleta 3, todos os pontos apresentaram concentração de nitrito, porém abaixo das concentrações mensuradas na coleta 1; os valores variam de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  a  $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ . Na coleta 4, o P1A apresentou uma concentração de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  e os demais pontos ficaram com valores abaixo do LD.

Os resultados amostrados na coleta 1, foram os mais relevantes quando comparados aos demais períodos de coleta, resultando altas concentrações de nitrito com o baixo teor de OD e com o decréscimo de nitrato. Sendo assim, tanto na coleta 2 quanto na coleta 4, apresentaram valores abaixo do LD, pode-se justificar devido ao aumento da concentração de OD; e na coleta 3, o índice pluviométrico mais alto um dia antes da coleta pode ter contribuído para o aparecimento do nitrito, porém em baixos índices.



O nitrito é encontrado em pequenas quantidades em águas superficiais, pois é instável com a presença de oxigênio. Porém, podem ser usados por organismos fotossintetizantes como forma de nitrogênio. Entretanto, em altas concentrações é extremamente tóxico para a maioria da comunidade aquática (WETZEL, 2001; ESTEVES, 1998).

Os resultados de ortofosfato e fósforo total apresentaram valores abaixo do LD e do LQ para as coletas 1, 3 e 4 em todos os pontos. Na coleta 2 a maior concentração de ortofosfato registrada foi de  $0,07 \text{ mg L}^{-1}$ , nos pontos P2A e P4A, já nos demais pontos as concentrações também apresentaram resultados abaixo do LQ (Tabela 8).

Dos nutrientes analisados presente na biota marinha, o fósforo é o menos abundante, estando presente no ambiente exclusivamente em forma de fosfatos e a sua disponibilidade depende da interação da água com o sedimento (WETZEL, 2001; ESTEVES, 2011). Todavia se altas concentrações de fósforo for encontrada em ambientes aquáticos, evidenciam atividades antrópicas, além de efluentes domésticos e industriais, sendo os despejos irregulares, os grandes contribuintes da eutrofização dos ambientes (APHA, 2005).

Mizukawa (2012), analisou concentrações de nitrogênio amoniacal e ortofosfato em 12 pontos no litoral paranaense, durante os períodos de baixa temporada (Julho/2010), início de temporada (Dezembro/2010) e alta temporada (Março/2011).

Para as concentrações de nitrogênio amoniacal, as maiores concentrações ocorreram nas amostras coletadas nos rios próximos as praias, destacando-se os pontos Ipanema ( $5,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) Praia de Leste ( $3,9 \text{ mg L}^{-1}$ ), Matinhos ( $1,4 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Caiobá ( $4,9 \text{ mg L}^{-1}$ ); sendo estes valores obtidos na primeira coleta. A variação do nitrogênio amoniacal (N-amoniacal) dos pontos na região oceânica variaram entre valores não detectáveis a  $0,24 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo este valor máximo encontrado na coleta 2.

Quanto ao ortofosfato, Mizukawa (2012) mensurou na terceira coleta, as maiores concentrações nos rios, constatando valores de  $0,168 \text{ mg L}^{-1}$ , na Praia de Leste e de  $0,116 \text{ mg L}^{-1}$ , no rio sob a Ponte Amarela, em Pontal do Paraná. A elevação da concentração nos pontos P3 (Ipanema), P4 (Praia de Leste), P5 (Matinhos) e P7 (Cotinga), na coleta 2 em relação às demais coletas, foi justificada pelo período de

pós-chuva, que acarreta a lavagem das galerias de despejos de esgoto doméstico ou carreamento do fósforo e demais matéria orgânica dos manguezais e das margens dos rios aos corpos aquáticos. Nas amostras de águas oceânicas na coleta 2 foram observados valores de no máximo  $0,07 \text{ mg L}^{-1}$  de ortofosfato. Estes valores foram atribuídos à diluição deste nutriente (LIMA, 2019; OLIVEIRA, 2019).

### 5.3 CONCENTRAÇÕES DE METAIS NA ÁGUA E SEDIMENTO

Os resultados obtidos na análise dos metais na água estão apresentados na (Tabela 5), as concentrações dos metais no sedimento estão apresentadas na (Tabela 6) para os metais fortemente biodisponíveis e na (Tabela 7) para os metais pseudo totais.

As análises estatísticas não apresentaram diferenças significativas, tanto para água quanto para o sedimento, demonstrou que não houve diferenças significativas entre os pontos de coleta. Entretanto houve diferenças significativas de concentrações dos metais Co, Cu, Cr, Fe, Mn e Ni na água; dos metais fortemente biodisponíveis Cd, Cr, Fe e Mn, no sedimento; e dos metais pseudo totais Cr e Ni, também no sedimento. O nível de significância para estes testes foi de  $p < 0,05$ .

Ao avaliar os resultados da água, observou-se na coleta de outono a maioria dos metais (com exceção do Zn) aparecem em concentrações não detectadas nas coletas anteriores. É possível que a hidrodinâmica do estuário, atividade portuária e as condições meteorológicas tenham gerado as alterações de concentração em relação às demais coletas.

Em virtude da dinâmica e padrão de circulação, o CEP proporciona setores de mistura, tornando o ambiente homogêneo, quando se compara pontos próximos que possuem influência dos rios da região e uma distribuição heterogênea da biota.

As condições meteorológicas têm um importante papel nas correntes superficiais na interface ar-água durante a passagem de frentes frias, que podem causar uma elevação no nível da água na região costeira, as quais propagam-se estuário adentro, influenciando na dinâmica estuarina (OLIVEIRA 2019; OLIVEIRA, 2011).

As baixas concentrações desses metais Co, Cu, Cr, Fe, Mn e Ni nas amostras de água, sugere-se que os sedimentos de fundo são melhores indicadores para análise de metais porque permanecem na mesma região, enquanto as águas estão sempre se renovando.

Santos et al. (2006), relata em seu estudo concentrações de Pb que variam de 0,019 a 0,020 mg L<sup>-1</sup>, enquanto que neste estudo a concentração mínima detectada foi 0,50 mg L<sup>-1</sup> e a máxima 0,82 mg L<sup>-1</sup>, indicando que a atividade antrópica vem crescendo no Complexo Estuarino de Paranaguá, sugerindo medidas de políticas públicas para o manejo das atividades portuárias e educação ambiental.

O Ni não foi detectado por Santos et al. (2006) e neste estudo as concentrações ficaram abaixo do limite de LD e LQ, porém nas análises de sedimento está tanto na forma biodisponível como na forma pseudo total, podendo assim confirmar a presença deste elemento em concentrações traços na Baía de Paranaguá. Na coleta de outono, o metal está em todos os pontos de coleta do sedimento na forma de pseudo total, não apresentando desta vez biodisponibilidade.

O níquel pode estar contido em águas residuais de indústrias químicas, produção de metal ou mineração (SALGADO, 2018). Este elemento é um dos metais pesados mais móveis.

Tabela 5 - Concentrações de metais na água dos pontos de amostrados (mg L<sup>-1</sup>)

Período	Local	Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Coleta 1 (Inverno)	P1A – Trapiche	<LD	<LD	<LD	<LD	131,30	<LD	<LD	<LD	<LD
	P2A – Ilha da Banana	<LD	<LD	<LD	<LD	2,196	<LD	<LD	<LD	<LD
	P4A – Marina Iate Clube	<LD	<LD	<LD	<LD	86,00	<LD	<LD	<LD	<LD
Coleta 2 (Primavera)	P1A – Trapiche	<LD	<LD	<LD	<LD	10,96	<LD	<LD	<LD	<LD
	P2A – Ilha da Banana	<LD	<LD	<LD	<LD	1,845	<LD	<LD	<LD	<LD
	P3A – Ponta do Ubá	<LD	<LD	<LD	<LD	8,66	<LD	<LD	<LD	<LD
	P3b – Prainha do Pasto	<LD	<LD	<LD	<LD	8,66	<LD	<LD	<LD	<LD
	P4A – Marina Iate Clube	<LD	<LD	<LD	<LD	9,98	<LD	<LD	<LD	<LD
Coleta 3 (Verão)	P1A – Trapiche	<LD	<LD	<LD	<LD	15,00	<LD	<LD	<LD	<LD
	P2A – Ilha da Banana	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD
	P3A – Ponta do Ubá	<LD	<LD	<LD	<LD	9,00	<LD	<LD	<LD	<LD
	P3b – Prainha do Pasto	<LD	<LD	<LD	<LD	9,00	<LD	<LD	<LD	<LD
	P4A – Marina Iate Clube	<LD	<LD	<LD	<LD	13,20	<LD	<LD	<LD	<LD
Coleta 4 (Outono)	P1A – Trapiche	<LD	0,20	0,03	0,03	42,06	0,04	<LQ	0,63	<LD
	P2A – Ilha da Banana	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P3A – Ponta do Ubá	<LD	0,21	0,03	0,03	18,00	0,03	<LQ	0,81	<LD
	P3b – Prainha do Pasto	<LQ	0,18	0,03	0,02	13,90	0,03	<LQ	0,50	<LD
	P4A – Marina Iate Clube	0,01	0,28	0,03	0,02	38,54	0,03	<LQ	0,82	<LD

LD (mg L<sup>-1</sup>): Cd = 0,003; Co = 0,007; Cu = 0,005; Cr = 0,006; Fe = 0,003; Mn = 0,002; Ni = 0,008; Pb = 0,011; Zn = 0,002.

LQ (mg L<sup>-1</sup>): Cd = 0,008; Co = 0,02; Cu = 0,016; Cr = 0,017; Fe = 0,010; Mn = 0,005; Ni = 0,024; Pb = 0,034; Zn = 0,006.

