



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
GRUPO DE PESQUISA EM QUÍMICA ANALÍTICA**

***DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E CONTAMINANTES
EM FANERÓGAMA *Halodule wrightii* E MACROALGAS MARINHAS
DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL***

GEYSA BARRETO BRITO

SALVADOR – BA

2011

Geysa Barreto Brito

***DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E CONTAMINANTES
EM FANERÓGAMA *Halodule wrightii* E MACROALGAS MARINHAS
DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de Química Analítica, da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria das Graças Andrade Korn
Coorientador: Prof. Dr. Carlos Wallace Nascimento
Moura

Salvador, BA, Brasil

2011

Esse trabalho é dedicado:

*a meus pais que me incentivaram nos estudos,
em especial à minha mãe Anita pelo amor,
garra, carinho e apoio em todos os momentos
da minha vida;*

*à minha avó pelo carinho e exemplo de
dedicação;*

*a meu companheiro Elton que esteve ao meu
lado me dando constante apoio.*

AGRADECIMENTOS

À minha família.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, pela possibilidade da realização deste trabalho.

À Profa. Dra. Maria G. A. Korn, pela orientação, dedicação, apoio e incentivo.

Ao Prof. Dr. Carlos W. N. Moura pela co-orientação, apoio e contribuições.

Ao Prof. Dr. Joaquim A. Nóbrega pelas sugestões e confiança.

À Profa. Dra. Vanessa Hatje pelo auxílio, disposição e sugestões.

Aos colegas e amigos do grupo GPQA pela compreensão e colaboração e, em especial, Fernanda Bressy e Andréa Pires pelos conselhos e auxílio direto.

À Thaís L. Souza pela colaboração e apoio no desenvolvimento do trabalho.

Ao grupo LQAIA pelo apoio e ao crescimento que me proporcionaram

Ao Prof. Dr. Sérgio L. C. Ferreira pelo incentivo e parceria

Ao grupo LOQ pela ajuda e companhia.

À CAPES pelo suporte financeiro.

À FAPESB pelo financiamento do projeto no qual o trabalho foi desenvolvido.

A meus amigos que torcem pelo meu sucesso e a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Obrigada!

RESUMO

As macroalgas estão sendo bastante utilizadas com êxito no monitoramento da qualidade ambiental. Diante da crescente contaminação na Baía de Todos os Santos (BTS), Bahia, Brasil, neste trabalho foram determinadas as concentrações de elementos traço, micro e macro em macroalgas e fanerógama marinhas coletadas em vários pontos da baía, visando estudar a distribuição dos elementos. As macroalgas estudadas foram: *Acanthophora spicifera*, *Bostrychia montagnei*, *Dictyopteris jamaicensis*, *Padina* spp., *Sargassum* spp., *Ulva lactuca*, *Bryopsis plumosa*, *Caulerpa racemosa*, *Caulerpa scalpelliformis*, *Codium isthmocladum* e *Penicillus capitatus*. A fanerógama marinha foi *Halodule wrightii*. As amostras foram coletadas em: Salinas da Margarida, Ilha de Bimbarras (São Francisco do Conde), Ilha de Maré (Salvador), Praia de Caboto (Candeias), Praia da Ribeira (Salvador) e Praia da Penha (Vera Cruz – Ilha de Itaparica). Os períodos de coleta seguiram a sazonalidade (períodos seco e chuvoso) e os elementos estudados foram As, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Se, Sr, V e Zn. As amostras foram submetidas à digestão em forno de micro-ondas com cavidade, após otimização de parâmetros, e os analitos determinados em espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Foi observado que alguns elementos se destacaram em determinadas localidades, em ambos os períodos, tais como, em $\mu\text{g g}^{-1}$: Cd (0,140-6,13) e Zn (6,63-45,9) em Bimbarras; Li (0,233-10,1) e As (2,29-54,2) em Praia da Penha; Cd (0,293-3,25) em Salinas da Margarida; Li (1,92-9,86), Pb (6,28-8,58), V (14,1-21,2), Cr (1,45-7,42) e Cu (70,1-126) em Caboto; Ni (1,95-17,3) na praia da Ribeira; e Li (0,980-11,4), Pb (1,32-8,05), Cu (13,1-57,8) e Zn (20,1-56,6) em Ilha de Maré. Os táxons que apresentaram maiores capacidades de acumulação para a maioria dos elementos estudados foram *Sargassum* spp, *Caulerpa racemosa* e *Padina* spp. No estudo da variação da concentração dos analitos quanto à variação da intensidade de chuvas, foi observado que apenas os elementos Li e Co exerceram influência significativa sobre os resultados.

Palavras-Chave: macroalgas; fanerógama marinha; Baía de Todos os Santos; metais; metaloides; espectrometria.

ABSTRACT

Macroalgae are being very successfully used in monitoring environmental quality. Faced with the growing pollution in the Bay of Todos os Santos (BTS), Bahia, Brazil, this study determined the concentrations of trace elements, micro and macro in algae and marine phanerogam collected in various parts of the bay, to study the distribution of elements. The algae studied were *Acanthophora spicifera*, *Bostrychia montagnei*, *Dictyopteris jamaicensis*, *Padina* spp., *Sargassum* spp., *Ulva lactuca*, *Bryopsis plumosa*, *Caulerpa racemosa*, *Caulerpa scalpelliformis*, *Codium isthmocladum* e *Penicillus capitatus*. The marine phanerogam was *Halodule wrightii*. The samples were collected on: Salinas da Margarida, Bimbarras Island (São Francisco do Conde), Maré Island (Salvador), Caboto Beach (Candeias), Ribeira Beach (Salvador) and Penha Beach (Vera Cruz - Itaparica Island). The collection periods followed the seasonality (rainy and dry seasons) and the elements studied were As, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Se, Sr, V and Zn. The samples were digested in a microwave oven cavity after optimization of parameters and analytes determined in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). It was observed that some elements stood out in particular localities, in both periods, such as, in $\mu\text{g g}^{-1}$: Cd (0.140 to 6.13) and Zn (6.63 to 45.9) in Bimbarras; Li (0.233 - 10.1) and As (2.29 to 54.2) in Penha Beach, Cd (0.293 to 3.25) in Salinas da Margarida; Li (1.92 to 9.86), Pb (6.28 - 8.58), V (14.1 to 21.2), Cr (1.45 to 7.42) and Cu (70.1 to 126) in Caboto, Ni (1.95 to 17.3) in Ribeira beach, and Li (0.980 to 11.4), Pb (1.32 to 8.05), Cu (13.1 to 57.8) and Zn (20.1 to 56.6) in Maré Island. The taxa that showed greater capacity for accumulation of most elements studied were *Sargassum* spp, *Caulerpa racemosa* and *Padina* spp. In the study of variation in the concentration of analytes on the variation of rainfall intensity, it was observed that only the elements Li and Co have any significant influence on the results.

Keywords: macroalgae; Navy phanerogam; Bay of Todos os Santos; metals; metalloids; spectrometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Mapa da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil.....	24
Figura 2.	Diagrama do sistema ICP-MS. 1, 2 e 3 representam as três etapas do vácuo.	44
Figura 3.	Localização, com marco em vermelho, dos pontos de coleta....	49
Figura 4.	Praia da Penha: (a) imagem de satélite (Google), (b) maré baixa, (c) recife, (d,e,f) vegetação aquática.....	50
Figura 5.	Praia de Caboto: (a) Museu Wanderley de Pinho, (b) vista do período entre marés	51
Figura 6.	Ilha de Maré: (a) vista da ilha, (b) praia na maré baixa, (c,d) indústrias defronte à praia, (e) área de mangue com sedimento lamoso, (f) remanescente de mata atlântica e substrato rochoso	52
Figura 7.	Foto de satélite da Enseada de Tainheiros (Google)	53
Figura 8.	Imagem da praia de Salinas da Margarida na maré baixa	54
Figura 9.	Localização de Bimarras via satélite (Google)	55
Figura 10.	Gráficos climatológicos para os municípios de: a) São Francisco do Conde, b) Madre de Deus, c) Salinas da Margarida, d) Salvador. Fontes: Tempo agora e INMET.....	56
Figura 11.	Gráfico de variação de pluviosidade (mm) pelos meses do ano de 2010 em Salvador.....	57
Figura 12.	Procedimento de lavagem e armazenamento das amostras, em campo.....	59
Figura 13.	Aspecto geral das macroalgas coletadas na BTS: Rhodophyta (a-c) Ochrophyta/Phaeophyceae (d-h): a,b) <i>Bostrychia montagnei</i> ; c) <i>Acanthophora spicifera</i> ; d) <i>Sargassum</i> sp.; e) <i>Dictyopteris jamaicensis</i> ; Detalhe das espécies enquadradas em <i>Padina</i> spp. f) <i>Padina boergensenii</i> ; g) <i>Padina gymnospora</i> ; h) <i>Padina sanctae-crucis</i> . Escalas: 1 cm (b, c, e, f, h); 2 cm (g).	65
Figura 14.	Aspecto geral das Chlorophyta/Ulvophyceae. a) <i>Ulva lactuca</i> , b) <i>Bryopsis plumosa</i> , c,d) <i>Caulerpa racemosa</i> , e,f) <i>Caulerpa</i>	

<p><i>scalpelliformis</i>, g) <i>Codium isthmocladum</i>, h) <i>Penicillius capitatus</i>. Escala 1 cm.....</p>	66
<p>Figura 15. <i>Halodule wrightii</i> Ascherson: a) detalhe do prado de <i>H. wrightii</i> na região entre marés da Ilha Bimarras, b) aspecto geral da planta (escala= 1 cm), c) detalhe do ápice da folha.....</p>	67
<p>Figura 16. Processo de liofilização das amostras.....</p>	71
<p>Figura 17. Esquema da etapa de moagem.....</p>	72
<p>Figura 18. Forno de Micro-ondas ETHOS EZ Milestone equipado com 10 frascos de PTFE.....</p>	73
<p>Figura 19. Espectrômetro simultâneo de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com configuração axial (Vista AX, Varian).....</p>	74
<p>Figura 20. Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado – Thermo XSeriesII.....</p>	76
<p>Figura 21. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento lítio</p>	81
<p>Figura 22. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento vanádio.....</p>	82
<p>Figura 23. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento cromo.....</p>	82
<p>Figura 24. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento manganês.....</p>	83
<p>Figura 25. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento níquel.....</p>	83
<p>Figura 26. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento cobalto.....</p>	84
<p>Figura 27. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento cobre.....</p>	84
<p>Figura 28. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento zinco.....</p>	85
<p>Figura 29. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento arsênio.....</p>	85
<p>Figura 30. Espectros de massas da amostra de CRM, focando o elemento</p>	

	selênio.....	86
Figura 31.	Espectros de massas da amostra de CRM, focando o elemento cádmio.....	87
Figura 32.	Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento estanho.....	87
Figura 33.	Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento antimônio.....	88
Figura 34.	Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento bário.....	88
Figura 35.	Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento mercúrio.....	89
Figura 36.	Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento chumbo.....	89
Figura 37.	Curvas de calibração de contagens em função da concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$, em diferentes meios, para os elementos Mn, Cu, Ni, Ba, Pb, Li, Cd, As	92
Figura 38.	Gráficos de concentração dos analitos em diferentes amostras, para os pontos de coleta Ilha de Maré, Bimarras, Praia da Penha, Salinas e Ribeira, no período Seco 1. Legenda: <i>Caulerpa r.</i> – <i>C. racemosa</i> ; <i>Sargassum</i> – <i>Sargassum. spp.</i> ; <i>Padina</i> – <i>Padina. spp.</i> ; <i>Halodule</i> – <i>H. wrightii</i> ; <i>Codium</i> – <i>C. isthmocladum</i> ; <i>Acanthophora</i> – <i>A. spicifera</i> ; <i>Ulva</i> – <i>U. lactuca</i> e <i>Bryopsis</i> – <i>B. plumosa</i>	102
Figura 39.	Gráficos de concentração dos analitos em diferentes amostras, para os pontos de coleta Praia da Penha, Ilha de Maré, Bimarras, Caboto e Salinas, no período Chuvoso 1. Legenda: <i>Caulerpa r.</i> – <i>C. racemosa</i> ; <i>Caulerpa</i> – <i>C. scalpelliformis</i> ; <i>Dictyopteris</i> – <i>D. jamaicensis</i> ; <i>Sargassum</i> – <i>Sargassum. spp.</i> ; <i>Padina</i> – <i>Padina. spp.</i> ; <i>Halodule</i> – <i>H. wrightii</i> ; <i>Bostrychia</i> – <i>B. montagnei</i> ; <i>Ulva</i> – <i>U. lactuca</i>	104
Figura 40.	Gráficos de concentração dos analitos, em alguns pontos de coleta, a partir de táxons comuns para cada localidade, nos períodos de maior diferença pluviométrica: Seco 1 e Chuvoso	

2.....	106
Figura 41. HCA aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras coletadas nos períodos seco1 (V) e chuvoso1.....	114
Figura 42. Gráficos de PC1 versus PC2: (a) <i>loadings</i> e (b) <i>scores</i> . Legenda: laranja (seco1) e preto (chuvoso1).....	115
Figura 43. HCA aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras coletadas nos períodos seco 2 (V) e chuvoso2.	116
Figura 44. Gráficos de PC1 versus PC2: (a) <i>loadings</i> e (b) <i>scores</i> . Legenda: laranja (chuvoso2) e preto (seco2).....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Trabalhos sobre determinação de metais em macroalgas e fanerógamas marinhas descritos na literatura.....	40
Tabela 2	Caracterização das coletas para o período Seco 1.....	68
Tabela 3	Caracterização das coletas para o período Chuvoso 1.....	69
Tabela 4	Caracterização das coletas para o período Chuvoso 2.....	69
Tabela 5	Caracterização das coletas para o período Seco 2.....	70
Tabela 6	Planejamento fatorial da digestão para avaliação da recuperação de CRM.....	73
Tabela 7	Condições operacionais do ICP OES	75
Tabela 8	Linhas espectrais de emissão estudadas e, em negrito, as selecionadas	75
Tabela 9	Parâmetros operacionais do ICP-MS	77
Tabela 10	Percentual das recuperações e respectivos desvios padrão relativos de elementos certificados determinados por ICP-MS em modo padrão	80
Tabela 11	Percentual das recuperações e respectivos desvios padrão relativos de elementos certificados determinados por ICP-MS com CCT..	80
Tabela 12	Programa de aquecimento do forno de micro-ondas	81
Tabela 13	Isótopos e modos de operação selecionados em ICP-MS	89
Tabela 14	Limites, em ng g^{-1} , para os 16 analitos determinados por ICP-MS	90
Tabela 15	Coeficientes angulares das curvas de calibração dos analitos por ICP-MS em diferentes meios	91
Tabela 16	Dados comparativos entre valor certificado e encontrado, em mg kg^{-1} , dos analitos certificados em BCR 279 (Sea lettuce), determinados por ICP-MS e ICP OES (média \pm sd, n=3)	93
Tabela 17	Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$, das determinações de elementos traço das amostras do período seco 1 (n=3)	95

Tabela 18	Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$, das determinações de elementos traço das amostras do período chuvoso 1 (n=3)	96
Tabela 19	Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$, das determinações de elementos traço das amostras do período chuvoso 2 (n=3)	97
Tabela 20	Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$, das determinações de elementos traço das amostras do período seco 2 (n=3)	98
Tabela 21	Faixas e médias de concentração de elementos, em mg g^{-1} , para cada tipo de alga, conforme local de coleta em períodos secos	99
Tabela 22	Faixas e médias de concentração de elementos, em mg g^{-1} , para cada tipo de alga, conforme local de coleta em períodos chuvosos	100
Tabela 23	Amostras que apresentaram maiores teores de acumulação para cada analito em seco 1.....	101
Tabela 24	Amostras que apresentaram maiores teores de acumulação para cada analito em Chuvoso 1.....	103
Tabela 25	Comparação dos dados dos metais ($\mu\text{g g}^{-1}$) publicados em Amado Filho (2008) com os encontrados neste trabalho (em negrito), entre <i>Padina gymnospora</i> e <i>Padina</i> spp., respectivamente, na Praia de Botelho, Ilha de Maré, BTS.	108
Tabela 26	Comparação de dados da literatura de elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$, entre algas da espécie <i>Ulva lactuca</i> em diferentes áreas geográficas	110
Tabela 27	Comparação de dados da literatura de elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$, de algas do gênero <i>Padina</i> em diferentes áreas geográficas ..	111
Tabela 28	Comparação de dados da literatura de elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$, de espécies distintas de algas em diferentes áreas geográficas	112
Tabela 29	Codificações de espécies de algas e pontos de coleta para realização de análises multivariadas	113

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- **APA:** Área de Proteção Ambiental
- **BRACRAFT:** Indústria de Papel
- **BTS:** Baía de Todos os Santos
- **CC:** Cella de colisão, do inglês *Collision Cell*
- **CCD:** do inglês *Charge Coupled Device*
- **CCT:** Cella de colisão, do inglês *Collision Cell Technology*
- **CETESB:** Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
- **CF:** Fator de Concentração
- **CIA:** Centro Industrial de Aratu
- **COBRAC:** Companhia Brasileira de Chumbo
- **CODEBA:** Companhia das Docas do Estado da Bahia
- **COFIC:** Comitê de Fomento Industrial de Camaçari
- **CONAMA:** Conselho Nacional do Meio Ambiente
- **COPEC:** Complexo Petroquímico de Camaçari
- **CQR:** Companhia Química do Recôncavo
- **CRA:** Instituto do Meio Ambiente, antigo Centro de Recursos Ambientais
- **CRM:** Material de Referência Certificado, do inglês *Certified Reference Material*
- **CV AAS:** Espectrometria de Absorção Atômica por Vapor Frio, do inglês *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*
- **DRC:** Cella de Reação Dinâmica, do inglês *Dynamic Reaction Cell*
- **DTBASA:** Dutos e Terminais da Bahia, Sergipe e Alagoas
- **ET AAS:** Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica, do inglês *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*
- **F AAS:** Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*
- **FAFEN:** Fábrica de Fertilizantes Nitrogenados
- **FAGIP:** Fábrica de Gases Industriais Agro Protetoras
- **FAPESB:** Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia

- **HCA:** Análise Hierárquica por Agrupamentos, do inglês *Hierarchical Cluster Analysis*
- **HG AAS:** Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos, do inglês *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*
- **IBAMA:** Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos recursos Naturais Renováveis
- **INMET:** Instituto Nacional de Meteorologia
- **INPASA:** Indústria de Papel Santo Amaro
- **ICP-MS:** Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
- **ICP OES:** Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*
- **IUPAC:** *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- **KED:** Discriminação por Energia Cinética, do inglês *Kinetic Energy Discrimination*
- **LOD:** Limite de Detecção, do inglês *Limit Of Detection*
- **LOQ:** Limite de Quantificação, do inglês *Limit Of Quantification*
- **PC:** Componente Principal, do inglês *Principal Component*
- **PCA:** Análise de Componentes Principais, do inglês *Principal Component Analysis*
- **PETROBRAS:** Petróleo Brasileiro S/A
- **PTFE:** Politetrafluoretileno
- **RCC:** Teor de Carbono Residual, do inglês *Residual Carbon Content*
- **RJ:** Rio de Janeiro
- **RLAM:** Refinaria Landulpho Alves
- **RM:** Material de Referência, do inglês *Reference Material*
- **RSD:** desvio padrão relativo, do inglês *Relative Standard Deviation*
- **SBR:** Razão Sinal/Ruído, do inglês *Signal-to-Background Ratio*
- **SD:** Desvio padrão, do inglês *Standard Deviation*
- **TEQUIMAR:** Terminal Químico de Aratu S/A

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
1.1	Objetivos.....	22
1.1.1	Geral	22
1.1.2	Específicos.....	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1	Baía de Todos os Santos – BTS	23
2.1.1	Aspectos físicos e geográficos.....	24
2.1.2	Aspectos históricos e sócio-econômicos.....	25
2.1.3	Zonas costeiras.....	27
2.2	Elementos essenciais e contaminantes: características e efeitos nos organismos vivos.....	29
2.3	Biomonitores.....	32
2.3.1	Algas.....	35
2.3.2	Fanerógamas.....	38
2.4	Procedimentos para determinação elementar em macroalgas e fanerógamas marinhas	39
2.4.1	Digestão ácida assistida por radiação micro-ondas.....	41
2.4.2	Técnicas espectroscópicas: ICP OES x ICP-MS.....	42
2.5	Quimiometria.....	46
3	PARTE EXPERIMENTAL	49
3.1	Dados sobre coleta	49
3.1.1	Descrição dos pontos de amostragem	49
3.1.1.1	<i>Ilha de Itaparica – Praia da Penha</i>	<i>50</i>
3.1.1.2	<i>Praia de Caboto</i>	<i>51</i>
3.1.1.3	<i>Ilha de Maré – Praia de Botelho</i>	<i>52</i>
3.1.1.4	<i>Praia da Ribeira</i>	<i>53</i>
3.1.1.5	<i>Salinas da Margarida</i>	<i>54</i>
3.1.1.6	<i>Ilha de Bimbarras</i>	<i>54</i>

3.1.2	Clima e índices pluviométricos da BTS.....	55
3.1.3	A coleta.....	57
3.1.3.1	<i>Descontaminação do material de campo</i>	57
3.1.3.2	<i>Procedimento de coleta</i>	58
3.1.3.3	<i>Custódia da amostra</i>	59
3.1.4	Descrição taxonômica das amostras coletadas	59
3.1.4.1	<i>Algas vermelhas – Rhodophyta</i>	59
3.1.4.2	<i>Algas pardas – Ochrophyta/Phaeophyceae</i>	60
3.1.4.3	<i>Algas verdes – Chlorophyta/Ulvophyceae</i>	62
3.1.4.4	<i>Fanerógamas – Magnoliophyta</i>	67
3.1.5	Programação das coletas.....	68
3.2	Materiais e Métodos	70
3.2.1	Reagentes e soluções	70
3.2.2	Instrumentação e equipamentos	71
3.2.2.1	Secagem e moagem das amostras	71
3.2.2.2	Forno de micro-ondas	72
3.2.2.3	ICP OES	74
3.2.2.4	ICP-MS	76
3.3	Validação do Método	77
3.3.1	Exatidão e precisão	77
3.3.2	Carbono residual e efeito de matriz	78
3.3.3	Limites de detecção e quantificação	78
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
4.1	Procedimento de preparo das amostras	80
4.2	Seleção de isótopos em ICP-MS	81
4.3	Validação do método	90
4.4	Determinação de elementos	93
4.4.1	Composição de elementos maiores nas amostras	93
4.4.2	Características das amostras como biomonitores de elementos traço.....	101
4.4.3	Caracterização dos pontos de coleta da BTS quanto à distribuição dos elementos traço.....	105

4.4.4	Influência da intensidade das chuvas na variação de concentração de elementos traço.....	113
5	CONCLUSÕES	119
6	REFERÊNCIAS	121

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a quantidade de agentes químicos lançados para o meio ambiente tem sido alvo de sérias preocupações. A velocidade com que os ambientes naturais estão sendo impactados tem comprometido os recursos tão necessários ao equilíbrio da biota e manutenção da vida. Podem ser citadas, como exemplo, as águas dos ambientes costeiros que, devido ao crescimento demográfico, tecnológico e industrial, são contaminadas.

Esta contaminação é proveniente não só pelo lançamento dos esgotos como, também, por águas contaminadas de drenagem urbana, principalmente pelo lixo, dejetos de efluentes industriais e água de lastro por intensas atividades portuárias, dando lugar a uma grave deterioração do ambiente aquático. Além disso, o crescimento da população humana aumentou drasticamente durante o último século, e, desde que áreas litorais estão intensivamente habitadas, houve uma crescente pressão da poluição em ambientes marinhos.

Os derramamentos de contaminantes, considerados potencialmente poluentes, causam efeitos negativos ao meio ambiente. Muitas espécies de animais sensíveis a determinados tipos de contaminação morrem ou mesmo outros tipos de seres ou de contaminantes causam o desenvolvimento acelerado de determinadas espécies.

Os contaminantes em determinadas concentrações podem desencadear sérios desequilíbrios ecológicos, como a poluição. Esta é provocada devido à presença pelo lançamento ou liberação nas águas, no ar ou no solo de toda e qualquer forma de matéria ou energia contaminante, com intensidade, quantidade, concentração ou características de contaminação que podem resultar efeitos biológicos adversos nas comunidades residentes (DERISIO, 1992; CHAPMAN, 2007).

Segundo Pierzynski, Sims, Vance (2005), contaminação é a ocorrência de um elemento em teor superior ao nível basal em uma determinada área. Em alguns casos, estes teores tornam-se elevados ao ponto de causarem efeito adverso a organismos vivos, o que os enquadra como poluentes. Porém, para que um elemento ou substância seja classificado como tal, e o nível de contaminação de uma área possa ser mensurado, é necessário que exista um conhecimento da

ocorrência natural destes elementos no ambiente. Um tipo de contaminante que está sendo alvo de séries de pesquisas, devido ao seu potencial efeito tóxico, são os metais. Vários estudos sobre metais, como os pesados, foram feitos sobre a contaminação do meio ambiente.

O termo metal pesado, utilizado desde a década de 80, não possui nenhuma definição consensual, regulamentada por entidade científica especializada, como a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Há diversas bases sugeridas para o estabelecimento deste grupo de elementos (massa atômica, densidade, número atômico e propriedades químicas) (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007), o que promove o estabelecimento de inúmeras listas divergentes. No entanto, termos substitutos como metal tóxico são também inapropriados (DUFFUS, 2002), além de serem utilizados de forma restrita pela comunidade científica.

Neste trabalho, será adotado o termo elemento traço para considerar um grupo de metais e metaloides associados à toxicidade e potencial poluidor e mesmo que alguns, em baixas concentrações, sejam essenciais para organismos vivos. De acordo com sua essencialidade, também serão utilizados os termos metais essenciais e contaminantes.

Alguns elementos, considerados contaminantes por suas características tóxicas, podem afetar o ambiente marinho. Apesar de que muitas de suas fontes sejam oriundas de processos naturais, como por exemplo, resultado da atividade vulcânica e erosão das rochas, a poluição pelos mesmos é o resultado de crescentes atividades antrópicas (MIGUEL; MACHADO; BEBIANNO, 1999).

As principais fontes antrópicas de metais no ambiente são fertilizantes, pesticidas, água de irrigação contaminada e queima da biomassa na zona rural, combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, incineração de resíduos urbanos e industriais e, principalmente, mineração, fundição e refinamento, tanto nas regiões urbanas quanto nas zonas rurais. Existem demanda e produção crescentes de muitos metais nos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Tal fato sugere um aumento das probabilidades de sua dispersão e contato com os diversos compartimentos ambientais.

Alguns elementos como o cromo, cobre e zinco, encontrados em diversos compartimentos do meio ambiente são considerados essenciais aos organismos vivos. Em altas concentrações, atuam como tóxicos e prejudiciais interferindo na

ação das enzimas e de outros agentes bioquímicos em organismos aquáticos e seres humanos (WARD, 1995). Elementos como Cd, Hg e Pb, mesmo presentes em concentração traço em determinado organismo vivo, podem levar a diversos distúrbios (VIRGA; GERALDO; SANTOS, 2007).

A medição da contaminação por metais e outros elementos traço no meio ambiente pode ser feita em água, sedimento e biota, devido ao fato de esses metais poderem ser adsorvidos ao sedimento ou acumulados nos organismos bentônicos em níveis tóxicos (SILVÉRIO, 1999).

Existem diversos organismos, tanto do reino vegetal como do reino animal, que podem ser utilizados como bioindicadores ou biomonitores, pois são diretamente afetados pela contaminação de sedimento. (PHILLIPS, 1977),

Os sedimentos são as camadas de partículas minerais e orgânicas que estão em contato com a parte inferior dos corpos d'água. Metais, pesticidas entre outros agentes químicos podem se adsorver nos sedimentos e, em seguida, serem transferidos para os organismos que os habitam (BAIRD, 2002), como os bentônicos, que são altamente tolerantes a vários poluentes e possuem características acumulá-los em seus tecidos. A transferência de metais dos sedimentos para organismos também pode ser afetada por atributos biológicos como os comportamentos de alimentação, hábitos de vida, ciclos reprodutivos, crescimento e tamanho (CAIN; LUOMA, 1990; ARIFIN; BENDALL – YOUNG, 1997; WARREN; TESSIER; HARE, 1998).

Um indicador considerado ideal é aquele que é de fácil identificação, tem grande variabilidade espacial, está presente no meio ambiente em abundância e possui baixa variabilidade genética. Além disso, deve preferencialmente ser grande, apresentar longo ciclo de vida e baixa mobilidade (JOHNSON; WIEDERHOLM; ROSENBERG, 1993). Dessa forma, as macroalgas estão sendo bastante utilizadas no monitoramento de contaminações ambientais (KLUMPP et al., 2002).

O entendimento dos mecanismos de translocação dos metais no meio ambiente e seus efeitos em sistemas biológicos estão intimamente associados com o desenvolvimento da química analítica. Métodos sensíveis são essenciais para determinar as concentrações mínimas dos metais. Além disso, a multielementaridade da análise é desejável para permitir rapidamente analogias e avaliações ambientais mais abrangentes. Análises em escala micro são necessárias

em grande número de casos onde as quantidades possíveis de amostra são pequenas ou quando elementos estão presentes em baixíssimas concentrações.

O caminho mais eficiente para determinação multielementar é fazer a digestão ácida, de preferência em sistema fechado, para evitar perdas de analitos e/ou contaminações, e fazer a determinação em técnicas que apresentem considerável sensibilidade e robustez como a Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) e a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).

Uma região com grandes atividades antrópicas, poluidoras ao meio ambiente, é a Baía de Todos os Santos (BTS). Esta é uma área de grande importância econômica, social e ambiental do estado da Bahia. Nela, são encontrados diversos polos industriais e grande número de portos e terminais marítimos, bem como elevado fluxo de navios e embarcações, destinados aos diversos tipos de comércio, que são as principais fontes de lançamento de contaminantes no meio ambiente.

Diante contaminação na BTS agravada pelo impacto causado pelas indústrias instaladas em seu entorno (AMADO FILHO et al., 2008), o uso de ferramentas de monitoramento se faz constantemente necessário.

O presente trabalho faz parte do projeto “Estudo multidisciplinar da Baía de Todos os Santos”, patrocinado pela FAPESB – Fundação de Amparo à pesquisa no Estado da Bahia, que tem como objetivo estudar a BTS de modo inter e multidisciplinar gerando dados nas áreas de oceanografia, biologia, química e artes. Dessa forma visa contribuir com a gestão sustentável da baía voltado para a qualidade de vida do ambiente e de sua população a partir da sistematização, articulação, produção e disseminação de conhecimentos sobre o seu ambiente físico.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Este trabalho tem por objetivo estudar a distribuição de elementos macro, micro e traço (As, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Se, Sr, V e Zn), no meio ambiente aquático marinho da BTS, presentes em amostras de macroalgas (*Acanthophora spicifera*, *Bostrychia montagnei*, *Dictyopteris jamaicensis*, *Padina* spp., *Sargassum* spp., *Ulva lactuca*, *Bryopsis plumosa*, *Caulerpa racemosa* var. *occidentalis*, *Caulerpa scalpelliformis*, *Codium isthmocladum* e *Penicillus capitatus*) e fanerógama marinha *Halodule wrightii*.

1.1.2 Específicos

- Propor procedimento de preparo de amostra, empregando forno de micro-ondas com cavidade;
- otimizar parâmetros instrumentais para determinação de elementos maiores em ICP OES;
- estabelecer parâmetros instrumentais para determinação de elementos contaminantes empregando ICP-MS;
- validar o método selecionado através do estabelecimento dos parâmetros de desempenho: limites de detecção e de quantificação, faixa dinâmica linear, efeito de matriz, precisão e exatidão;
- investigar a capacidade de bioacumulação das macroalgas e da *Halodule wrightii*;
- fazer uma avaliação da contaminação em diferentes pontos da BTS;
- fazer estudo preliminar sobre a possível influência dos períodos de seca e chuva nas variações de concentrações de elementos encontrados nas amostras.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BAÍA DE TODOS OS SANTOS - BTS

O Brasil possui uma das maiores faixas litorâneas do mundo, apresentando diversos estuários, baías, enseadas e penínsulas, com grande potencial turístico e econômico (SCHAEFFER-NOVELLI et al., 2000). A Bahia, segundo Kjerfve e Lacerda (1993) apresenta cerca de 1181 km de litoral. Neste litoral, ocorrem alguns dos mais ricos e exuberantes exemplos de ecossistemas, como encontrado na BTS.

A BTS é uma reentrância costeira, inserida na microrregião do Recôncavo Baiano, estado da Bahia. Possui no seu entorno mais de 3 milhões de habitantes, distribuídos em sete municípios, entre eles a terceira maior capital brasileira, Salvador. Tem sua localização geográfica centrada na latitude 12°50' S e longitude 38°38' W. É a segunda maior baía do país, menor apenas que a baía de São Marcos, no Maranhão, apresentando uma área de 1.233 km² (HATJE; ANDRADE, 2009). É um sistema estuarino que recebe as águas doces de inúmeros rios e riachos, sendo os principais o Paraguaçu, o Jaguaripe e o Subaé, conforme Figura 1.

O quadrante nordeste da BTS, que compreende desde a foz do rio Subaé até a cidade de Salvador, é a região mais afetada pelas indústrias. Nele verifica-se que a densidade demográfica média de seis municípios (Candeias, Madre de Deus, Salvador, Santo Amaro, São Francisco do Conde e Simões Filho) é de 1.104,60 habitantes/km², sendo que a maior delas é em Madre de Deus com 1.772,63 habitantes/km² e a menor em São Francisco do Conde, com 138,84 habitantes/km² (IBGE, 2010).

Nesta Baía, há cerca de 55 ilhas e ilhotas de tamanhos diferentes, sendo a maior a Ilha de Itaparica, localizada a oeste da entrada da baía, com aproximadamente 35 quilômetros de comprimento por 10 quilômetros de largura. As ilhotas possuem cerca de 500 metros quadrados. Quase todas elas possuem cobertura vegetal da Mata Atlântica, além de diversos outros ecossistemas como restingas litorâneas, barreiras de arenito com colônias de corais, lamaçais, mangues entre outros em menores proporções (FREITAS, 2008).