Fonte: O autor (2019)

Tabela 6 - Concentrações de metais fortemente biodisponíveis no sedimento dos pontos de coleta (média e desvio padrão em mg kg<sup>-1</sup>)

Período	Local	Cd	Co	Fe	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cr			
		Média ± DP	Média ±DP	Média ±DP	Média ±DP	Média ± DP	Média ±DP	Média ±DP	Média±DP	Média ±DP			
Coleta 1 (Inverno)			<LD	48471,99	4404,00					<LD			
	<b>P1A</b>	<LD				<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD			
	<b>P2A</b>	<LD	<LD	7654	2345,98	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD			
	<b>P4A</b>	<LD	<LD	17616,76	711,72	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD			
Coleta 2 (Primavera)	<b>P1A</b>	<LD	<LD	1971,66	612,16	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD			
	<b>P2A</b>	<LD	<LD	7748,11	1065,27	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD			
	<b>P3A</b>	<LD	<LD	4611,9	519,10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD			
	<b>P3b</b>	<LD	<LD	1412,28	559,37	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD			
	<b>P4A</b>	<LD	<LD	21435,09	4189,24	2,94	0,37	<LD	<LD	<LD			
	<b>P4A</b>	<LD	<LD	4200,22	1065,27	<LD	<LD	<LD	<LD	8,60	1,75		
Coleta 3 (Verão)	<b>P2A</b>	<LD	<LD	997,19	194,83	<LD	<LD	<LD	<LD				
	<b>P3A</b>	<LD	<LD	1158,29	109,03	<LD	<LD	<LD	<LD	2,41	1,64		
	<b>P3b</b>	<LD	<LD	5008,68	202,69	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD			
	<b>P4A</b>	<LD	<LD	2639,79	689,17	<LD	<LD	<LD	<LD	5,04	3,48		
	<b>P4A</b>	<LD	<LD	23566,11	226,02	2,27	0,22	3,11	0,18	<LD	7,88	2,51	9,48
Coleta 4 (Outono)	<b>P2A</b>	<LD	<LD	2052,74	2206	<LD		<LD	<LD	<LD			
	<b>P3A</b>	<LD	<LD	16722,85	4389,16	2,05	0,64	2,58	0,45	<LD	<LD		
	<b>P3b</b>	<LD	<LD	21305,17	5543,14	<LQ		5,47	0,76	<LD	<LD		
	<b>P4A</b>	<LD	<LD	21079,03	1909,83	2,27	0,65	3,72	0,37	<LD	<LD	12,13	0,05
	<b>P4A</b>	<LD	<LD										

Fonte: O autor (2020)

Tabela 7 - Concentrações de metais pseudo totais no sedimento dos pontos de coleta (média e desvio padrão em mg kg<sup>-1</sup>)

Período	Local	Cu		Co	Fe		Cd	Mn		Ni	Pb		Zn	Cr	
		Média ± DP	Média ± DP	Média ±DP	Média (±DP)	Média ± DP	Média ±DP	Média ±DP	Média ±DP	Média±DP	Média ±DP				
Coleta 1 (Inverno)	<b>P1A</b>	8,67	1,92	<LD	13822,54	2886,07	<LD	53,98	6,13	<LD	<LQ	46,30	2,63	<LQ	
	<b>P2A</b>	<LD		<LD	4536,50	635,70	<LD	19,01	0,66	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
	<b>P4A</b>	<LD		<LD	4536,50	635,70	<LD	22,11	1,14	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
Coleta 2 (Primavera)	<b>P1A</b>	14,68	0,91	<LD	24513,58	865,01	<LD	100,27	2,84	<LD	<LD	<LD	<LD	5,11	0,54
	<b>P2A</b>	<LD		<LD	4,86		<LD	3,112		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
	<b>P3A</b>	<LD		<LD	6705,89	208,06	<LD	51,33	4,76	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
	<b>P3b</b>	<LD		<LD	4097,78	197,03	<LD	6,68	1,26	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
	<b>P4A</b>	42,73	5,33	<LD	28594,69	14239,98	<LD	134,98	16,75	<LD	10,64	2,66	<LD	<LD	<LQ
Coleta 3 (Verão)	<b>P1A</b>	8,68	0,69	<LD	16331,7	1725,18	<LD	92,77	1,01	<LD	<LD	38,77	4,25	29,19	0,17
	<b>P2A</b>	<LD		<LD	1225,69	268,02	<LD	2,738		<LD	<LD	<LD	<LD	36,09	0,75
	<b>P3A</b>	<LD		<LD	6227,32	1259,20	<LD	66,00	0,95	<LD	<LD	<LD	<LD	25,47	1,22
	<b>P3b</b>	<LD		<LD	3122,88	162,64	<LD	22,66	1,32	<LD	<LD	<LD	<LD	36,09	0,75
	<b>P4A</b>	<LD		<LD	1454,00	702,72	<LD	28,09	7,88	<LD	<LD	<LD	<LD	28,53	3,82
Coleta 4 (Outono)	<b>P1A</b>	5,26	0,98	<LD	5821,23	1478,57	<LQ	34,29	9,32	4,77	0,47	4,05	2,92	11,83	0,70
	<b>P2A</b>	<LD		<LD	2,469	0,342	<LD	<LD		3,57	0,25	<LD	2,58	0,42	<LD
	<b>P3A</b>	35,57	11,84	<LD	10336,06	5921,93	<LD	43,91	12,42	35,57	11,84	<LD	3,51	1,60	4,71
	<b>P3b</b>	<LQ		<LD	5563,08	319,87	<LD	36,92	1,33	3,22	0,64	<LD	2,58	0,42	0,33
	<b>P4A</b>	6,95	1,98	<LD	4006,74	932,89	<LD	14,14	1,63	4,21	0,25	<LD	14,43	3,82	10,95

Fonte: O autor (2020)

O Fe foi o único elemento que apresentou concentrações elevadas por ser comum em ambientes estuarinos, a coloração da água desta região é característica da presença de ferro. O Fe é um elemento necessário para o desenvolvimento dos organismos sendo considerado um nutriente.

Ao quantificar as concentrações de Fe na água, o ponto P1A registrou concentrações maiores que os demais pontos em todas as sazonalidades. Isto se dá devido à localização próxima ao mangue. O sedimento desta região apresenta a característica lodosa, cor escura e cheiro, já caracterizando a presença de grande quantidade de ferro.

O Mn é um metal abundante presente em rochas e sedimentos, sendo assim, justificável a presença deste elemento na forma de metal pseudo total no sedimento em todas as sazonalidades e pontos. Devido a dinâmica estuarina, foi possível obter concentrações de Mn no sedimento e as concentrações obtidas na água, conforme a Tabela 5.

O Zn também é um metal que ocorre naturalmente nos ecossistemas, porém em concentrações elevadas podem indicar atividade antrópica, já que é um metal presente em cascos de navios.

Analisando as concentrações obtidas no sedimento, o Zn foi encontrado com repetitividade nos pontos P1A e P4A, tanto na forma biodisponível quanto na forma de pseudo total. Mesmo na campanha 4, quando encontrado nos pontos P3A e P3b, a concentração é bem abaixo da encontrada no P1A e no P4A.

O Co apresentou concentrações acima do LD apenas na água para a coleta 4, não sendo considerado um risco para o ecossistema da região, pois é um elemento essencial para os organismos e quando presente em baixas concentrações não apresenta toxicidade.

O Cu aparece com concentrações, acima do LD e do LQ, principalmente nos pontos P1A e P4A, o que pode também gerar suspeita com relação a interferências oriundas de fontes não naturais.

Rodrigues et.al. (2017) registram concentração elevadas de Cd, Cu, Pb e Zn com as respectivas médias e desvios ( $0,53 \pm 0,17$ ); ( $32,2 \pm 22,4$ ); ( $26,3 \pm 11,4$ ); ( $120,4$

$\pm 67,5$ ); de metais em sedimentos no estuário do rio Iguaçu, Baía de Guanabara - RJ, Brasil, o qual é historicamente antropizados, divergindo dos resultados analisados neste estudo Cd  $<LD$ ; Cu ( $2,27 \pm 0,65$ ); Pb ( $7,88 \pm 2,51$ ) e Zn ( $12,13 \pm 0,05$ ).

Entretanto apresentou um padrão semelhante de registro destes elementos.

A concentração máxima de Fe na forma de metal pseudo total encontrada no sedimento do CEP foi de  $28.594,69 \text{ mg kg}^{-1}$ , ficando acima da faixa de variação encontrada nas demais regiões brasileiras.

As concentrações do metal Cd esteve abaixo das médias registradas em outras áreas portuárias brasileiras. O Cu apresenta uma semelhança de concentração nos portos de Mucuripe, Porém e de Santos (COSTA et al., 2009). Os Portos de Vitória e Niterói apresentam uma ampla faixa de Cu com valores máximos muito maiores aos encontrados em Paranaguá (JESUS et al., 2004).

Os resultados de Ni apresentaram-se muito próximos aos portos de Vitória, Santos, Mucuripe, Porém, Santos (JESUS et al., 2004; BAPTISTA NETO et al., 2005; COSTA et al., 2009; BURUAEM et al., 2012). Estes estudos apresentaram a utilização de diferentes índices de contaminação para constatar que os valores de concentrações desses metais excedem concentrações que seriam naturais.

As concentrações Cr, Cu, Ni e Zn do presente estudo encontram-se muito abaixo das concentrações descritas por outros autores (GUERRA-GARCÍA e GARCÍA-GÓMEZ, 2005; MCCREADY et al., 2006; ABDEL GHANI et al., 2013; MUNIZ et al., 2015).

Muniz et al. (2015), registra concentrações de Pb superiores as detectadas neste estudo. Comparando com os portos brasileiros, os valores de Pb observados estão próximos aos detectados nos portos brasileiros. Entretanto as concentrações de Pb em sedimentos podem estar associadas com resíduos urbanos e industriais, baterias e emissões de veículos (MATTHAI e BIRCH, 2001).

Alguns estudos realizados no CEP demonstraram contaminações dos sedimentos por metais. Sá (2003); Sá et al. (2006); Anjos (2006), identificaram concentrações significativas de cobre, níquel, zinco, mercúrio, cromo e cádmio nos sedimentos superficiais do Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá.



#### 5.4 AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS NAS ASCÍDIAS

A quantidade de organismos analisados está descrita na Tabela 2. Os resultados das médias das concentrações obtidas dos metais na espécie *M.exasperatus* assim como o desvio padrão, estão apresentados na Tabela 8.

Através do teste Tukey 95% de confiabilidade, foram avaliadas as diferenças entre as concentrações de metais na túnica e no corpo do animal, assim como as diferenças entre os pontos de amostrados.

Nas análises univariadas, o elemento ferro (Fe), não apresentou diferença ( $p>0,05$ ) entre os fatores. Os elementos alumínio (Al) e Manganês (Mn), apresentaram distinções ( $p<0,05$ ) de concentração tanto entre os locais de coleta quanto entre as partes do corpo. O metal Al apontou diferença significativa em relação ao corpo das ascídias coletadas no ponto P3A (Ponta do Ubá), do corpo da ascídia amostrado no P2A (Ilha da Banana),  $p=0,0159$ .

Na Marina Iate Clube o elemento Mn, apresentou diferença significativa tanto no corpo do animal como na túnica entre os pontos amostrados, com exceção ao Trapiche ponto de embarque Ilha do Mel (1A) que não indicou diferença. Entretanto, o Trapiche ponto de embarque Ilha do Mel (1A) apresentou diferença significativa de Mn no corpo do animal quando comparado com os pontos P3A, P3b e P4A. Na maioria dos casos houve maior concentração destes elementos no corpo dos animais em comparação com a túnica.

Contudo, os elementos Cobre (Cu), Níquel (Ni) e Cromo (Cr) não apresentaram diferença entre os locais de coleta. Mesmo assim é possível notar uma maior concentração no corpo em comparação com a túnica. Além disso, não foi possível calcular a correlação dos metais Cádmio (Cd), Cobalto (Co), Chumbo (Pb) e Zinco (Zn) que apresentaram resultados abaixo do LD e do LQ, pois trata-se de valores contínuos que não podem ser correlacionados.

Tabela 8 - Concentrações de metais na ascídia *M. exasperatus* em peso seco (média e desvio padrão em mg kg<sup>-1</sup>)

Período	Ponto	Tecido	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Al
			Média ± DP	Média ±DP	Média ±DP	Média ± DP	Média ±DP	Média ±DP	Média±DP	Média ±DP
Coleta 1 (Inverno)	P1A	Túnica	<LD	63,17 ± 94,75	2581,63 ± 3158,91	29,22±43,82	<LD	<LD	<LD	4262,81±5398,55
	P1A	Manto	<LD	40,97	2260,35 ± 1704,25	8,08±12,11	<LD	<LD	<LD	3069,41±3283,15
Coleta 1 (Inverno)	P2A	Túnica	707,91	725,47±2051,95	4667,61 ± 6616,27	70,57±80,28	12,37	<LD	<LD	4278,39±3126,39
	P2A	Manto	0,00	397,87	8609,14±10925,70	44,51±62,40	<LD	<LD	<LD	16312,55±217,86
Coleta 1 (Inverno)	P3A	Túnica	<LD	<LD	2320,88±60244,98	0,85±15,63	<LD	<LD	<LD	4056,64±1334,72
	P3A	Manto	<LD	<LD	26193,65±64038,72	6,38±16,65	<LD	<LD	<LD	1654,72±1243,37
Coleta 1 (Inverno)	P4A	Túnica	<LD	<LD	4381,91±5840,03	<LD	<LD	<LD	<LD	7477,96±10,167
	P4A	Manto	<LD	<LD	4616,98±5561,18	<LD	<LD	<LD	<LD	4781,37±4768,00
Coleta 2 (Primavera)	P2A	Túnica	<LD	<LD	4300,70±974,81	26,58±27,58	<LD	<LD	<LD	7627,44±1750,34
	P2A	Manto	<LD	<LD	3536,16±1808,40	39,42±38,66	<LD	<LD	<LD	6325,91±3553,33
Coleta 2 (Primavera)	P3A	Túnica	<LD	<LD	1949,53±1515,81	11,63±15,79	<LD	<LD	<LD	3368,89±3401,97
	P3A	Manto	<LD	<LD	1632,00±1154,58	11,18±14,29	<LD	<LD	<LD	1353,37±1943,44
Coleta 2 (Primavera)	P3b	Túnica	<LD	<LD	2431,72±901,06	5,00±9,99	<LD	<LD	<LD	4774,64±1561,29
	P3b	Manto	<LD	<LD	1550,06±420,64	0,00	<LD	<LD	<LD	2376,40±1277,22
Coleta 2 (Primavera)	P4A	Túnica	<LD	<LD	767,06±540,03	41,37±42,02	<LD	<LD	<LD	1814,73±1095,13
	P4A	Manto	<LD	<LD	2267,54±2341,63	6,16 ±13,34	<LD	<LD	<LD	4835,11±4749,16

Tabela 8 - Concentrações de metais na ascídia *M. exasperatus* em peso seco (média e desvio padrão em  $\text{mg kg}^{-1}$ )

Período	Ponto	Tecido	(Conclusão)							
			Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Al
			Média ± DP	Média ±DP	Média ±DP	Média ± DP	Média ±DP	Média ±DP	Média±DP	Média ±DP
Coleta 3 (Verão)	P2A	Túnica	<LD	<LD	2616,63±1565,32	25,96±28,17	<LD	<LD	<LD	4430,75±3176,65
	P2A	Manto	<LD	<LD	33,76,05±1337,15	10,63±15,04	<LD	<LD	<LD	4814,72±2925,40
Coleta 3 (Verão)	P3A	Túnica	<LD	<LD	2486,39±1543,83	30,07±20,97	<LD	<LD	<LD	4153,09±2559,48
	P3A	Manto	<LD	<LD	1273,86±991,02	1,75±3,03	<LD	<LD	<LD	2231,84±151783
Coleta 3 (Verão)	P3b	Túnica	<LD	<LD	1614,45±1428,87	17,53±31,13	<LD	<LD	<LD	1915,00±2049,54
	P3b	Manto	<LD	<LD	2166,95±1906,20	30,13±43,99	<LD	<LD	<LD	3043,19±2882,53
Coleta 3 (Verão)	P4A	Túnica	<LD	<LD	1691,59±1059,38	194,41±118,53	<LD	<LD	<LD	2926,61±1863,18
	P4A	Manto	<LD	<LD	2896,50±1684,36		<LD	<LD	<LD	4383,38±2669,85
Coleta 4 (Outono)	P1A	Túnica	<LD	<LD	3986,73	146,85	<LD	<LD	<LD	3866,13
	P1A	Manto	<LD	<LD	1069,55	0,00	<LD	<LD	<LD	0,00
Coleta 4 (Outono)	P2A	Túnica	<LD	<LD	1785,15±935,66	23,08±25,37	<LD	<LD	<LD	3191,79±1604,20
	P2A	Manto	<LD	<LD	5878,44±3555,17	11,04±22,08	<LD	<LD	<LD	7169,70±5574,12
Coleta 4 (Outono)	P3b	Túnica	<LD	<LD	2273,84±2965,57	44,92	<LD	<LD	<LD	4265,33±1740,74
	P3b	Manto	<LD	<LD	848,55±2975,20	0,00	<LD	<LD	<LD	3463,42±1919,63
Coleta 4 (Outono)	P4A	Túnica	<LD	<LD	1329,56±738,58	110,34±104,33	<LD	<LD	<LD	2362,74±1178,87
	P4A	Manto	<LD	<LD	1671,90±1350,57	0,00	<LD	<LD	<LD	3697,49±2918,12

Fonte: O autor (2020)

As concentrações de cobre neste presente estudo ficaram abaixo das concentrações mensuradas por Metri et al. (2019), Cu  $13,07 \text{ mg kg}^{-1}$  na túnica do animal coletado no ponto P4A e no corpo (manto) no ponto P2A em seu estudo com a espécie *M.exasperatus*. Assim como Cd  $0,46 \pm 0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Zn  $129,9 \pm 73,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Mn  $209,1 \pm 102,8 \text{ mg kg}^{-1}$  e Co  $2,79 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente, conforme a Tabela 8.

Os resultados deste estudo demonstram que a ascídia *Microcosmus exasperatus* tem distinções populacionais entre os locais amostrados, além de aumentar e diminuir o número da população conforme a sazonalidade, como é observado na Tabela 8.

Essas diferenças podem estar relacionadas com a osmorregulação dos indivíduos, salinidade, hidrodinamismo do local, além do ciclo de marés estágios de vida, visto que a distribuição deste espécime ao longo do CEP é heterogênea. Essa espécie é capaz de registrar por diferentes parâmetros as condições ambientais das áreas onde ocorre, mostrando ser um potencial bioindicador para a qualidade do ambiente aquático (BEIRAS et al., 2003, PINEDA et al., 2012; NAGAR e SHENKAR, 2016; METRI et al., 2019).

Nagar e Shenkar (2016) descrevem *M. exasperatus* do Mediterrâneo como altamente sensíveis a salinidades abaixo de 32. Novamente, no Complexo Estuarino de Paranaguá a espécie ocorre em salinidades flutuantes de acordo com as marés, mas que podem chegar a 12 ou menos em dias de muita chuva e raramente ultrapassam 35. Contudo, a osmorregulação desta espécie exibe um padrão claramente populacional, visto que os indivíduos coletados apresentam características químicas, registrados na água e no solo, nos pontos amostrados (AYDIN-ÖNEN, 2016).

Os indivíduos coletados apresentaram na grande maioria porcentagens de água nos tecidos, corroborando com os resultados observados. Entretanto, a maioria dos elementos químicos quantificados neste estudo apresentaram concentrações <LD com exceção do Fe, Al, Mn e Cr, com maior concentração no corpo das ascídias. Porém as concentrações destes metais encontrados nos tecidos das ascídias são maiores do que as concentrações elucidadas por Metri et al. (2019).

Comparando os resultados observados para a espécie *M. exasperatus* com aqueles obtidos para outros organismos semelhantes os valores das concentrações de manganês (Mn) ( $194,41 \pm 118,53 \text{ mg kg}^{-1}$ ) superaram os valores registrados na literatura para mexilhões. Oliveira (2019) registrou concentração abaixo do LD nos pontos 1A e 4A. Porém Metri et al., 2019 mensurou concentrações distintas (Mn)  $247 \text{ mg kg}^{-1}$  destas apresentadas neste trabalho, no ponto 4A. Essa diferença discrepante de concentrações é justificável, visto que a população de ascídias diminuíram neste ponto amostral.