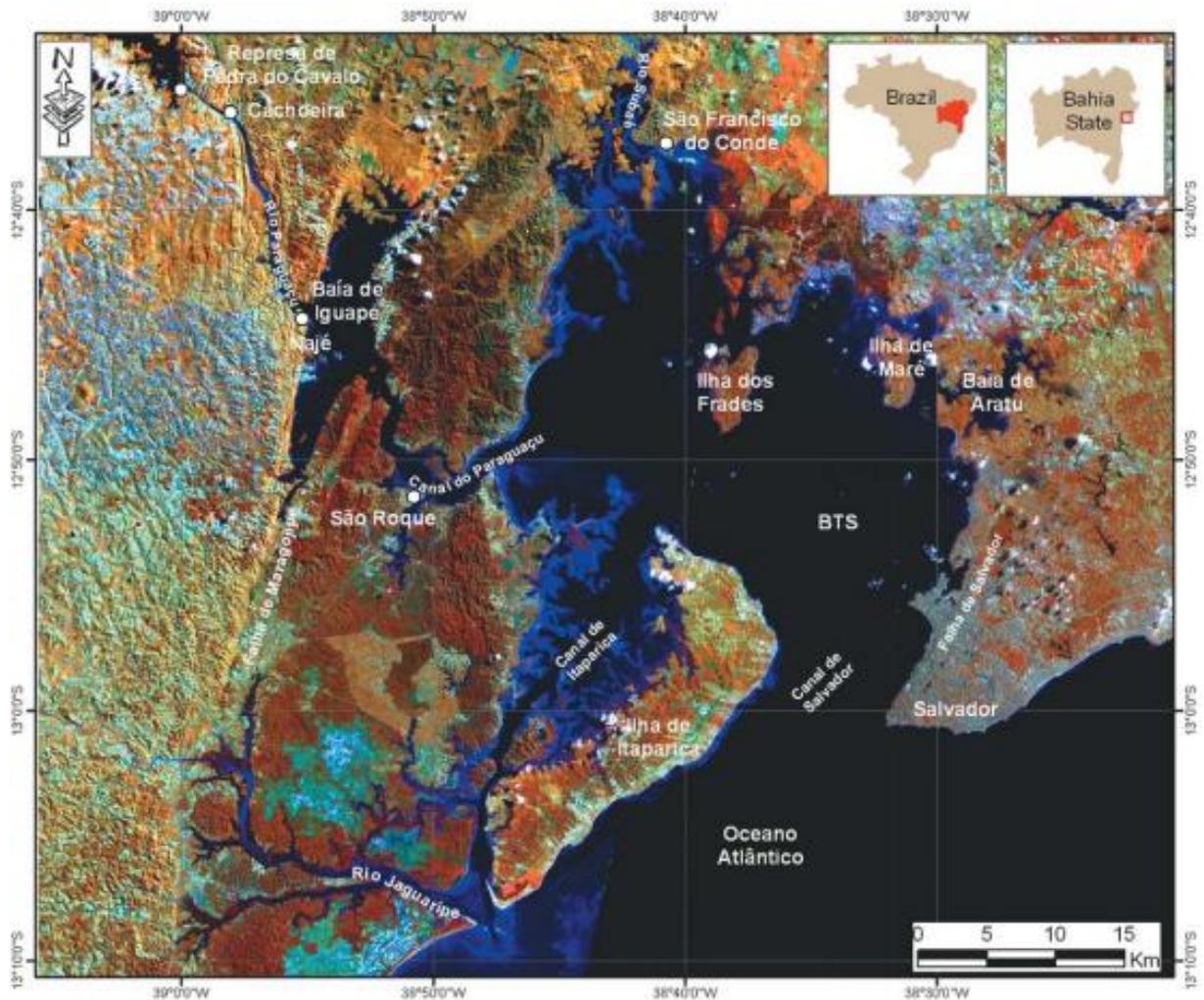


Figura1. Mapa da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil (CIRANO; LESSA, 2007)

Para assegurar a proteção de suas ilhas, ordenando as atividades socioeconômicas presentes na área e preservando locais de grande significado ecológico, foi criada a Área de Proteção Ambiental (APA) Baía de Todos os Santos, através do Decreto Estadual no. 7.595, de 5 de junho de 1999. A APA possui uma superfície aproximada de 800 km², incluindo as águas e as ilhas da Baía que apresentam remanescentes de Mata Atlântica, manguezais e restingas, abrigando fauna e flora diversificadas (Governo do Estado da Bahia, 1999).

2.1.1 Aspectos físicos e geográficos

Devido à extensão da BTS, os diversos locais formam paisagens bem distintas. Conformando as bacias hidrográficas, encontram-se divisores de água onde se apresentam as maiores altitudes nos topos de morro, formando uma composição de vales e colinas de baixa altitude. As elevações alcançam 155 m e a

média declividade das encostas atinge no máximo 25% em alguns poucos locais, conforme CRA (2002)

Outro cenário natural é formado pela planície litorânea fluvio-marinha, como estuários, corpo hídrico da BTS e ilhas. De modo geral, a BTS constitui-se num ambiente úmido que apresenta remanescentes de diferentes biomas, com diversos ecossistemas frágeis, como manguezais, restingas, áreas úmidas e recifes de corais (LEÃO; DOMINGUEZ, 2000).

As características estuarinas da BTS são claramente salinas, conforme Leão e Dominguez (2000) pois o volume de água doce, oriunda dos diversos cursos fluviais que nela deságuam, é de duas ordens de grandeza inferior ao aporte de água salgada que entra pela abertura da baía. A BTS, em quase sua totalidade, é uma baía considerada de profundidade rasa, com média de 6 m e máxima de 70 m, tendo 2,7 m de altura média de maré (HATJE; ANDRADE, 2009)

Nos aspectos geomorfológicos, a BTS pode ser considerada como uma baía de maré (categoria especial de estuário formada por processos tectônicos de larga escala). Assim, a morfologia foi formada devido às falhas geológicas da Bacia Sedimentar do Recôncavo sendo que decorrentes a elas houve formação de depressões que promoveram existência de diversos altos topográficos, além de numerosas ilhas dentro da baía (LESSA et al., 2000).

Em relação aos aspectos climáticos, é considerada uma região quente e úmida, com elevados índices pluviométricos médios de 60 mm, no mês mais seco, e chuvas bem distribuídas ao longo do ano. A precipitação média anual equivale a 2.100 mm, apresentando elevadas temperaturas em todas as estações do ano, com baixas amplitudes térmicas (KÖEPPEN, 1948).

2.1.2 Aspectos históricos e sócio-econômicos

A fixação humana na BTS teve início antes da chegada dos colonizadores portugueses, quando seu descobrimento por Américo Vespúcio em 1501. Por volta de 1000-1200 D.C. na então Quirimurê – antiga denominação local, o litoral da Bahia foi originalmente ocupado por diversas nações indígenas (FONSECA, 1997)

Grande parte da BTS teve importância na história do país, por mais de quatro séculos, com significativa importância econômica e política para a Metrópole Portuguesa e no Governo Imperial Brasileiro, com o cultivo canavieiro e a indústria

do açúcar. Mesmo com o declive econômico na região por quase cem anos, com a descoberta de petróleo em Lobato (Salvador), o local recuperou prestígio econômico com novas atividades relacionadas à matéria-prima.

Na década de 1960, instalaram-se no baixo Subaé, diversas indústrias com grande potencial poluidor, como a Indústria de Papel Santo Amaro (INPASA) e Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC), segundo CRA (2002) e Hydros (2005). No final da década de 1970, instalou-se, próximo ao Centro Industrial de Aratu (CIA), o Complexo Petroquímico de Camaçari (COPEC), consolidando novas atividades econômicas, também desvinculadas da nova realidade sociocultural e geoeconômica da região. Como consequência para o escoamento de sua produção, fez-se necessária a construção do porto de Aratu, que entrou em operação no fim da mesma década (COFIC).

Atualmente, há diversos empreendimentos e atividades que podem ter potencial poluidores, conforme a Resolução n. 001/86 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Dois grandes empreendimentos na região estão representados pela Refinaria Landulpho Alves (RLAM), instalada desde 1950, a primeira refinaria moderna e pública de petróleo do país (PETROBRAS, 2008), e o complexo portuário de Aratu, administrado por uma autarquia federal, a Companhia Docas do Estado da Bahia – CODEBA.

Em Hydros (2005), foram listadas 30 empresas com grande potencial poluidor no seu entorno, sendo que 13 delas eram responsáveis por mais de 90% dos efluentes líquidos despejados na BTS (BRACAFT S/A – papel; Boley do Brasil; Brasterminais Armazéns Gerais S/A; Companhia Química Metacril S/A; CODEBA; Dow Química; Fábrica de Gases Industriais S/A – FAGIP; Fratelli Vita Indústria e Comércio S/A; INPASA; PETROBRAS – FAFEN; PETROBRAS – RLAM, Fábrica de Asfalto e DTBASA; TEQUIMAR – Terminal Químico de Aratu S/A; Union Carbide Química Ltda.).

Além desses empreendimentos, ainda há na BTS mais oito portos e terminais marítimos, sendo três privados (CODEBA, 2008); uma usina termoelétrica e um grande centro industrial, com diversas unidades fabris em operação ou desativadas, além de outro polo industrial próximo que indiretamente contribui também para a poluição e contaminação do conjunto ou parte dos ecossistemas associados aos biomas Mata Atlântica e Costeiro-Marinho.

Há também, na BTS, um passivo socioambiental contaminante de chumbo em parte do território municipal e cidade de Santo Amaro, estuário do Subaé, águas e outros estuários localizados em São Francisco do Conde e no extremo norte da BTS, onde até hoje boa parte da população local ainda sofre com os males causados pelo excesso desse metal no ambiente (TAVARES; CARVALHO, 1992).

As comunidades que vivem na região da APA BTS são diversificadas, pois as mesmas englobam municípios que, apesar da proximidade, possuem costumes bem diferentes (SEI, 2008). Apesar do avanço tecnológico-industrial, as comunidades existentes são formadas, em sua maioria, de pequenas dinâmicas econômicas, onde predomina a pobreza e se encontram muitas desigualdades, sobretudo na distribuição de renda.

2.1.3 Zonas costeiras

Zona costeira constitui a zona de interface entre processos e fluxos que ocorrem na interface terra e mar e do ambiente marinho no mar profundo. O oceano costeiro tem sido comumente definido como a região de águas que cobrem as margens da plataforma continental (PICKARD, 1979 apud GIBBS et al., 2006). Esta região é extremamente rica, concentrando grande parte da biodiversidade marinha.

As regiões costeiras são áreas onde ocorrem as maiores variações físico-químicas e a maior taxa de retenção de sedimentos, poluentes, matéria orgânica e nutrientes oriundos do continente. O estudo da ciclagem de metais nessas regiões é de grande importância, uma vez que estes locais são considerados os principais fornecedores de proteínas de origem marinha para uma parcela significativa da população. Por outro lado, em caso de contaminação, os ecossistemas costeiros poderiam tornar-se a principal via de transferência destes elementos à população humana, levando, inclusive, a problemas de ordem sanitária e desequilíbrio ecológico (PFEIFFER, 1985).

Dois importantes ecossistemas presentes na zona costeira na região da BTS são os estuários e os mangues. Os estuários são constituídos de ecossistemas complexos que funcionam como uma interface entre os *habitats* terrestre e marinho onde a água do mar se dilui com a água doce, e os valores de salinidade podem variar de 3% (m/v) a completamente doce (CAMPOS; JARDIM, 2003). É uma região

de grande acumulação de sedimentos, devido à redução da corrente das massas de água e à floculação das partículas sedimentares (GIBBS, 1997).

Carvalho (1975) considera os estuários como ambientes mais férteis do mundo, pois retêm com eficiência os nutrientes parcialmente por meios físicos ou biológicos, apresentando uma boa produção primária anual e uma vantajosa proximidade entre as camadas autotróficas e heterotróficas. Os estuários atuais são ambientes de época geológica recente, inferior a 5 mil anos, resultantes da subsidência do terreno por processos tectônicos ou da elevação do nível do mar, da topografia do litoral e dos rios. Suas formas foram alteradas por processos erosivos e deposicionais de sedimentos inicialmente naturais e, mais recentemente, como consequência dos tipos de uso e ocupação do solo das bacias de drenagem (MIRANDA; CASTRO; KJERFVE, 2002)

Em muitos aspectos, os estuários estão dentre os ecossistemas aquáticos que mais sofrem mudanças. Profundidade, claridade da água, salinidade, tipo de sedimento e muitas outras propriedades físicas podem variar mesmo em curtas distâncias. Os estuários estão sempre sujeitos às variações devido às marés e, em menor grau, às mudanças nas estações climáticas (U.S. EPA, 2002)

Historicamente, estuários sempre foram locais privilegiados para a fixação da população devido à oferta de inúmeros recursos que possuem. Esses ecossistemas são redutos ecológicos que constituem o *habitat* de várias espécies da fauna, como as comunidades bentônicas, e da flora, que sobrevivem e se reproduzem em águas salobras ou salinas.

No Brasil, de um total de 25 regiões metropolitanas, 14 encontram-se em estuários que abrigam os principais polos petroquímicos e sistemas portuários do país, responsáveis por significativas influências na degradação da qualidade dos ambientes aquáticos (CETESB, 1999). Apesar de sua importância como recurso natural, as regiões estuarinas têm sido alvo de atuação antrópica que, em sua maioria, não contemplam ações que visem manter a sustentabilidade do seu potencial ecológico-social (ARAÚJO, 2005).

Outro sistema de grande abundância e importância biológica e socioeconômica é o manguezal, inserido dentro do sistema estuarino. Schaeffer-Novelli (1995) definem o manguezal como um “ecossistema costeiro, de transição entre os ambientes terrestre e marinho, característico de regiões tropicais e subtropicais, sujeito ao regime das marés”.

Áreas de manguezal ocorrem entre os Trópicos de Câncer e Capricórnio (23°27' N e 23°27' S), podendo estender-se até aproximadamente as latitudes 32° N e 39° S. No Brasil há cerca de 14 mil km² de áreas cobertas de mangues, dos 162 mil km² existentes no mundo (SCHAEFFER-NOVELLI et al., 2000). A Bahia tem média de 100 mil hectares de mangues, sendo o 4º lugar entre os estados brasileiros em área recoberta por esse ecossistema (KJERFVE; LACERDA, 1993).

O manguezal é constituído por espécies vegetais lenhosas típicas, adaptadas a flutuações de salinidade e a um sedimento predominantemente lodoso, com baixos teores de oxigênio. Ocorre em regiões costeiras, principalmente abrigadas e apresenta condições propícias para a alimentação, proteção e reprodução de muitas espécies animais, sendo considerado importante gerador de bens e serviços (Schaeffer-Novelli, 1995).

Conforme Clark (1995), os manguezais são ecossistemas altamente resilientes e resistentes, possuindo uma excepcional capacidade de recuperação natural quando submetidos a perturbações e removidos os agentes causadores do *stress*. Os mangues são muito ricos em biodiversidade marinha e funcionam como criadouro natural de diversos tipos de animais aquáticos como mariscos, peixes, camarões, entre outros, mantendo um ciclo produtivo entre estuário e mar. Os mangues também representam importância econômica para a comunidade costeira (MOREAU; FILHO; FONTES, 2006).

2.2 ELEMENTOS ESSENCIAIS E CONTAMINANTES: CARACTERÍSTICAS E EFEITOS NOS ORGANISMOS VIVOS

Uma das formas mais nocivas de poluição ambiental, considerada nas últimas décadas, é a poluição aquática por metais (JARDIM, 1983; PEREIRA et al., 2002), uma vez que as concentrações destes elementos, para as diferentes espécies da biota e para o homem, podem tornar-se altamente tóxicas com os processos de bioacumulação e biomagnificação (PEREIRA et al., 2002). Tais elementos, além de causarem sérios danos ao meio ambiente, podem provocar problemas de intoxicação e envenenamento dos organismos via cadeia alimentar, podendo chegar até o homem (JARDIM, 1983).

Os metais são constituintes naturais da biosfera, pedosfera, litosfera, hidrosfera e atmosfera, e a dinâmica entre esses compartimentos é controlada e modulada por processos naturais e antrópicos (NRIAGU, 1979). Esses elementos podem ser introduzidos nos ecossistemas aquáticos através de aporte atmosférico, liberação e transporte a partir da rocha matriz ou, então, através de fontes antrópicas. Entretanto, com o aumento da ação antrópica nos ciclos geoquímicos e biogeoquímicos, têm sido observadas efetivas alterações, principalmente durante as últimas décadas (NRIAGU, 1979; NURNBERG, 1984).

Desde os tempos mais remotos, há evidências da utilização dos metais pelos seres humanos na confecção de instrumentos e ferramentas, o que lhes confere grande importância para o desenvolvimento humano. Por isso são tidos como essenciais para sobrevivência humana pois, além de servirem de matéria prima para manufatura de diversos produtos, também são requeridos na dieta alimentar (NRIAGU, 1984).

Os metais podem ocorrer sob diferentes formas químicas na natureza e, conseqüentemente, podem aumentar ou reduzir suas características tóxicas em diversos organismos, também a depender de suas concentrações no ecossistema. A remediação da poluição causada pelos metais torna-se difícil devido a sua alta persistência e sua baixa degradabilidade no ambiente (YUAN et al., 2004). Por isso são tidos como um dos maiores e mais abundantes grupos de contaminantes, e encontram-se no ambiente associados a vários elementos. Embora não possam ser criados ou destruídos, metais podem ser redistribuídos em escala regional e global (LANGE; AUSSEIL; SEGNER, 2002).

Os maiores teores de metais são observados nas áreas urbanas, devido ao maior impacto das atividades antrópicas. Trabalho realizado nos EUA, em área de floresta, indicou tendência na redução das concentrações de Ni, Cu e Pb nos resíduos depositados sobre o solo e em amostras de solo, à medida que os pontos de avaliação eram mais afastados do centro urbano (PIERZYNSKI et al., 2005). Nas grandes cidades, as atividades industriais aparecem como uma das principais causas da contaminação.

A queima de carvão mineral e petróleo, utilizados como fontes de energia para as indústrias, promove a liberação de diversos metais (Hg, Pb, Cr, Zn, Tl, Ni, V, Cd) em forma de vapor ou adsorvido ao material particulado emitido na atmosfera (SANTI; SEVA FILHO, 2004; MILANEZ, 2007).

Na BTS, os principais metais que exercem contaminação constante são zinco, cádmio e chumbo. Uma das principais fontes poluidoras foi a COBRAC, que se instalou no município de Santo Amaro, a noroeste da cidade e começou a beneficiar o minério, vindo de minas subterrâneas da Chapada Diamantina, no território municipal de Boquira, operando lingotes, gerando gravíssima poluição e contaminação em nível endêmico, de acordo com Mazoni e Minas (2002). Mesmo após a interrupção da sua operação, os 32 anos de funcionamento foram suficientes para, até hoje, pessoas, água e solos apresentarem deficiências causadas pela toxicidade dos metais. Além desses elementos há a presença em níveis de concentrações considerados elevados para o Cu e Hg. O Cu proveniente principalmente de uma grande metalúrgica de cobre além do esgotamento doméstico e o Hg teve seu aumento da concentração na região próximo ao subúrbio ferroviário de Salvador, na enseada de Tainheiros, onde uma planta de cloro e soda despejou grandes quantidades deste metal inorgânico para o meio (TAVARES; CARVALHO, 1992).

Com relação à essencialidade dos elementos para os organismos, eles podem ser classificados em essenciais e não essenciais. Os essenciais, que podem se apresentar em concentrações mais elevadas (ex.: Ca, Mg, K, P e Na) e em níveis traço (ex.: Cu, Fe, Mn e Zn), possuem função biológica conhecida e são constituintes obrigatórios do metabolismo dos organismos, participando de processos envolvendo compostos enzimáticos, fazendo parte do sistema receptor/doador de elétrons. Mesmo elementos com função biológica conhecida, quando em grandes concentrações, podem apresentar toxicidade aos organismos vegetais e animais, como é o caso do Fe, Cr, Cu, Zn e Mn (LACERDA; CARVALHO; GOMES, 1989).

Os elementos não essenciais, ou contaminantes (Al, Hg, Pb, Cd, Ag, As, Ni e Sn), não possuem função biológica e, portanto, são tóxicos aos organismos, envolvendo efeitos bioacumulativos neurotóxico, hepatóxico, carcinogênico ou mutagênico. Podem provocar uma série de distúrbios tais como baixa fertilidade, diminuição nas defesas imunológicas, redução da taxa de crescimento e patologias que podem levar à morte dos indivíduos (MEIRELLES, 2004; BAINY et al. 1998).

O grande perigo de elementos em concentrações traço no meio ambiente é a capacidade que alguns organismos têm de acumulação em seus tecidos até atingir concentrações tóxicas. Os processos de acumulação nos organismos envolvem a bioconcentração, a bioacumulação e a biomagnificação (ARNOT; GOBAS, 2006).

A bioconcentração é o processo pelo qual uma substância química é absorvida do ambiente aquático pelo organismo por meio das superfícies respiratórias e dérmicas, ou seja, a exposição ao contaminante por meio da dieta alimentar não é incluída. A bioconcentração de um contaminante é a concentração retida no organismo resultante após os processos de assimilação e eliminação do mesmo. A eliminação do contaminante do organismo pode ocorrer por troca respiratória, excreção fecal, biotransformação metabólica do contaminante de origem e diluição resultante do crescimento. A diluição provocada pelo crescimento é considerada um processo de “pseudo-eliminação”, desde que o contaminante não é realmente eliminado do organismo, mas tenha sua concentração diminuída pelo aumento do volume dos tecidos nos quais ele se encontra (ARNOT; GOBAS, 2006).

A bioacumulação é um termo mais abrangente que inclui todas as rotas de exposição ao contaminante, inclusive a dieta alimentar. A bioacumulação de substâncias pode ocorrer passando diversos níveis tróficos. Assim, tem-se a biomagnificação biológica, ocorrendo quando uma substância, nutriente ou não, pode ter sua concentração ampliada ao longo das cadeias biológicas, fenômeno adstrito à poluição das águas (CARVALHO, 1975).

2.3 BIOMONITORES

Ao longo da história, tem se evidenciado um aumento da utilização de espécies como ferramentas indicadoras da qualidade ambiental. A utilização de organismos bioindicadores baseia-se nas respostas dos organismos em relação a estímulos do meio onde vivem, sejam esses estímulos naturais ou antrópicos. Nesse contexto, a definição de biomonitoramento mais aceita é o uso sistemático das respostas de organismos vivos para avaliar as mudanças ocorridas no ambiente, geralmente causadas por ações antrópicas (MATTHEWS; BUIKEMA; CAIRNS, 1982).

Diante da crescente contaminação na BTS, e em todo o mundo, agravada com o avanço tecnológico industrial, o uso de biomonitores se faz constantemente necessário. Algumas razões para o emprego de organismos vivos, como monitores de qualidade ambiental, são, principalmente, o baixo custo e grande disponibilidade no ambiente. Um bioindicador ou biomonitor é um elemento de medição associado a

um fator que proporciona uma medida quantitativa e qualitativa da evolução da magnitude de um fenômeno. Para Wilson (1994), os bioindicadores são organismos ou comunidades de organismos que apresentam outra vantagem como a indicação de sua presença no ambiente sobre uma condição ambiental relativamente definida. São capazes de responder fisiológica e quimicamente a uma gama de substâncias em concentrações tóxicas, de origem orgânica ou inorgânica, de influência natural ou antrópica, além de possuir capacidade de bioacumulação, podendo acumular substâncias e elementos em seus tecidos numa ordem de grandeza muito superior que encontrado em solo e águas.

Segundo Callisto e Gonçalves Júnior (2005), bioindicadores são ferramentas ecológicas que podem ser utilizadas na avaliação da saúde ambiental, integridade ecológica, qualidade ambiental e preservação de ecossistemas aquáticos. O uso destes organismos como bioindicadores é baseado em um princípio simples: submetidos a condições adversas, os organismos se adaptam ou morrem. Os organismos que vivem em um dado ecossistema estão adaptados às suas condições ambientais e, por isso, devem refletir o nível de preservação de condições naturais ou às alterações provocadas pela emissão de poluentes ambientais.

Conforme Johnson, Wiederholm e Rosenberg (1993), um indicador biológico “ideal” deve ser taxonomicamente bem definido e facilmente reconhecível por não-especialistas, apresentar distribuição geográfica ampla, ser abundante ou de fácil coleta, ter baixa variabilidade genética e ecológica, preferencialmente possuir tamanho grande, apresentar baixa mobilidade e longo ciclo de vida, dispor de características ecológicas bem conhecidas, e possibilidade de uso em estudos em laboratório.

Fauna de macroinvertebrados bentônicos fornece uma medida ideal de resposta da comunidade às perturbações ambientais e são um indicador eficaz da extensão e magnitude dos impactos da poluição em ambientes estuarinos (ENGLE; SUMMERS; GASTON, 1994; WEISBERG et al., 1997; BORJA; FRANCO; PÉREZ, 2000). Os bentos podem ser classificados de acordo com o tamanho dos indivíduos, sendo que a macrofauna bêmica é composta pelos animais com tamanho superior a 0,5 mm (DAY et al., 1989).

Espécies da fauna bentônica são, principalmente, constituídas por escavadores, detritívoros e filtradores que auxiliam nos processos de reciclagem da matéria orgânica, na aeração do sedimento e compõem um elo importante da cadeia

alimentar. Por sua estreita ligação com o sedimento, estes organismos, em áreas sob impacto, são de grande utilidade no monitoramento ambiental (SCHAEFFER – NOVELLI; CINTRÓN, 1986).

O uso de bioindicadores ou biomonitores macrobentônicos apresentam vantagens, pois fornecem medidas diretas da condição da biota e podem revelar problemas não detectados ou subestimados por outros métodos (BORJA; FRANCO; PÉREZ, 2000); a sua mobilidade limitada impede que escapem condições adversas como o acúmulo de poluentes de origem antrópica (KINGSTON et al., 1995; WEISBERG et al., 1997; PAUL et al., 2001); respondem a múltiplas condições sobre relativamente longos períodos de tempo (KINGSTON et al., 1995; RANASINGHE et al., 2002); e têm uma diversidade taxonômica que geralmente podem ser classificados em resposta funcional de diferente grupos (SMITH et al., 2001).

A toxicidade de um dado metal varia para diferentes organismos por inúmeras razões, já que a capacidade de absorção, estocagem, remoção ou desintoxicação difere consideravelmente de organismo para organismo. Portanto, as atuações conjuntas de fatores intrínsecos dos organismos e variações ambientais são responsáveis pelas diferenças encontradas nas concentrações de metais, assimiladas por diferentes grupos de organismos (KENNISH, 2000).

Os metais incorporados pelo fitobentos, principalmente quando estes se encontram em forma iônica na coluna d'água, podem refletir a concentração de metais dissolvidos na água. Em situações específicas, macrófitas e algas bentônicas, podem também refletir a variabilidade das concentrações de metais no sedimento. Isso ocorre através da competição entre os sítios de ligação das paredes celulares e partículas do sedimento contendo metais (LACERDA et al., 1992).

O trabalho de Villares, Puente e Carballeira (2002), por exemplo, sustentou a utilização de diferentes espécies de macroalgas como *Ulva* e *Enteromorpha*, como indicadores de contaminação por metais e evidencia a possibilidade de ocorrência de variações nas concentrações de diferentes elementos de acordo com as estações do ano, independentemente das concentrações destes no ambiente. Já o trabalho de Vasconcelos e Leal (2001), desenvolvido com as macroalgas *Porphyra spp.* e *Enteromorpha spp.*, demonstrou que ambas espécies de algas possuem variações sazonais similares e bem marcadas em seus fatores de concentração (CF) de Cu, Pb, Cd e Hg. Esses autores reportaram ainda variações dos CF específicas para cada metal e reproduzidas por diversos anos.

Assim sendo, macroalgas e macrófitas aquáticas vêm sendo utilizadas como ferramentas proveitosas em monitoramentos de metais e pesticidas em regiões tropicais e subtropicais (KLUMPP et al., 2002).

2.3.1 Algas

No planeta Terra, cerca de três quartos da superfície estão cobertos por mares e oceanos, nos quais a fotossíntese é realizada por vários organismos, entre eles, as algas. Existem as algas unicelulares que vivem geralmente suspensas nos corpos d'água e são consideradas planctônicas. As macroalgas, por sua vez, são multicelulares e geralmente vivem fixas, fazendo parte dos bentos (LAVRADO; IGNACIO, 2006).

Alguns fatores importantes determinam a presença das macroalgas no ambiente como: luz, nutrientes, temperatura, salinidade e substrato (LEE, 1986). São organismos fotossintetizantes e contribuem para o funcionamento dos ecossistemas costeiros, na medida em que são grandes repositores de oxigênio no meio, absorvem e transformam nutrientes inorgânicos além de fazerem parte do elo primário da cadeia alimentar. No ambiente marinho, as macroalgas servem ainda de abrigo, local de desova e alimentação para diversas espécies de animais (LAVRADO; IGNACIO, 2006; Boletim, 2007).

As macroalgas marinhas estão reunidas em três filos: Chlorophyta (algas verdes), Ochrophyta (algas pardas) e Rhodophyta (algas vermelhas).

As algas vermelhas (Rhodophyta) estão representadas por cerca de 700 gêneros e cerca de 4000 a 6000 espécies. Essas são predominantes em ambiente marinho, embora cerca de 100 espécies ocorram em ambiente de água doce (COLE; SHEATH, 1990). O cloroplasto de dupla membrana das algas vermelhas contém além de clorofila **a**, carotenos e xantofilas, ficobilinas, que mascaram a cor da clorofila e confere às rodofíceas sua coloração vermelha característica. O produto de reserva é o amido das florídeas. Uma característica importante do grupo é a ausência de centríolos e de células flageladas. A parede celular é composta por microfibrilas de celulose (em alguns casos, podendo ser substituída por manose ou xilose) e por camada mucilaginosa, composta de galactana sulfatada (ágar ou carragenana). Alguns gêneros de algas vermelhas depositam carbonato de cálcio nas paredes celulares, o que muitas vezes conferem dureza ao talo. A organização

do talo pode ser desde unicelular, rara, até filamentosa, predominante nas rodófitas (RIVIERS, 2006).

As algas pardas (Ochrophyta/Phaeophyceae) compreendem cerca de 270 gêneros e 1500 espécies (RIVIERS, 2006), sendo predominantemente marinhas. Apresentam grande diversidade do talo, podendo ser constituídos desde filamentos microscópicos até talos parenquimatosos, em forma de fita estreita, ventarola, vesículas, crostas, dentre outros. Não ocorre organização unicelular. Nesta classe são encontradas as maiores algas do planeta, a exemplo dos kelps (*Macrocystis*, *Laminaria*, *Nerocystis*). O cloroplasto presente nas células é composto por quatro membranas sendo que a mais externa envolve o núcleo. Como pigmentos fotossintéticos apresentam a clorofila **a** e **c**, fucoxantina, xantofila, que confere coloração marrom-escura característica, além de carotenos; o produto de reserva proveniente da fotossíntese é a crisolaminaria, armazenado dentro de vesículas (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2001). O flagelo presente nas células móveis (gametas ou esporos) é geralmente em número de dois, sendo um liso e outro franjado com mastigonemas tripartidos, exceto na ordem Dictyotales que apresenta um flagelo franjado (RIVIERS, 2006).

As clorofíceas (Chlorophyta) são as algas mais diversificadas quanto à organização do talo, incluindo desde formas unicelulares flageladas e não flageladas, coloniais móveis ou não, filamentosas até laminares. Estas são cosmopolitas, ocorrendo desde ambiente de água doce até o marinho. Incluem cerca de 600 gêneros e 17 mil espécies. O cloroplasto de dupla membrana presente nas células das clorofíceas contém além de clorofila **a** e **b**, carotenos e xantofilas (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2001). O produto de reserva, que é oriundo da fotossíntese, é o amido.

A divisão engloba cinco classes, Prasinophyceae, Pedinophyceae, Trebouxiophyceae, Chlorophyceae e Ulvophyceae, esta última incluindo representantes quase que exclusivamente marinhos (RIVIERS, 2006). Em Ulvophyceae os gêneros apresentam desde organização filamentosa, até talos compostos de lâminas achatadas ou formados por talos macroscópicos e multinucleados. Uma das características das Ulvophyceae é a presença de mitose fechada, na qual o envelope nuclear persiste durante todo processo de divisão celular; o fuso mitótico é persistente durante a citocinese.

Diversos estudos têm sido desenvolvidos empregando as macroalgas marinhas como indicadores de poluição (CHOPIN, 2001; LEVINE, 1984; POWEL, 1997; SCHIEWER; WONG, 2000). Alguns trabalhos têm demonstrado a capacidade de algumas espécies acumularem metais em seus talos (SHUBRET, 1984; COSTA; LISS, 1999; STAUBER; FLORENCE, 1987), sendo enquadradas como bons monitores de contaminação metálica em ambientes aquáticos (BARREIRO; REAL; CARBALLEIRA, 1993; RICE; LAPONTE, 1981; WHITTON, 1984).

Macroalgas marinhas são capazes de absorver íons de metais. Comparadas com outros biosorventes, como fungos, bactérias, fermentos e microalgas, elas têm a vantagem de estar facilmente disponível, apresentam custo baixo e maior capacidade para absorção dos metais (SANDAU et al., 1996).

A capacidade de bioacumulação de metais em algas deve-se ao fato de que a suas células têm grande área superficial com sítios ativos capazes de interagir com os íons metálicos presentes no meio. Sua superfície é composta de muitas macromoléculas como proteínas e carboidratos que têm grande facilidade de reagir com as espécies metálicas (OLIVEIRA; KLEINÜBING; SILVA, 2005). Na parede celular encontram-se os principais sítios de captação, os quais incluem amina, amida, imidazol, hidróxido, carboxilato, fosfato, tiol, tioéter, entre outros (CID et al, 1995; CRIST et al., 1981)

Sandau et al. (1996) enfatizaram que todos os oceanos são abundantes em algas marinhas e Taouil e Yoneshigue (2002) chamaram a atenção para o fato de que as comunidades de macroalgas marinhas, por serem compostas de organismos sésseis, sofrem efeitos de diversos elementos do meio circundante, o que as torna excelentes sensores biológicos das condições ambientais e das tendências evolutivas de seus ecossistemas.