O metal Cobre (Cu) indicou concentrações <LD, entretanto, Metri et al., (2019) em seu estudo, apresentou altas concentrações deste composto  $13,07 \text{ mg kg}^{-1}$  no ponto P4A, essa concentração mencionada pelo autor pode ter contribuído para o decréscimo da população *M. exasperatus* nesta região. Altas concentrações desses elementos tendem a ser registrados por organismos filtradores.

No entanto, diversas quantificações de cobre foram encontradas em organismos semelhantes. Ali et al. (2015) observaram em acídias *Phallusia nigra* valores de cobre na túnica e corpo variando de 0,3 a 0,5 e 1,7 a 4,2  $\text{mg kg}^{-1}$  respectivamente. Carvalho et al. (2000) detectaram cerca de 7,20 e 7,40  $\text{mg kg}^{-1}$  de Cu em *M. falcata* no Estuário do Rio Bacanga, MA. Já Coimbra (2003), detectou 1,8 a 205  $\text{mg kg}^{-1}$ , em *A. brasiliiana* na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. Entretanto, foram descritas concentrações <LD por Fiori et al. (2018) na Baía de Sepetiba, Ilha Grande e Baía Ribeira no Rio de Janeiro, corroborando com os resultados apresentados neste estudo.

As heterogeneidades na concentração dos elementos entre as partes do corpo do animal eram esperadas, pois a túnica externa é composta em sua maior parte por material extracelular, enquanto a parte interna delimitada do corpo é composta por tecidos carnosos moles, órgãos internos, gônadas e grandes brânquias (METRI et al., 2019). Os elementos Al, Fe, Cr e Mn foram encontrados em grandes concentrações no corpo do animal em comparação com a túnica.

Segundo Curtius (2003), em seu estudo com o Mexilhão *Perna perna* mais ao sul, a concentração de chumbo chegou a  $0,1 \pm 1,7 \text{ mg kg}^{-1}$ . No presente estudo foram registradas concentrações de chumbo no corpo e na Túnica da ascídia em todos os pontos amostrados abaixo do LD. Ali et al. (2015) observaram em acídias *Phallusia*

*nigra* valores de chumbo na túnica e corpo variando de 12 a 19 e 21 a 45 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente, indicando valores superiores aos encontrados neste trabalho. O chumbo é considerado um metal tóxico para humanos quando absorvido em grandes concentrações (WETZEL, 2001).

O cromo foi encontrado acima das concentrações na Bahia de Todos os Santos (SOUZA et al., 2011). Neste estudo a média mais alta encontrada foi 1725,47±2051,95 mg kg<sup>-1</sup> e nas demais regiões a máxima encontrada variou de 0,66 a 232,0 mg kg<sup>-1</sup> no bivalve *M. guyanensis*.

No presente estudo as concentrações de alumínio encontradas variaram de 7169,70±5574,12 mg kg<sup>-1</sup>, esse valor é semelhante ao encontrado por Metri et al. (2019) em seu estudo e distinta ao valor de Al que variaram de 410 mg kg<sup>-1</sup> a 19.445 mg kg<sup>-1</sup> em *A. Brasiliana* no estuário de Ipojuca, PE (SILVA et al., 2013).

O elemento Ferro nos organismos é mencionado com frequência, sendo esse elemento considerado essencial (NIELSEN, 2002). Os valores encontrados para a concentração de ferro (5878,44±3555,17 mg kg<sup>-1</sup>), foram semelhantes aos registrados por Metri et al. (2019) (5327,9 ± 2819,0 mg kg<sup>-1</sup>), Oliveira (2019) 636,81 mg kg<sup>-1</sup> em *A. brasiliana* amostrado próximo ao Porto de Paranaguá, os quais são maiores quando comparados com ostras *Crassostrea* sp. (CARVALHO, 2006; CURTIUS, 2003).

Os compostos chumbo (Pb), cádmio (Cd), zinco (Zn) que possuem limites máximos de contaminação estabelecidos pela Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação, nenhum deles foi encontrado acima do LD. Enquanto Ferro, Cobre e Alumínio, que foram observadas concentrações mais elevadas, não possuem limites de concentrações definidos por lei, o ferro (Fe) e o alumínio (Al), embora também representem um risco a saúde quando presentes em altas concentrações (BRASIL, 1999), porém o cromo apresentou concentrações acima do valor mensurado pela FDA (Food and Drugs Administration Guidance Document) para mexilhões e ostras.

Nos últimos anos, novos estudos sobre contaminação por metais pesados em ambientes aquáticos vêm fornecendo evidências crescentes dos efeitos adversos na biota aquática e na saúde humana (ARAÚJO et. al, 2016). Os elementos Mn e Cr estudados em *M. exasperatus* superaram os limites máximos toleráveis citados pelo

FDA (Food and Drugs Administration Guidance Document) para mexilhões e ostras e em outros programas de monitoramento criados no cenário internacional Tabela 9. Outros elementos analisados estão abaixo dos limites máximos.

Tabela 9 - Limites de tolerância para a concentração de alguns metais e semi-metais em moluscos utilizados na alimentação e no corpo de *M. exasperatus* (valores em mg kg<sup>-1</sup> de peso seco)

Elementos	Valor	Certificado**	<i>M. exasperatus</i> <sup>1</sup>	<i>M. exasperatus</i> <sup>2</sup>
Mn		12**	209,1 ± 102,8	194,41±118,53
Pb		1,7**	27,55 ± 15,1	<LD
Cr		13**	15,5 ± 8,9**	725,47±2051,95
V		4**	6,3 ± 5,1	-----
Cd		4**	0,46 ± 0,3	<LD
Cu		150*	14,4 ± 5,9	707,91
Ni		70**	7,9 ± 3,5	<LD
Zn		250*	129,9 ± 73,1	<LD

(\*\*) Limites de tolerância para moluscos bivalves indicados de acordo com (FDA) "Food and Drugs Administration Guidance Document e

(\*) ABIA (Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação)

(\*\*\*) dados para o corpo da área não antropizada

METRI et al.; 2019<sup>1</sup>

AUTOR, 2020<sup>2</sup>

Mesmo a espécie em estudo não sendo um item de consumo na alimentação no Brasil, em outros países da Europa, Ásia, várias espécies deste organismo são coletadas ou cultivadas para consumo. Portanto, esse fato chama a atenção para o indivíduo *M. exasperatus*. Assim, em locais de coleta ou cultivo destas ascídias, deve haver necessariamente um controle de qualidade da água, considerando sua alta capacidade de acumular metais em especial cromo, Manganês.

Estas ascídias são conhecidas pela tolerância e ocorrência em regiões com baixa qualidade de água e altos índices de contaminações (NAGAR e SHENKAR, 2016). Os resultados analisados indicam que esta espécie de filtrador marinho pode se adaptar em locais com elevados índices de poluição, possibilitando o uso das mesmas como indicadoras de poluição ambiental, tanto atual como remota, proporcionando ainda conhecimentos das principais fontes de poluição dentro de um determinado sistema aquático (CARBALLO e NARANJO, 2002; BEIRAS et al., 2003).

O Complexo Estuarino de Paranaguá está sujeito a vários poluentes ambientais (SÁ, 2003; LIMA, 2019; OLIVEIRA, 2019), devido aos resíduos domésticos e industriais que são lançados na baía, relacionados às atividades industriais e urbanas. Como os estudos com a concentração de elementos químicos em *M. exasperatus* e mesmo outras espécies de ascídias são limitados, os dados aqui apresentados podem ser utilizados para elucidar o comportamento populacional e ambiental para a espécie na região. Em outros organismos com características semelhantes como hábito filtrador, tamanho e estilo de vida como mexilhões e ostras são mais conhecidas por serem fontes comuns de alimento humano, estes dados estão disponíveis em OLIVEIRA (2019).



## 6 CONCLUSÃO

Os nutrientes analisados neste estudo estão dentro do padrão de variação de outros ecossistemas costeiros e abaixo dos resultados reportados para ambientes caracterizados por eutrofização natural e antrópica. Provavelmente, o período de renovação das águas do CEP auxilia no processo natural e antrópico de eutrofização da região, apesar das constantes atividades antrópicas no estuário.

Além disso, os fatores abióticos somado com a dinâmica do estuário podem influenciar as concentrações sazonais dos metais, como observado para os elementos Pb, Cr, Ni, Zn e Cu nas análises da água e do sedimento e consequentemente assimilados pelos organismos. As altas concentrações de Al e Fe na água e sedimento ocorre por se tratar de elementos encontrados naturalmente em estuários.

O ferro e alumínio também foram os metais presentes em maior concentração nas ascídias *Microcosmus exasperatus*. Podendo ser utilizados em estudos de biomonitoramento, pois são considerados bons indicadores da qualidade do ambiente em que se amostra.

A túnica das ascídias tem como função proteger as partes vitais internas e é comum servir de hospedeiro para alguns epibiontes por isso não foram registradas altas concentrações de elementos tóxicos na superfície externa do animal. Assim pode observar maior concentração de metais no corpo delimitado pelo manto, contrastando com as concentrações de metais no sedimento.

É imprescindível que sejam ponderados os diversos estudos existentes com *Microcosmus exasperatus* nas regiões brasileiras com a finalidade de montar um protocolo para a espécie, tanto sanitárias quanto ambientais, pois espera-se que elas sejam norteadoras para a população compreender a importância da educação ambiental.

## REFERÊNCIAS

- ABBE, G. R.; RIEDEL, G. F.; SANDERS, J. G. Factors that influence the accumulation of copper and cadmium by transplanted eastern oysters (*Crassostrea virginica*) in the Patuxent River, Maryland. **Marine Environmental Research**. v. 49, p. 377 – 396, 2000.
- ABDEL GHANI, S.; ZOKM, G. EL.; SHOBIER, A.; OTHMAN, T.; SHREADAH, M. Metal pollution in surface sediments of Abu-Qir Bay and Eastern Harbour of Alexandria, Egypt. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 39, n. 1, p. 1– 12, 2013.
- ABDUL JAFFAAR ALI, H.A. **Comparative study on the ecology of *Phallusia nigra* Savigny, 1816 from Tuticorin (South East Coast) and Vizhinjam (South West Coast)** Ph.D. Thesis. Manonmaniam Sundaranar University, Tirunelveli, India, p.154, 2015.
- ALI, H.A.J.; TAMILSELVI, M.; AKRAM, A.S.; ARSHAN, M.L.K.; SIVAKUMAR, V. Comparative study on bioremediation of heavy metals by solitary ascidian, *Phallusia nigra*, between Thoothukudi and Vizhinjam ports of India. **Ecotox. and Env. Saf.** 121: 93–99, 2015.
- ANGELI, J. L. F.; TREVIZANI, T. H.; RIBEIRO, A.; MACHADO, E. C.; FIGUEIRA, R. C.L.; MARKERT, B.; FRAENZLE, S.; WUENSCHMANN, S. Arsenic and other trace elements in two catfish species from Paranaguá Estuarine Complex, Paraná, Brazil. **Environmental Monitoring Assess**, v. 185, p. 8333-8342, 2013.
- ANJOS, V. E. **Especiação de Cobre e Arsênio no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá**. 2006. 175 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 2005. APPA (1999) APPA-CEM, Relatório. SOARES, C. R. & MARONE, E. (coord.), volumes I e II, 380p, 2005.
- ARANTES, A. C. V. **A dinâmica atual do conflito entre uso e conservação de recursos pesqueiros na Estação Ecológica de Guaraqueçaba, Paraná**. 2016. 190 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Desenvolvimento) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.
- ARAÚJO, C. F.S.; LOPES, M. V.; VASQUEZ, M. R.; PORCINO, T.S.; RIBEIRO, A. S. V.; RODRIGUES, J. L.G.; OLIVEIRA, S. S. P.; MENEZES-FILHO, J. A. Cadmium and lead in seafood from the Aratu Bay, Brazil and the human health risk assessment. **Environmental Monitoring Assessment**, p. 188:259, 2016.
- ARRUDA, E. P.; AMARAL, A.C.Z. Spatial distribution of mollusks in the intertidal zone os sheltered beaches in southeastern of Brazil. **Revista Brasileira de Zoologia**, v. 20, n. 2, p. 291-300, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9897: **Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores - Procedimento**. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9898: **Preservação e técnicas de amostragem de afluente líquidos e corpos receptores - Procedimento**. Rio de Janeiro, 1987.

AYDIN- ÖNEN, S. *Styela plicata*: a new promising bioindicator of heavy metal pollution for eastern Aegean Sea coastal. **Waters Environ Sci Pollut Res**, v.23, p.21536–21553, 2016.

BALGOBIN, A.; SINGH, N. R. Impact of anthropogenic activities on mussel (*Mytella guyanensis*) in the Gulf of Paria, Trinidad. **Marine Pollution Bulletin**, v. 135, p.2018.

BALTAS, H.; SIRIN, M.; DALGIC, G.; BAYRAK, E.Y.; AKDENIZ, A. Assessment of metal concentrations (Cu, Zn, and Pb) in seawater, sediment and biota samples in the coastal area of Eastern Black Sea, Turkey. **Marine Pollution Bulletin**, v. 122, p.475–482, 2017.

BAPTISTA NETO, J. A.; CRAPEZ, M.; MCALISTER, J. J.; VILELA, C. G. Concentration and Bioavailability of Heavy Metals in Sediments from Niterói Harbour (Guanabara Bay/S.E. Brazil). **Journal of Coastal Research**, v. 21, n. 4, p. 811–817, 2005.

BARBIERI, E.; MARQUES, H. L. A.; BONDIOLI, A. C. V.; CAMPOLIM, M.B.; FERRARINI, A. T. Concentrações do Nitrogênio Amônico, Nitrito e Nitrato em áreas de engorda de ostras no município Cananéia-SP. **O mundo da saúde**, v. 38, n. 1, p.105 – 115, São Paulo, 2014.

BARBOSA, I.S.; BRITO, G.B.; DOS SANTOS, G.L.; SANTOS, L.N.; TEIXEIRA, L.S.G.; ARAUJO, R.G.O.; KORN, M.G.A. Multivariate data analysis of trace elements in bivalve molluscs: characterization and food safety evaluation. **Food Chemistry**. 2018.

BARLETTA, M.; DANTAS, D. V., 2016. **Environmental gradients**. In: KENNISH, M. J. (Ed.), *Encyclopedia of Estuaries*. Springer, New Jersey, USA, p. 237–242, 2016.

BARLETTA, M.; LIMA, A.R.A.; COSTA, M. F. Distribution, sources and consequences of nutrients, persistent organic pollutants, metals and microplastics in South American estuaries. **Science of the Total Environment**, v. 651, p. 1199-1218, 2019.

BARROS, R. C. **Dispersão global e filogeografia de *Styela plicata* (Leseuer, 1823) (Tunicata, Ascidiacea)**. 2007. 47 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Biológicas. Programa de Pós-Graduação em Zoologia, Paraná, 2007.

BAYEN, S. Occurrence, bioavailability and toxic effects of trace metals and organic contaminants in mangrove ecosystems: a review. **Environment International**, n.48, p.84–101, 2012.

BEIRAS, R.; BELLASA, J.; FERNANDEZA, N.; LORENZO, J.I.; COBELO-GARCÍA, A. Assessment of coastal marine pollution in Galicia (NW Iberian Peninsula); metal concentrations in seawater, sediments and mussels (*Mytilus galloprovincialis*) versus embryo–larval bioassays using *Paracentrotus lividus* and *Ciona intestinalis*. *Mar. Envir. Res.* v. 56, p. 531-553, 2003.

BELOTO, N. **Concentrações de mercúrio total (HgT) em fígado e músculo do boto-cinza, *Sotalia guianensis*, (Van Bénédén, 1864) (Cetacea-Delphinidae) do litoral do Estado do Paraná.** 2010. 70 f. Monografia (Graduação em Oceanografia) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, 2010.

BEM, C. C.; HIGUTI, J.; AZEVEDO, J. C. R. Qualidade da água de um ambiente lótico sob impacto antropogênico e sua comunidade bentônica. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, Porto Alegre, v. 20, n. 2, p. 418 – 429, abr./jun. 2015.

BEYER, J.; GREEN, N.W.; BROOKS, S.; ALLAN, I.J.; RUUS, A.; GOMES, T. Blue mussels (*Mytilus edulis* spp.) as sentinel organisms in coastal pollution monitoring: a review. *Marine Environmental Research*, v. 130, p. 338–365, 2017.

BI, N. et al. Impact of artificial water and sediment discharge regulation in the Huanghe (Yellow River) on the transport of particulate heavy metals to the sea. *Catena*, v. 121 p.232–240, 2014.

BILGIN, M.; ULUTURHAN-SUZER, E. Assessment of trace metal concentrations and human health risk in clam (*Tapes decussatus*) and mussel (*Mytilus galloprovincialis*) from the Homa Lagoon (Eastern Aegean Sea). *Environmental Science Pollution Research*, v. 24, p. 4174–4184, 2017.

BINELLI, A.; DELLA TORRE, C.; MAGNI, S.; PAROLINI, M. Does zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) represent the freshwater counterpart of *Mytilus* in ecotoxicological studies? A critical review. *Environmental Pollution*, v. 196, p. 386-403, 2015.

BOEHS, G.; ABSHER, T. M.; CRUZ-KALED, A. C. Ecologia populacional de *Anomalocardia brasiliensis* (GMELIN, 1791) (Bivalvia, Veneridae) na Baía de Paranaguá, Paraná, Brasil. *Boletim do Instituto de Pesca*, v.34, n. 2, p. 259-270, 2008.

BOEHS, G.; ABSHER, T. M.; CRUZ-KALED, A. Composition and distribution of benthic molluscs on intertidal flats of Paranaguá Bay (Paraná, Brazil). *Scientia Marina*, v. 68, n. 4, p. 537 - 543, 2004.

BOSCHILIA, O.M. **Taxas de remoção de nitrogênio amoniacal, nitrato e NTK por *Salvinia Herziogii* de la Sota em Wetland construída tipo lagoa.** 2014 .54 f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2014.

BRASIL. **Plano mestre do Complexo Portuário de Paranaguá e Antonina.** Versão Preliminar, 2016.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998**. Regula os princípios gerais para o estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos. Agência Nacional Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 1 fev. 1999. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/Visalegis>>. Acesso em: 8 Mar. 2019.

BRITO, G. Q.; CRUZ, Â. M. F.; ARAÚJO, E. G.; VIEIRA, M. F. P.; MOURA, M. F. V. Avaliação preliminar dos níveis de Chumbo e Cobre em *Mytella falcata* coletado no estuário do Rio Potengi, Natal/RN. Congresso Brasileiro de Química, 47, 2007, Natal. **Anais eletrônicos** ... Rio Grande do Norte: Associação Brasileira de Química, 2007. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/5/5-480-333.htm>>. Acesso em: 31 jun 2018.

BURUAEM, L. M.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E.; COSTA-LOTUFO, L. V.; ABESSA, D. M. S. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 3, p. 479– 488, 2012. Elsevier Ltd.

CABRAL, A.C.; STARK, J.S.; KOLM, H.E.; MARTINS, C.C. An integrated evaluation of some faecal indicator bacteria (FIB) and chemical markers as potential tools for monitoring sewage contamination in subtropical estuaries. **Environmental Pollution**, v. 235, p. 739–749, 2018.

CAPOLUPO, M.; FRANZELLITTI, S.; KIWAN, A.; VALBONESI, P.; DINELLI, E.; PIGNOTTI, E.; BIRKE, M.; FABBRI, E. A comprehensive evaluation of the environmental quality of a coastal lagoon (Ravenna, Italy): integrating chemical and physiological analyses in mussels as a biomonitoring strategy. **Science Total Environmental**, v. 598, p. 146–159, 2017.

CARALT, S.; LÓPEZ-LEGENTIL, S.; TARJUELO, I.; URIZ, M.; TURON, X. Contrasting biological traits of *Clavelinalepadiformis*(Ascidiacea) populations from inside and outside harbours in the western Mediterranean. **Marine Ecology Progress Series**, v. 244, p. 125-137, 2006.

CARBALLO, L.; NARANJO, S. Environmental assessment of a large industrial marine complex based on a community of benthic filter-feeders. **Mar. Pol. Bul.** 44:605-610, 2002 [http://dx.doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00295-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00295-8).

CARDOSO, F.D.; DAUNER, A.L.L.; MARTINS, C.C. A critical and comparative appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended particulate material from a large South American subtropical estuary. **Environmental Pollution**, v. 214, p. 219-229, 2016.