Amado Filho et al. (2003), avaliando as comunidades fitobentônicas, na Baía de Sepetiba, RJ, quanto à contaminação ambiental, observaram que houve um aumento do número de espécies de macroalgas, relacionadas com a concentração de metais nos sedimentos superficiais, como, zinco e cádmio. Os autores relacionaram ainda a ausência da rodófitcea *Hypnea musciformis* com a presença de metais na área analisada, e concluíram que algas apresentaram níveis diferenciados de tolerância aos metais. Na mesma pesquisa, observaram que, nos locais onde havia concentrações altas de zinco e cádmio, havia a dominância das feofíceas *Sargassum* sp. e *Padina gymnospora*. Silva (2006), em pesquisa sobre bioadsorção

de metais, por *Sargassum* sp., também correlacionou a presença dessa alga com a presença do metal chumbo.

As algas possuem capacidade de captar e acumular íons metálicos a partir da superfície de suas células; sendo que alguns desses podem funcionar como micronutrientes essenciais (VILLARES; CARBALLEIRA, 2004). Tal fato, aliado ao baixo custo de produção da biomassa, despertou-se o interesse do uso dessa matriz em Química Analítica de Elementos Traço (VIDOTTI; ROLEMBERG, 2004).

2.3.2 Fanerógamas

Assim como as macroalgas marinhas, as fanerógamas marinhas (gramas marinhas) propiciam importante habitat para inúmeras espécies de peixes e invertebrados na zona costeira, além de funcionarem como indicadores ambientais (SHORT et al., 2006).

Atualmente 12 gêneros (englobando 58 espécies) de gramas marinhas foram descritos para o mundo (WAYCOTT; WALKER; JAMES, 1996), dos quais três ocorrem na costa brasileira: *Halodule* (Cymodoceaceae), *Halophila* (Hydrocharitaceae) e *Ruppia* (Rubiaceae) (SHORT; COLES; PERGENT-MARTINI, 2001). Na costa nordestina, uma das espécies mais comum é *Halodule wrightii*. Essas crescem em áreas abrigadas a moderadamente abrigadas e em substrato que varia de areia a lama. São usualmente encontradas na zona entre marés até cerca de 10 m de profundidade (LABOREL-DEGUEN, 1963).

Os sistema de raízes e rizomas encontrado nessas plantas geralmente unem e estabilizam o sedimento do fundo, e suas folhas desviam a corrente marinha (WARD; KEMP; BOYNTON, 1984; FONSECA; FISHER, 1986). Por crescerem em águas rasas na zona costeira, as gramas marinhas são suscetíveis a numerosos impactos antrópicos. Lacerda e Resende (1986) estudando a distribuição dos metais Zn, Cu, Mn, Fe e Pb, provenientes da poluição costeira, observaram diferentes concentrações desses elementos nas suas distintas partes. Segundo os autores, o índice de concentração de metais foi elevado, mostrando sua importância no ciclo dos metais e como biomonitor ambiental.

Outros autores (AMADO FILHO et al., 2004; AMADO FILHO e PFEIFFER, 1998; CREED e AMADO FILHO, 1999) também avaliaram a concentração e

bioacumulação de metais por esta grama marinha e seu potencial uso como bioindicador ambiental para metais

2.4 PROCEDIMENTOS PARA DETERMINAÇÃO ELEMENTAR EM MACROALGAS E FANERÓGAMAS MARINHAS

Na atualidade, muitos trabalhos são desenvolvidos com intuito de avaliar a concentração elementar em macroalgas marinhas. Geralmente, as amostras passam por processos diversos de tratamento a fim de determinar os elementos, sendo escolhidos em função de: método utilizado, objetivos e faixas de concentração elementar nas amostras. Na Tabela 1 são observados procedimentos propostos em alguns trabalhos na literatura.

Um fator importante na escolha do procedimento de preparo de amostra é sua adequação à técnica de quantificação a ser utilizada. O ideal é que esta etapa seja rápida, eficiente, com níveis de contaminação que não interfiram nos resultados, apresente menores custos, tenha alta frequência analítica e seja ambientalmente menos impactante.

Como a maioria das técnicas disponíveis atualmente necessita que a amostra seja líquida, a transformação do seu estado físico tem que estar bem relacionada com a fração de analitos disponíveis para determinação. Assim, a espécie química tem que se apresentar numa condição apropriada para análise no método de determinação a ser aplicado.

A aplicação mais comum e eficiente para se quantificar uma espécie química, no caso de metais, é fazer a mineralização ácida. Normalmente, ácido nítrico é empregado como oxidante sozinho ou combinado com outros ácidos (p. ex., ácido sulfúrico e ácido clorídrico) ou, ainda, com peróxido de hidrogênio. Esse procedimento normalmente usa grandes quantidades de ácido, além de estar suscetível a perdas por volatilização de analitos e/ou contaminação da amostra (ARRUDA; SANTELLI, 1997).

Tabela 1 – Trabalhos sobre determinação de metais em macroalgas e fanerógamas marinhas descritos na literatura

Autores	Elementos	Coleta	Procedimento	
			Preparo amostra	Técnica
Stengel; McGrath; Morrison; 2005	Cu, Fe, Mn	3 pontos da Baía Galway - Irlanda	Micro-ondas com HNO ₃ e H ₂ O ₂	F AAS
Wallestein et al., 2008	Ca, Cd, Co, Cs, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Zn	3 diferentes condições ecológicas ilha São Miguel	Micro-ondas com HNO ₃ e H ₂ O ₂	HR-ICP-MS
Amado Filho et al., 1999	Zn, Cd	2 pontos Baía Sepetiba, RJ, por 8 anos.	Calcinação a 420 °C e digestão HNO ₃ . Solução redissolvida em HCl	F AAS
Pérez et al., 2007	As, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Co, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Se, V, Zn	3 pontos Golfo São Jorge, Patagônia	Bomba digestão (HNO ₃) em micro-ondas. 1 min em 1200W.	ICP OES
Phaneuf et al., 1999	As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn	10 pontos ao longo de 3 regiões do Canadá	HNO ₃ em Bombas Teflon por 16 h a 120 °C	ICP MS
Amado Filho et al., 2008	Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	3 locais da BTS com intensa atividade industrial	Digestão HNO ₃ e HCl	F AAS
Leal et al., 1997	Cd, Cu, Hg, Pb	Oporto, Portugal, por 8 meses	Digestão Micro-ondas com HNO ₃	F AAS
Malea; Boubonari; Kevrekids, 2008	Fe, Zn, Cu, Pb, Cd	Lagoa costeira do Mediterrâneo	Digestão em vaso de teflon com HNO ₃ /HClO ₄ (4:1)	GF AAS
Hédouin et al., 2008	Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn	Lagoa Nova Caledônia (Ilha tropical do Pacífico)	Digestão HNO ₃ /HCl/HF <i>overnight</i> e micro-ondas (T máx. 115°C e t total 30 min)	ICP OES e ICP-MS
Fytianos; Evgenidou; Zacharidis, 1999	Cu, Cd, Pb, Fe, Zn, Mn, Ni	Golfo Thermaikos, Grécia	Digestão com HNO ₃ /HClO ₄	ET AAS
Sawidis et al., 2001	Cu, Mn, Ni, Zn	5 pontos no Mar Egeu	Digestão com HNO ₃	ET AAS
Runcie; Riddle, 2004	Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn	Leste da Antártica	Digestão com HNO ₃ e HCl	ICP-MS
Al-Homaidan, 2007	Cu, Fe, Zn, Cd, Pb, Ni	Golfo Árabe	Digestão com HNO ₃	AAS
Boubonari; Malea; Kevrekids; 2008	Zn, Cu, Pb, Cd	Mar Egeu	Digestão em vaso de teflon com HNO ₃ /HClO ₄ por 12 h	F AAS
Tuzen et al., 2009	Cu, Zn, Mn, Fe, Cr, Ni, Se, Cd, Pb, Co	Mar Negro, Turquia	Digestão Micro-ondas (P máx. 550W, T total 23 min), com HNO ₃ /H ₂ O ₂	GF AAS
Zbikowski; Szefer; Latala, 2007	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, K, Na, Ca, Mg	Águas do Báltico sul com fortes interferências industriais	Digestão vaso Teflon sob micro-ondas (HNO ₃)	F AAS

2.4.1 Digestão ácida assistida por radiação micro-ondas

Sistemas de decomposição podem ser descritos como sistemas abertos ou fechados. Sistemas abertos têm grandes inconvenientes como possibilidade de perdas e contaminações, bem como estar em pressão ambiente e assim não ser capaz de decompor toda amostra. Dessa forma, faz-se necessário a utilização de ácidos que atinjam temperaturas mais elevadas, como é o caso do ácido sulfúrico, o qual, a depender da técnica a ser utilizada, proporciona interferências de matriz, as quais estão associadas às etapas dos processos de: nebulização, transporte, dessolvatação, vaporização, atomização, ionização, excitação e emissão, se em ICP OES, por exemplo.

As propriedades físicas da amostra em solução são responsáveis pela mudança na velocidade com que a amostra é transportada para a fonte de excitação e pela formação do aerosol. Assim, deve-se levar em consideração: a viscosidade, a tensão superficial e a presença de sólidos em suspensão. Para contornar este tipo de interferência é recomendável que se prepare padrões com composição semelhante à das amostras. Em digestão por sistemas abertos a frequência analítica é relativamente alta, apresenta um custo baixo, além de que permite o uso de maiores quantidades de amostra, permitindo a quantificação mais eficiente dos analitos (MAICHIN; ZISCHKA; KNAPP, 2003)

Para superação de alguns inconvenientes dos procedimentos de decomposição ácida em sistemas abertos, muitos trabalhos são desenvolvidos utilizando sistemas fechados. O tempo gasto nessa etapa é menor, quando comparado a sistemas abertos, já que a pressão é maior e a eficiência da decomposição se eleva. Também, há uma diminuição das perdas e contaminações (KINGSTON; JASSIE, 1986).

Dessa forma, o uso de uma fonte de energia que acelere o processo e tenha um controle maior de temperatura e pressão é bastante utilizado atualmente, como a radiação micro-ondas. A energia micro-ondas é uma radiação eletromagnética não-ionizante que provoca movimento das espécies em solução pela migração de íons e/ou rotações de dipolo, causadas pelo elevado número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna (ARRUDA; SANTELLI, 1997).

Devido a esse mecanismo ocorre o aquecimento, sendo que o mesmo não é produzido por fonte externa de aquecimento, mas sim, pela interação entre as micro-

ondas e as moléculas da amostra, tendo a necessidade de haver a presença de moléculas polares e íons em solução para que o aquecimento ocorra (ARRUDA; SANTELLI, 1997).

O equipamento utilizado para o desenvolvimento desse procedimento consiste em seis componentes principais. São o gerador de micro-ondas ou magnetron, o guia de ondas, a cavidade, o agitador (para espalhar as ondas), um circulador e um exaustor de ar (KINGSTON; JASSIE, 1988 apud ARRUDA; SANTELLI, 1997).

Assim, o emprego de micro-ondas, como fonte de energia em sistemas fechados para a mineralização de amostras, apresenta-se hoje como uma alternativa aos procedimentos convencionais, já que reduz o tempo de preparo de amostras e os problemas associados com perdas dos componentes mais voláteis e contaminação.

Além disso, conforme Marquez (2001), o uso de radiação micro-ondas na digestão de amostra é mais eficiente que os sistemas convencionais, já que possui melhor controle de energia fornecida às amostras para diferentes períodos de tempo de digestão, bem como o sistema fechado resulta em temperaturas e pressões altas e reproduzíveis.

Segundo Branch et al. (1991), a digestão seguida da determinação multielementar por ICP OES ou ICP-MS é a rota mais comum e mais rápida de se obter a máxima informação a respeito de uma amostra. A técnica ICP OES permite a determinação de elementos tais como Cu, Fe, Ca, Mg, Zn e etc., enquanto a técnica de ICP-MS é mais adequada para a determinação de elementos em baixas concentrações (V, Cr, Tl, Pb, etc.).

2.4.2 Técnicas espectroscópicas: ICP OES x ICP-MS

As técnicas, comumente utilizadas para determinação da concentração elementar, são as espectroscópicas. Os métodos espectroscópicos de análise são baseados na medida da quantidade de radiação emitida ou absorvida pelas moléculas ou pelas espécies atômicas de interesse (SKOOG et al., 2006).

Dentre as diferentes técnicas de espectrometria atômica, diversos princípios físicos diferentes são explorados para determinação de vários elementos, como por exemplo, absorção, emissão ou fluorescência atômica, difração de raios-X, entre

outros. Entretanto, as técnicas mais empregadas rotineiramente são aquelas que envolvem absorção atômica (F AAS, CV AAS, HG AAS e ET AAS), emissão óptica (ICP-OES) e espectrometria de massas (ICP-MS).

Nas amostras ambientais, os elementos metálicos apresentam-se normalmente em concentrações traço. Dessa forma, a escolha da técnica é limitada àquelas onde o limite de detecção deve estar correlacionado com as concentrações das amostras. Assim, a concentração mínima detectada por uma determinada técnica analítica é um parâmetro relevante na sua escolha para a determinação de metais.

Na década de 1980 foi desenvolvida a técnica de ICP-MS, consolidada na década de 1990, que, juntamente com ICP OES, são hoje as mais empregadas para análises de rotina (MIEKELEY; CARNEIRO; SILVEIRA, 1998), devido à capacidade multielementar de análise, ampla faixa de concentração dinâmica e boa velocidade analítica. Além disso, através delas, é maior o número de elementos que podem ser detectados e a sua concentração medida, se comparadas com outras técnicas.

Apesar das técnicas ICP OES e ICP-MS serem parecidas no sentido de possuírem sistema de aspiração e nebulização similares, além da presença de plasma como fonte de formação de espécies, a detecção de analitos é feita de forma diferenciada. A técnica ICP OES tem um detector para linhas espectrais emitidas pelos analitos, enquanto a ICP-MS tem uma interface com um espectrômetro de massas. Assim, conseqüentemente, as interferências para cada um são distintas, além de serem técnicas com limites de detecção diferentes (na faixa $\mu\text{g L}^{-1}$ para ICP-MS e mg L^{-1} para ICP OES).

A ICP OES é baseada na medida da intensidade da radiação emitida de espécies presentes na amostra, a qual é transformada em aerossol na nebulização e depois conduzido até o plasma onde átomos e íons dos elementos são excitados para níveis maiores de energia. Os elétrons excitados, ao retornarem ao estado fundamental, sofrem o processo de relaxação e emitem luz (fótons) com radiações em comprimentos de ondas característicos. Os elétrons da espécie emitem linhas espectrais, tantas quantas forem suas possíveis transições. Ao se decompor em monocromador ou policromador, a radiação selecionada é direcionada para um detector (normalmente fotomultiplicador, de estado sólido ou arranjo de detectores) (SKOOG, et al., 2006).

No equipamento de ICP-MS, a interface da amostra e extração de íons consiste em dois cones metálicos de alta resistência, produzidos normalmente com Ni ou Pt, que são colocados após o plasma, em sequência, com um orifício no cume para fazer a amostragem. Nos espectrômetros de massas, os íons são dirigidos de forma a obter a separação e detecção deles. Após formação dos íons, estes são conduzidos até o analisador de massas através da aplicação de campos eletromagnéticos estabelecidos entre placas com diferentes potenciais. A separação espacial dos íons de diferentes razões massa/carga ocorre por desvio de trajetória devido à ação de campos magnéticos e elétricos. A separação dos íons pode ser temporal, como no caso dos quadrupolos, o qual atua como um filtro, conduzindo um íon após o outro até o detector (GINÉ, 1999).

Todos esses processos ocorrem em compartimentos mantidos sob vácuo. A pressão na interface deve ser baixa para evitar colisões e reações. Assim, no interior do equipamento, onde há a separação das espécies (quadrupolo ou hexapolo) há a formação de vácuo até a chegada dos analitos no detector (GINÉ, 1999), conforme Figura 2.

As interferências espectrais em ICP OES devem-se à emissão de radiação eletromagnética dos interferentes nas linhas espectrais dos elementos de interesse. Estas interferências podem ser oriundas da emissão de outro elemento com uma linha espectral próxima ao comprimento de onda de interesse (menores que 1 u.m.a) ou emissão dos constituintes da amostra. Efeitos de matriz, de ácidos e de ionização também são observados (GINÉ, 1998).

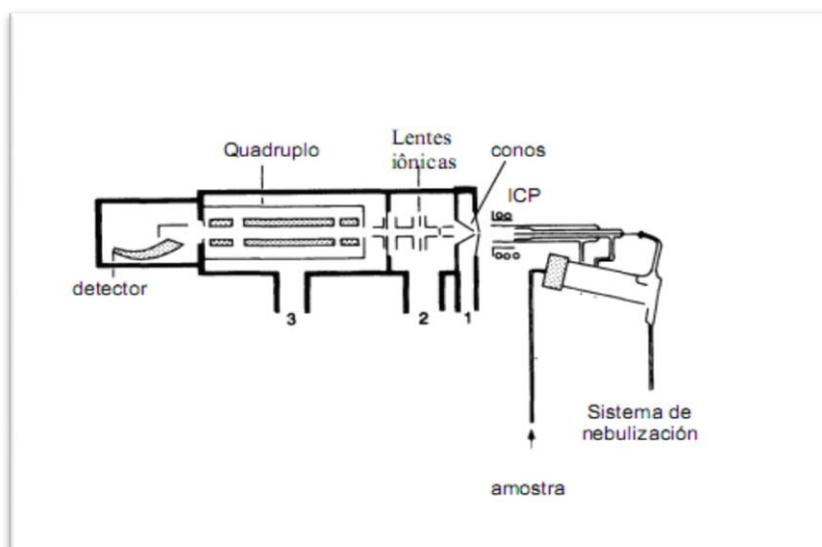


Figura 2. Diagrama do sistema ICP-MS. 1, 2 e 3 representam as três etapas do vácuo. (Giné, 1999)

As interferências espectrais ocorrem no ICP-MS quando as razões m/z dos íons diferem em menos de 1 u.m.a. A depender da origem, podem ser de dois tipos: por sobreposições de sinais de isótopos de diferentes elementos com a mesma m/z nominal (isobáricas), como por exemplo ^{112}Cd (24,1%), ^{114}Cd (28,7%), ^{116}Cd (7,5%) com ^{112}Sn (1,0%), ^{114}Sn (0,7%), ^{116}Sn (14,5%); e, na outra, incluem-se as interferências causadas por íons com carga dupla ou íons contendo mais de um átomo (interferência poliatômica).

Uma alternativa que tem sido utilizada para minimização de interferências poliatômicas é o dispositivo cela de colisão (DRC - Dynamic Reaction Cell) e/ou reação (CC - Collision Cell), em que é aplicado gás inerte e/ou reativo a ser bombardeado na amostra, antes da separação de analitos em quadrupolo, eliminando assim as interações formadas por diferentes íons. Se a entalpia envolvida na reação for maior que a energia envolvida na ligação, haverá um rompimento da espécie formada. O gás colisional mais comumente utilizado é o He, enquanto para reação H_2 e NH_3 (FELDMANN; JAKUBOWSKI; STUEWER, 1999)

Para aumentar a eficiência da atenuação de interferências poliatômicas, um arranjo de lentes que controla a entrada de íons por virtude de sua energia tem sido utilizado. A célula pós-arranjo cristalino ajuda na discriminação e transmissão de energia de íons do analito em condições de discriminação da energia cinética (KED), estabelecendo uma barreira de potencial entre a cela e o analisador de massas (COTTA; ENZWEILER, 2009). Um método conveniente para avaliar a eficácia de discriminação energia cinética para a remoção de espécies de óxido de metal é através da medição da relação intensidade de sinal de óxido de cério (CeO^+) ao cério (Ce^+). O cério é escolhido porque tem uma afinidade particularmente elevada para a formação de óxido de cério e tem um vínculo muito forte que não é facilmente dissociado no plasma (entalpia de ligação $\text{CeO} = 795 \text{ kJ mol}^{-1}$) (THERMO).

Um modo de ajustar o sistema de KED é controlando a potência aplicada ao hexapole bias, numa faixa de 1,5 a 2,0 V, prevenindo que íons com baixa energia cinética ultrapassem a barreira de potencial aplicada, suprimindo sinal de algumas espécies poliatômicas ainda existentes (BOULYGA; DIETZE; BECKER, 2001).

Já as interferências não espectrais podem ser de natureza física ou química e afetam a precisão e exatidão analítica. Esse tipo de interferência pode refletir-se tanto no aumento como na supressão do sinal analítico. As interferências não espectrais estão essencialmente relacionadas com a composição da matriz, com a

concentração total de sólidos dissolvidos na amostra e com a presença de elementos facilmente ionizáveis (TAYLOR, 2001). Assim, esses interferentes acabam por ocasionar variações de sensibilidade da técnica ao longo da análise.

Para interferências não espectrais, uma solução é o uso de padrão interno que tem por função monitorar e corrigir essas interferências. A correção só é possível se o padrão e o analito sofrerem os mesmos efeitos. Dessa forma, para uma análise multielementar, o uso de vários padrões internos é aconselhado. Os efeitos de supressão ou aumento de ionização dos analitos ocorrerá também para os padrões internos que possuem potencial de ionização semelhante ao do analito (GINÉ, 1999).

Entretanto, apesar do número crescente de trabalhos desenvolvidos com ICP-MS, há menos estudos de procedimentos validados com a técnica quando comparada com outras (como ICP OES, por exemplo), provavelmente porque é uma técnica mais recente que àquela, de alto custo de aquisição e manutenção, além de também ser sofisticada, onde recursos humanos adequadamente treinados e capacitados não estão ainda amplamente disponíveis.

2.5 QUIMIOMETRIA

Para desenvolvimento de testes de análise, é importante conhecer os fatores que mais interferem no método a ser aplicado. Após a determinação das espécies de interesse, outro importante passo a seguir é saber como tratar os resultados, fazer comparações, se necessário, para construir e/ou inferir conclusões reais e cabíveis. O uso de ferramentas quimiométricas é essencial no aperfeiçoamento de procedimentos de análise, bem como no tratamento de dados.

A quimiometria é a parte da química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para definir ou selecionar as condições ótimas de medidas e experiências e permitir a obtenção do máximo de informações a partir da análise de dados químicos. Dessa forma, o desenvolvimento de um procedimento analítico torna-se mais rápido, simplificado, com mais expressividade, além de fazer uma classificação das espécies químicas e interpretação de dados por reconhecimento de padrões (BRUNS; FAIGLE, 1985).

Assim, a quimiometria possui vários ramos, dentre os quais se tem a etapa anterior às análises, com predição de modelos, e a posterior, para classificação e interpretação de resultados. Este último estará descrito a seguir.

Devido aos fenômenos a serem estudados a partir de dados coletados ou mensurados em muitas variáveis, os métodos estatísticos delineados para obter informações a partir destes conjuntos de informações, são denominados de métodos de análises multivariados.

Sendo assim, os objetivos gerais, para os quais a análise multivariada conduz são: i) redução de dados ou simplificação estrutural: o fenômeno sob estudo é representado da maneira mais simples possível, sem sacrificar informações valiosas e tornando as interpretações mais simples; ii) ordenação e agrupamento: agrupamento de objetos (tratamentos) ou variáveis similares, baseados em dados amostrais ou experimentais; iii) investigação da dependência entre variáveis: estudos das relações estruturais entre variáveis, iv) predição: relações entre variáveis devem ser determinadas para o propósito de predição de uma ou mais variável com base na observação de outras variáveis; v) construção e teste de hipóteses (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

Grandes conjuntos de dados possuem um sério obstáculo para qualquer tentativa de extração de informações visuais pertinentes aos mesmos. Muitas das informações contidas nos dados podem ser obtidas por análises exploratórias. Estas podem ser por métodos supervisionados ou não supervisionados em que se baseiam quando amostras do mesmo tipo são semelhantes, havendo diferenças entre distintos tipos de amostras e que as similaridades e desigualdades se refletem nos dados de caracterização das amostras. Dois métodos não supervisionados onde não se tem conhecimento prévio das características de classificação das amostras são definidos a seguir.

A Análise dos Componentes Principais, PCA, é uma técnica de análise que tem por finalidade básica a redução de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais (MATOS et al., 2003). A PCA decompõe uma matriz de dados X (onde as m linhas são as amostras e as n colunas, as variáveis) de posto ("rank") h , em uma soma de h matrizes de posto igual a 1.

Como método matemático de tratamento de dados, a PCA tem como objetivo uniformizar e reduzir a dimensão dos dados originais, reduzindo o número de variáveis da matriz original dos valores envolvidos no modelamento. É

considerada como um método exploratório porque auxilia na elaboração de hipóteses que abrangem todos os dados coletados ou obtidos, sendo capaz de separar informações de diferentes graus de importância (FERREIRA et al., 2002; MARTENS; NAES, 1989).

Em PCA, os agrupamentos das amostras definem a estrutura dos dados através dos gráficos de *scores* e *loadings*, cujos eixos são as componentes principais (PCs), nos quais são projetados os dados. Os *scores* fornecem a composição das PCs em relação às amostras e os *loadings* fornecem essa composição em relação às variáveis. Sendo as PCs ortogonais, é possível verificar as relações entre amostras e variáveis pelos dois tipos de gráficos formados. Assim, também pode-se estimar a influência de cada variável em cada amostra, também utilizada para divulgar a importância da mesma (SENA et al., 2000)

Outro método de análise exploratória é a análise hierárquica de agrupamentos (HCA). Esta é baseada em um processo hierárquico em que pares semelhantes são agrupados, até reunião de todos os dados, diminuindo sua matriz. Seu objetivo é exibir os dados em um espaço bidimensional de maneira a enfatizar os seus agrupamentos e padrões naturais. A distância entre os pontos (amostras ou variáveis) reflete a similaridade de suas propriedades (BUSSAD, 1990 apud FERREIRA et al., 2002).

Essa técnica de agrupamento interliga as amostras por suas associações, produzindo um gráfico, denominado dendograma. A suposição básica de sua interpretação é esta: quanto menor a distância entre os pontos, maior a semelhança entre as amostras. Os dendogramas são especialmente úteis na visualização de semelhanças entre amostras ou objetos representados por pontos em espaço com dimensão maior do que três, onde a representação de gráficos convencionais não é possível (MOITA; MOITA NETO, 1998)

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 DADOS SOBRE COLETA

As coletas foram feitas em pontos espaciais distintos da BTS, visando realizar uma caracterização quanto a distribuição de elementos nas amostras. Foram realizadas amostragens em seis localidades (Figura 3): Praia da Ribeira (Salvador), Praia de Caboto (Candeias), Ilha de Bimarras (São Francisco do Conde), Praia da Penha (Vera Cruz – Ilha de Itaparica), Salinas da Margarida (Salinas da Margarida), Praia de Botelho, em Ilha de Maré (Salvador). Como muitas algas vivem fixadas sobre recifes e corais, a coleta foi realizada em período de entre marés.

Foram realizadas duas amostragens por período (seco e chuvoso), visando avaliar a possível influência sazonal sobre os resultados. Caboto foi a única localidade onde houve apenas uma amostragem para cada período.

3.1.1 Descrição dos pontos de amostragem

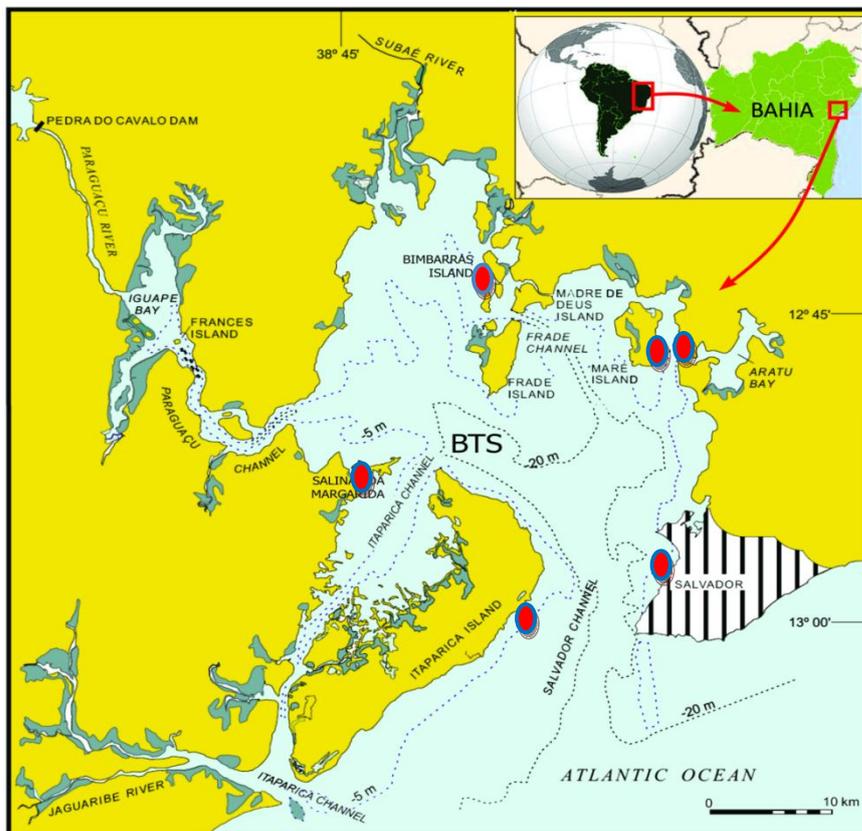


Figura 3. Localização, com marco em vermelho, dos pontos de coleta (LESSA et al., 2001 modificado)

3.1.1.1 Ilha de Itaparica - Praia da Penha

A Ilha de Itaparica é a maior Ilha da BTS. Na parte voltada para o oceano, apresenta uma cadeia de recifes, numa extensão de 15 km, formando piscinas naturais (Figura 4). A Praia da Penha está localizada na costa leste da ilha, na região nordeste, num dos pontos mais próximos da cidade de Salvador. Possui várias falhas na muralha de recifes de franja, formando uma pequena enseada, área com sedimento arenoso e carbonático.

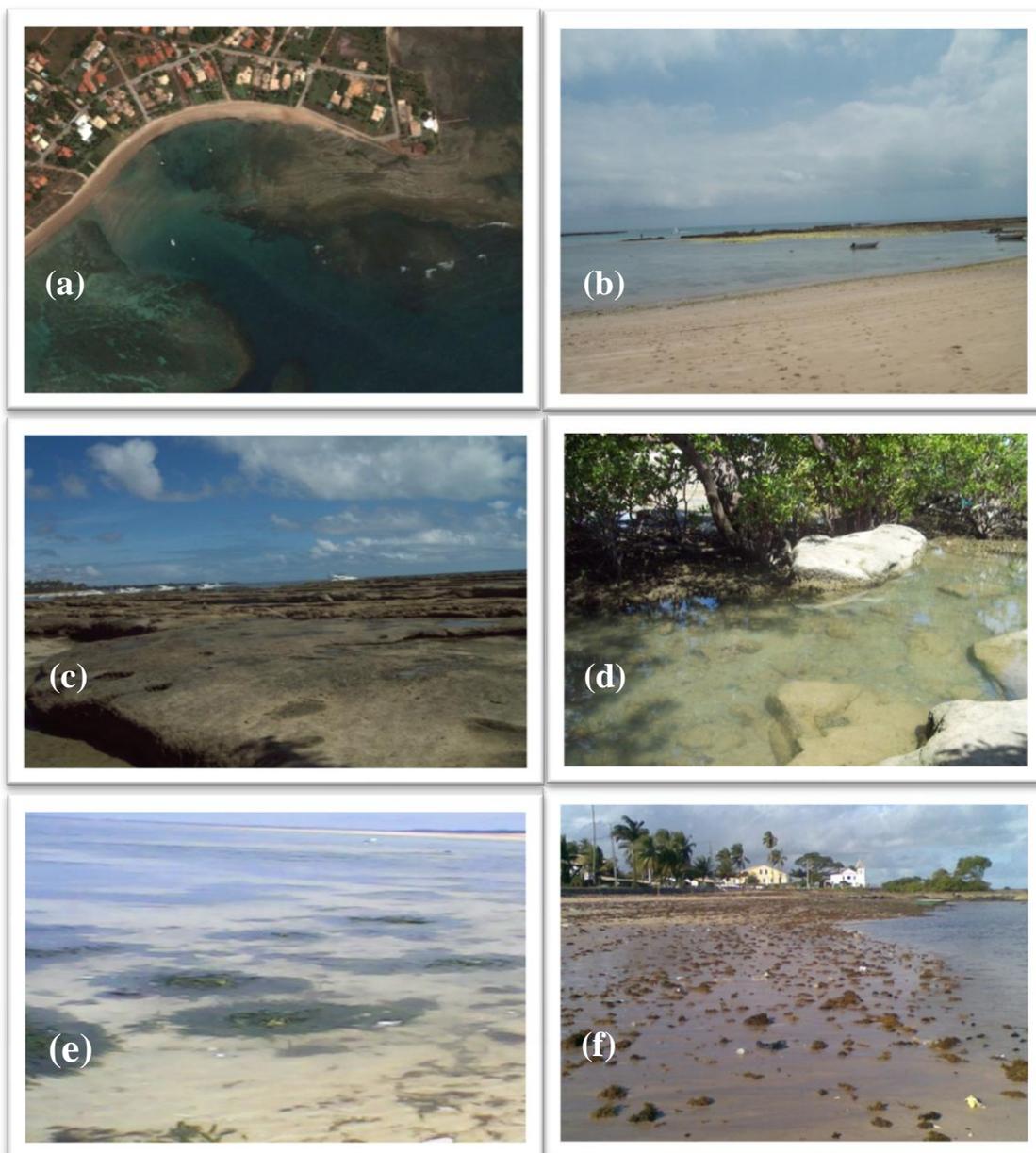


Figura 4. Praia da Penha: (a) imagem de satélite (Google), (b) maré baixa, (c) recife, (d, e, f) vegetação aquática

3.1.1.2 Praia de Caboto

Esta praia localiza-se no município de Candeias, a aproximadamente 45 quilômetros de Salvador, na região nordeste da BTS, ao lado da Baía de Aratu. As águas possuem uma salinidade menor que em outros pontos, caracterizada pela presença de mangues, não havendo grande diversidade de macroalgas marinhas no local.