CARMAN, M. R.; BULLARD, S. G.; ROCHA, R. M.; LAMBERT, G.; DIJKTRA, J. A.; ROPER, J. J.; GOODWIN, A. M.; CARMAN, M. M.; VAIL, E.M. Ascidiaceans at the Pacific and Atlantic entrances to the Panama Canal. **Aquatic Invasions** v. 6, p. 371–380, 2011. <http://dx.doi.org/10.3391/ai.2011.6.4.02>.

CARVALHO, G. P. de; CAVALCANTE, P. R. S.; CASTRO, A. C. L.; ROJAS, M. O. A. I. Preliminary assessment of heavy metal levels in *Mytella falcata* (Bivalvia, Mytilidae) from Bacanga River estuary, São Luis, State of Maranhão, Northeastern Brazil. **Revista Brasileira de Biologia**. v. 60, n.1, p. 11-16, 2000.

CARVALHO, R. M. W. N. **Determinação de íons metálicos em moluscos bivalves do manguezal da região petrolífera de São Francisco do Conde – Recôncavo Baiano**. 2006. 162 f. Tese (Doutorado em Ciências - Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

CASTELLO, B. F. L. **Avaliação dos teores de As, Cu, Cd, Ni e Zn em ostras *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828), nas baías de Paranaguá e Guaratuba, Paraná**. 2010. 67f. Dissertação (Mestrado em Setores Costeiros e Oceânicos) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, 2010.

CASTELLA, R.M.B.; CASTELLA, P.R.; FIGUEIREDO, D.C.S.; QUEIROZ, S.M.P.; (Orgs.) **Mar e Costa: Subsídios para o ordenamento das áreas estuarina e costeira do Paraná**. SEMA. Curitiba, 2006.

CHAKRABORTY, P.; BRIJ, M. S.; RAGHUNADH BABU, P. V.; KOFFI, M. Y.; SARANYA, J. Impact of total organic carbon (in sediments) and dissolved organic carbon (in overlying water column) on Hg sequestration by coastal sediments from the central east coast of India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 79, p.342-347, 2014.

CHIARELLI, R.; ROCCHERI, M. C. Marine Invertebrates as Bioindicators of Heavy Metal Pollution. **Open Journal of Metal**, v. 4, p. 93-106, 2014.

CHRISTO, S. W.; FERREIRA, A. L.; ABSHER, T. M. Aspecto reprodutivo de mexilhões (Bivalvia, Mollusca) no Complexo Estuarino de Paranaguá, Paraná, Brasil. **Boletim do Instituto da Pesca**. São Paulo, v. 42, n. 4, p. 924-936, 2016.

COIMBRA, A. G. **Distribuição de metais pesados em moluscos e sedimentos nos manguezais de Coroa Grande e da Enseada das Graças, Baía de Sepetiba, RJ**. 2003. 72 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica Ambiental) – Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2003.

COMBI, T.; TANIGUCHI, S.; DE LIMA FERREIRA, P.A.; MANSUR, A.V.; FIGUEIRA, R.C.L.; DE MAHIQUES, M.M.; MONTONE, R.C.; MARTINS, C.C. Sources and temporal patterns of polychlorinated biphenyls around a large South American grain-shipping port (Paranaguá Estuarine System, Brazil). **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**. v. 64, n. 4, 573-582, 2013.

COSTA, M.F.; BARLETTA, M. Special challenges in the conservation of fishes and aquatic environments of South America. **Journal Fish Biology**, v. 89, p. 4–11, 2016.

CROCI, L.; DE MEDICI, D.; SCALFARO, C.; FIORE, A.; DIVIZIA, M.; DONIA, D.; CONSENTINO, A. M.; MORETTI, P.; COSTANTINI, G. Determination of enteroviruses, hepatitis A virus, bacteriophages and *Escherichia coli* in Adriatic Sea mussels. **Journal of Applied Microbiology**, v.88, p. 293-298, 2000.

CURTIUS, A.J.; FERREIRA, J.F. Avaliando a contaminação por elementos traço em atividades de maricultura. Resultados parciais de um estudo de caso realizado na Ilha de Santa Catarina – SC. **Química Nova**, v. 26, p. 44-52, 2003.

DREXLER, J.; FISHER, N.; HENNINGSEN, G.; LANNO, R.; MCGEER J.; SAPPINGTON, K.; BERINGER, M. Issue Paper on the Bioavailability and Bioaccumulation of Metals. U.S. **Environmental Protection Agency**, Washington, 2003.

DYBERN, B.I The distribution and salinity tolerance of *Ciona intestinalis* (L.) f. *typica* with special reference to the waters around southern Scandinavia. **Ophelia** v. 4, p. 207–226, 1967.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de Métodos de Análise de Solos**. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPQ, 1997. 212p.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência/FINEP, 1998. 602 p.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 828 p.

FARRINGTON, J.W.; TRIPP, B.W.; TANABE, S.; SUBRAMANIAN, A.; SERICANO, J.L.; WADE, T.L; EDWARD, D. Goldberg's proposal of "the mussel watch": reflections after 40 years. **Marine Pollution Bulletin**, v. 110, p. 501–510, 2016.

FDA., **Food and Drugs Administration Guidance Document**. 2020. Disponível em: <http://www.cfsan.fda.gov>, Acesso em 29 de março de 2020.

FERREIRA, A. G.; MACHADO, A. L. S.; ZALMON, I. R. Temporal and spatial variation on heavy metal concentrations in the oyster *Ostrea equestris* on the northern coast of Rio de Janeiro state, Brazil. **Brazilian Journal of Biology**. v. 65, n. 1, p. 67- 76, 2005.

FIORI, C. S.; RODRIGUES, A. P. C.; VIEIRA, T. C.; SABADINI-SANTOS, E.; BIDONE, E. D. An alternative approach to bioaccumulation assessment of methyl-Hg, total-Hg, Cd, Pb, Zn in bivalve *Anomalocardia brasiliensis* from Rio de Janeiro bays. **Marine Pollution Bulletin**, v. 135, p. 418-426, 2018.

FUNDEPAG. **Monitoramento Pesqueiro do Estado do Paraná**. Disponível em: <<http://pescapr.fundepag.br:83/projeto.html>> Acesso em: 13 fev. 2018.

GALVÃO, P.M.A.; REBELO, M.F.; GUIMARÃES, J.R.D.; TORRES, J.P.M. & MALM, O. Bioacumulação de metais em moluscos bivalves: aspectos evolutivos e ecológicos a serem considerados para a biomonitoração de ambientes marinhos. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**. v. 13, n. 2, p. 59-66, 2009.

GARLIPP, A. B. **Variação espacial e sazonal de elementos maiores e traços no estuário do rio Curimataú (RN), através de dados geoquímicos e de sensoriamento remoto**. 2006. Tese (Doutorado em Geodinâmica e Geofísica) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

GONÇALVES, R. S. L.; FREIRE G. S. S.; DO NASCIMENTO NETO, V. A. Determinação das concentrações de cádmio, cobre, cromo e zinco, na ostra *Crassostrea rhizophorae* dos estuários dos rios Cocó e Ceará. **Revista de Geologia**, v. 20, p. 57 - 63, 2007.

GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, C.; ALBENTOSA, M.; CAMPILLO, J.A.; VIÑAS, L.; ROMERO, D.; FRANCO, A. Effect of nutritive status on *Mytilus galloprovincialis* pollution biomarkers: implications for large-scale monitoring programs. **Aquatic Toxicology**, v. 167, p. 90–105, 2015.

GUERRA-GARCÍA, J. M.; GARCÍA-GÓMEZ, J. C. Assessing pollution levels in sediments of a harbour with two opposing entrances. Environmental implications. **Journal of Environmental Management**, v. 77, n. 1, p. 1–11, 2005.

HELLER, C. Beiträge zur nähern Kenntnis der Tunicaten. **Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien**, v 77, p. 83–109, 1878.

HORTELLANI, M. A.; SARKISA, J. E. S.; BONETTI, J.; BONETTI, C. Evaluation of mercury contamination in sediments from Santos – São Vicente Estuarine System, São Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6, p. 1140–1149, 2005.

HU, S., SU, Z.; JIANG, J.; HUANG, W.; LIANG, X.; HU, J. Lead, cadmium pollution of seafood and human health risk assessment in the coastline of the southern China. **Stochastic Environmental Research and Risk Assessment**, v. 30, p. 1379–1386, 2016.

HUANG, J.; HUANG, Y.; ZHANG, Z. Coupled effects of natural and anthropogenic controls on seasonal and spatial variations of river water quality during baseflow in a coastal watershed of southeast china. **PLoS One**, v. 9, n. 3, e91528, 2014.

IBGE. **IBGE cidades**. 2017. Disponível em: < <https://cidades.ibge.gov.br/> > Acesso em: 01 fev. 2018.

JAKIMSKA, A.; KONIECZKA, P.; SKÓRA, K.; J. NAMIEŚNIK. Bioaccumulation of Metals in Tissues of Marine Animals, Part I: The Role and Impact of Heavy Metals on Organisms. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 20, n. 5, p. 1117-1125, 2011.

JESUS, H. C. DE; ABREU COSTA, E. DE; FERREIRA MENDONÇA, A. S.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-es. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 378–386, 2004.



JESUS, R. S. **Metais traço em sedimentos e no molusco bivalve *Anomalocardia brasiliiana* (GMELIN, 1791), município de Madre de Deus e de Saubara, Bahia.** 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

JESUS, T. B.; FERNANDEZ, L. G.; QUEIROZ, A. F. S.; Avaliação da Concentração de Cádmio, Cobre, Ferro, Manganês, Níquel e Zinco em *Anomalocardia brasiliiana* (Gmelin, 1791) Provenientes de Zonas de Manguezal da Região de São Francisco do Conde e Madre de Deus, Recôncavo Baiano, BA. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 3, n. 1, p. 77 – 84, 2008.

KUMAR, V.; SINHA, A. K.; RODRIGUES, P. P.; MUBIANA, V. K.; BLUST, R.; BOECK, G. Linking environmental heavy metal concentrations and salinity gradients with metal accumulation and their effects: A case study in 3 mussel species of Vitória estuary and Espírito Santo bay, Southeast Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 523, p. 1-15, 2015.