É conhecida como praia do museu por causa da construção do Museu Wanderley de Pinho, nome dado ao último dono do local, atualmente em reforma. Neste, funcionava o antigo Engenho Freguesia (Figura 5 a) construído no século XVI quando a primeira sesmaria foi concedida ao português Sebastião Álvares, que ostentava o título de Cavalheiro da Casa do Rei de Portugal, Barão de Cotegipe, em 1560, sendo uma das primeiras regiões do Brasil a assistir ao florescimento da economia açucareira.

Atualmente, a região ainda é bastante importante economicamente. Nela é extraída grande quantidade de petróleo, sendo refinado na Refinaria Landulpho Alves, pertencente ao município de São Francisco do Conde. É caracterizada pela presença do Porto de Aratu, administrado pela CODEBA, que é responsável por cerca de 60% de toda a carga movimentada em modal marítimo da Bahia, servindo como principal meio de escoamento da produção e da entrada de produtos de diversos complexos industriais do Estado. Em 2009, foi inaugurada uma grande usina de biodiesel com capacidade de produzir mais de 50 milhões de litros do produto ao ano.

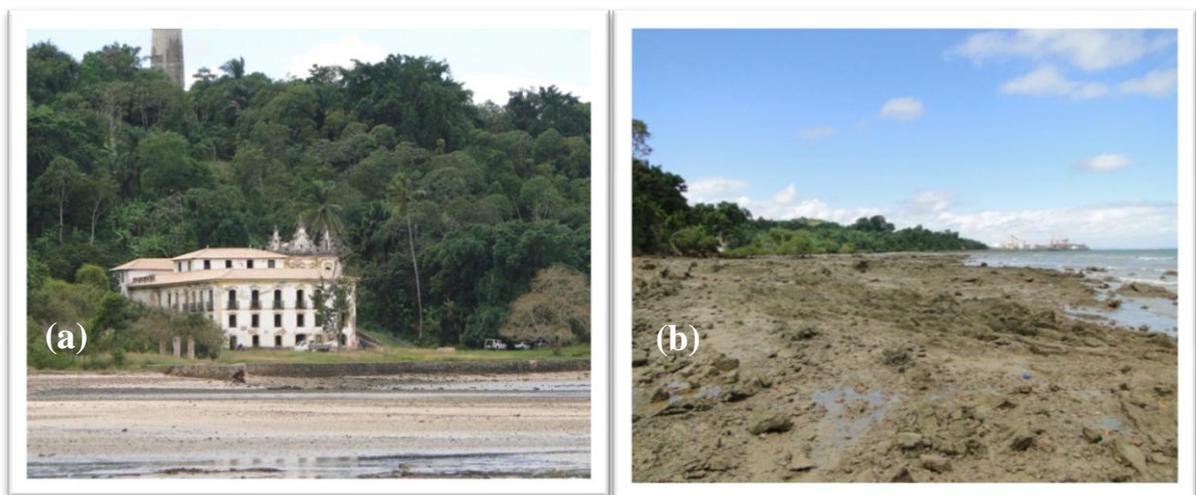


Figura 5. Praia de Caboto: (a) Museu Wanderley de Pinho, (b) vista do período entre marés

3.1.1.3 Ilha de Maré – Praia de Botelho

Esta ilha pertence ao município de Salvador, na porção nordeste da BTS. A sua costa leste fica defronte ao Porto de Aratu (Figura 6 c-d), onde se localiza o ponto de amostragem, a Praia de Botelho. A população vive da pesca, mariscagem, artesanato, além de servir de mão-de-obra para o porto. A vegetação é densa, com vasta extensão de Mata Atlântica, mangueiras e coqueiros e o sedimento é lamoso.



Figura 6. Ilha de Maré: (a) vista da ilha, (b) praia na maré baixa, (c, d) Indústrias defronte à praia, (e) área de mangue com sedimento lamoso, (f) remanescente de mata atlântica e substrato rochoso

3.1.1.4 Praia da Ribeira

A Ribeira é um bairro de Salvador que fica localizado na porção leste da BTS. Nela encontra-se a enseada de Tainheiros (Figura 7), caracterizada por porto protegido, com meso-maré de 2 a 3 m de amplitude.

No final da década de 60, a Bahia começava a industrializar-se e, onde hoje é o Saveiro Clube, passou a funcionar um grande depósito da Cervejaria Carlsberg, uma indústria escandinava aqui recém instalada. No início da década de 70, foi montado um estaleiro no lado leste da Enseada dos Tainheiros para fabricar catamarãs.

A Ribeira fica próxima ao bairro de Lobato onde, no final da década de 1930, foi encontrado petróleo para exploração. Além disso, na Enseada dos Tainheiros uma fábrica de soda-cloro, a Companhia Química do Recôncavo (CQR) – atualmente funcionando em Camaçari – despejava células eletrolíticas de mercúrio em uma área de pesca e de cata de mariscos onde hoje existe a localidade de Joanes, no subúrbio ferroviário do Lobato. Hoje, na Ribeira, são encontradas algumas indústrias como de gases e transformadoras de granito.

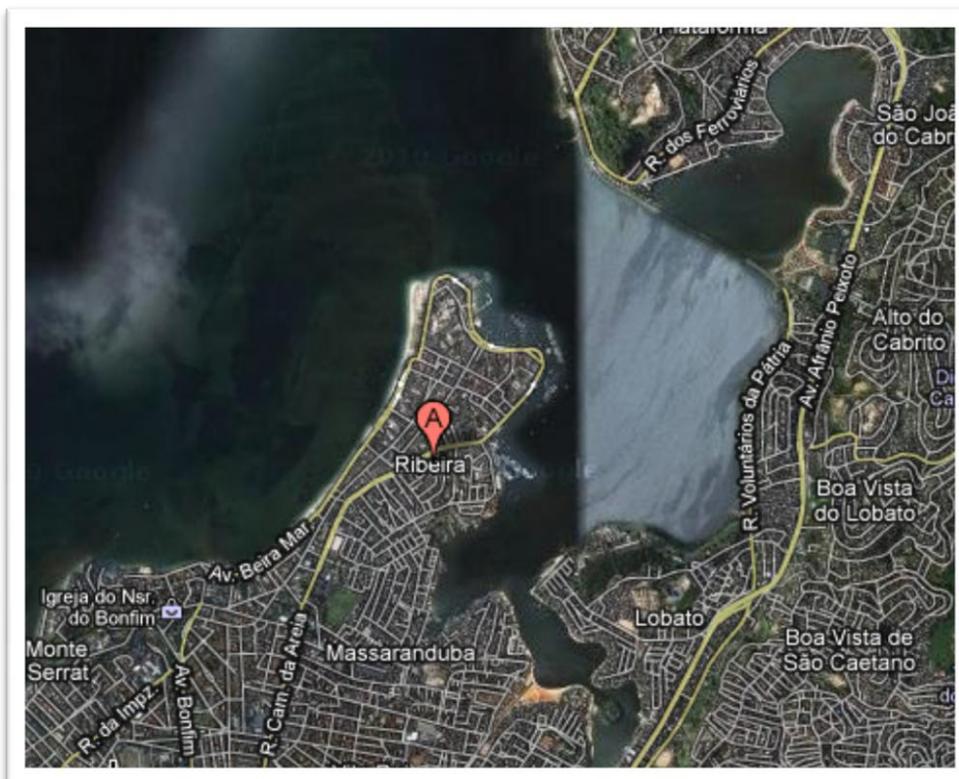


Figura 7. Foto de satélite da Enseada de Tainheiros (Google)

3.1.1.5 Salinas da Margarida

Salinas da Margarida é um município do estado da Bahia, localizado na porção oeste da BTS. É uma região de mangue e há remanescentes da Mata Atlântica. A localidade tem esse nome, pois, em 1881, foram inauguradas salinas no aldeamento do Porto da Margarida, iniciando a industrialização do sal na região. Além das salinas, a exportação da piaçava nativa e do dendê e pesca são as principais atividades econômicas do local (Prefeitura Municipal de Salinas).

Hoje, além do turismo, as principais fontes econômicas da cidade são a mariscagem e grandes criadouros de camarões, sendo este último uma prática que devolve para o ambiente uma água contaminada com antibióticos e diversos outros produtos químicos.



Figura 8. Imagem da praia de Salinas da Margarida na maré baixa

3.1.1.6 Ilha de Bimbarras

Esta ilha pertence ao Município de São Francisco do Conde. Enquadra-se como a nona ilha da BTS em tamanho, com 174 hectares de área. Dista de Salvador em 17 milhas náuticas e fica a 400 m do continente. Toda a área de cobertura vegetal natural da ilha foi transformada em reserva de preservação com registro no Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA).

O turismo é limitado e possui uma fazenda ao centro com atividade pecuária, cultivo de árvores frutíferas tropicais e maricultura. Possui grande extensão de Mata Atlântica em estado médio de regeneração. Possui também grandes faixas de manguezais, com sedimento lamoso em grande parte.

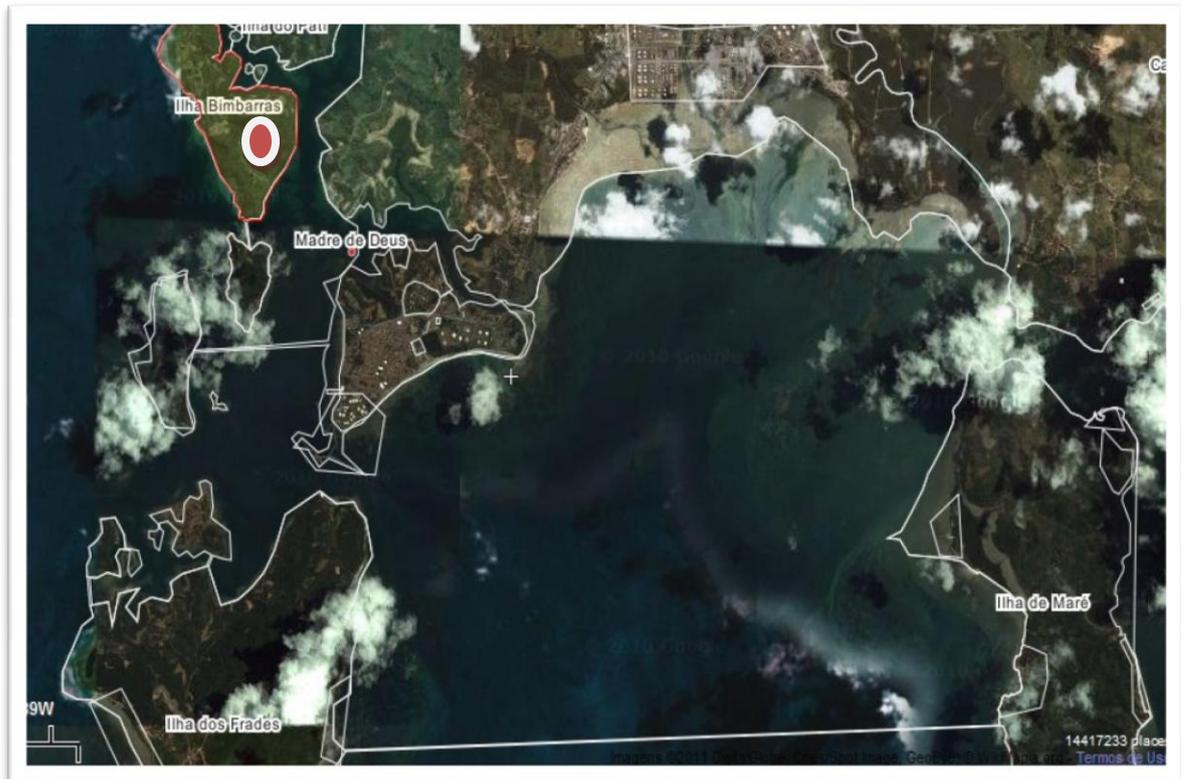


Figura 9. Localização de Bimbaras via satélite (Google)

3.1.2 Clima e índices pluviométricos da BTS

A caracterização dos períodos seco e chuvoso, na área estudada, foi realizada a partir de dados fornecidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). Para avaliar o perfil de chuvas nos diferentes pontos de coleta, os dados climatológicos de algumas regiões de influência da BTS, no período de 1961 à 1990, podem ser visualizados na Figura 10.

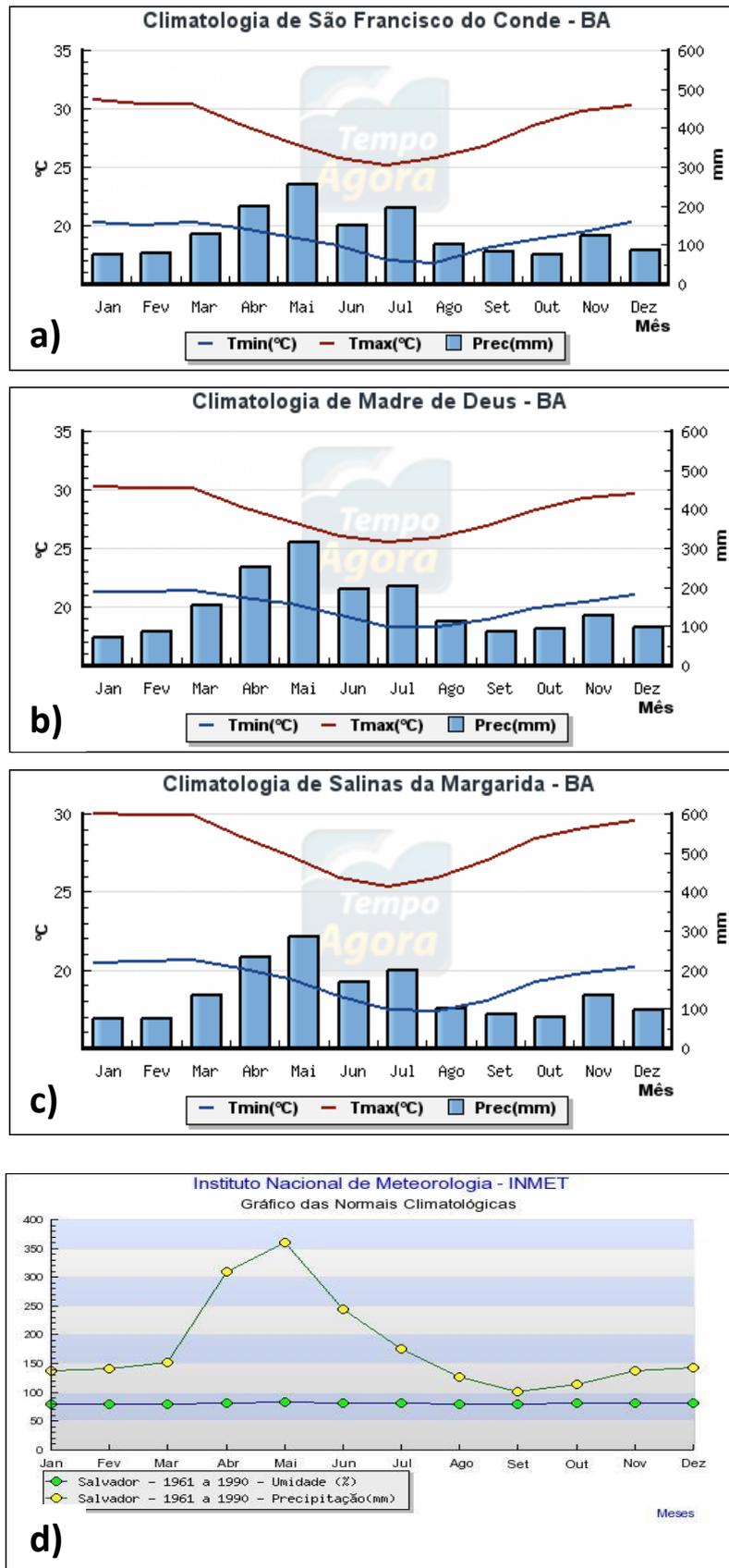


Figura 10. Gráficos climatológicos para os municípios de: a) São Francisco do Conde, b) Madre de Deus, c) Salinas da Margarida, d) Salvador. Fontes: Tempo agora e INMET.

Dessa forma, pode-se perceber que as localidades selecionadas apresentam perfis de temperatura e de chuvas similares, salvo suas intensidades. Os meses de outono são os que apresentam maiores índices pluviométricos e que janeiro, fevereiro e agosto a outubro ocorrem os menores índices. A umidade em Salvador mantém-se constante ao longo do ano. Em 2010, a média mensal de chuvas para Salvador pode ser visualizada na Figura 11.

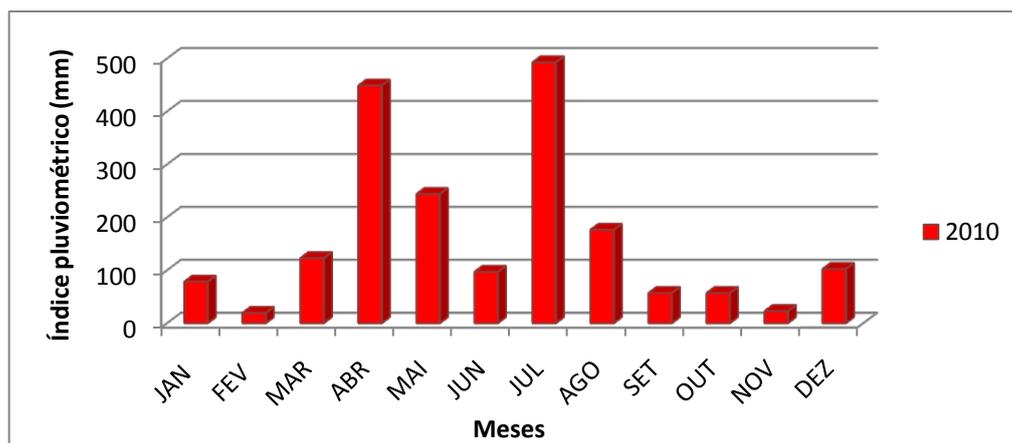


Figura 11. Gráfico de variação de pluviosidade (mm) pelos meses do ano de 2010 em Salvador.

O gráfico representado na Figura 11 foi feito a partir dos dados disponíveis pela Defesa Civil de Salvador. Conforme é demonstrado, os meses de fevereiro e novembro foram os que tiveram menores índices pluviométricos, sendo bons para caracterização de período de seca enquanto que os meses abril, maio e julho são bons para indicar períodos chuvosos.

3.1.3 A coleta

3.1.3.1 Descontaminação do material de campo

Todo o material de campo (espátulas, sacos e recipientes de plástico), que entrou em contato com a amostra, foi descontaminado da seguinte forma:

- Banho de detergente 5% (v/v) por pelo menos 24 h. Lavagem em abundância com água corrente;
- Rinsagem abundante com água desionizada;
- Banho em ácido nítrico 10% (v/v) por pelo menos 48 h. O material ficou totalmente imerso na solução, de modo que ar não estivesse retido no

interior do recipiente. O banho ácido foi trocado a cada 15 dias, ou antes, se necessário. Não foi colocado material metálico e/ou recipientes com resíduos de marcador permanente no banho ácido;

- Lavagem com água desionizada ($18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$) em abundância.

Após a descontaminação, o material foi seco em ambiente limpo, coberto e posteriormente embalado em sacos plásticos e assim mantido até seu uso no campo. O manuseio de todo material foi feito utilizando-se luvas sem talco.

3.1.3.2 Procedimento de coleta

Conjuntos individualizados de materiais (luvas, espátulas, sacos e/ou recipientes) foram levados para o campo, para atender o número de amostras a serem coletadas.

Em campo, as amostras foram pré-identificadas e coletadas manualmente. Para cada tipo de alga/fanerógama, foi feita uma amostra composta para cada local amostrado (pontos diferentes em uma mesma área amostral, e.g. pradaria), com peso aproximado entre 300 e 500 mg. Eram escolhidas, para uma dada espécie em determinado local, amostras de tamanhos similares. Quanto ao tamanho da área amostrada, este foi diferenciado para cada táxon, pois dependia de biogeografia de cada espécie. Como diferentes espécies de um mesmo gênero podem viver num mesmo meio, para aquelas que não era possível fazer uma identificação a olho nu, a coleta era feita em uma menor área, visando minimizar a possível mistura de espécies.

O material coletado foi lavado com água do mar para retirar excesso de sedimentos e epífitas. Após a lavagem, as amostras foram acondicionadas em recipientes plásticos descontaminados e postos dentro de sacos plásticos, também descontaminados, ou mesmo diretamente armazenados em sacos plásticos. As amostras foram estocadas em recipientes isotérmicos resfriados (caixa de isopor ou bolsas térmicas com gelo), conforme pode ser visualizado na Figura 12.

No laboratório, as amostras foram submetidas a lavagem com água desionizada, removendo o excedente de incrustações de sedimentos além de outros seres. Após esse procedimento, uma pequena parte foi separada, colocada novamente num saco plástico e levadas para identificação da espécie. A maior parte

foi levada ao freezer, mantida assim em recipiente em que iria posteriormente para a secagem.

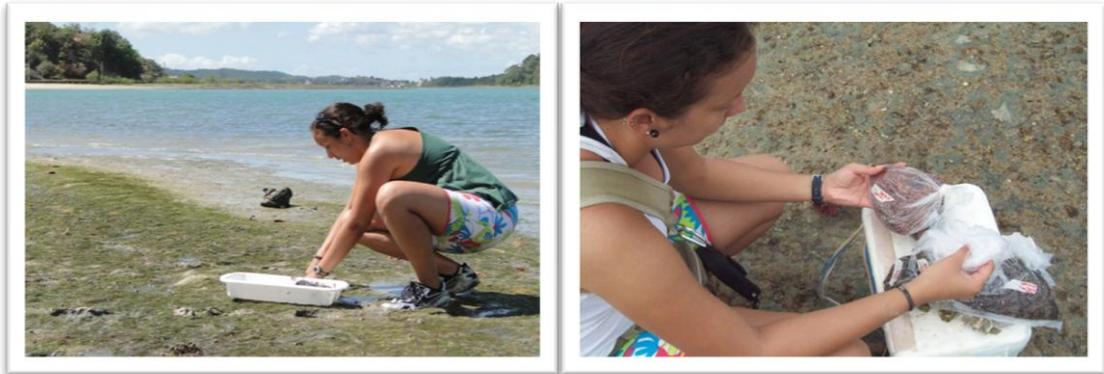


Figura 12. Procedimento de lavagem e armazenamento das amostras, em campo.

3.1.3.3. Custódia da amostra

Os sacos plásticos, ou recipientes contendo as amostras, foram identificados com etiquetas ou canetas permanentes, indicando claramente as seguintes informações: i. Local de coleta; ii. Número/código da amostra; iii. Data; iv. Coordenadas de localização; v. Profundidade. Às vezes os recipientes eram apenas numerados e todas as identificações pendentes anotadas em lista previamente elaborada.

3.1.4 Descrição taxonômica das amostras coletadas

As espécies das macroalgas e da fanerógama coletadas foram identificadas no Laboratório de Ficologia da Universidade Estadual de Feira de Santana, através de bibliografia especializada. Abaixo são listadas e descritas as espécies utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

3.1.4.1 Algas vermelhas – *Rhodophyta*

Ordem: Ceramiales

Família: Rhodomelaceae

***Acanthophora spicifera* (Vahl) Børgesen, 1910: 201**

Figura 13: c.

Características: talo ereto, crescendo em tufo, áspero, firme, vinácea a marrom-esverdeada, medindo até 10 cm altura, fixo ao substrato por apressório discóide. Ramificação esparsa, alterna a irregular. Eixo cilíndrico, 900-1250 µm diâmetro, liso, cortiçado, portando abundantes râmulos curtos, papilosos, apresentando 4 a 5 pontas espinescentes. Tricoblastos no ápice dos râmulos da região apical.

Habitat: Encontrada crescendo sobre substrato rochoso formando densas populações em poças ou no infralitoral.

Bostrychia montagnei Harvey, 1853: 55

Figura 13: a,b.

Características: talo enegrecido, em forma de pena, de consistência rígida, cortiçado, crescendo isolado ou geralmente em tufos, medindo até 6 cm altura, fixo ao substrato por disco de fixação (periferohaptera). Eixo ereto cilíndrico, 300-580 µm diâmetro, com ramificação alterno dística; em corte transversal, apresentado estrutura polissifônica com 6-7 pericentrales, circundado 5-6 camadas de células que diminuem de tamanho em direção a periferia do talo. Râmulos de segunda e terceira ordem com o mesmo padrão de ramificação do eixo principal, geralmente curvos em direção ao substrato; às vezes râmulos de última ordem monossinfônicos. Estiquídios alongados, formados no ápice dos râmulos de última ordem, 650-2100 µm de comprimento X 120-250 µm diâmetro; tetrasporângios tetraédricos.

Habitat: Cresce sobre troncos de *Rhizophoramangle* L., *Avicenciaschaueriana* Stapf. & Leechman e tronco e pneumatóforos de *Laguncularia racemosa* (L.) Gaertn .

3.1.4.2 Algas pardas – Ochrophyta/Phaeophyceae

Dictyopteris jamaicensis W. R. Taylor, 1960: 631

Figura 13: e.

Características: talo em forma de fita, com nervura central evidente, marrom-amarelado a esverdeado, até 25cm altura. Ramificação dicotômica a alterna nas

regiões medianas-apicais. Lâmina delgadas, 8-12 mm de largura, 40-55 µm de espessura, apresentando duas camadas de células em talos maduros, 6-9 camadas na região da nervura central; margem ondulada e com pequenos e inconspícuos dentes; nervuras secundárias ausentes. Tufos de pelos distribuídos nos dois lados da nervura.

Habitat: Cresce como epífita de várias macroalgas ou sobre substrato rochoso na zona do infralitoral, geralmente formando densas populações.

***Padina* spp.** Adanson, 1763: 586

Figura 13: f, g, h.

Características: talo ereto, foliáceo, em forma de ventarola, inteiro ou fendido, levemente impregnado por carbonato de cálcio, fixo ao substrato por apressório discóide, fibroso. Margem enrolada. Crescimento por margem de células apicais. Pelos presentes na superfície do talo formando zonas concêntricas. Em corte transversal, talo com 2 a 6 camadas de células de espessura, variando este número desde a base até o ápice. Esporângios em soros indusiados ou não, distribuídos em faixa na linha de pelos. Oogônios e anterídeos em soros indusiados, dispostos irregularmente.

Habitat: Cresce sobre substrato rochoso na zona entre marés ou como epífita de várias macroalgas, geralmente formando pequenas populações.

Observação: no presente estudo os indivíduos não foram categorizados em nível de espécie devido a possibilidade de mistura de populações de três espécies registradas na área: *Padina gymnospora*, *P. sanctae-crucis* e *P. boergensenii*.

Ordem: Fucales

Família: Sargassaceae

***Sargassum* spp.** C. Agardh, 1820: 1

Figura 13: d.

Características: talo ereto, ramificado, fixo ao substrato por apressório discóide; formado por eixo cilíndrico do qual partem ramos laterais primários, dispostos em espiral, portando expansões laminares de crescimento defindo, os filóides. Filóides achatados, com ou sem pedicelos, lanceolados a ovalados, simples às vezes

bifurcados na região apical do talo, com margem lisa a denteada; nervura central evidente; criptóstomas na superfície do filóide, distribuídos de maneira ordenada ao longo da nervura central ou de forma irregular. Vesículas flutuadoras restritas à porção terminal dos ramos; esferoidais ou apiculadas; pediceladas.

Habitat: cresce sobre substrato rochoso na zona do infralitoral, geralmente formando densas populações

Observação: no presente estudo os indivíduos não foram categorizados em nível de espécie devido a possibilidade de mistura de populações de outras espécies registradas na área.

3.1.4.3 Algas verdes – Chlorophyta/Ulvophyceae

Ordem: Ulvales

Família: Ulvaceae

Ulva lactuca Linnaeus, 1753: 2

Figura 14: a.

Características: talo laminar, de consistência membranosa, recortado, margem lisa, coloração verde clara com base mais escura, medindo até 15 cm de altura, fixo ao substrato por apressóridiscoide, formado por prolongamentos rizoidais de células na região basal. Em vista superficial, células sem organização ou em pequenas séries em fileiras; formato poligonal arredondado, medindo 12-30µm diâmetro do maior lado na região basal, e 10-22,5 µm na região mediana-apical. Em corte transversal, células quadráticas em toda extensão do talo, medindo 17-30µm x 15-23 µm, com relação comprimento/diâmetro de 1-1,3. Cloroplasto parietal, 1-2 pirenoides.

Habitat: Encontrada sobre substrato rochoso, na zona de entre marés.

Ordem: Bryopsidales

Família: Bryopsidaceae

Bryopsis plumosa (Hudson) C. Agardh, 1823: 448

Figura 14: b.

Características: talo verde escuro, flácido, crescendo em tufos, medindo até 9 cm de altura. Ramificação dística, pinada a bipinada; pínulas da região basal mais longas que as da região apical, conferindo ao talo a forma triangular. Ramos dispostos irregularmente na base do talo. Cloroplastos parietais fusiformes com 1 pirenoide central.

Habitat: Encontrada crescendo na zona de entre marés sobre substrato rochoso e como epífitas de várias macroalgas.

Família: Caulerpaceae

Caulerpa racemosa* var. *occidentalis (J. Agardh) Børgesen, 1907: 337-392

Figura 14: c,d.

Características: talo de cor verde escuro, de consistência firme, com até 9 cm de altura. Estolão cilíndrico, com 2 mm de diâmetro, glabro, ramificado e bem desenvolvido, com tufos de rizoides em alguns pontos. Ramos assimiladores longos, 2-(4,8)-8,5 cm de comprimento, não ramificados, com eixo cilíndrico apresentando muitos râmulos. Râmulos pedunculados, 3-(5) mm de comprimento, e com ápice globoide medindo 2-(2)-4 mm de diâmetro; pedúnculo dos râmulos tão longo quanto o diâmetro do ápice globoide.

Habitat: Encontrada crescendo na zona de entre marés, formando pequenas populações sobre substrato rochoso e associada à várias macroalgas.

Caulerpa scalpelliformis (R. Br. ex Turner) C. Agardh, 1817: XXII

Figura 14: e,f.

Características: talo de cor verde clara a escura, foliáceo, medindo até 18 cm de altura. Estolão com 0,9-18 mm diâmetro, cilíndrico, glabro, densamente ramificado. Ramos assimiladores medindo 5-18 cm de comprimento, formado por lâminas achatadas com eixo central largo e ramificação oposta-dística, em um plano; pínulas agregadas, falciformes, com ou sem sobreposição das margens sobre as pínulas superiores; ápice das pínulas liso às vezes com região marginal denticuladas.

Habitat: cresce em fundo areno-lodoso formando densas agregações.

Família: Codiaceae***Codium isthmocladum*** Vickers, 1905: 57

Figura 14: g.

Características: talo de cor verde escuro, de consistência firme e esponjosa, ereto, com até 18 cm de altura, fixo ao substrato por um disco crostoso. Ramos cilíndricos, com 2-(4)-5 mm de largura; ramificação dicotômica a irregular até 12ª ordem; dicotomias, 4-(6)-10 mm de largura, afastadas nos indivíduos adultos a muito próximas nos talos jovens. Talos formados por filamentos medulares cenocíticos e utrículos compactamente dispostos. Utrículos clavados e cilíndricos medindo 220-(600)-1140 µm de comprimento e 70-(190)-340 µm de diâmetro; constricto abaixo do ápice; parede apical com 2,5-(26,2)-50 µm de espessura. Pelos hialinos com 17,5-(20)-25 µm de diâmetro.

Habitat: encontrado crescendo isolado ou formando pequenas populações sobre substrato rochoso, em áreas de poças de maré ou em locais que nunca descobrem na maré baixa.

Família: Udoteaceae***Penicillus capitatus*** Lamarck, 1813 : 299

Figura 14: h.

Características: talo de cor verde esbranquiçado com impregnação de carbonato de cálcio, ereto, isolado e em forma de pincel, medindo até 4,5 cm de altura, fixo ao substrato por tufo bulboso de rizoides. Estipe bem calcificado, cilíndrico na base e achatado no ápice, com 7-(10)-20 mm de comprimento x 1-3 mm de diâmetro, formado por filamentos ramificados dicotomicamente com 50-(100)-160 µm de diâmetro, dispostos longitudinal, e por córtex compacto. Capítulo oval a esférico, 10-35 mm de diâmetro, formado por filamentos cilíndricos e livres, 80-(180)-280 µm de diâmetro, densamente dispostos; filamentos ramificados dicotomicamente até 5ª ordem e com constrictões nas ramificações.

Habitat: Encontrado crescendo sobre sedimento areno-lodoso ou biodedrítico, formando geralmente extensas populações em locais que nunca descobrem na maré baixa.