KYSSYANNE, S. S. O. **Comportamento da Maré e das Correntes de Maré em um Sistema Estuarino utilizando o modelo Regional Ocean Modeling System (ROMS).** 2010. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Oceanografia), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2010.

LA COLLA, N. S.; NEGRIN, V. L.; MARCOVECCHIO, J. E.; BOTTÉ, S. E. Dissolved and particulate metals dynamics in a human impacted estuary from the SW Atlantic. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 166, p. 45-55, 2015.

LANA; P. C.; MARONE, E.; LOPES, R. M.; MACHADO, E. C. The Suptropical Estuarine Complex of Paranaguá Bay, Brazil. **Ecological Studies**, v. 144, p. 131 - 145, 2001.

LANA, P.C.; CHRISTOFOLETTI, R.; GUSMÃO, J.R.; BARROS, T.L.; SPIER, D.; COSTA, T.M.; GOMES, A.S.; SANTOS, C.S.C. Benthic Estuarine Assemblages of the Southeastern Brazil Marine Ecoregion (SBME). In: LANA, P.C., BERNARDINO, A., (Eds) **Brazilian Estuaries. Brazilian Marine Biodiversity**. Springer, Cham, 2018.

LAMBERT, G.; KARNEY R.C.; RHEE, W.Y.; CARMAN M.R. Wild and cultured edible tunicates: **a review. Manag. Biol. Inv.**, v. 7, p. 59 – 66, 2016.

LE, T.T.Y.; ZIMMERMANN, S.; SURES, B. How does the metallothionein induction in bivalves meet the criteria for biomarkers of metal exposure? **Environmental Pollution**, v. 212, p. 257–268, 2016.

LEE, J.H.; BIRCH, G.; CRESSWELL, T.; JOHANSEN, M.; ADAMS, M.; SIMPSON, S. Dietary ingestion of fine sediments and microalgae represent the dominant route of exposure and metal accumulation for Sydney rock oyster (*Saccostrea glomerata*): a biokinetic model for zinc. **Aquatic Toxicology**, v. 167, p. 46-54, 2015.

LIMA, F. B. **Avaliação da contaminação de depuração de radiotraçadores (<sup>54</sup>MN, <sup>57</sup>CO, <sup>65</sup>ZN) pelo molusco *Anomalocardia brasiliiana***. 2016. 103 f. Dissertação (Mestrado em Geociências), Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2016.

LIMA, B. A. **Estudo da poluição hídrica do Complexo Estuarino de Paranaguá – PR, causado pela presença de HPAs, n- alcanos e contaminantes emergentes**. 2019. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

LU, G.Y.; KE, C.H.; ZHU, A.; WANG, W.-X. Oyster-based national mapping of trace metals pollution in the Chinese coastal waters. **Environmental Pollution**, v. 224, p. 658–669, 2017.

MAACK, R. **Geografia Física do Estado do Paraná**. Rio de Janeiro: José Olímpio, p. 450, 1981.

MACHADO, A.A.S.; SPENCER, K.; KLOAS, W.; TOFFOLON, M.; ZARFL, C. Metal fate and effects in estuaries: a review and conceptual model for better understanding of toxicity. **Science Total Environmental**, v. 541, p. 268–281, 2016.

MACHADO, C. G. **Caracterização química do material particulado em suspensão e sedimentos superficiais na zona de máxima turbidez no eixo leste-oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), PR, Brasil**. 2007. 81 f. Dissertação (Mestrado em Geologia Ambiental) - Setor de Ciências da Terra da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MAIA, A. M. L. R.; MEDEIROS, E. L.; SILVA, G. H. G. Efeito da salinidade sobre a sobrevivência do bivalve *Anomalocardia brasiliiana* (Gmelin, 1791). **Scientia Agraria Paranaensis**, Marechal Cândido Rondon, v. 16, n. 4, out/dez., p. 495 – 499, 2017.

MANCA, B.; BURCA, M.; GIORGETTI, A.; COATANOAN, C.; GARCIA M-J.; IONA, A. (2004) Physical and biochemical averaged vertical profiles in the Mediterranean regions: an important tool to trace the climatology of water masses and to validate incoming data from operational oceanography. **Journal of Marine Systems**, v. 48, p. 83–116, 2004, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmarsys.2003.11.025>.

MANSUR, A. V. **Evolução histórica do aporte de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em sedimentos recentes do Eixo Leste-Oeste da Baía de Paranaguá, PR**. 2009. 94 f. Monografia (Curso de Oceanografia) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, 2009.

MARINS, F.O.; NOVAES, R.L.M.; ROCHA, R.M.; JUNQUEIRA, A. Non indigenous ascidians in port and natural environments in a tropical Brazilian bay. **Intern. J. Zool.** v. 27, p. 213-221, 2010.

MARINS, C. C.; SEYFFERT, B. H.; BRAUN, J. A. F.; FILLMANN, G. Input of Organic Matter in a Large South American Tropical Estuary (Paranaguá Estuarine System, Brazil) Indicated by Sedimentary Sterols and Multivariate Statistical Approach. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1585-1594, 2011.

MARONE, E.; CAMARGO, R. **Marés meteorológicas no litoral do Estado do Paraná: O evento de 18 de agosto de 1993**. Nerítica, Curitiba, v. 8, p. 73 – 85, 1994.

MATTHAI, C.; BIRCH, G. Detection of anthropogenic Cu, Pb and Zn in continental shelf sediments off Sydney, Australia - a new approach using normalization with cobalt. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, n. 11, p. 1055–1063, 2001.

MCCREADY, S.; BIRCH, G. F.; LONG, E. R. Metallic and organic contaminants in sediments of Sydney Harbour, Australia and vicinity - A chemical dataset for valuating sediment quality guidelines. **Environment International**, v. 32, p. 455– 465, 2006.

METRI, R; SOARES, G. S. B.; GUILHERME, P. D. B.; ROVEDA, L. F. The ascidian *Microcosmus exasperatus* as bioindicator for the evaluation of water quality in estuaries. **Internation journal of Advanced Reserarch (IJAR)**, v. 7 , n . 8, p. 174-185, 2019, <http://doi.org/10.5281/zenodo.3404882>.

MONTI, D.; FRENKIEL, L.; MOUËZA, M. Demography and growth of *Anomalocardia brasiliiana* (Gmelin, 1791) (Bivalvia, Veneridae) in a mangrove, in Guadeloupe (French West Indies). **Journal of Molluscan Studies**, v. 57, p. 249-257, 1991.

MOZETO, A. A.; **Caracterização do estoque de metais pesados, compostos orgânicos voláteis e nutrientes dos sedimentos e dos particulados das represas do Guarapiranga e Billings, RMSP**, Universidade Federal de São Carlos: Brasil, 1997, (Relatório final contrato FAI-UFSCAR/SABESP-Nº012/97).

MUNIZ, P.; VENTURINI, N.; MARTINS, C. C.; et al. Integrated assessment of contaminants and monitoring of an urbanized temperate harbor (Montevideo, Uruguay): A 12-year comparison. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 63, n. 3, p. 311–330, 2015.

NAGAR, L. R.; SHENKAR, N. Temperature and salinity sensitivity of the invasive ascidian *Microcosmus exasperatus* Heller, 1878. **Aquatic Invasions**, v. 11, p.33-43, 2016.

NARCHI, W. Aspectos ecológicos e adaptativos de alguns bivalves do litoral paulista. **Papéis Avulsos de Zoologia**, São Paulo, v. 27, p. 235-262, 1974.

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

NOERNBERG, M. A. **Processos morfodinâmicos no Complexo Estuarino de Paranaguá - Paraná - Brasil: um estudo a partir de dados *in situ* e Landsat – TM**. 2001. 180 f. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Geologia), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

NOERNBERG, M. A.; LAUTERT, L. F. C.; ARAÚJO, A. D.; MORONE, E.; ANGELOTTI, R.; NETTO JR, J. P. B.; KRUG, L. A. Remote Sensing and GIS Integration for Modelling the Paranguá Estuarine Complex- Brazil. **Journal of Coastal Research**, v. 39, p. 1627 - 1631, 2006.

OLIVEIRA, A. P. F. **Determinação de metais na água, sedimento e em molusco bivalves no Complexo Estuarino de Paranaguá, Paraná, Brasil.** 2019. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

OLIVEIRA, R. C. B. **Investigação do comportamento geoquímico de Metais-traço em solos e sedimentos da Bacia Inferior do Rio Jaguaribe, Nordeste do Brasil.** 2012. 145 f. Tese (Doutorado em Ciências Marinhas Tropicais) Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. Dinâmica de metais-traço em solos e ambientes sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: revisão. **Revista Virtual Química**, v. 3, n. 2, p. 88-102, 2011.

ONODERA, F. K. **Mortalidade dos bivalves estuarinos, *Mytella falcata* e *Mytella guyanensis*, expostos a diferentes salinidades e temperaturas.** 2012. 55 f. Dissertação (Mestrado em Aquicultura e Pesca) – Instituto Pesca – APTA-SAA, São Paulo, 2012.

PAN, K.; WANG, W. X. Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China. **Science of the Total Environment**, v. 421–422, p.3-16, 2012.

PEREIRA, O. M.; GALVÃO, M. S. N.; PIMENTEL, C. M.; HENRIQUES, M. B., MACHADO, I. C. Distribuição dos bancos naturais e estimativa de estoque do gênero *Mytella* no estuário de Cananéia, SP, Brasil. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 11, n. 1, p. 21 - 29, 2007.

PEREIRA, O. M.; HILBERATH, R. C.; ANSARAH, P. R. A. C.; GALVÃO, M. S. N. Estimativa da produção de *Mytella falcata* e de *M. guyanensis* em bancos naturais do estuário de Ilha Comprida – SP – Brasil. **Boletim do Instituto da Pesca**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 139 - 149, 2003.

PEREIRA-BARROS, J. B. As condições ambientais do sururu *Mytella falcata* (Mollusca, Mytilidae) vinte anos depois. **Boletim de Estudos de Ciências do Mar**. v. 6, n. 117, 1987.