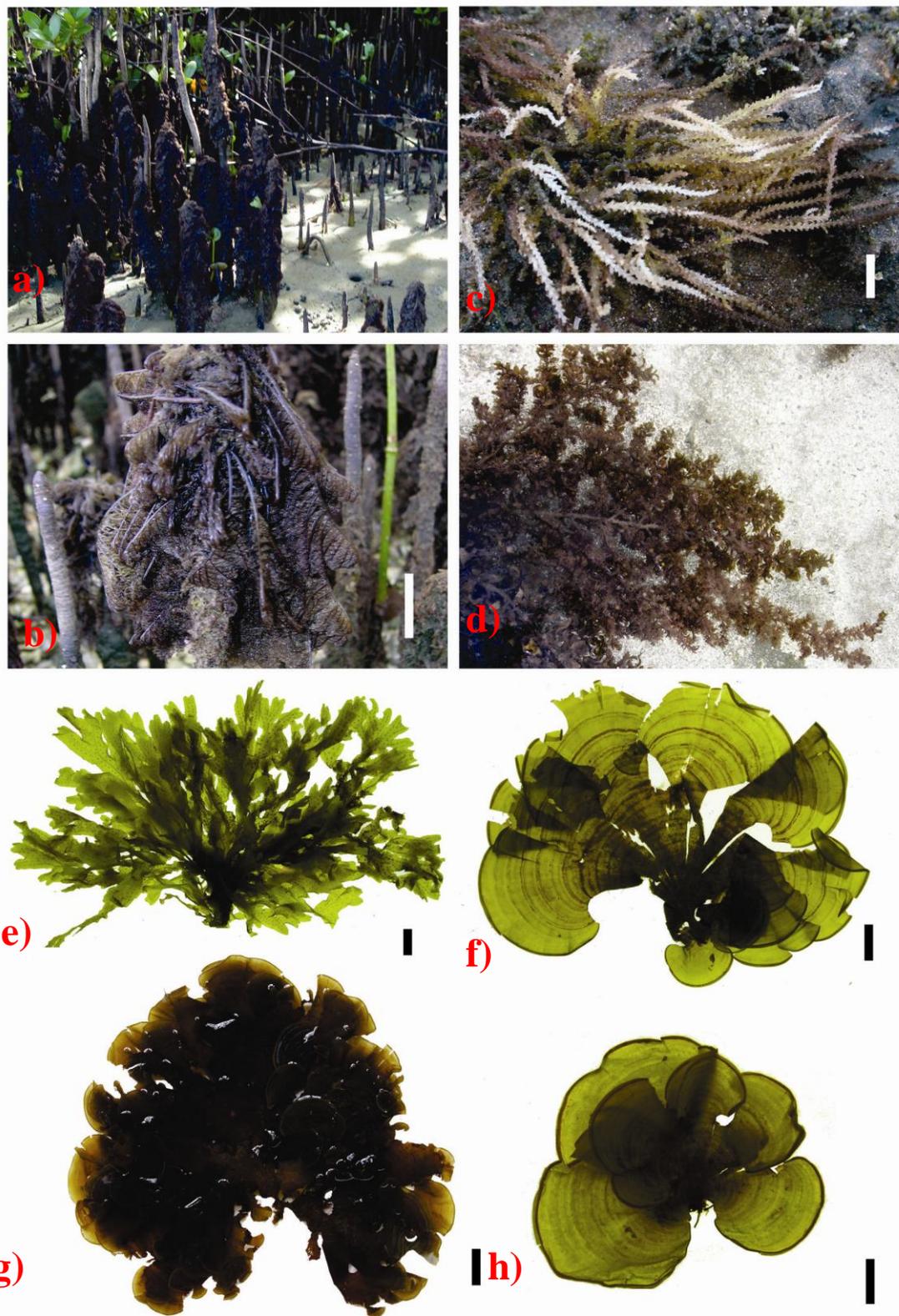


Figura 13. Aspecto geral das macroalgas coletadas na BTS: Rhodophyta (a-c) Ochrophyta/Phaeophyceae (d-h): a,b) *Bostrychia montagnei*; c) *Acanthophora spicifera*; d) *Sargassum* sp.; e) *Dictyopteris jamaicensis*; Detalhe das espécies enquadradas em *Padina* spp. f) *Padina boergensenii*; g) *Padina gymnospora*; h) *Padina sanctae-crucis*. Escalas: 1cm (b, c, e, f, h); 2 cm (g).

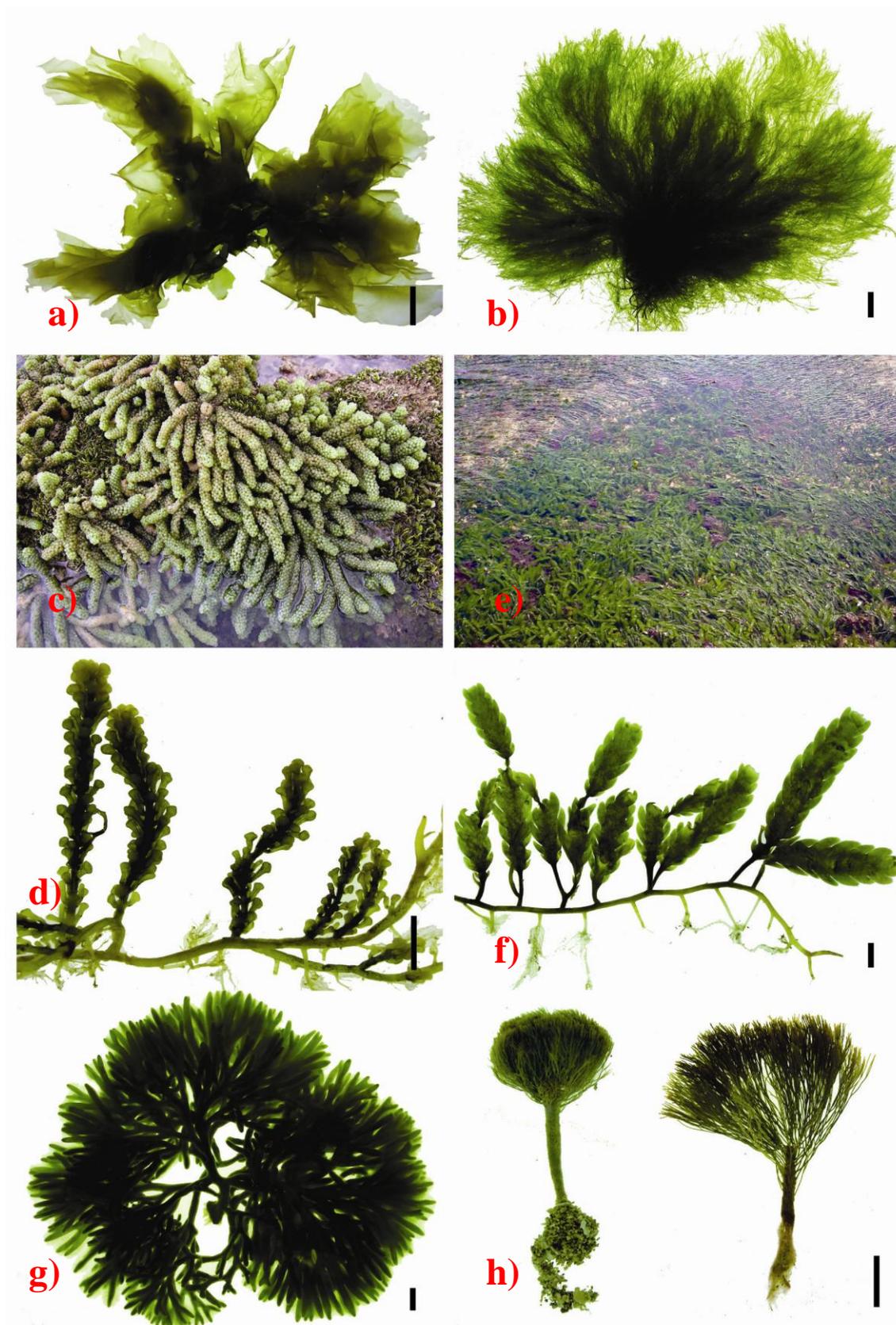


Figura 14. Aspecto geral das Chlorophyta/Ulvophyceae. a) *Ulva lactuca*, b) *Bryopsis plumosa*, c,d) *Caulerpa racemosa*, e,f) *Caulerpa scalpelliformis*, g) *Codium isthmocladum*, h) *Penicillus capitatus*. Escala 1 cm.

3.1.4.4 *Fanerógamas – Magnoliophyta*

Ordem: Potamogetonales

Família: Cymodoceaceae

Halodule wrightii Ascherson, 1868: 19

Figura 15.

Características: plantas herbáceas, em formato de grama, flexíveis, cor verde-grama, medindo até 15 cm de altura, fixas ao substrato por raízes delicadas. Rizoma monopodial extenso, entrelaçado, medindo 0,3-1,8 mm de diâmetro, com eixo vertical curto entre os nós; entrenós medindo 0,4-30 mm comprimento. Folha diferenciada em lamina linear, bainha e lígula, com bainha persistindo mais tempo que a folha. Lâmina foliar linear medindo 5-15 cm comprimento x 0,3-1 mm largura, estreita na base, apresentando nervura central terminada em um pequeno dente, e duas nervuras laterais inconspícuas, terminadas em dente curto, porém maior que o dente mediano; ápice da folha obtuso ou emarginado, bicúspide ou tricúspide.

Habitat: cresce em fundo areno-lodoso formando densas agregações.

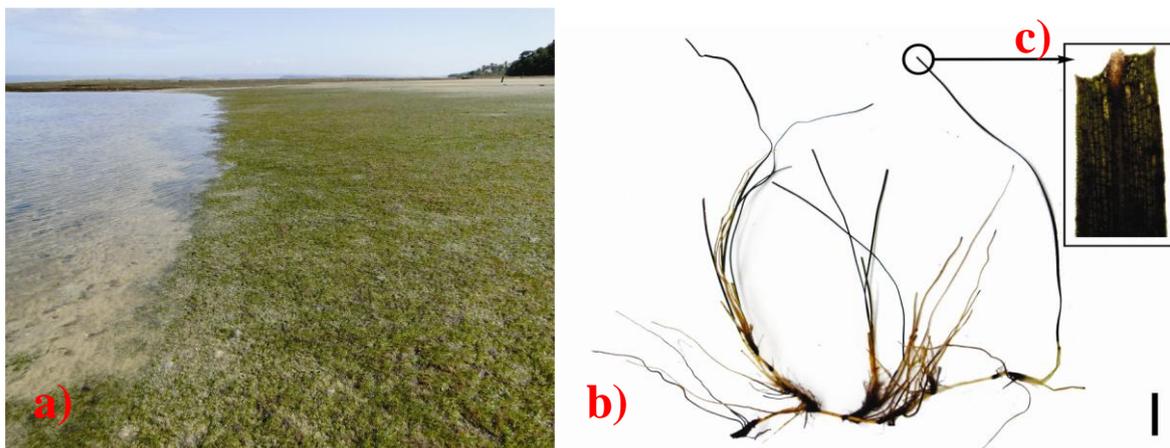


Figura 15. *Halodule wrightii* Ascherson: a) detalhe do prado de *H. wrightii* na região entremarés da Ilha Bimarras, b) aspecto geral da planta (escala= 1 cm), c) detalhe do ápice da folha

3.1.5 Programação das coletas

Para cada localidade foram realizadas quatro coletas, sendo duas no período seco e duas no período chuvoso, exceto em Caboto onde foi feita apenas uma coleta em cada período.

O primeiro período foi realizado no final de janeiro e início de fevereiro de 2010, sendo caracterizado por baixas quantidades de chuva, e aqui será chamado de **Seco 1** (Tabela 2). No período 2, as coletas foram realizadas no final de maio até meados de junho de 2010. Como este momento apresentou índices pluviométricos elevados, será identificado como **Chuvoso 1** (Tabela 3). Para o período 3, foram feitas coletas entre meados de julho à início de agosto de 2010, também tendo características chuvosas e será denominado de **Chuvoso 2** (Tabela 4). No quarto e último período, a coleta foi feita em momento baixo índice pluviométrico, no mês de novembro, período identificado como **Seco 2** (Tabela 5).

Tabela 2 – Caracterização das coletas para o período **Seco 1**

Amostra	Local	Identificação	Data	Localização. S	Localização. W
1	Bimbarras	<i>Halodule wrightii</i>	30/1/2010	12°43'43"	38°38'19,5"
2	Bimbarras	<i>Codium isthmocladum</i>	30/1/2010	12°43'38,8"	38°38'27,5"
3	Bimbarras	<i>Penicillus capitatus</i>	30/1/2010	12°43'24,7"	38°38'32,8"
4	Bimbarras	<i>Caulerpa racemosa</i>	30/1/2010	12°43'06,1"	38°38'50,1"
5	Praia Penha	<i>Penicillus capitatus</i>	31/1/2010	12°59'13,5"	38°37'22,8"
6	Praia Penha	<i>Codium isthmocladum</i>	31/1/2010	12°59'13,5"	38°37'22,8"
7	Praia Penha	<i>Halodule wrightii</i>	31/1/2010	12°59'21,9"	38°37'22,8"
8	Praia Penha	<i>Padina</i> spp.	31/1/2010	12°59'21,9"	38°37'22,8"
9	Praia Penha	<i>Caulerpa racemosa</i>	31/1/2010	12°59'30,8"	38°37'11,2"
10	Salinas	<i>Acanthophora spicifera</i>	27/2/2010	12°51'54,5"	38°45'24,7"
11	Salinas	<i>Halodule wrightii</i>	27/2/2010	12°51'50,0"	38°45'24,7"
12	Ilha de Maré	<i>Padina</i> spp.	28/2/2010	12°47'14,9"	38°30'53,9"
13	Ilha de Maré	<i>Caulerpa racemosa</i>	28/2/2010	12°47'14,9"	38°30'53,9"
14	Ilha de Maré	<i>Sargassum</i> spp.	28/2/2010	12°47'24,1"	38°30'56,5"
15	Ribeira	<i>Ulva lactuca</i>	10/3/2010	12°54'36,7"	38°29'51,3"
16	Ribeira	<i>Bryopsis plumosa</i>	10/3/2010	12°54'36,7"	38°29'51,3"

Tabela 3 – Caracterização das coletas para o período **Chuvoso 1**

Amostra	Local	Identificação	Data	Localização. S	Localização. W
1	Bimbarras	<i>Halodule wrightii</i>	27/05/2010	12°43'43"	38°38'19,5"
2	Bimbarras	<i>Padina</i> spp.	27/05/2010	12°43'43"	38°38'19,5"
3	Bimbarras	<i>Caulerpa racemosa</i>	27/05/2010	12°43'29,6"	38°38'08,7"
4	Bimbarras	<i>Caulerpa scalpelliformis</i>	27/05/2010	12°43'24,8"	38°38'11,6"
5	Caboto	<i>Padina</i> spp.	28/05/2010	12°45'36"	38°30'08,5"
6	Caboto	<i>Bostrychia montagnei</i>	28/05/2010	12°45'34,4"	38°30'07,6"
7	Ribeira	<i>Bryopsis plumosa</i>	05/06/2010	12°54'36,7"	38°29'51,3"
8	Ilha de Maré	<i>Padina</i> spp.	17/06/2010	12°47'14,9"	38°30'53,9"
9	Ilha de Maré	<i>Sargassum</i> spp.	17/06/2010	12°47'24,1"	38°30'56,5"
10	Ilha de Maré	<i>Dictyopteris jamaicensis</i>	17/06/2010	12°47'07,2"	38°30'51,8"
11	Salinas	<i>Halodule wrightii</i>	18/06/2010	12°51'54,5"	38°45'24,7"
12	Salinas	<i>Padina</i> spp.	18/06/2010	12°51'50,0"	38°45'24,7"
13	Praia Penha	<i>Sargassum</i> spp.	19/06/2010	12°59'21,9"	38°37'22,8"
14	Praia Penha	<i>Caulerpa scalpelliformis</i>	19/06/2010	12°59'21,9"	38°37'22,8"
15	Praia Penha	<i>Ulva lactuca</i>	19/06/2010	12°59'13,5"	38°37'22,8"
16	Praia Penha	<i>Caulerpa racemosa</i>	19/06/2010	12°59'30,8"	38°37'11,2"

Tabela 4 – Caracterização das coletas para o período **Chuvoso 2**

Amostra	Local	Identificação	Data	Localização. S	Localização. W
1	Bimbarras	<i>Acanthophora spicifera</i>	11/07/2010	12°43'29,6"	38°38'08,7"
2	Bimbarras	<i>Caulerpa racemosa</i>	11/07/2010	12°43'29,6"	38°38'08,7"
3	Bimbarras	<i>Halodule wrightii</i>	11/07/2010	12°43'24,8"	38°38'11,6"
4	Bimbarras	<i>Padina</i> spp.	11/07/2010	12°43'22,2"	38°38'15,5"
5	Bimbarras	<i>Penicillus capitatus</i>	11/07/2010	12°43'16,2"	38°38'21,4"
6	Praia Penha	<i>Caulerpa racemosa</i>	13/07/2010	12°59'30,8"	38°37'11,2"
7	Praia Penha	<i>Ulva lactuca</i>	13/07/2010	12°59'13,5"	38°37'22,8"
8	Praia Penha	<i>Sargassum</i> spp.	13/07/2010	12°59'21,9"	38°37'22,8"
9	Praia Penha	<i>Caulerpa scalpelliformis</i>	13/07/2010	12°59'13,5"	38°37'22,8"
10	Praia Penha	<i>Padina</i> spp.	13/07/2010	12°59'21,9"	38°37'22,8"
11	Praia Penha	<i>Penicillus capitatus</i>	13/07/2010	12°59'13,5"	38°37'22,8"
12	Praia Penha	<i>Halodule wrightii</i>	13/07/2010	12°59'21,9"	38°37'22,8"
13	Ilha de Maré	<i>Halodule wrightii</i>	29/07/2010	12°47'07,2"	38°30'51,8"
14	Ilha de Maré	<i>Dictyopteris jamaicensis</i>	29/07/2010	12°47'07,2"	38°30'51,8"
15	Ilha de Maré	<i>Padina</i> spp.	29/07/2010	12°47'14,9"	38°30'53,9"
16	Ilha de Maré	<i>Sargassum</i> spp.	29/07/2010	12°47'24,1"	38°30'56,5"
17	Salinas	<i>Padina</i> spp.	30/07/2010	12°51'50,0"	38°45'24,7"
18	Salinas	<i>Halodule wrightii</i>	30/07/2010	12°51'54,5"	38°45'24,7"
19	Ribeira	<i>Bryopsis plumosa</i>	01/08/2010	12°54'36,7"	38°29'51,3"

Tabela 5 – Caracterização das coletas para o período **Seco 2**

Amostra	Local	Identificação	Data	Localização. S	Localização. W
1	Praia Penha	<i>Caulerpa racemosa</i>	07/11/2010	12°59'30,8"	38°37'11,2"
2	Praia Penha	<i>Padina</i> spp.	07/11/2010	12°43'22,2"	38°38'15,5"
3	Praia Penha	<i>Ulva lactuca</i>	07/11/2010	12°59'13,5"	38°37'22,8"
4	Praia Penha	<i>Codium isthmocladum</i>	07/11/2010	12°59'13,5"	38°37'22,8"
5	Praia Penha	<i>Sargassum</i> spp.	07/11/2010	12°59'21,9"	38°37'22,8"
6	Praia Penha	<i>Penicillus capitatus</i>	07/11/2010	12°59'13,5"	38°37'22,8"
7	Praia Penha	<i>Caulerpa scalpelliformis</i>	07/11/2010	12°59'13,5"	38°37'22,8"
8	Praia Penha	<i>Halodule wrightii</i>	07/11/2010	12°43'24,8"	38°38'11,6"
9	Ilha de Maré	<i>Padina</i> spp.	08/11/2010	12°47'14,9"	38°30'53,9"
10	Ilha de Maré	<i>Dictyopteris jamaicensis</i>	08/11/2010	12°47'07,2"	38°30'51,8"
11	Ilha de Maré	<i>Acanthophora spicifera</i>	08/11/2010	12°54'36,7"	38°29'51,3"
12	Ilha de Maré	<i>Halodule wrightii</i>	08/11/2010	12°47'07,2"	38°30'51,8"
13	Salinas	<i>Padina</i> spp.	10/11/2010	12°51'50,0"	38°45'24,7"
14	Salinas	<i>Acanthophora spicifera</i>	10/11/2010	12°51'54,5"	38°45'24,7"
15	Salinas	<i>Halodule wrightii</i>	10/11/2010	12°51'54,5"	38°45'24,7"
16	Bimbarras	<i>Codium isthmocladum</i>	22/11/2010	12°43'38,8"	38°38'27,5"
17	Bimbarras	<i>Caulerpa racemosa</i>	22/11/2010	12°43'29,6"	38°38'08,7"
18	Bimbarras	<i>Halodule wrightii</i>	22/11/2010	12°43'24,8"	38°38'11,6"
19	Bimbarras	<i>Dictyopteris jamaicensis</i>	22/11/2010	12°43'24,8"	38°38'11,6"
20	Bimbarras	<i>Acanthophora spicifera</i>	22/11/2010	12°43'29,6"	38°38'08,7"
21	Bimbarras	<i>Padina</i> spp.	22/11/2010	12°43'33"	38°38'19,5"
22	Bimbarras	<i>Penicillus capitatus</i>	22/11/2010	12°43'16,2"	38°38'21,4"
23	Caboto	<i>Padina boergensenii</i>	23/11/2010	12°45'36"	38°30'08,5"
24	Caboto	<i>Bostrychia montagnei</i>	23/11/2010	12°45'34,4"	38°30'07,6"
25	Ribeira	<i>Ulva lactuca</i>	24/11/2010	12°54'36,7"	38°29'51,3"

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água ultrapura, com resistividade específica de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, de um sistema de purificação Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, EUA). Foram utilizados os seguintes reagentes: ácido nítrico (Merck, Alemanha) destilado e peróxido de hidrogênio 30% v/v (Merck, Alemanha).

Foram preparadas soluções de trabalho a partir de soluções estoque elementar contendo 1000 mg L⁻¹ de Al, As, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, V e Zn (SpecSol® e Quemis).

A descontaminação de vidrarias, frascos plásticos e materiais em geral, foi realizada em banho de detergente 10% v/v e passados para HNO₃ 10% v/v, por no mínimo 24 h em cada banho. Posteriormente, os materiais foram lavados abundantemente com água ultrapura (sistema Milli-Q) e secos em temperatura ambiente. Quando necessário, os frascos de TFM®, utilizados no forno de micro-ondas com cavidade ETHOS EZ, eram submetidos à descontaminação rápida com ácido nítrico concentrado, empregando-se programa de aquecimento apropriado.

3.2.2 Instrumentação e Equipamentos

Vários equipamentos foram utilizados durante todo o procedimento. A seguir, estão listados os instrumentos de acordo com cada etapa do método.

3.2.2.1 Secagem e moagem das amostras

Na secagem das amostras de algas foi empregado liofilizador da marca Christ (Figura 16). A depender do tipo de alga e de suas características físicas, como presença de grande quantidade de água em seu interior, além da quantidade em massa, elas passaram por liofilização entre 24 e 72 h em vácuo de 0,0010 mbar de pressão e -76°C de temperatura. Quando retiradas, foram cobertas com filme plástico, levadas para dessecador e moídas no mesmo dia ou em dia seguinte.



Figura 16. Processo de liofilização das amostras

As amostras foram moídas em moinho de bolas (Spex SamplePrep, 8000M mixer/Mill) equipado com frascos e bolas de carbeto de tungstênio (Figura 17), por tempo que variou de 60 e 150 s. Em seguida, ficaram estocadas em recipientes plásticos previamente descontaminados e mantidos em dessecador. Após esse processo, as amostras foram submetidas a passagem em malhas de nylon de 100 μm para obter granulometria menor e mais homogênea, garantindo a repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados. Em dois táxons (*Penicillus capitatus* e *Codium isthmocladum*) houve uma perda significativa da amostra quando passado em malha, sendo analisada apenas a parte de menor granulometria. Para as demais amostras, massas desprezíveis foram descartadas.



Figura 17. Esquema da etapa de moagem

3.2.2.2 Forno de micro-ondas

Os procedimentos de digestão em fornos de micro-ondas com cavidade foram conduzidos em um sistema ETHOS EZ (Milestone, Sorisole, Itália). Esse sistema opera sob altas pressões e temperaturas e possui rotor com capacidade para 10 frascos de 100 mL fechados, confeccionados em TFM[®] (politetrafluoretileno (PTFE) modificado) com mecanismo de alívio de pressão. Sensores de temperatura e pressão foram utilizados para acompanhamento do processo de digestão,

promovendo maior segurança operacional. A Figura 18 representa o equipamento utilizado.

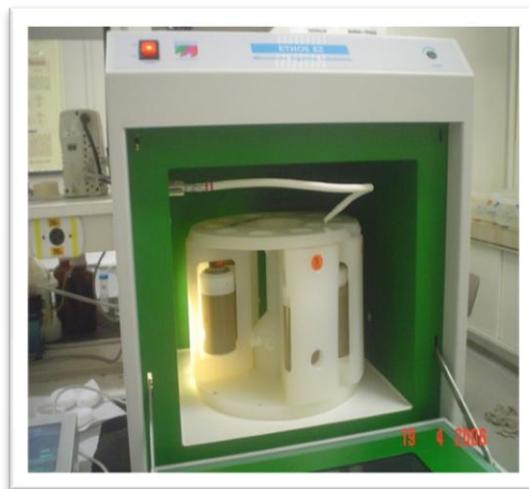


Figura 18. Forno de Micro-ondas ETHOS EZ Milestone equipado com 10 frascos de PTFE.

Para o estudo do procedimento para digestão foi utilizado o material de referência certificado (CRM) BCR 279, sea lettuce, e um planejamento fatorial. As variáveis foram massa da amostra (200,0, 250,0 e 300,0 mg) e concentração de HNO_3 (12,2, 10,5 e 8,8 mol L^{-1}). Esse estudo foi feito em duplicata, com ponto central, e desenvolvido em dois programas de aquecimento diferentes, com picos de temperaturas de 180 °C e 210 °C, sendo que para o primeiro foi nítida a ineficiência da decomposição, devido à coloração e ao aspecto físico do meio digerido, com elevada turbidez e grande quantidade de material particulado. Conforme a Tabela 6, pode se verificar o planejamento utilizado, procedido de forma aleatória para minimização de erros sistemático.

Tabela 6 – Planejamento fatorial da digestão para avaliação da recuperação de CRM

etapas	massa	Teor ácido
2	+	+
5	+	-
3	-	+
7	-	-
1	0	0
4	0	0
6	0	0

Para um volume total de 8,0 mL, sendo 1,0 mL de H₂O₂, os teores ácidos variaram por 87,5, 75,0 e 62,5% (v/v) com 7,0, 6,0 e 5,0 mL de HNO₃, respectivamente.

3.2.2.3 ICP OES

Foi empregado um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente simultâneo com configuração axial (Vista PRO, Varian, Melbourne, Austrália), com tocha de quartzo de corpo único (Figura 19) equipado com arranjo óptico Littrow, rede Echelle e detector de estado sólido com arranjo CCD (Charge Coupled Device). O sistema de introdução de amostras é constituído por uma câmara de nebulização do tipo Sturman-Masters de PTFE e um nebulizador com ranhura em V.



Figura 19. Espectrômetro simultâneo de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com configuração axial (Vista AX, Varian)

A curva analítica para elementos Al, Fe, Mn, Sr e Zn foi preparada a partir de solução multielementar, com concentração de 50 mg L⁻¹ dos elementos, com pontos compreendidos entre 0,05 e 10,00 mg L⁻¹. Para a curva dos elementos macro (Ca, K, Mg, Na e P) foi utilizada a solução estoque elementar de 1000 mg L⁻¹ com pontos compreendidos entre 5,0 e 100,0 mg L⁻¹. As curvas foram preparadas em meio ácido de mesma concentração dos digeridos obtidos, após titulação com NaOH padronizado.

As linhas espectrais foram selecionadas de acordo com verificação de interferências, maior sensibilidade, melhor calibração, além de escolha pela maior relação sinal analítico/sinal de fundo (SBR). O controle das condições robustas foi realizado medindo-se a razão Mg II/Mg I - linhas iônica (Mg II 280 nm) e atômica (Mg

I 285 nm). A literatura recomenda que a razão obtida experimentalmente utilizando o sistema ICP OES, Modelo Vista Pro (Varian), seja multiplicada pelo fator de correção igual a 1,8, de forma a compensar a diferença na resposta entre os dois comprimentos de onda. Se a razão for menor que 8, o plasma estava sendo operado em condições não robustas e se a razão for maior que 8 o plasma estava sendo operado em condições robustas (BRENNER; ZANDER, 2000). As Tabelas 7 e 8 relacionam as configurações operacionais do equipamento e as linhas de emissão estudadas.

Tabela 7 – Condições operacionais do ICP OES

Parâmetros	Configurações/tipo
Rádio frequência gerador (MHz)	40
Vazão gás nebulização (L.min ⁻¹)	0,7
Vazão gás plasma (L.min ⁻¹)	15,0
Vazão gás auxiliar (L.min ⁻¹)	1,5
Potência aplicada RF (KW)	1,3
Câmara de nebulização	Sturmann-Masters
Nebulizador	V-Groove

Tabela 8 – Linhas espectrais de emissão estudadas e, em negrito, as selecionadas

Analito	Linhas de emissão	Analito	Linhas de emissão
Al	(II)167,019; (I) 237,312; (I) 396,152	Mg	(II) 279,553; (II) 280,270; (I) 285,213
C	(I) 193,027	Mn	(II) 257,610 ; (II)259,372; (I)279,482
Ca	(II) 317,933 ; (II) 393,366; (II) 396,847; (I) 422,673	P	(I) 177,434 ; (I)178,222; (I) 213,618
Fe	(II)234,350; (II) 238,204 ; (II)259,940	Sr	(II)407,771; (II) 421,552 ; (I)460,733
K	(I) 404,721; (I) 766,491; (I) 769,897	Zn	(II) 202,548; (II)206,200; (I) 213,857

(I) linha de emissão atômica / (II) linha de emissão iônica

Os analitos Mn e Zn foram determinados por ICP-MS. Porém, para avaliação da exatidão, foram também determinados ICP OES. Os resultados obtidos coincidiram dentro do erro do método.

3.2.2.4 ICP-MS

O equipamento utilizado foi um ICP-MS de baixa resolução (quadropolo), modelo XSeriesII (Thermo Electron Corporation) (Figura 20). A configuração do instrumento utilizou uma câmara de nebulização, resfriada por sistema Peltier, com pérola de impacto, tocha de quartzo de parte única com injetor de 1,5 mm e nebulizador concêntrico.

O instrumento foi operado nos modos padrão usando argônio com uma pureza de 99,98% e modo CCT (Collision Cell Technology, célula de colisão que utiliza 8,0% (v/v) H₂ em He como gás da colisão, conforme orientação do fabricante), para separação dos íons dos interferentes utilizando Discriminação por Energia Cinética - KED, com comutação automática. O instrumento foi otimizado a cada dia de trabalho (daily performance) para máxima sensibilidade para íons M⁺, e mínimos sinais para M²⁺ e MO⁺

O preparo da curva do ICP-MS foi feito com uma solução multielementar, a partir dos estoques, com concentração de 400 µg L⁻¹ dos elementos As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Li, Mn, Ni, Sb, Se, Sn, Pb, V e Zn. A partir desta, foi feita a curva analítica com pontos compreendidos entre 0,50 e 25,00 µg L⁻¹ (valores inferiores apresentaram-se fora da curva e ponto máximo recomendado para preservar o detector). Utilizou-se solução multielementar de Tl, In, Bi, Ge, Rh e Sc da SpecSol como padrão interno, sendo o elemento do padrão escolhido automaticamente pelo equipamento. Todos os pontos da curva, bem como as amostras estavam em concentração ácida de 2% (v/v) de HNO₃, conforme recomendação do fabricante. As condições operacionais do equipamento estão descritas na Tabela 9.



Figura 20. Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado – Thermo XSeriesII

Tabela 9 – Parâmetros operacionais do ICP-MS

Potência Incidente (W)	1350
Vazão argônio nebulizador (L min⁻¹)	0,87
Vazão argônio plasma (L min⁻¹)	13,0
Vazão argônio auxiliar (L min⁻¹)	0,7
Modo de análise	Peak Jump
Sweeps	100
Dwell Time (ms)	10
Vazão de gás CCT (mL min⁻¹)	6,5

Para estudo da escolha de isótopos, foi avaliado material certificado e sua recuperação em percentual (%). Também foi feito monitoramento de elementos potencialmente interferentes e verificada relação da variação do seu sinal perante o analito correspondente. Os analitos que apresentavam variação de sinal com o aumento do interferente foram determinados no modo CCT. Também foram estudados os espectros, conforme poderá ser estudado no capítulo a seguir.

3.3 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

A validação do método proposto foi feita verificando alguns parâmetros analíticos para avaliação de desempenho do procedimento

3.3.1 Exatidão e precisão

Define-se exatidão do método como sendo o grau de concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro. Para se avaliar a exatidão do método, foi utilizado CRM. Os Materiais de Referência (RMs) são substâncias que têm um ou mais valores de propriedades suficientemente homogêneos e bem estabelecidos para serem usados na calibração de um instrumento, na avaliação de um método de medição ou atribuição a valores ou materiais.

CRMs são aqueles que vêm acompanhados de um certificado com seus valores, suas incertezas para um determinado grau de confiança e a descrição das metodologias utilizadas para obtenção desses valores.

Para avaliar a precisão do método, estimou-se a repetibilidade, através da avaliação do desvio padrão relativo (RSD) do método. Foi considerado método com boa precisão quando estudo de elementos maiores e menores apresentaram RSD inferiores a 5 e 10%, respectivamente.

3.3.2 Carbono residual e efeito de matriz

O teor de carbono residual (RCC), do inglês Residual Carbon Content, é aquele que, mesmo após o processo de decomposição da amostra, ainda persiste no digerido. Para avaliação da eficiência da etapa de digestão, é estudado o teor de carbono remanescente por ICP OES.

O efeito de matriz é um tipo de interferência causada basicamente por fenômenos que acarretam na variação do sinal por parte dos outros elementos constituintes da matriz analisada. Na matriz da amostra podem-se encontrar espécies que possuam propriedades similares ao analito. Pode ocorrer uma diminuição ou aumento na resposta analítica. Esses efeitos podem ser induzidos não apenas pela amostra (matriz), como também, por reagentes e solventes empregados no preparo da amostra para determinação (SKOOG et al., 2006).

3.3.3 Limites de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD ou LOD) é definido como sendo a menor quantidade de um analito que pode ser detectada, mas não quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental, em um nível conhecido de confiança. O LOD é calculado:

$$LOD = k \cdot s / a$$

Onde s é o desvio padrão de uma série de replicatas de medidas do branco e a é o coeficiente angular da curva analítica

A IUPAC recomenda que a constante k seja igual a 3. Esse valor fornece um nível de confiança de 95% na maioria dos casos, então:

$$LOD = 3 \cdot s / a$$

O limite de quantificação (LQ ou LOQ) é definido como sendo a menor quantidade de um analito que pode ser quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental com adequada precisão e exatidão.

O LOQ é considerado como 10 vezes o desvio-padrão de uma série de medidas de branco. Em geral, 10 replicatas de amostras de brancos independentes são suficientes para cálculo dos limites. Assim LOQ é:

$$LOQ = 10 \cdot s / a$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os tópicos relacionados aos parâmetros da validação do método e dos resultados obtidos nas análises.

4.1 PROCEDIMENTO DE PREPARO DAS AMOSTRAS

Conforme os resultados das recuperações para os elementos certificados (Tabelas 10 e 11), foi escolhido o procedimento em que amostras foram pesadas nos frascos reacionais com cerca de 200,0 mg em balança analítica. Adicionou-se 7,0 mL de HNO₃ destilado + 1,0 mL H₂O₂ 30% v/v. Fecharam-se os frascos e executou-se o programa de aquecimento apresentado na Tabela 12.

Tabela 10 – Percentual das recuperações e respectivos desvios padrão relativos de elementos certificados determinados por ICP-MS em modo padrão

Modo padrão de leitura																
Massa (mg)	Vol. ácido (mL)	⁷⁵ As		¹¹¹ Cd		¹¹⁴ Cd		⁶⁵ Cu		²⁰⁸ Pb		⁸² Se		⁶⁴ Zn		
		%	rsd	%	rsd	%	rsd	%	rsd	%	rsd	%	rsd	%	rsd	
300	7	86,9	4,1	90,7	5,1	149	5	67,4	3,1	94,2	1,4	116	8	119	5	
300	5	75,9	2,2	81,0	4,3	136	5	62,3	4,2	93,4	5,2	73,2	4,3	118	3	
200	7	106	5	92,0	7,5	154	6	74,8	3,8	102	4	125	6	123	4	
200	5	76,2	5,4	84,2	6,6	140	6	65,9	2,9	91,0	4,6	70,7	6,4	115	6	
250	6	82,9	3,9	89,3	4,4	148	8	70,2	4,5	94,2	3,2	120	4	122	7	
250	6	83,3	4,2	88,1	6,9	145	6	70,6	3,5	92,9	4,5	115	3	119	9	
250	6	81,7	3,8	90,4	7,9	146	5	71,9	3,4	93,6	3,7	117	5	118	5	

Tabela 11 – Percentual das recuperações e respectivos desvios padrão relativos de elementos certificados determinados por ICP-MS com CCT.

Modo com Cella de Colisão										
Massa (mg)	Vol. ácido (mL)	⁷⁵ As		⁶³ Cu		⁷⁸ Se		⁶⁴ Zn		
		%	rsd	%	rsd	%	rsd	%	rsd	
300	7	85,3	5,2	85,9	4,6	95,4	7,3	85,2	2,4	
300	5	74,1	4,7	72,6	3,6	93,2	6,9	63,4	3,9	
200	7	104	5	92,1	3,3	110	8	86,1	1,8	
200	5	76,0	3,8	76,8	2,6	92,3	5,4	63,1	3,7	
250	6	80,9	4,4	90,1	4,7	103	6	84,2	3,9	
250	6	82,1	6,2	88,7	3,8	104	5	84,9	4,4	
250	6	81,7	5,3	88,9	4,3	103	8	83,7	1,4	

Tabela 12 – Programa de aquecimento do forno de micro-ondas

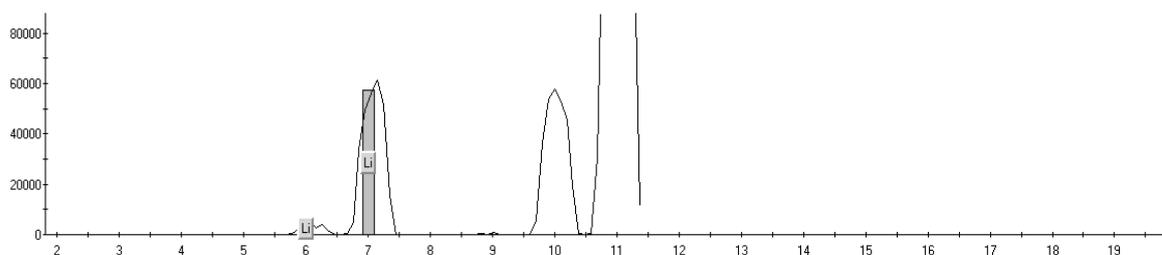
Etapas	Tempo (min)	Temperatura °C	Potência (W)
1	5	120	700
2	3	120	700
3	10	210	1000
4	15	210	1000
Ventilação	20	-	-

Após a digestão, os digeridos e o branco analítico foram quantitativamente transferidos para frascos volumétricos e os volumes ajustados a 35 mL com água Milli-Q. Através de titulação com NaOH padronizado, foi calculado o teor de acidez residual, estando em $2,901 \text{ mol L}^{-1}$. Os digeridos ficaram estocados em geladeira até o momento da determinação.

4.2 SELEÇÃO DE ISÓTOPOS EM ICP-MS

Inicialmente, foram escolhidos isótopos que apresentavam maior abundância (percentual informado pelo fabricante) e menor presença de interferências isobáricas e/ou poliatômicas confrontando-as com a tabela publicada por May e Wiedmeyer (1998). Também foi avaliado o percentual de interferência de uma espécie sobre o analito, de acordo com sua abundância, observando a concentração do analito *versus* interferente, verificando sua significância. Alguns elementos foram avaliados segundo recuperação do material certificado (As, Cd, Cu, Se, Pb e Zn).

Para o elemento lítio, conforme pode ser observado na Figura 21, o isótopo ${}^7\text{Li}$ foi usado no modo normal. Sua abundância é de 92,48%, frente ao ${}^6\text{Li}$ 7,52%. Não tem interferentes em potencial.

**Figura 21.** Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento lítio

O ^{51}V foi selecionado com uso da CCT por existir uma interferência poliatômica em potencial de $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ (em 75,2% de abundância) (Figura 22), devido ao elevado teor de Cl presente na amostra. O isótopo ^{50}V não teve sensibilidade suficiente para detectar o analito (99,76% de abundância para o isótopo ^{51}V frente a 0,24% do isótopo ^{50}V).

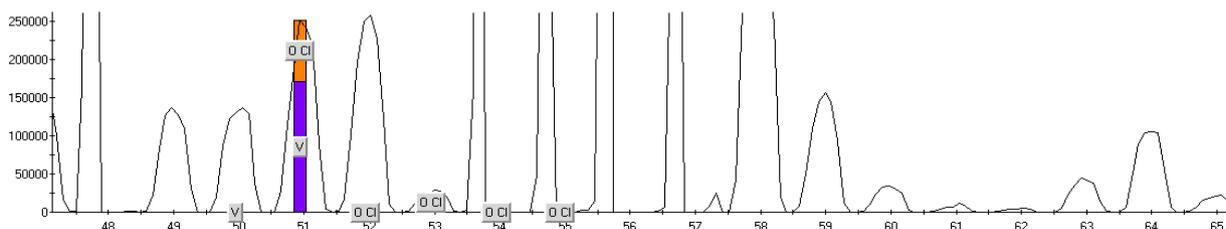


Figura 22. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento vanádio

Para o cromo, o isótopo ^{52}Cr (83,76% em abundância) foi usado com CCT pela possível presença das interferências poliatômicas $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{12}\text{C}^{40}\text{Ca}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{37}\text{Cl}^{15}\text{N}^+$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^+\text{H}^+$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$, sendo as principais $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ e $^{12}\text{C}^{40}\text{Ca}^+$, 98,5% e 95,8% de abundância nas respectivas massas (Figura 23). Considerando a concentração de Ca no material cerca de $27 \times 10^3 \mu\text{g g}^{-1}$, optou-se por uso de CCT, no qual foi obtido 90% de recuperação comparando-se com o valor estimado em certificado.

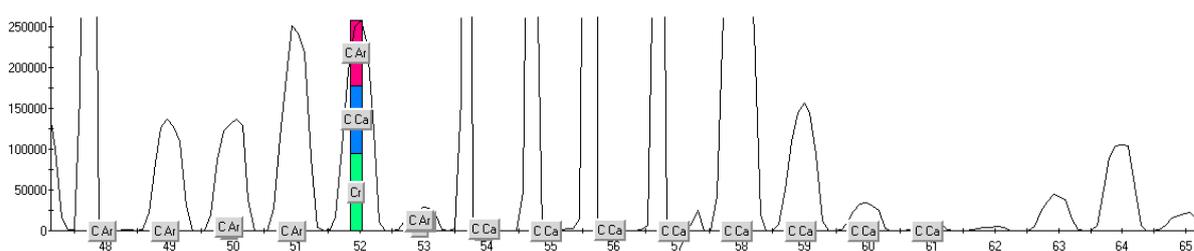


Figura 23. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento cromo

O manganês tem apenas um isótopo, o ^{55}Mn . Tem várias interferências poliatômicas, como $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+\text{H}^+$, $^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$, $^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$, $^{38}\text{Ar}^{17}\text{O}^+$, $^{36}\text{Ar}^{18}\text{O}^+\text{H}^+$. A mais crítica é a $^{39}\text{K}^{16}\text{O}$ por ter abundância de 92,9% (Figura 24). Devido às interferências em potencial, foram testados os dois modos de análise. Para o uso com CCT, além da curva de calibração ter-se apresentado mais adequada ($>0,999$), a recuperação ficou em 102% do valor estimado em material certificado.

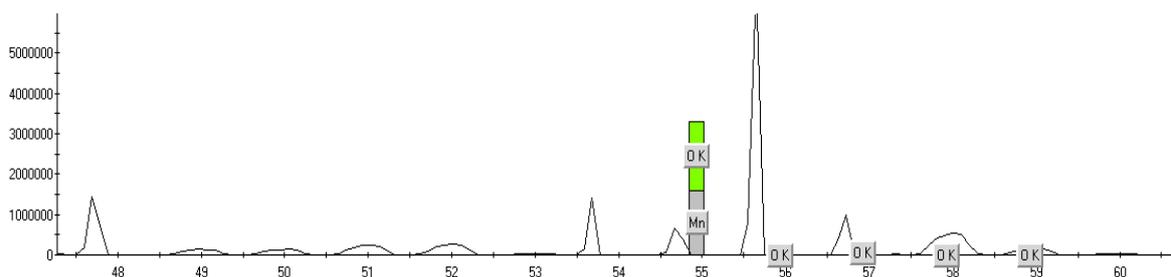


Figura 24. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento manganês

Quanto ao níquel, os isótopos mais abundantes são ^{58}Ni e ^{60}Ni (67,76% e 26,16%, respectivamente) (Figura 25). Ambos possuem várias interferências em potencial, como $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{18}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, para o ^{58}Ni ; $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}^+$, $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, para o isótopo ^{60}Ni . Porém, o isótopo ^{58}Ni tem um interferente isobárico ^{58}Fe que não é eliminado com o uso da CCT, além da dificuldade em se trabalhar com equações matemáticas de correção no equipamento utilizado. Foi feito um monitoramento com o ferro (^{58}Fe), que confirmou a sua presença e interferência em relação ao ^{58}Ni . Foi usado o isótopo ^{60}Ni com e sem CCT, não havendo diferença entre os resultados. Optou-se por uso sem CCT.

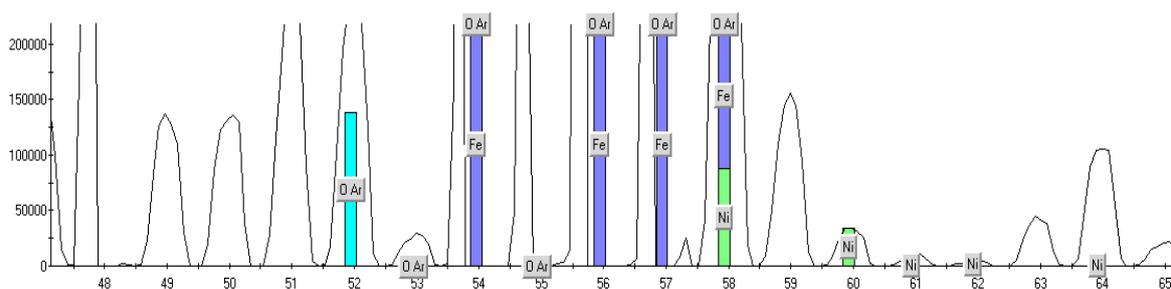


Figura 25. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento níquel

O cobalto possui apenas um isótopo, ^{59}Co . Tem vários interferentes poliatômicos ($^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{24}\text{Mg}^{35}\text{Cl}^+$, $^{36}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$, $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$) que podem ser visualizados conforme a Figura 26, e nenhum isobárico. A diferença de resultados nos modos normal e CCT ficou em torno de 1% menor para este último. Porém, pela elevada concentração de Ca, Mg e Cl (27×10^3 , 14×10^3 e $25 \times 10^3 \mu\text{g g}^{-1}$,

respectivamente) na amostra, além da abundância de O, H e Ar no plasma, optou-se pelo uso do modo com CCT.

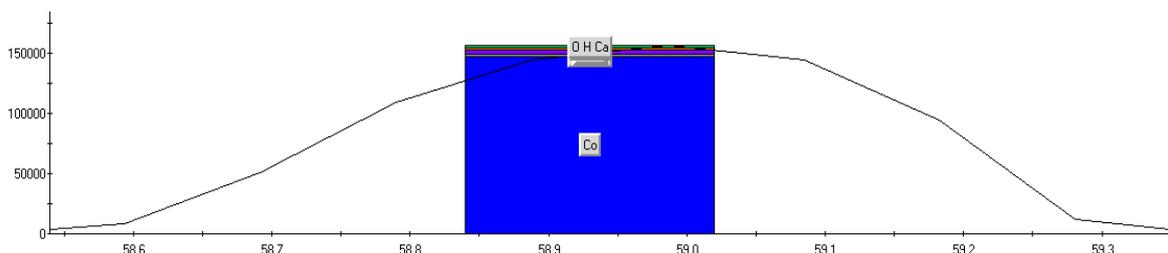


Figura 26. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento cobalto

Em relação ao cobre, este tem dois isótopos importantes em abundância, ^{63}Cu e ^{65}Cu (69,09% e 30,91%, respectivamente) (Figura 27). O ^{63}Cu , apesar de maior abundância, tem mais interferentes em potencial que o ^{65}Cu , como $^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$, $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ca}^+$, $^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, sendo os principais os $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ e $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ca}^+$, com mais de 99% de abundância, cada um, sobre ele (^{63}Cu). O ^{65}Cu tem como principal interferência poliatômica a espécie $^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^+$ com 10,1% de abundância. Portanto, usou-se o isótopo ^{65}Cu sem CCT e o ^{63}Cu com CCT. Porém, avaliando-se os resultados obtidos, como este é um analito certificado, obteve-se de 92% de recuperação do ^{63}Cu com CCT frente aos 75% de recuperação do isótopo ^{65}Cu determinado em modo padrão (sem CCT). Optou-se para análises das amostras o ^{63}Cu com CCT.

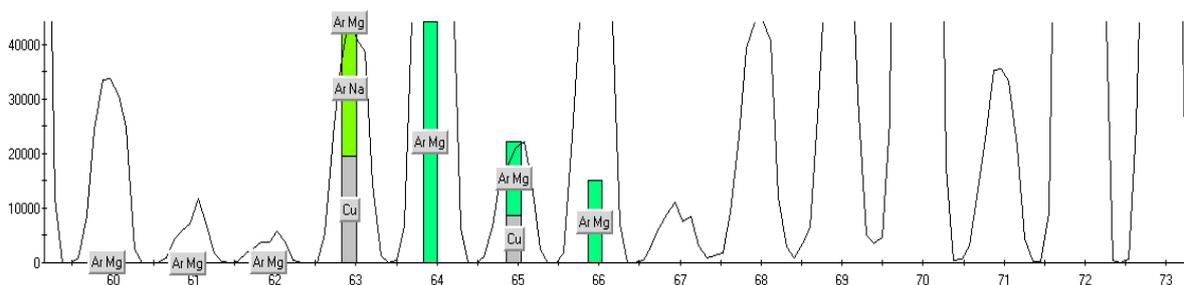


Figura 27. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento cobre

O zinco tem três isótopos mais abundantes, são eles: ^{64}Zn (48,89%), ^{66}Zn (27,81%) e ^{68}Zn (18,56%) (Figura 28). Suas principais interferências poliatômicas são $^{12}\text{C}^{52}\text{Cr}^+$, $^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}$, $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{26}\text{Mg}$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2^+ \text{H}^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{17}\text{O}^{2+}$, $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{36}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$, $^{34}\text{S}^{17}\text{O}_2^+$, entre outros. É um elemento certificado e foi avaliada a recuperação com e sem CCT. O melhor isótopo e condição foram ^{64}Zn com CCT, obtendo 86,1% de recuperação. Para os demais, nos diferentes modos de análise, a recuperação ficou abaixo de 80%.

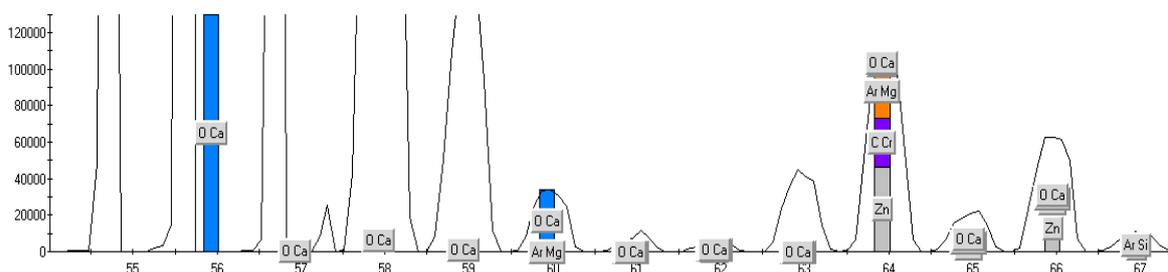


Figura 28. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento zinco

O As possui apenas um isótopo, ^{75}As . Tem um interferente em potencial que é o $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ em 75%, como pode ser visualizado na Figura 29. Não foi encontrada diferença significativa para os resultados do CRM nos dois modos de análise. Porém, como o teor de cloreto no material certificado é cerca de 2,5 % (mesma matriz das amostras) optou-se usá-lo com CCT

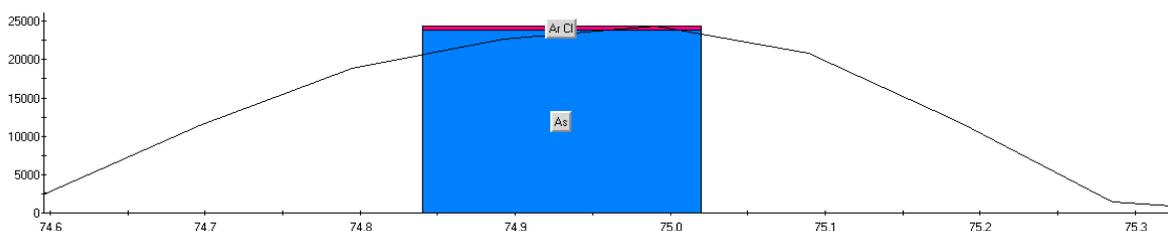


Figura 29. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento arsênio

O selênio tem três principais isótopos: ^{78}Se , ^{80}Se e ^{82}Se com 23,52%, 49,82% e 9,19% de abundância respectivamente, conforme indicação do fabricante do equipamento. O ^{78}Se tem as interferências $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$ e $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ca}^+$; o ^{80}Se tem $^{40}\text{Ar}_2^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_3^+$, e o ^{82}Se tem $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_3^+$, $^{40}\text{Ar}_2^+ \text{H}_2^+$ (Figura 30). Foram verificado os isótopos ^{78}Se e ^{82}Se (conforme disponibilidade do equipamento) nos dois modos de operação. No modo normal, além de as curvas de calibração não

apresentarem linearidade muito boa ($<0,998$), as taxas de recuperação ficaram inferiores a 70% e /ou superiores a 120%. No modo CCT, houve recuperação de 110% para o ^{78}Se .

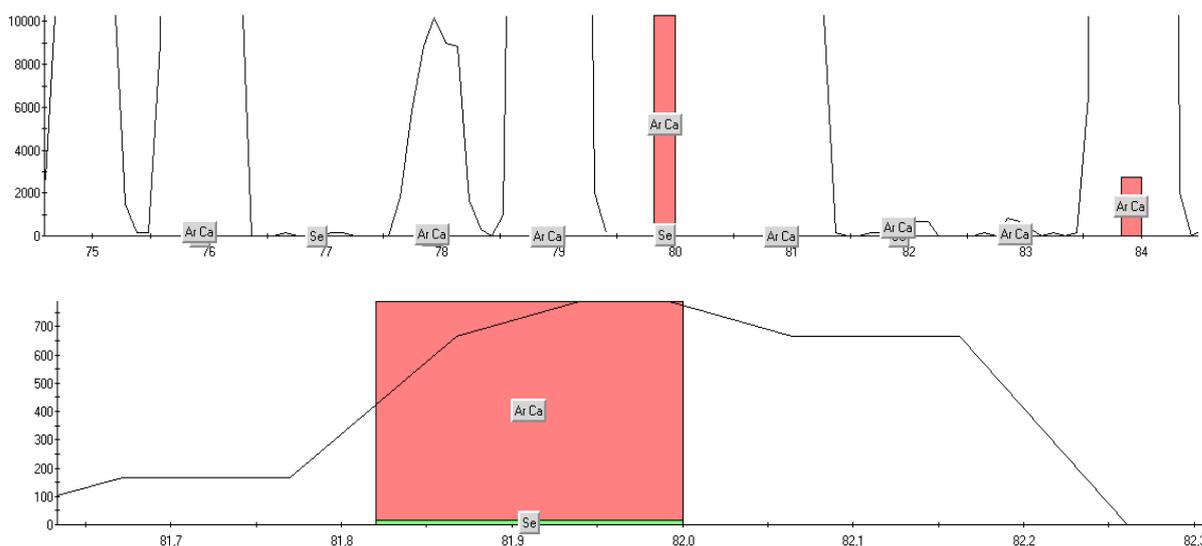
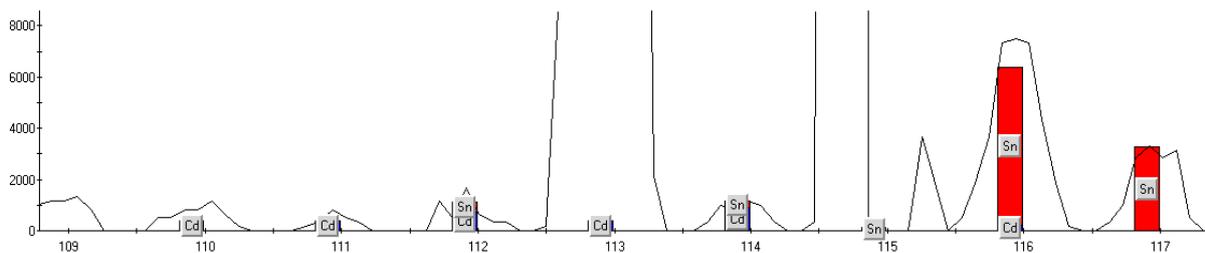


Figura 30. Espectros de massas da amostra de CRM, focando o elemento selênio

O Cd tem cinco isótopos principais em abundância: ^{110}Cd , ^{111}Cd , ^{112}Cd , ^{113}Cd e ^{114}Cd com 12,43, 12,86, 23,79, 12,34 e 28,81%, respectivamente. Há diversos interferentes poliatômicos como: para ^{110}Cd ($^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{98}\text{Mo}^+$); ^{111}Cd ($^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{39}\text{K}^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$); ^{112}Cd ($^{40}\text{Ca}_2^{16}\text{O}_2$, $^{40}\text{Ar}_2^{16}\text{O}_2$ e $^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$); ^{113}Cd ($^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{40}\text{Ca}_2^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}_2^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$, $^{96}\text{Ru}^{17}\text{O}^+$); ^{114}Cd ($^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{98}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$). Como é um elemento certificado, foram avaliados os ^{111}Cd e ^{114}Cd . Foi escolhido o isótopo ^{111}Cd sem CCT, com taxas de recuperação em torno de 90%, após monitoramento do Mo e K. O ^{114}Cd tem interferência isobárica do ^{114}Sn , conforme zoom da figura 31.



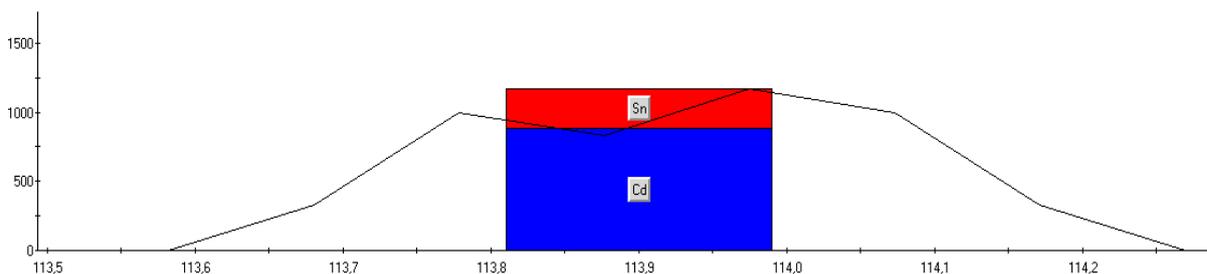


Figura 31. Espectros de massas da amostra de CRM, focando o elemento cádmio

O estanho tem três principais isótopos em abundância: ^{116}Sn , ^{118}Sn e ^{120}Sn , com 14,24, 24,01 e 32,97% respectivamente. Eles não têm interferentes em potencial pois apresentam combinações com elementos quase inexistentes nos tipos de amostras estudadas (ex.: $^{100}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$, $^{102}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$, $^{102}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$, $^1\text{H}^{115}\text{In}^+$, $^{104}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$ e $^{104}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$). Como o isótopo ^{116}Sn tem interferência isobárica do ^{116}Cd , além da presença do In no padrão interno em concentrações de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, este isótopo não foi utilizado. Foi usado modo CCT com o isótopo ^{120}Sn por causa de interferentes como $^{40}\text{Ar}^{80}\text{Se}$ com 49,8% de abundância pois, com monitoramento de Se, foi verificado aumento de sinal correlacionado. O resultado do isótopo ^{120}Sn em relação ao ^{118}Sn , no modo normal, foi menor em 5%. Devido às possíveis interferências e às variações nos resultados obtidos das determinações nos modos normal e CCT, optou-se para análise de ^{120}Sn com CCT.

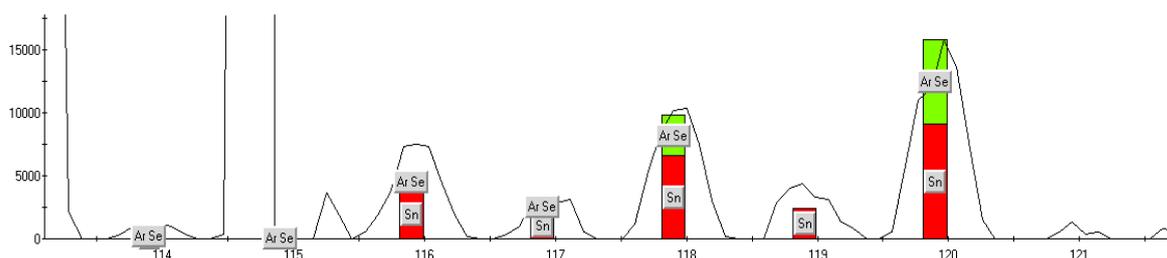


Figura 32. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento estanho

Em relação ao antimônio, há dois isótopos: ^{121}Sb e ^{123}Sb (Figura 33), com 57,25, 42,75% em abundância, respectivamente. Não tem interferências isobáricas e nenhuma poliatômica significativa. Como é um analito que está presente em baixas concentrações, foi escolhido o isótopo ^{121}Sb por apresentar maior abundância

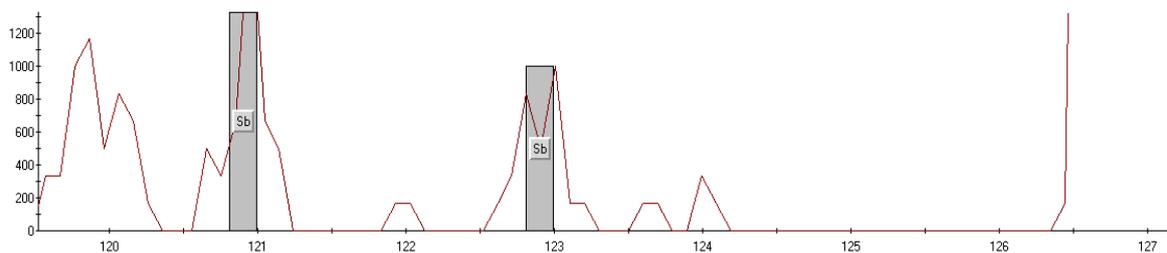


Figura 33. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento antimônio

O bário tem dois isótopos de maior expressão em abundância: ^{137}Ba e ^{138}Ba , com 11,32 e 71,66%, respectivamente (Figura 34). Eles possuem interferências poliatômicas causadas por $^{16}\text{O}^{121}\text{Sb}^+$ e $^{17}\text{OH}^{121}\text{Sb}$ em elevadas abundâncias. Como o Sb é um elemento que praticamente não aparece nas amostras (abaixo do LOD), não foi considerado significativo. Tem ainda a possível presença dos interferentes isobáricos no isótopo ^{138}Ba (^{138}La e ^{138}Ce), sendo que os dois juntos não chegam a perfazer um total de 0,4% de interferência por sua abundância. Assim, não se fez necessário o uso de CCT. A diferença de resultados entre os dois isótopos foi insignificante (<1%). Apesar de o isótopo ^{138}Ba ser mais abundante, foi observado que o sd e rsd deste foram considerados elevados (rsd > 10%). Por isso, foi escolhido o isótopo ^{137}Ba sem uso da cela de colisão.

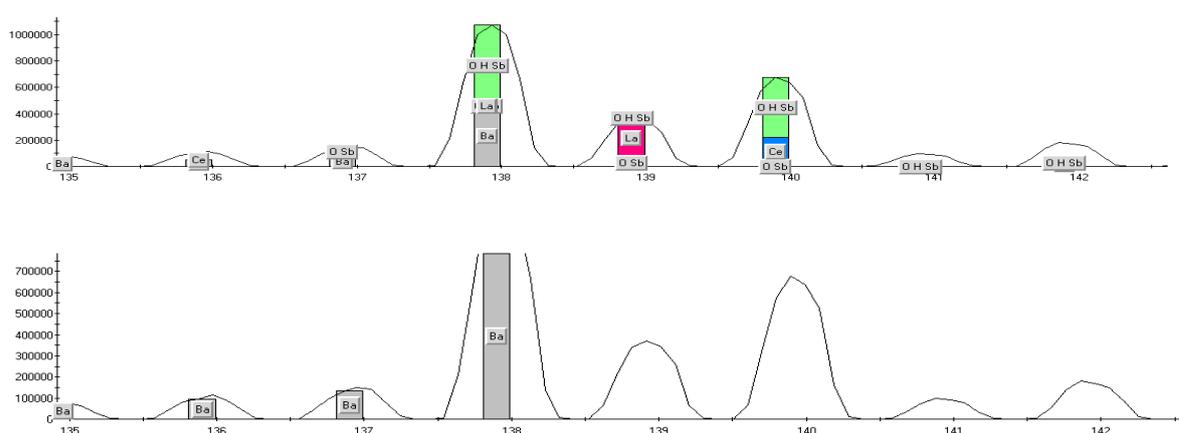


Figura 34. Espectros de massas da amostra de CRM, focando o elemento bário

Mercúrio tem quatro isótopos mais abundantes, que são: ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{201}Hg e ^{202}Hg . A interferência principal do analito está relacionada com a presença de W como $^{17}\text{OH}^{182}\text{W}$ (26,2%), $^{16}\text{O}^{183}\text{W}$ (14,2%), $^{16}\text{O}^{184}\text{W}$, $^{17}\text{OH}^{183}\text{W}$, $^{17}\text{OH}^{184}\text{W}$ e $^{16}\text{O}^{186}\text{W}$

(Figura 35). Já que algumas amostras apresentaram o W, provável origem de contaminação do moinho de bolas, foi monitorada a variação do analito perante W e houve aumento de sinal. Dessa forma, foi escolhido o isótopo que sofria menos com essa interferência, o ^{201}Hg .

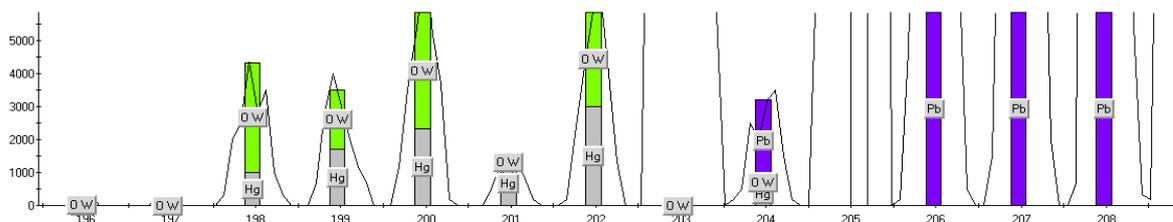


Figura 35. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento mercúrio

O chumbo tem três isótopos importantes: ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb (Figura 36), com 25,15, 21,11 e 52,38% em abundância, respectivamente. Sofre interferências poliátômicas na presença de Ir e Pt. Já que não são analitos comumente encontrados em amostras ambientais, foram desconsiderados. Como é um elemento certificado o ^{208}Pb foi usado sem CCT, apresentando boas taxas de recuperação (102%).