PINEDA, M.C.; TURON, X.; LÓPEZ-LEGENTIL, S. Stress levels over time in the introduced ascidian *Styela plicata*: the effects of temperature and salinity variations on hsp70 gene expression. **Cell Stress and Chaperones**, v.17, p.435–444,2012, <http://dx.doi.org/10.1007/s12192-012-0321-y>.

PLETSCH, A.; BERETTA, M.; TAVARES, T. Distribuição espacial de compostos orgânicos de estanho em sedimentos costeiros e em *Phallusia nigra* da Baía de Todos os Santos e litoral norte da Bahia – Brasil. **Química Nova**, v. 33, p. 451-457, 2010.

PRITCHARD, D. W. **What is an estuary: a physical viewpoint**. In: LAUFF, G. H. Ed. Estuaries, American Association for the Advancement of Science, Washington, Publication, 83:3-5, 1967.

PRIYA, S. D.; SANKARAVADIVU e KOHILA, S. C. Determination of heavy metal in a simple ascidian *Phallusia nigra* by atomic absorption spectroscopy **European Journal of Pharmaceutical and Medical Research**, v. 3, p. 189-190, 2016.

RADHALAKSHMI, R. ; SIVAKUMAR, V.; ALI, H. A. J. Analysis of selected species of ascidians as bioindicators of metals in marine ecosystem. **Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci**, v 3. p. 755-764, 2014.

REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D. Metais pesados em mexilhões *Perna perna* no litoral do estado do Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Biologia**, v. 46, p. 239-247, 1986.

ROCHA, M. L.; SÁ, F.; CAMPOS, M. S.; GRASSI, M. T.; COMBI, T.; MACHADO, E. C. Metals impact into the Paranaguá Estuarine Complex (Brazil) during the exceptional flood of 2011. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 65, n. 1, p. 54-68, 2017.

SÁ, F. **Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no complexo estuarino da Baía de Paranaguá (PR)**. 2003. 106 f. Dissertação (Mestrado em Geologia Ambiental) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

SÁ, F.; MACHADO, E.C.; ANGULO, R.J.; VEIGA, F.A.; BRANDINI, N. Arsenic and trace metals in sediment near Paranaguá Port. **Journal of Coastal Research**, v. 39, p. 1066-1068. 2006.

SÁ, F.; SANDERS, C. J.; PATCHINEELAM, S. R.; MACHADO, E. C.; LOMBARDI, A. T. Arsenic fractionation in estuarine sediments: Does coastal eutrophication influence as behavior? **Marine Pollution Bulletin**, v. 96, p. 496-501, 2015.

SANKARAVADIVU, S.; KOHILA, H. S. C.; SHANMUGA, D. P. PACKIAM Estimation of Heavy Metals and Chemical Constituents in a Colonial Ascidian DIDEMUM PSAMMATHODES **International Journal of Science, Engineering and Management (IJSEM)**, v 2, p. 2456 -1304, 2017.

SALGADO, L.D.; MÁZ – ROSA, S.; AZEVEDO, J.C.R. Concentrations of metals in liver of Guiana dolphins (*Sotalia guianensis*) from an estuary in Southeast of Brazil. **Ecotoxicol. Environ. Contam**, v. 13, n. 1, p. 51-61, 2018.

SANTANA, L. M. B. M.; LOTUFO, L. V. C.; ABESSA, D. M. S. A contaminação antrópica e seus efeitos em três estuários do litoral do Ceará, Nordeste do Brasil – Revisão. **Arquivos de Ciências do Mar**, Fortaleza, v. 48, n. 2, p. 93-115, 2015.

SANTOS et al., Avaliação de Metais Pesados na Baía de Paranaguá, PR, Brasil, sob Influência das Atividades Antrópicas, **J. Braz. Soc. Ecotoxicol.**, v. 1, n. 2, p. 157-160, 2006. doi: 10.5132/jbse.2006.02.013.

SHENKAR, N.; LOYA, Y. Non-indigenous ascidians (Chordata: Tunicata) along the Mediterranean coast of Israel. **Marine Biodiversity Records**, p. 166, 2009. doi:10.1017/S1755267209990753.

SILVA, M. DA G. E. P.; MACÊDO, S. J.; SILVA, H. K. P. Avaliação das concentrações de metais-traço em moluscos bivalves *Anomalocardia brasiliiana* (Gmelin, 1791) e *Iphigenia brasiliensis* (Lamarck, 1818) no estuário do rio Ipojuca – Ipojuca – PE, Brasil. **Tropical Oceanography**, Recife, v. 41, n. 1-2, p. 154-172, 2013.

SILVA-CAVALCANTI, J. S.; COSTA, M. F.; KEHRIG, H. A. Total mercury (T-Hg) in *Anomalocardia brasiliiana* (Mollusca) under different biological and environmental conditions. **Latin American Journal of Aquatic Research**, v. 44, n. 2, p. 267-274, 2016.

SIMS, LL. Osmoregulatory capabilities of three macrosympatric stolidobranch ascidians, *Styela clava* Herdman, *S. plicata* (Lesueur), and *S. montereyensis* Dall. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 82, p. 117–129, 1984. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0981\(84\)90098-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0981(84)90098-4)

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. **Química ambiental**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice. 328 p. , 2009 ISBN 978-85-7605-196-1.

SOMOT, S.; SEVAUL, F. DÉQUÉ Transient climate change scenario simulation of the Mediterranean Sea for the twentyfirst century using a high-resolution ocean circulation model. **Climate Dynamics** v. 27, p.851–879, 2006.

SOUZA, A. C.; COMBI, T.; SILVA, J.; MARTINS C. C. Occurrence of halogenated organic contaminants in estuarine sediments from a biosphere reserve in Southern Atlantic. **Marine Pollution Bulletin**, v. 133, p. 436-441, 2018.

SOUZA, L. R. **Alterações fisiológicas e bioquímicas no peixe-rei estuarino (*Atherinella brasiliensis*, Atheriniformes: Atherinopsidae) após a explosão do Navio Vicuña na Baía de Paranaguá, Paraná, Brasil**. 2007. 96 f. Dissertação (Mestrado em Zoologia), Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

SOUZA, M.M.; WINDMÖLLER, C.C.; HATJE, V., 2011. Shellfish from Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil: treat or threat? **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 2254–2263, 2011.

SOUZA, R. V.; GARBOSSA L.H.P.; CAMPOS, C.J.A.; VIANNA, L.F. DE N.; VANZ, A.; RUPP, G.S. Metals and pesticides in commercial bivalve mollusc production areas in the North and South Bays, Santa Catarina (Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 105, p. 377-384, 2016.

STURGES, H. A. The Choice of a Clas Interval. **Journal of the American Statistical Association**, v. 21, n. 153, pp. 65- 66, 196.

TOGNON, A. L. **Quantidade e avaliação da bioacessibilidade *in vitro* de micro e macroelementos em frutas, hortaliças e cereais**. 2012. 128 f. Dissertação de mestrado apresentado ao Curso de Pós-graduação em Ciências (área: Química), 2012.

UNESCO 2019. Disponível em: <http://www.unesco.org/new/pt/brasil/culture/world-heritage/list-of-world-heritage-in-brazil/atlantic-forest-south-east-reserves/#c1465030>, Acesso em 26 de julho de 2020.

VOIGT C.L.; SILVA C.P.; CAMPOS S.X. Avaliação da bioacumulação de metais em *Cyprinus carpio* pela interação com sedimento e água de reservatório. **Quim Nov.** 39:180–188, 2016.

WANG, S.L.; XR, XU, SUN, Y.X.; LIU, J.L.; LI, H.B. Heavy metal pollution in coastal áreas of South China: a review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 76, p. 7–15, 2013.

WANG, W.; LU, G. Heavy Metals in Bivalve Mollusks. In: Schrenk, D.; Cartus, A. **Chemical contaminants and residues in food**. 2 ed, 2017.

WANG, Z., et al. Heavy metals in water, sediments and submerged macrophytes in ponds around the Dianchi Lake, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 107, p. 200–206, 2014.

WASSERMAN, J. C. **O impacto da mobilização química de metais durante um serviço de dragagem na Baía de Sepetiba para o terminal marítimo da CSA**. Relatório Técnico. 2005. 83 p.

WETZEL; E. G. **Limnology: Lake and River Ecosystems**;3 ed. Elsevier, 2001.  
VAITSMAN, D.S., AFONSO, J.C., DUTRA, P.B., Para que servem os elementos químicos – **Rio de Janeiro** - 20.710-290. p. 286, 2001.

ZIDOUR, M.; BOUBECHICHE, Z.; PAN, Y.; CUDENNEC, C. B. B.; GRARD, T.; DRIDER, D.; FLAHAUT, C.; OUDDANE, B.; SOUISSI, S. Population response of the estuarine copepod *Eurytemora affinis* to its bioaccumulation of trace metals, **Chemosphere**, V. 220, P. 505-513, 2019.

## ANEXO

**ANEXO A** - Valores dos Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) de cada nutriente em cada coleta (mg L<sup>-1</sup>).

	C1		C2		C3		C4	
	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
<b>NH3</b>	0,0210	0,0637	0,1801	0,5457	0,0416	0,1261	0,0181	0,0548
<b>NO3</b>	0,0093	0,0281	0,0028	0,0084	0,0015	0,0044	0,0020	0,0062
<b>NO2</b>	0,0005	0,0014	0,0006	0,0017	0,0002	0,0006	0,0003	0,0010
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	0,0280	0,0849	0,0055	0,0167	0,0141	0,0427	0,0413	0,1252
<b>P-Total</b>	0,0230	0,0697	0,0226	0,0684	0,0213	0,0645	0,0098	0,0296



**ANEXO**

**ANEXO B** - Valores dos Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) de cada Metal pseudo totais no sedimento ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
LD	0,35	0,84	0,65	0,71	0,40	0,21	0,97	1,40	0,24
LQ	1,06	2,55	1,97	2,16	1,20	0,62	2,94	4,23	0,74

**ANEXO**

**ANEXO C** - Valores dos Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) de cada Metal fortemente biodisponível no sedimento (mg L<sup>-1</sup>).

	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
LD	0,35	0,84	0,65	0,71	0,40	0,21	0,97	1,40	0,24
LQ	1,06	2,55	1,97	2,16	1,20	0,62	2,94	4,23	0,74