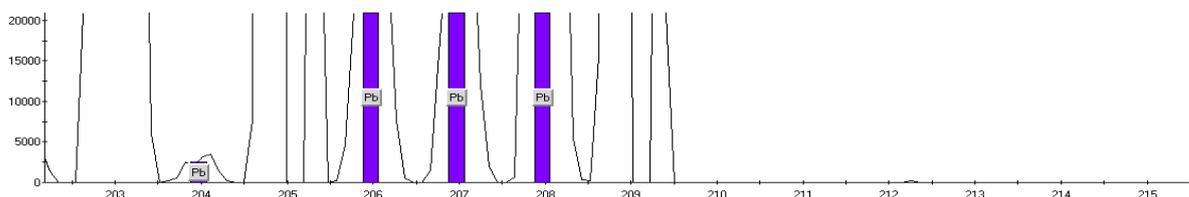


Figura 36. Espectro de massas da amostra de CRM, focando o elemento chumbo

Dessa forma, os isótopos e modos de operação selecionados para cada um estão listados na tabela 13 a seguir, conforme parâmetros de operação anteriormente apresentados.

Tabela 13 – Isótopos e modos de operação selecionados em ICP-MS

Modo operação	Isótopos
Padrão	^7Li , ^{60}Ni , ^{111}Cd , ^{121}Sb , ^{137}Ba , ^{201}Hg , ^{208}Pb
CCT	^{51}V , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{64}Zn , ^{75}As , ^{78}Se , ^{120}Sn

4.3 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Após a otimização, as amostras digeridas foram determinadas por ICP OES para verificação do carbono residual, utilizando a linha de emissão do carbono 193,091 nm. As amostras submetidas a esse procedimento de decomposição apresentaram teores de carbono residual de $3,50 \pm 0,12$ %, o que demonstra a eficiência do procedimento proposto.

A precisão do método foi avaliada através do desvio padrão relativo, para $n=3$. Para os analitos macro, o desvio ficou inferior a 5% e para os traço, não ultrapassaram 10%, sendo os maiores valores para os elementos que apresentaram concentrações próximas ao LOQ.

Os LOD e LOQ do procedimento, empregando ICP-MS, estão apresentados na Tabela 14.

Para verificação do efeito de matriz sobre o sinal analítico, foram preparadas curvas analíticas no meio da amostra e do ácido nítrico a 2%. Como as amostras coletadas pertencem a grupos diferentes, com composições matriciais distintas, a curva do meio da amostra foi feita de quatro formas, em digeridos de: i) alga verde, ii) alga parda, iii) alga vermelha, e iv) fanerógama. Os coeficientes das curvas analíticas de calibração obtidas para a avaliação do efeito de matriz nas determinações por ICP-MS são mostrados na tabela 15.

Tabela 14 – Limites, em ng g^{-1} , para os 16 analitos determinados por ICP-MS

Analitos	LOD	LOQ	Analitos	LOD	LOQ
Li	2,66	8,87	As	17,0	56,9
V	54,0	180	Se	8,59	28,6
Cr	168	560	Cd	7,19	24,0
Mn	146	485	Sn	215	718
Co	42,0	140	Sb	3,24	10,8
Ni	29,4	97,9	Ba	20,6	68,3
Zn	358	1192	Hg	54,0	257
Cu	39,9	133	Pb	53,5	178

Tabela 15 – Coeficientes angulares das curvas de calibração dos analitos por ICP-MS em diferentes meios

Analitos	Meios				
	HNO ₃ diluído	Alga verde	Fanerógama	Alga parda	Alga vermelha
Li	3934	3705	3722	3798	4055
V	6949	6742	6274	6162	6546
Cr	10921	10669	9469	9183	9864
Mn	11903	12302	12102	10070	11653
Co	12587	10136	10839	12859	10061
Ni	1863	1704	1826	1766	1913
Cu	2228	2058	2191	2185	2283
Zn	4122	3959	3722	3862	3614
As	1486	1370	1518	1491	1580
Se	305	308	308	302	316
Cd	2286	2192	2278	2305	2346
Sn	13182	11002	8532	7979	8837
Sb	7709	7276	7726	7760	7915
Ba	2585	2446	2612	2509	2665
Hg	1731	1634	1742	1790	1753
Pb	18370	18363	19427	19765	18888

As inclinações das curvas analíticas não apresentaram variações significativas, para um nível de confiança de 95%, sugerindo, então, que o efeito de matriz não é significativo para as medidas em ICP-MS, nas condições selecionadas. Para determinação de Sn em todos os táxons e Sb nas algas verde e vermelha será necessário uso da técnica de adição de analito, considerando que foi observada grande variação entre as inclinações. Para a determinação dos demais analitos, as curvas analíticas de calibração podem ser preparadas em meio de HNO₃ 2%. A Figura 37 mostra algumas curvas analíticas de calibração para avaliação do efeito de matriz.

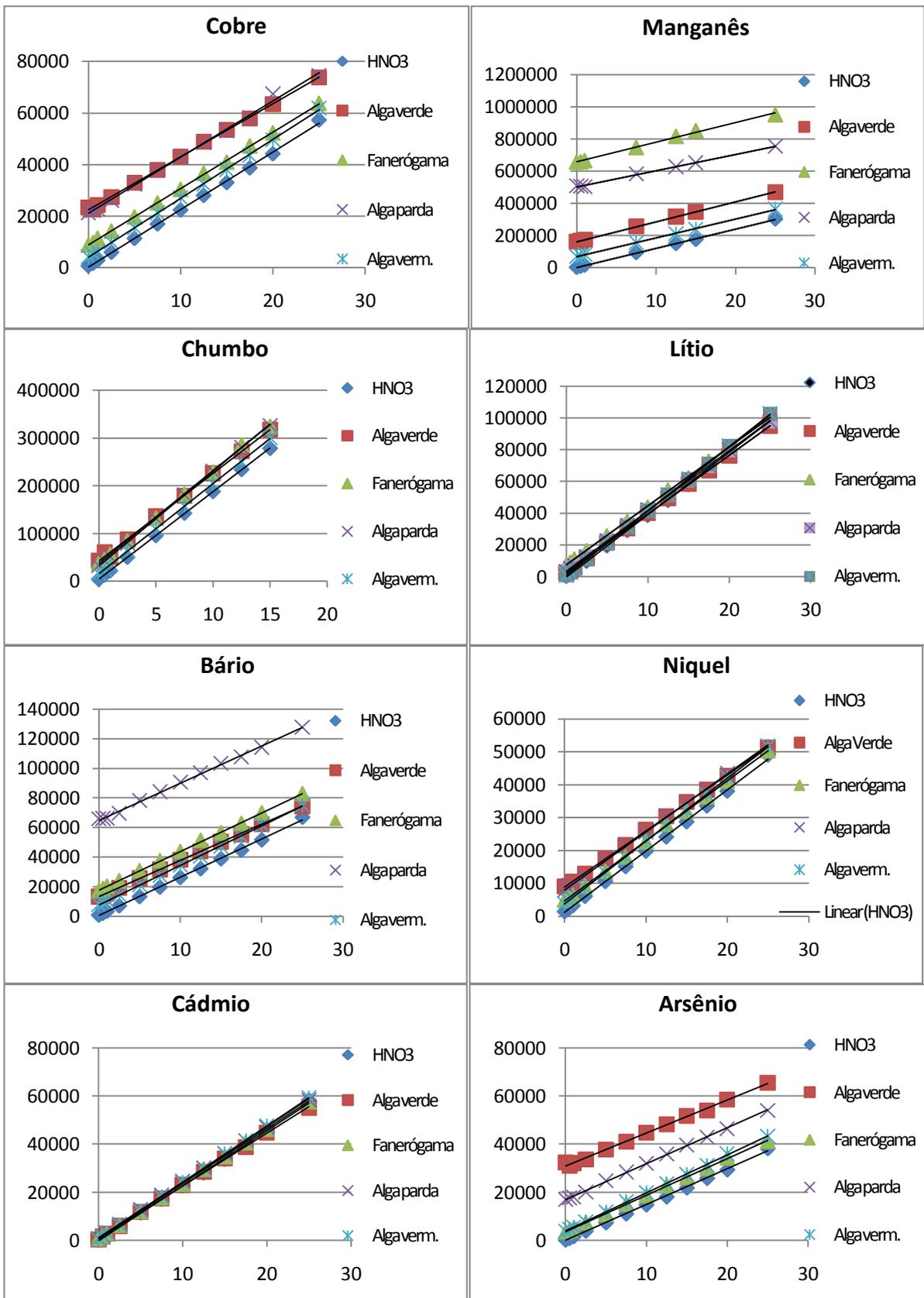


Figura 37. Curvas de calibração de contagens em função da concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$, em diferentes meios, para os elementos Mn, Cu, Ni, Ba, Pb, Li, Cd, As.

Para teste de exatidão, foi verificada recuperação dos elementos certificados, conforme mostrados na Tabela 16.

Tabela 16. Dados comparativos entre valor certificado e encontrado, em mg kg^{-1} , dos analitos certificados em BCR 279 (Sea lettuce), determinados por ICP-MS e ICP OES (média \pm sd, n=3).

Técnica	Analito	Valor certificado	Valor encontrado	% recuperação
ICP-MS	As	3,09 \pm 0,21	3,28 \pm 0,15	106
	Cd	0,274 \pm 0,022	0,252 \pm 0,019	92,0
	Cu	13,1 \pm 0,4	12,1 \pm 0,4	92,1
	Pb	13,5 \pm 0,4	13,8 \pm 0,5	102
	Se	0,59 \pm 0,04	0,649 \pm 0,051	110
	Mn	* 2,09 x 10 ³	2,13 x 10 ³ \pm 0,11 x 10 ³	102
ICP OES	Zn	51,3 \pm 1,2	44,2 \pm 0,8	86,1
	Mn	* 2,09 x 10 ³	2,20 x 10 ³ \pm 0,10 x 10 ³	105
	Zn	51,3 \pm 1,2	46,0 \pm 0,7	89,7

* Valor estimado em certificado

4.4 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS

No presente trabalho, alguns elementos como o Hg, Sb, Sn e Se não puderam ser determinados, uma vez que apresentaram concentrações inferiores ao limite de quantificação. Nas Tabela 17-20 pode-se observar os resultados obtidos.

4.4.1 Composição de elementos maiores nas amostras

Na área estudada, a abundância média relativa de elementos essenciais apresentou uma ordem que pouco variou nas diferentes amostras. Foram também comparados a eles o Sr e Fe por apresentarem concentrações acima de uma parte por mil (mg g^{-1}). Em ordem crescente foram: Sr < P < Fe < Al < K < Mg < Ca.

Para o período seco, a espécie *Halodule wrightii* foi a que apresentou valores mais elevados para a maioria dos elementos. Para o Al, por exemplo, esta revelou teores de 35% a mais, quando comparada às demais amostras. *Caulerpa racemosa*, *C. scalpelliformis*, *Dictyopteris jamaicensis* e *Bryopsis plumosa* não

apresentaram nenhum elemento em evidência. A espécie *Penicillus capitatus* apresentou o elemento Sr em concentrações superiores aos outros, exceto ao Ca. *Ulva lactuca*, por sua vez, apresentou teores de Ca inferiores ao Mg e K, sendo o Mg de maior teor, em mais de 100%, comparando-se com as demais amostras. Xiaolin Hou e Xiaojun Yan (1998), estudando a *U. lactuca* ao longo da costa da China, também observaram resultados similares.

No período chuvoso, *Halodule wrightii* não apresentou altas concentrações de elementos, exceto para Fe e P, mas sem grandes destaques. Neste período, o perfil da ordem crescente, em termos de concentrações dos elementos, não se alterou nos táxons. *Penicillus capitatus* também se destacou com elevadas concentrações de Sr, perante outros elementos, estando apenas inferior ao Ca.

Xiaolin Hou e Xiaojun Yan (1998), comparando a concentração de elementos inorgânicos de 35 algas marinhas na costa da China, perceberam diferenças de concentração do elemento I entre os filos das algas estudadas. No presente trabalho, não foi observado comportamento semelhante para nenhum elemento. Faixas de concentração dos elementos para cada tipo de macroalga em determinada localidade, ou concentrações com desvios (quando houve apenas uma coleta do táxon no local) podem ser visualizadas nas Tabelas 21 e 22.

Tabela 17. Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$, das determinações de elementos traço das amostras do período seco 1 (n=3).

Elementos		Li		Cd		Pb		V		Cr		Ni		Cu		As		Zn		Ba		Mn		Co	
Amostra	Localidade	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s
<i>H. wrightii</i>	Bimarras	3,17	0,03	0,656	0,044	2,90	0,24	10,5	1,0	5,37	0,06	3,42	0,09	5,34	0,18	2,06	0,22	22,8	1,0	12,1	0,6	110	1	13,6	0,3
<i>C. isthmocladum</i>		0,979	0,047	0,370	0,012	1,24	0,01	3,63	0,07	2,02	0,05	4,13	0,11	4,17	0,07	13,1	0,8	30,4	0,4	11,4	0,3	59,9	1,1	6,54	0,14
<i>P. capitatus</i>		1,22	0,04	0,258	0,009	2,64	0,03	2,29	0,08	1,96	0,07	3,41	0,11	2,05	0,04	2,70	0,08	6,98	0,26	13,0	0,4	122	2	2,95	0,13
<i>C. racemosa</i>		5,01	0,08	0,721	0,016	4,08	0,13	12,6	0,4	10,8	0,3	12,2	0,4	9,34	0,42	6,06	0,23	45,9	0,7	19,8	0,3	117	2	117	6
<i>P. capitatus</i>	Praia da Penha	1,09	0,05	0,131	0,006	0,781	0,070	1,29	0,14	1,81	0,08	3,30	0,20	1,06	0,08	2,63	0,12	7,15	0,74	12,4	0,3	16,5	0,9	7,66	0,10
<i>C. isthmocladum</i>		1,86	0,06	0,093	0,005	1,11	0,07	3,62	0,12	3,29	0,13	2,35	0,06	1,46	0,03	16,1	0,3	10,4	0,2	8,23	0,28	118	1	3,27	0,03
<i>H. wrightii</i>		6,47	0,16	0,135	0,009	3,32	0,12	12,0	0,3	10,4	0,2	5,23	0,21	3,74	0,10	5,42	0,10	19,7	1,4	27,8	1,9	93,1	0,9	8,38	0,55
<i>Padina</i> spp.		10,1	0,2	<LQ		4,55	0,16	12,0	0,2	12,0	0,2	8,51	0,08	3,41	0,09	10,7	0,1	17,0	1,1	38,5	2,3	130	2	6,81	0,13
<i>C. racemosa</i>		6,55	0,28	0,322	0,016	2,37	0,11	10,7	0,4	11,0	0,4	7,72	0,36	3,34	0,14	9,67	0,10	23,5	0,7	23,0	0,2	68,9	0,9	140	2
<i>A. spicifera</i>	Salinas da Margarida	1,11	0,11	2,51	0,07	<LQ		7,48	0,71	7,03	0,28	9,03	0,30	5,37	0,30	2,97	0,21	12,9	0,5	7,65	0,32	157	8	186	1
<i>H. wrightii</i>		4,61	0,22	0,293	0,016	5,18	0,13	10,9	0,2	4,93	0,10	4,60	0,10	3,88	0,13	4,00	0,09	15,1	0,3	14,4	0,2	92,0	0,9	66,3	0,4
<i>Padina</i> spp.	Ilha de Maré	3,70	0,24	1,43	0,06	3,62	0,11	3,79	0,19	5,56	0,14	6,67	0,04	38,3	1,5	6,69	0,21	39,5	1,6	43,4	0,6	139	1	10,4	1,6
<i>C. racemosa</i>		9,64	0,48	0,172	0,014	5,95	0,29	11,2	0,4	10,0	0,2	7,61	0,30	57,4	2,6	5,57	0,13	33,2	0,4	33,4	1,2	162	5	20,3	0,7
<i>Sargassum</i> spp.		11,4	1,3	<LQ		8,05	0,69	13,4	1,0	10,6	0,6	9,08	1,08	52,8	5,6	12,0	1,3	43,5	2,9	55,1	7,3	172	13	7,86	0,56
<i>U. lactuca</i>	Ribeira	12,2	0,1	<LQ		<LQ		14,5	0,1	11,5	0,2	9,76	0,08	55,5	0,6	12,5	0,2	47,9	0,3	53,8	0,2	194	1	8,72	0,07
<i>B. plumosa</i>		4,08	0,09	0,133	0,011	8,39	0,29	4,86	0,45	3,55	0,27	5,35	0,26	9,56	0,21	39,4	1,8	26,6	1,3	10,0	0,3	142	13	56,5	5,3

Tabela 18. Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$, das determinações de elementos traço das amostras do período chuvoso 1 (n=3)

Elementos		Li		Cd		Pb		V		Cr		Ni		Cu		As		Zn		Ba		Mn		Co	
Amostra	Localidade	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s																				
<i>H. wrightii</i>	Bimarras	1,21	0,04	1,01	0,03	3,66	0,09	20,7	0,46	5,25	0,10	8,26	0,53	8,20	0,17	1,33	0,08	20,2	0,4	8,40	0,20	78,9	1,3	374	3
<i>Padina</i> spp.		2,70	0,09	5,86	0,24	4,40	0,24	14,6	0,64	6,26	0,29	10,2	0,92	15,5	0,14	11,3	0,3	41,3	1,5	69,3	0,8	163	8	282	24
<i>C. racemosa</i>		5,07	0,15	2,04	0,04	4,56	0,07	21,5	0,67	9,33	0,26	7,75	0,14	10,7	0,2	8,61	0,18	39,4	1,5	18,5	0,8	151	2	96,7	6,1
<i>C. scalpelliformis</i>		1,20	0,02	0,45	0,02	2,86	0,05	4,17	0,10	2,64	0,12	3,28	0,08	5,46	0,15	6,22	0,27	12,4	0,4	13,0	0,3	165	3	30,1	2,1
<i>Sargassum</i> spp.	Praia da Penha	2,11	0,06	0,531	0,03	1,70	0,05	17,0	0,4	6,11	0,15	10,1	0,3	5,17	0,31	29,5	1,0	26,9	1,5	28,0	0,8	42,9	1,3	191	5
<i>C. scalpelliformis</i>		0,471	0,02	0,168	0,01	0,67	0,03	11,4	0,4	5,38	0,21	8,28	0,11	4,89	0,18	7,04	0,21	10,1	1,2	2,36	0,09	17,3	0,8	332	12
<i>U. lactuca</i>		0,233	0,01	0,298	0,01	1,01	0,01	1,21	0,07	1,01	0,03	2,59	0,05	2,59	0,08	3,80	0,10	10,5	0,5	4,19	0,08	9,48	0,39	20,9	1,5
<i>C. racemosa</i>		0,957	0,03	0,790	0,02	1,88	0,20	15,7	0,78	5,49	0,30	9,95	0,79	3,85	0,05	9,97	0,28	9,39	0,44	2,58	0,05	27,1	1,5	412	27
<i>Padina</i> spp.	Caboto	1,92	0,03	1,08	0,02	7,66	0,09	17,2	0,55	6,42	0,18	13,2	0,3	103	1	6,62	0,10	43,6	2,5	42,5	0,4	640	6	372	18
<i>B. montagnei</i>		3,65	0,06	<LQ		8,27	0,18	15,7	0,51	7,42	1,26	7,88	0,28	126	5	4,01	0,24	33,0	1,3	16,4	0,3	486	16	16,6	0,5
<i>H. wrightii</i>	Salinas da Margarida	2,43	0,07	0,444	0,02	2,59	0,10	6,87	0,21	3,34	0,14	3,50	0,08	5,38	0,11	3,48	0,16	13,1	0,3	9,02	0,37	85,2	1,5	23,6	0,9
<i>Padina</i> spp.		2,24	0,03	0,923	0,02	1,83	0,02	9,95	0,36	5,84	0,18	10,3	0,3	7,01	0,14	7,72	0,06	20,4	1,1	32,0	0,7	210	8	225	12
<i>Padina</i> spp.	Ilha de Maré	3,58	0,15	1,70	0,04	3,94	0,15	6,69	0,15	5,77	0,13	6,03	0,32	27,3	1,1	9,09	0,33	56,6	1,0	46,2	1,6	253	10	17,0	1,6
<i>Sargassum</i> spp.		1,22	0,03	0,497	0,02	2,56	0,14	30,2	0,82	2,77	0,08	6,11	0,42	14,9	0,5	18,8	0,7	25,0	0,5	40,6	1,2	75,5	1,5	168	13
<i>D. jamaicensis</i>		1,11	0,03	<LQ		3,08	0,18	13,5	0,32	5,84	0,44	10,5	0,2	42,6	0,5	11,6	0,2	26,4	0,7	26,0	0,3	10,4	0,1	311	10
<i>B. plumosa</i>	Ribeira	0,561	0,02	0,172	0,01	2,84	0,09	2,36	0,10	2,27	0,13	5,15	0,18	12,7	0,3	28,2	1,0	21,3	0,4	5,58	0,04	15,9	0,6	56,7	0,5

Tabela 19. Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$, das determinações de elementos traço das amostras do período chuvoso 2 (n=3)

Elementos		Li		Cd		Pb		V		Cr		Ni		Cu		As		Zn		Ba		Mn		Co	
Amostra	Localidade	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s
<i>A. spicifera</i>	Bimarras	2,90	0,07	4,41	0,21	2,25	0,09	17,5	0,4	9,26	0,29	15,9	0,4	18,4	0,3	8,69	0,24	25,7	1,1	8,40	0,49	106	1,993	195	4
<i>C. racemosa</i>		1,70	0,12	1,16	0,06	1,54	0,09	14,6	0,6	8,41	0,40	13,5	0,7	9,88	0,59	6,81	0,25	19,6	1,3	69,3	0,2	101	4,141	238	11
<i>H. wrightii</i>		1,36	0,04	1,68	0,06	2,48	0,09	20,1	0,7	6,60	0,13	9,80	0,17	7,42	0,18	1,60	0,05	29,2	1,2	18,5	0,3	133	1,888	221	2
<i>Padina</i> spp.		3,04	0,05	6,13	0,13	3,27	0,05	9,07	0,13	8,50	0,15	8,08	0,16	10,8	0,1	8,36	0,23	41,7	0,4	13,0	0,6	164	1,317	104	3
<i>P. capitatus</i>		3,69	0,09	0,599	0,017	3,89	0,13	6,80	0,14	6,46	0,27	5,43	0,18	4,76	0,12	3,59	0,11	12,5	1,0	42,5	1,4	104	1,304	45,7	0,5
<i>C. racemosa</i>	Praia da Penha	2,18	0,07	0,559	0,027	1,30	0,09	13,3	0,3	6,84	0,22	9,68	0,66	4,24	0,10	7,13	0,19	13,4	0,1	16,4	0,3	39,1	1,459	235	13
<i>U. lactuca</i>		0,410	0,013	0,232	0,013	0,450	0,011	11,9	0,6	5,70	0,21	11,7	0,4	3,68	0,16	7,56	0,22	9,86	0,48	46,2	0,1	11,7	0,110	317	15
<i>Sargassum</i> spp.		2,48	0,04	0,907	0,029	4,33	0,16	11,1	1,1	7,77	0,05	9,79	0,31	4,33	0,12	9,95	0,13	26,3	1,1	40,6	1,5	124	1,400	187	4
<i>C. scalpelliformis</i>		0,905	0,014	0,356	0,008	1,88	0,07	8,30	0,09	5,20	0,05	9,68	0,43	4,76	0,14	3,96	0,10	19,1	0,2	5,58	0,17	16,1	0,363	211	5
<i>Padina</i> spp.		1,37	0,05	0,736	0,039	2,20	0,19	17,6	0,3	7,67	0,13	17,2	0,4	4,65	0,22	54,2	0,4	26,8	0,7	26,0	1,1	88,1	1,475	293	9
<i>P. capitatus</i>		2,06	0,03	0,541	0,016	2,35	0,14	1,32	0,04	3,20	0,14	4,56	0,08	2,01	0,04	3,82	0,164	6,98	0,11	9,02	0,38	37,1	0,363	49,9	0,7
<i>H. wrightii</i>	0,852	0,021	0,190	0,007	2,88	0,10	22,4	0,4	4,65	0,04	6,98	0,32	2,32	0,16	3,97	0,11	13,5	0,4	32,0	0,1	22,8	0,165	167	5	
<i>Padina</i> spp.	Salinas da Margarida	3,37	0,05	1,32	0,03	2,72	0,20	6,20	0,10	5,73	0,16	5,20	0,10	3,41	0,08	9,07	0,20	11,3	0,1	30,4	0,3	108	0,738	84,0	1,0
<i>H. wrightii</i>		0,907	0,034	0,599	0,015	1,53	0,05	7,70	0,22	3,50	0,06	4,42	0,17	4,34	0,04	1,08	0,06	13,6	0,3	4,89	0,07	40,8	0,244	96,8	3,3
<i>H. wrightii</i>	Ilha de Maré	1,60	0,04	0,582	0,030	4,23	0,07	18,0	0,5	6,16	0,16	9,87	0,45	13,4	0,3	4,23	0,10	39,5	0,3	28,0	0,3	152	1,614	219	8
<i>D. jamaicensis</i>		1,71	0,07	<LQ		3,59	0,11	6,49	0,07	5,36	0,12	5,42	0,16	16,9	0,5	8,07	0,17	25,5	0,5	2,36	0,80	14,4	0,729	121	3
<i>Padina</i> spp.		4,40	0,29	1,54	0,07	3,73	0,12	12,9	0,1	8,63	0,14	10,1	0,6	26,9	1,3	8,88	0,41	46,2	2,2	4,19	2,83	247	1,852	160	5
<i>Sargassum</i> spp.		1,67	0,02	0,264	0,013	3,68	0,10	20,0	0,6	6,05	0,09	8,83	0,20	16,1	0,2	13,5	0,2	25,3	0,4	36,7	0,8	86,9	1,804	187	5
<i>B plumosa</i>	Ribeira	0,912	0,075	0,159	0,010	2,41	0,16	15,0	0,6	6,87	0,26	10,9	0,3	7,48	0,05	14,4	0,2	19,2	0,2	5,90	0,18	30,8	0,494	321	7

Tabela 20. Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$, das determinações de elementos traço das amostras do período seco 2 (n=3)

Elementos		Li		Cd		Pb		V		Cr		Ni		Cu		As		Zn		Ba		Mn		Co	
Amostra	Localidade	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s	$\mu\text{g/g}$	s
<i>C. isthmocladum</i>	Bimarras	2,15	0,07	0,166	0,013	0,67	0,04	3,29	0,06	5,33	0,01	2,41	0,19	2,75	0,05	7,82	0,25	7,64	1,38	1,97	0,08	34,8	1,4	40,1	5,1
<i>C. racemosa</i>		4,42	0,13	0,506	0,026	2,70	0,09	10,5	0,3	6,71	0,14	9,21	0,33	10,6	0,4	5,86	0,15	19,0	0,7	16,0	0,3	71,5	0,2	79,4	3,4
<i>H. wrightii</i>		1,62	0,09	0,775	0,043	2,78	0,19	10,8	0,5	3,02	0,05	3,59	0,21	9,51	0,21	2,67	0,13	20,0	2,2	14,9	0,5	55,7	0,6	61,1	5,4
<i>D. jamaicensis</i>		2,90	0,09	0,288	0,007	7,16	0,17	13,3	0,6	6,17	0,04	8,07	0,42	12,0	0,6	10,0	0,17	23,2	1,7	81,2	1,5	62,9	1,5	134	10
<i>A. spicifera</i>		1,44	0,02	1,44	0,05	2,08	0,07	30,1	0,6	6,31	0,05	15,5	0,2	7,67	0,42	2,47	0,10	12,4	1,0	27,8	0,7	89,2	2,6	356	28
<i>Padina</i> spp.		3,93	0,07	2,44	0,08	2,82	0,13	9,51	0,54	5,60	0,02	6,44	0,37	7,65	0,52	5,84	0,15	13,7	1,0	30,9	1,0	89,2	1,9	71,0	2,1
<i>P. capitatus</i>		2,81	0,10	0,140	0,008	2,18	0,10	4,70	0,27	3,89	0,09	4,76	0,12	3,35	0,07	2,75	0,12	6,63	0,45	18,5	0,4	95,5	3,5	32,2	3,7
<i>C. racemosa</i>	Praia da Penha	2,34	0,10	0,556	0,014	0,930	0,033	12,3	1,0	4,73	0,36	12,2	0,7	2,83	0,12	9,50	0,17	9,62	0,46	5,99	0,19	24,5	0,3	243	23
<i>Padina</i> spp.		3,06	0,22	0,493	0,022	2,31	0,12	5,48	0,27	4,55	0,14	4,82	0,13	3,92	0,06	9,47	0,24	14,0	0,7	31,2	0,7	74,4	2,9	58,9	8,0
<i>U. lactuca</i>		0,281	0,011	0,204	0,010	0,374	0,020	7,11	0,39	2,80	0,08	12,1	0,4	3,59	0,12	3,61	0,17	13,9	0,7	2,63	0,06	11,2	0,1	197	17
<i>C. isthmocladum</i>		1,84	0,05	<LQ		0,463	0,031	3,40	0,13	1,39	0,12	2,29	0,20	1,31	0,07	14,0	0,2	4,95	0,47	2,00	0,09	32,2	0,2	72,0	27,7
<i>Sargassum</i> spp.		1,86	0,02	0,507	0,013	2,16	0,11	16,7	0,3	5,73	0,05	10,6	0,4	3,42	0,16	19,5	0,5	15,9	0,6	25,9	0,3	55,1	0,8	261	12
<i>P. capitatus</i>		1,58	0,05	0,128	0,004	1,27	0,05	1,53	0,04	1,87	0,06	3,49	0,13	1,19	0,08	3,41	0,08	4,56	0,84	11,5	0,5	24,8	0,7	47,9	12,3
<i>C. scalpeliformis</i>		0,469	0,020	0,291	0,018	1,14	0,06	5,05	0,02	1,89	0,02	4,22	0,07	1,00	0,02	5,10	0,13	9,74	0,75	1,30	0,04	12,7	0,2	132	13
<i>H. wrightii</i>	0,645	0,015	0,254	0,008	0,873	0,020	11,8	0,3	3,95	0,24	9,56	0,14	3,87	0,21	2,29	0,08	20,3	1,6	3,72	0,06	62,6	0,3	254	19	
<i>Padina</i> spp.	Caboto	9,86	0,12	0,556	0,020	8,58	0,05	14,1	0,1	13,9	0,2	6,63	0,13	70,1	0,7	10,5	0,1	25,5	0,1	58,2	0,5	305	2	17,8	1,2
<i>B. montagnei</i>		5,20	0,27	<LQ		6,28	0,37	21,2	1,1	7,07	0,38	7,85	0,46	96,9	4,3	5,61	0,28	23,3	0,7	17,1	1,0	378	1	63,1	0,8
<i>Padina</i> spp.	Salinas da margarida	6,76	0,27	3,25	0,11	4,13	0,17	12,6	0,4	9,86	0,19	8,10	0,17	5,82	0,30	13,7	0,2	16,5	0,7	36,5	0,3	129	2	92,9	5,8
<i>A. spicifera</i>		2,95	0,13	2,84	0,03	2,04	0,06	16,6	2,2	7,87	0,29	17,3	0,6	10,5	0,1	3,76	0,14	24,3	2,1	14,5	0,1	99,3	1,5	314	37
<i>H. wrightii</i>		1,19	0,03	0,467	0,011	1,06	0,04	3,44	0,17	1,58	0,03	1,95	0,14	3,93	0,05	1,65	0,08	13,5	0,5	3,99	0,05	65,7	0,9	49,8	4,2
<i>Padina</i> spp.	Ilha de Maré	6,76	0,11	0,898	0,023	5,35	0,05	10,0	0,5	8,52	0,21	7,00	0,34	26,8	0,6	11,6	0,3	27,5	1,0	32,7	0,6	235	2	46,4	2,1
<i>D. jamaicensis</i>		5,27	0,04	0,095	0,006	7,95	0,07	11,5	0,3	8,16	0,35	7,89	0,20	57,8	0,5	10,9	0,1	35,3	0,7	39,2	0,8	54,3	0,3	105	13
<i>A. spicifera</i>		2,90	0,04	0,670	0,020	2,51	0,23	8,14	0,09	4,42	0,18	8,16	0,25	23,0	0,2	3,29	0,17	20,1	0,5	15,2	0,7	162	3	71,1	3,5
<i>H. wrightii</i>		0,980	0,024	0,322	0,016	1,32	0,04	3,39	0,12	1,15	0,01	2,31	0,09	13,1	0,1	2,36	0,16	21,2	0,8	3,73	0,09	63,0	0,6	58,9	3,9
<i>U. lactuca</i>	Ribeira	0,313	0,009	<LQ		0,852	0,013	2,97	0,23	1,45	0,01	3,29	0,08	5,26	0,71	2,58	0,05	12,5	1,8	5,60	0,10	18,3	1,2	86,7	7,9

Tabela 21 – Faixas e médias de concentração dos elementos, em mg g⁻¹, para cada tipo de alga, conforme local de coleta em períodos secos

Amostra	Local	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Sr
<i>Halodule wrightii</i>	Bimbarras	1,75-5,67	11,4-22,5	2,29-4,41	4,03-5,19	7,53-9,84	3,38-5,99	0,164-0,174
	Praia Penha	0,431-13,2	17,2-216	0,509-13,2	2,77-5,25	7,40-9,41	2,17-6,65	0,263-0,971
	Ilha de Maré	0,574±0,011	18,3±0,3	1,35±0,05	19,4±0,2	10,8±0,2	11,2±0,1	0,264±0,013
	Salinas	1,13-5,52	10,4-25,5	1,87-5,36	2,37-14,7	8,34-8,49	1,77-8,08	0,128-0,290
<i>Padina spp.</i>	Bimbarras	4,10±0,03	122±2	2,27±0,22	1,55±0,09	5,95±0,23	2,58±0,03	2,88±0,04
	Praia Penha	3,94-11,7	101-173	1,96-3,14	1,21-3,20	10,5-10,8	1,09-2,48	2,47-3,38
	Ilha de Maré	4,87-8,20	67,9-72,5	2,83-4,11	1,23-12,6	8,74-13,9	1,03-4,68	1,72-1,87
	Salinas	9,76±0,23	42,3±1,5	4,32±0,10	5,68±0,06	12,0±0,1	4,16±0,1	1,41±0,04
	Caboto	12,7±0,1	72,6±0,2	6,40±0,01	15,6±0,5	15,9±0,4	5,62±0,17	1,58±0,02
<i>Caulerpa racemosa</i>	Bimbarras	4,89-12,3	11,7-13,7	2,32-6,58	2,20-2,28	4,39-5,01	3,40-6,32	0,0928-0,174
	Praia Penha	0,817-8,05	7,95-37,2	0,455-3,64	2,30-4,34	4,41-5,10	1,96-4,67	0,124-0,477
	Ilha de Maré	12,4±0,3	30,4±0,6	6,50±0,14	3,17±0,07	5,81±0,12	2,51±0,05	0,32±0,02
<i>Penicillus capitatus</i>	Bimbarras	1,77-3,58	191-204	1,35-1,87	0,545-0,802	0,966-1,53	3,12-4,12	2,87-5,35
	Praia Penha	1,28-1,39	202-276	0,854-0,937	0,321-0,356	1,25-1,56	2,09-2,57	3,06-5,89
<i>Codium isthmocladum</i>	Bimbarras	0,234-1,77	4,27-6,08	0,177-1,24	0,769-2,98	6,71-9,89	2,65-3,88	0,0472-0,0529
	Praia Penha	0,522-2,61	7,14-9,81	0,350-1,45	2,41-3,33	6,62-9,65	3,40-4,26	0,0843-0,0892
<i>Acanthophora spicifera</i>	Ilha de Maré	2,75±0,01	34,5±0,7	1,79±0,01	11,9±0,1	11,1±0,1	4,67±0,03	0,275±0,002
	Bimbarras	1,53±0,06	20,1±0,8	0,952±0,044	4,93±0,24	9,64±0,39	1,89±0,10	0,181±0,013
	Salinas	1,18-3,62	14,4-19,5	0,828-1,90	16,0-17,2	11,0-11,0	0,902-4,32	0,140-0,144
<i>Sargassum spp.</i>	Ilha de Maré	16,5±0,4	64,7±1,5	8,84±0,10	5,80±0,33	10,2±0,6	2,13±0,09	1,40±0,08
	Praia Penha	2,05±0,04	62,0±0,6	1,11±0,01	6,09±0,18	10,8±0,2	2,13±0,08	1,61±0,03
<i>Ulva lactuca</i>	Ribeira	0,361-0,696	6,91-6,73	0,326-0,728	2,09-10,1	17,1-34,4	1,64-4,22	0,0527-0,0999
	Praia Penha	0,214±0,004	6,84±0,10	0,274±0,004	18,7±0,2	35,6±0,5	2,45±0,08	0,0706±0,0028
<i>Bryopsis plumosa</i>	Ribeira	5,64±0,17	21,2±0,2	3,35±0,06	1,04±0,04	4,55±0,24	4,64±0,31	0,231±0,013
<i>Bostrychia montagnei</i>	Caboto	6,98±0,26	17,0±0,5	3,35±0,07	18,9±0,3	8,88±0,28	4,96±0,10	0,180±0,007
<i>Caulerpa scalpelliformis</i>	Praia Penha	0,363±0,021	6,43±0,17	0,341±0,019	0,627±0,013	2,87±0,08	4,64±0,14	0,0743±0,0029
<i>Dictyopteris jamaicensis</i>	Ilha de Maré	6,99±0,06	17,6±0,5	3,43±0,09	4,08±0,15	4,28±0,05	5,10±0,08	1,17±0,05
	Bimbarras	4,07±0,12	18,1±0,7	2,61±0,01	1,25±0,03	6,15±0,16	4,33±0,19	1,24±0,09

Tabela 22 – Faixas e médias de concentração de elementos, em mg g⁻¹, para cada tipo de alga, conforme local de coleta em períodos chuvosos

Amostra	Local	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Sr
<i>Halodule wrightii</i>	Bimbarras	1,49-1,62	11,0-12,7	1,46-1,85	2,03-3,23	7,00-8,16	1,35-1,96	0,162-0,174
	Salinas	1,26-4,34	16,2-19,7	1,59-4,15	2,23-5,08	6,90-9,10	1,55-1,94	0,220-0,272
	Praia Penha	0,883±0,052	18,3±0,4	1,85±0,03	3,25±0,06	8,58±0,17	1,92±0,02	0,254±0,004
	Ilha de Maré	2,05±0,05	25,7±0,5	3,74±0,03	1,75±0,03	7,45±0,04	2,76±0,01	0,413±0,002
<i>Padina spp.</i>	Ilha de Maré	6,10-7,09	40,7-52,3	3,26-3,93	2,27-4,91	11,5-12,1	1,48-1,68	1,38-1,69
	Salinas	3,88-5,84	49,8-109	1,89-3,00	1,32-3,85	11,0-11,9	0,950-0,958	1,62-3,24
	Praia Penha	1,59±0,06	36,2±0,8	0,838±0,024	14,8±0,3	8,20±0,09	1,20±0,01	1,60±0,04
	Bimbarras	2,15-4,61	41,2-90,4	2,09-2,67	1,57-4,05	11,5-13,0	1,11-1,15	1,91-2,84
	Caboto	3,60±0,02	31,5±0,2	1,84±0,01	1,62±0,02	10,2±0,1	1,74±0,02	1,42±0,03
<i>Caulerpa racemosa</i>	Bimbarras	2,13-8,94	8,50-11,4	1,29-4,13	2,11-4,96	4,29-4,62	2,25-2,53	0,105-0,162
	Praia Penha	0,875-2,41	6,17-18,4	0,437-1,23	3,23-3,46	4,11-4,99	1,58-2,22	0,0709-0,243
<i>Penicillus capitatus</i>	Bimbarras	5,16±0,12	206±4	2,95±0,06	1,16±0,02	2,65±0,02	1,07±0,02	4,29±0,05
	Praia Penha	1,66±0,06	265±4	1,01±0,02	0,324±0,016	1,61±0,01	1,25±0,02	5,67±0,07
<i>Acanthophora spicifera</i>	Bimbarras	3,84±0,15	16,2±0,6	2,26±0,05	8,96±0,20	9,09±0,37	1,06±0,05	0,222±0,014
<i>Sargassum spp.</i>	Ilha de Maré	1,67-2,11	25,0-26,9	1,05-1,37	8,20-12,4	8,13-9,34	1,01-1,07	1,66-1,69
	Praia Penha	3,28-3,98	37,4-39,5	1,67-1,88	3,25-7,04	9,27-13,0	1,01-1,32	1,34-1,63
<i>Ulva lactuca</i>	Praia Penha	0,290-0,574	7,81-11,5	0,216-0,304	0,774-0,993	3,38-18,8	1,09-2,14	0,0727-0,199
<i>Bryopsis plumosa</i>	Ribeira	1,16-1,56	15,5-15,6	0,728-0,983	0,220-0,271	1,86-2,37	2,10-2,51	0,0833-0,114
<i>Bostrychia montagnei</i>	Caboto	7,36±0,12	12,9±0,2	4,09±0,06	5,67±0,04	10,0±0,1	1,01±0,03	0,124±0,004
<i>Caulerpa scalpelliformis</i>	Bimbarras	2,02±0,11	8,76±0,16	1,27±0,08	0,793±0,030	4,13±0,06	1,53±0,03	0,0752±0,001
	Praia Penha	0,573-1,09	6,24-8,84	0,361-0,714	0,797-2,16	3,62-18,6	0,975-1,80	0,0726-0,0894
<i>Dictyopteris jamaicensis</i>	Ilha de Maré	2,60-3,33	7,04-8,81	1,23-1,53	2,01-2,03	2,06-2,08	1,76-1,82	0,362-0,467

4.4.2 Características das amostras como biomonitores de elementos traço

As diferentes macroalgas e a fanerógama estudadas foram comparadas sob mesmas condições climáticas em uma mesma localidade. As amostras foram avaliadas num mesmo período de coleta, em pontos distintos. Em cada ponto, quando possível, a comparação foi feita para cada espécie. Com base nos resultados obtidos das amostras coletadas no período **Seco 1**, (Tabela 17), tem-se as representações gráficas na Figura 38.

Nesse período, as macroalgas *Sargassum* spp., *Caulerpa racemosa* e *Padina* spp. acumularam a maioria dos elementos estudados em maiores proporções, podendo ser consideradas como bons monitores ambientais. Conforme pode ser observado na Tabela 23, para cada elemento tem-se as amostras que apresentaram maior facilidade de acumulação.

Tabela 23. Amostras que apresentaram maiores teores de acumulação para cada analito em seco 1

Analito	amostras
V	<i>Sargassum</i> spp., <i>Caulerpa racemosa</i> , <i>Padina</i> spp., <i>Halodule wrightii</i>
Cr	<i>Sargassum</i> spp., <i>Caulerpa racemosa</i> , <i>Padina</i> spp., <i>Acanthophora spicifera</i>
Cu	<i>Caulerpa racemosa a</i> , <i>Sargassum</i> spp., <i>Padina</i> spp., <i>Acanthophora spicifera</i>
As	<i>Sargassum</i> spp., <i>Codium isthmocladum</i> , <i>Padina</i> spp.,
Zn	<i>Sargassum</i> spp., <i>Caulerpa racemosa</i> , <i>Padina</i> spp.,
Ba	<i>Sargassum</i> spp., <i>Padina</i> spp., <i>Caulerpa racemosa</i> , <i>Halodule wrightii</i>
Ni	<i>Sargassum</i> spp., <i>Caulerpa racemosa</i> , <i>Padina</i> spp.,
Li	<i>Sargassum</i> spp., <i>Caulerpa racemosa</i> , <i>Halodule wrightii</i>
Cd	<i>Padina</i> spp., <i>Caulerpa racemosa</i> , <i>Acanthophora spicifera</i>
Pb	<i>Sargassum</i> spp., <i>Caulerpa racemosa</i> , <i>Halodule wrightii</i> , <i>Padina</i> spp.,

As espécies *Ulva lactuca* e *Bryopsis plumosa* foram coletadas apenas na praia da Ribeira, sendo que entre elas, a primeira se destacou como melhor acumuladora da maioria dos elementos estudados, com exceção de As e Pb, que apresentaram maiores concentrações para a *Bryopsis plumosa*.

Uma segunda avaliação foi feita para as amostras coletadas no período **Chuvoso 1**, conforme pode ser visualizada na Tabela 24 e Figura 39. Pode-se observar que as macroalgas *Sargassum* spp., *Caulerpa racemosa* e *Padina* spp. foram, as algas com maior capacidade de acumulação de elementos. As espécies *Dictyopteris jamaicensis* e *Bostrychia montagnei* também se destacaram como bons indicadores. Essas não foram coletadas no período **Seco 1**.

Tabela 24. Amostras que apresentaram maiores teores de acumulação para cada analito em Chuvoso 1

Analito	amostras
V	<i>Sargassum</i> spp., <i>Caulerpa racemosa</i> , <i>Padina</i> spp., <i>Halodule wrightii</i>
Cr	<i>Caulerpa racemosa</i> , <i>Dictyopteris jamaicensis</i> , <i>Padina</i> spp., <i>Sargassum</i> spp.
Cu	<i>Dictyopteris jamaicensis</i> , <i>Bostrychia montagnei</i> , <i>Padina</i> spp.
As	<i>Sargassum</i> spp., <i>Dictyopteris jamaicensis</i> , <i>Padina</i> spp.
Zn	<i>Padina</i> spp., <i>Sargassum</i> spp., <i>Caulerpa racemosa</i> ,
Ba	<i>Padina</i> spp., <i>Sargassum</i> spp.
Ni	<i>Padina</i> spp., <i>Dictyopteris jamaicensis</i>
Li	<i>Sargassum</i> spp., <i>Caulerpa racemosa</i> , <i>Bostrychia montagnei</i>
Cd	<i>Padina</i> spp., <i>Caulerpa racemosa</i>
Pb	<i>Caulerpa racemosa</i> , <i>Padina</i> spp., <i>Bostrychia montagnei</i> , <i>Halodule wrightii</i>

A *Padina* spp. se destacou na concentração dos elementos Cd e Zn. Este resultado está em conformidade com o trabalho desenvolvido por Amado Filho et al. (1999), na Baía de Sepetiba, RJ, com a *Padina gymnospora*, que apresentou concentrações desses elementos superiores às encontradas em *Sargassum stenophyllum*.

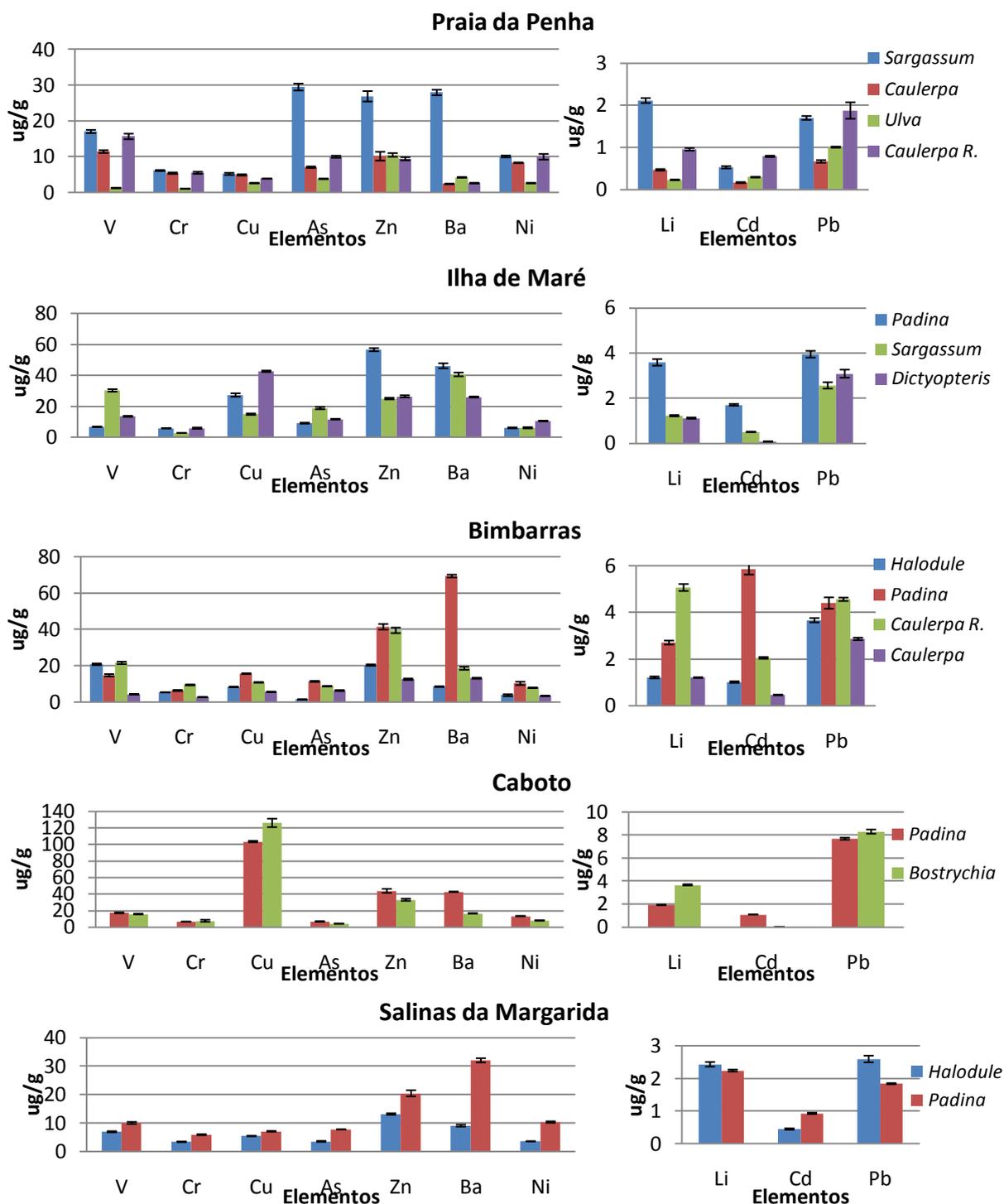


Figura 39. Gráficos de concentração dos analitos em diferentes amostras, para os pontos de coleta Praia da Penha, Ilha de Maré, Bimarras, Caboto e Salinas, no período Chuvoso 1. Legenda: *Caulerpa r.* – *C. racemosa*; *Caulerpa* – *C. scalpelliformis*; *Dictyopteris* – *D. jamaicensis*; *Sargassum* – *Sargassum. spp.*; *Padina* – *Padina. spp.*; *Halodule* – *H. wrightii*; *Bostrychia* – *B. montagnei*; *Ulva* – *U. lactuca*.

Foi verificada uma similaridade na acumulação dos elementos em cada táxon entre os períodos **Seco 1** e **Chuvoso 1**. Os resultados obtidos da alga *Bryopsis plumosa* não foram considerados, uma vez que foi a única espécie coletada no ponto da praia da Ribeira. Em relação às espécies do gênero *Caulerpa*, *C. scalpelliformis* apresentou características para biomonitoramento inferiores à *C. racemosa*, quanto à concentração de elementos em seus talos.

A captação de íons metálicos pelas algas decorre da ligação dos íons aos diferentes grupos funcionais das células dos organismos (VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2004). Esta diferença, no acúmulo de elementos entre as espécies, pode ser devido ao espaço livre entre as células ou dentro de compartimentos celulares. Consequentemente, com morfologias distintas, apresentam diferentes afinidades para diversos elementos, que por sua vez, dependem da estrutura química dos bioabsorventes da planta.

4.4.3 Caracterização dos pontos de coleta da BTS quanto à distribuição dos elementos traço

Os pontos de coleta foram caracterizados conforme a concentração de elementos, em dois períodos de estudo (seco e chuvoso). Uma matriz, comum a todos os pontos de amostragem, seria necessária para poder compará-los. Como não houve um táxon comum a todas as localidades amostradas, foram escolhidos os que apareceram maior número de vezes nos diferentes locais.

Para o período **Seco 1**, a fanerógama *Halodule wrightii* e macroalga *Caulerpa racemosa* foram selecionadas por terem sido encontradas em três diferentes pontos de amostragem. Os resultados das concentrações podem ser visualizados na Figura 40.

A Ilha de Maré, localizada defronte à Baía de Aratu, apresentou amostras com elevadas concentrações de Cu, Ba e Pb, quando se comparada aos outros pontos. As amostras coletadas na Ilha de Bimbarras apresentaram concentrações de Zn e Cd em maiores proporções. Para as amostras coletadas na Praia da Penha, se destacaram as concentrações de V, Ni, Li, Cr e principalmente As e Ba. Apesar de não haver grandes atividades poluidoras nessa região, ela fica localizada na entrada da BTS e acaba recebendo os passivos de outras localidades.

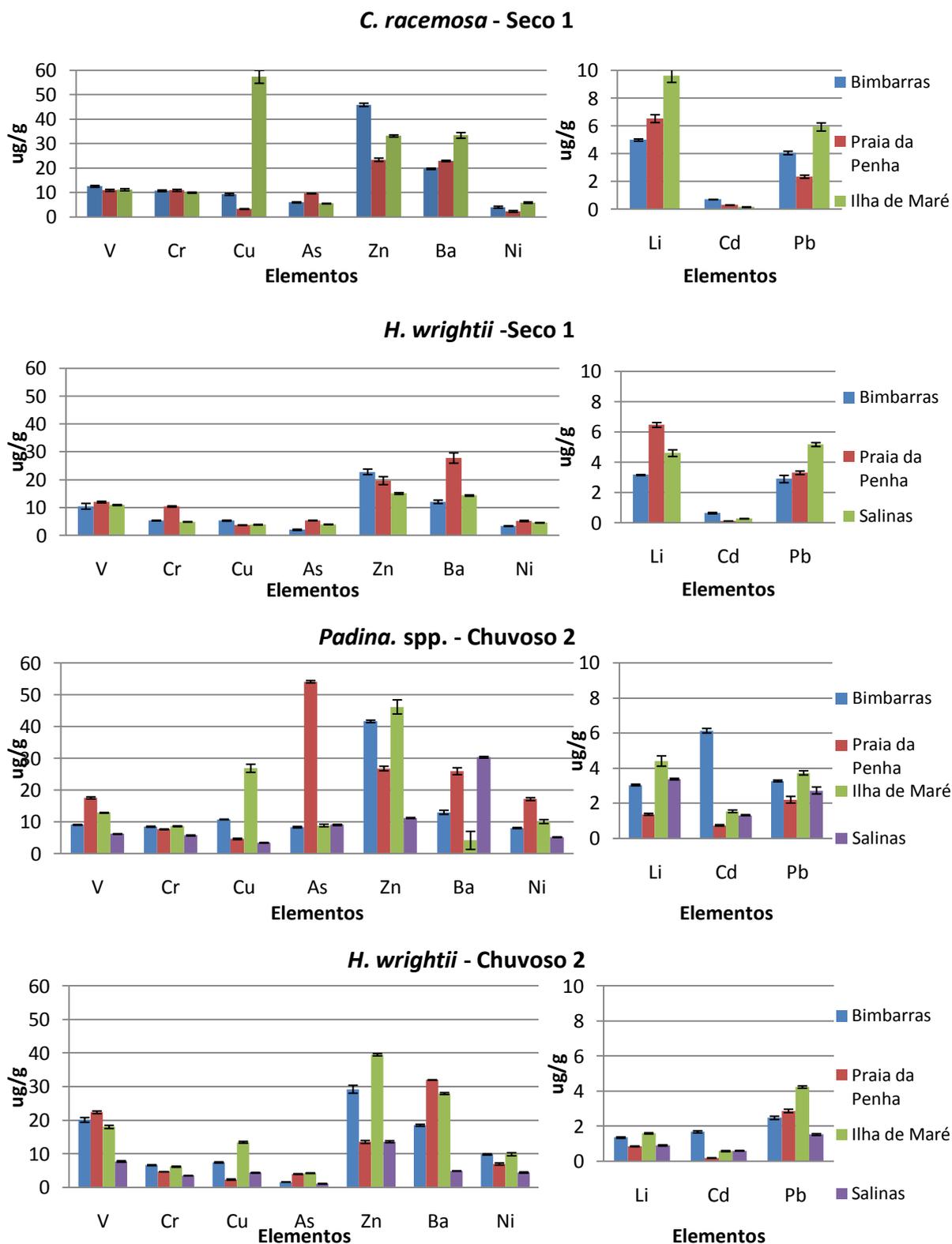


Figura 40. Gráficos de concentração dos analitos, em alguns pontos de coleta, a partir de táxons comuns para cada localidade, nos períodos de maior diferença pluviométrica: Seco 1 e Chuvoso 2.

Quanto ao período chuvoso, foi feita uma segunda avaliação, em um dos períodos de maior pluviosidade, denominado **Chuvoso 2**, sendo selecionadas para comparação a *Padina* spp. e a *Halodule wrightii* (Figura 40).

As duas matrizes apresentaram similaridade em relação a alguns elementos. O cobre se destacou pela maior concentração nas amostras da Ilha de Maré, bem como o cádmio na ilha de Bimbarras e o zinco em Bimbarras e Ilha de Maré. Esta última localidade também apresentou elevados teores de chumbo, perante outros pontos de coleta, conforme avaliação da espécie *Halodule wrightii*. Já as concentrações de arsênio, presentes em *Padina* spp., se destacaram nas amostras da Praia da Penha. Nesta localidade, tanto *Padina* spp. quanto *H. wrightii* apresentaram o elemento bário em grandes concentrações enquanto que em Salinas da Margarida, este fato foi verificado apenas na *Padina* spp.

Foram observadas similaridades nas concentrações obtidas nas amostras coletadas nos períodos seco e chuvoso. Zinco apresentou elevadas concentrações nas amostras coletadas na localidade de Bimbarras, cobre em Ilha de Maré e bário na Praia da Penha. O chumbo apresentou maiores teores nas espécies da Ilha de Maré.

Avaliando os dados das Tabelas 17-20 verificou-se que as algas da região de Caboto apresentaram valores de concentrações mais elevados para os elementos cobre e bário. Quanto à localidade da Ribeira, esta se destaca com a presença do elemento bário.

Estes dados apresentam conformidade com os discutidos em Hatje e Andrade (2009), onde foi feita uma compilação de estudos sobre contaminantes na BTS, na qual se verificou a presença de Cd, Pb e Zn na região próxima ao deságue do rio Subaé, bem como Cu, Ba, Pb, Mn, Zn e As nas proximidades do Porto de Aratu.

Na Tabela 25 foram realizadas comparações dos resultados obtidos entre o presente trabalho com o desenvolvido por Amado Filho et al. (2008), o qual, dentre as matrizes estudadas, avaliou as concentrações de alguns elementos nas amostras de *Padina gymnospora* coletadas na praia de Botelho, em períodos chuvoso e seco. Verificou-se que, após dez anos, o elemento Fe apresentou teores mais elevados que os encontrados anteriormente. Esse elemento apresentou concentrações inferiores nos períodos secos, em ambos os trabalhos. Os elementos Mn, Ni e Pb

apresentaram, neste trabalho, valores significativamente menores (teste $t = 95\%$) que os encontrados por Amado Filho. Com o mesmo teste não foram observadas diferenças significativas entre Ni e Pb, dos períodos (chuvoso e seco) de ambos trabalhos. Cd e Cr não se alteraram significativamente ao longo dos anos.

Tabela 25. Comparação dos dados dos metais ($\mu\text{g g}^{-1}$) publicados em Amado Filho (2008) com os encontrados neste trabalho (em negrito), entre *Padina gymnospora* e *Padina* spp., respectivamente, na Praia de Botelho, Ilha de Maré, BTS.

	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Chuvoso 08/2000	4412±133	1,56±0,18	5,5±0,3	32,4±1,3	1967±15	630,4±43,1	11,7±0,7	9,0±0,5	42,6±7,4
Chuvoso 06/2010	6099±92	1,70±0,04	5,77±0,13	27,3±1,1	3264±56	253,4±9,7	6,03±0,32	3,94±0,15	56,5±1,0
Seco 02/2001	2744±305	1,10±0,13	5,9±1,0	28,8±1,2	1807±109	709,1±62,0	11,4±1,2	11,4±1,2	54,3±5,5
Seco 01/2010	4869±112	1,43±0,06	5,56±0,14	38,3±1,5	2828±64	138,7±1,3	6,67±0,04	3,62±0,11	39,5±1,6

Comparações das concentrações de elementos em *Ulva lactuca* e em diferentes espécies do gênero *Padina*, entre a BTS e outras áreas geográficas, podem ser observadas nas Tabelas 26 e 27.

Conforme dados da *Ulva lactuca*, coletadas apenas nas praias da Penha e da Ribeira, observa-se que para o As, a localidade da BTS apresentou o menor e o maior valor em comparação às outras localidades. Similaridade com Cr, tendo valores mais elevados e inferiores, não menor apenas que o encontrado na Patagônia. Cobre apresentou valores intermediários, salvo a concentração mais elevada que foi significativamente alta, mas inferior que a encontrada em Hong Kong. Para Ni, Fe, Mn, Cd e Zn foram encontrados valores dentro da faixa geral, tendo os quatro últimos os valores relativamente mais baixos na BTS, com uma exceção para cada elemento (Patagônia para Fe, Mn e Cd e Hong Kong para Zn). Chumbo revelou-se como o elemento que apresentou os menores valores dentre todas as outras localidades.

Para os dados comparativos dentre as diferentes espécies de *Padina*, coletadas nos diferentes pontos da BTS (exceto na Praia da Ribeira), observa-se que o elemento Cd apresentou valores intermediários, sendo o maior valor (em Bimarras) apenas menor que o encontrado no Egito, e o menor valor (na Praia da

Penha) maior apenas que o encontrado na Turquia. Cromo nas amostras da BTS apresentou valores significativamente altos e o mais elevado foi encontrado na localidade de Caboto. Com relação ao Cu, como sua faixa de concentração foi grande, comparando-se a Tabela 27 com as Tabelas 17-20, observa-se que este elemento nas algas da BTS apresentou valores intermediários, com exceção das localidades de Ilha de Maré e, principalmente Caboto, onde foram encontrados os maiores valores em comparação com a literatura pesquisada. O Fe encontrado nas amostras coletadas na BTS, quando comparado com a Turquia e Golfo Arábico, apresentou valores de elevados a intermediários, respectivamente. Concentrações de Ni, Pb e Zn apresentaram-se dentro da faixa geral, observando que Ni no trabalho da Grécia apresentou os maiores teores.

Na Tabela 28 podem ser observadas as faixas de concentração de diferentes analitos em várias localidades mundiais para diferentes espécies de macroalgas, desconsiderando os táxons citados nas duas tabelas anteriores. As concentrações obtidas para os elementos nas amostras da BTS ficaram dentro da faixa da maioria das localidades, com exceção de Fe que apresentou maiores concentrações.

Deve-se ter cuidado em comparar as concentrações encontradas em localidades distintas, mesmo que para uma mesma espécie, porque há diferentes fatores físico-químicos que interferem na acumulação dos elementos nos talos das algas, como por exemplo, temperatura, pH, salinidade, tempo de exposição, entre outros. Mesmo sendo de uma única localidade, diferentes períodos de coleta pode significar diferença do estágio de desenvolvimento da espécie, podendo haver “diluição” da concentração do analito com o seu crescimento ou o aumento do tempo de exposição pode significar maior acumulação, mesmo sem variação da concentração do elemento no meio.

Tabela 26 – Comparação de dados da literatura de elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$, entre algas da espécie *Ulva lactuca* em diferentes áreas geográficas

Local	Mar negro – Turquia	** Golfo São Jorge, Patagônia	Tolo Harbour, Hong Kong	Grécia	China	México	Rio St. Lawrence- Canadá	Itália	Península Delmarva - costa leste EUA	Costa do Egito - Mar vermelho	BTS, Brasil
Ref.	Tuzen et al., 2009	Pérez et al., 2007	Wong; Kwok,; Ho, 1982	Sawidis, et al., 2001	Xiaolin Hou; Xiaojun Yan, 1998	Páez-Osuna et al., 2000	Phaneuf et al., 1999	Conti; Cecchetti, 2003	Chaudhuri et al., 2007	Abdallah; Abdallah; Beltagy, 2005	Brito, 2011
Analito											
Al	nd	nd	nd	nd	3077	nd	nd	nd	nd	nd	214-696
As	nd	2,98-5,61	nd	nd	nd	nd	6,0	nd	3,70-6,0	nd	2,58-12,5
Ba	nd	nd	nd	nd	24,9	nd	nd	nd	nd	nd	2,63-53,8
Cd	*2,27	0,17-1,03	nd	0,24-1,1	nd	nd	0,22	0,13-0,21	nd	0,8-5,3	<0,080-0,298
Cr	3,04	0,84-1,14	nd	nd	4,09	3,2-6,3	4,4	1,39-2,06	6,43-9,35	6,8-9,2	1,01-11,5
Cu	3,35	1,74-3,81	14,0-134,2	7,0-14,5	nd	6,8-15,0	19,2	4,9-6,4	0,65-0,69	3,5-8,3	2,59-55,5
Fe	591	201-532	2614-5683	nd	2034	458-2532	2486	nd	nd	nd	216-728
Mn	156	8,10-51,4	nd	25,3-182,0	37,1	58-2515	409	nd	22,40-50,45	12,5-16,9	9,48-194
Ni	5,2	0,99-4,11	nd	5,1-52,6	nd	3,8-32,9	5,9	nd	0,68-1,60	2,9-11,5	2,59-12,1
Pb	2,86	0,82-1,72	30,4-156,7	0,02-2,8	nd	nd	1,64	1,67-2,28	1,63-5,05	11,3-37,2	<0,337-1,01
V	nd	2,24-5,57	nd	nd	6,91	nd	nd	nd	nd	nd	1,21-14,5
Zn	15,7	17,4-31,3	1,40-8,61	16,4-88,0	16,0	8,8-29,9	33,3	37-54	6,86-12,95	12,4-40,7	4,19-47,9

* resultado em $\mu\text{g kg}^{-1}$

**Dados para *Ulva* sp.

nd – não determinado

Tabela 27 – Comparação de dados da literatura de elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$, de algas do gênero *Padina* em diferentes áreas geográficas

Local	Mar negro - Turquia	Baía Sepetiba, RJ	Golfo Arábico	Itália	Área não contaminada Mediterrâneo	Ilhas Canárias	Costa do Egito - Mar Vermelho	Grécia	BTS, Brasil
Referência	Tuzen et al., 2009	Amado Filho et al., 1999	Al- Homaidan, 2006	Conti; Cecchetti, 2003	Campanella et al., 2001	Lozano et al., 2003	Abdallah; Abdallah; Beltagy, 2005	Sawidis et al., 2001	Brito, 2011
Analito									
Al	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1590-12700
As	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	5,84-52,2
Ba	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	4,19-69,3
Cd	*5,00-21,8	0,61-2,70	1,51-1,95	0,39-0,66	0,66-2,06	0,57-1,66	1,1-6,6	1,2-1,6	<0,080-6,13
Cr	0,50-1,04	nd	nd	2,88-3,96	2,20-3,55	nd	1,0-5,9	nd	4,55-13,9
Cu	4,95-9,52	nd	7,05-11,23	11,8-13,2	10,4-13,3	nd	2,9-10,7	3,0-3,7	3,41-103
Fe	277-425	nd	710-1466	nd	nd	nd	nd	nd	838-4100
Mn	9,98-17,2	nd	nd	nd	nd	nd	5,5-40,9	180,5-202,5	74,4-640
Ni	2,06-2,72	nd	nd	nd	nd	nd	4,9-13,0	18,3-32,3	4,82-17,2
Pb	*1,54-1354	nd	16,00-18,60	3,04-4,82	5,2-11,4	3,99-22,1	7,4-38,9	0,02-2,1	1,83-8,58
V	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,79-17,6
Zn	6,50-69,1	101-899	38,76-47,30	45-56	44-84	nd	5,7-74,8	19,3-26,3	11,3-56,6

*resultado em $\mu\text{g kg}^{-1}$

nd – não determinado

Tabela 28 – Comparação de dados da literatura de elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$, de espécies distintas de algas em diferentes áreas geográficas

Local	Antártica	Mar negro - Turquia	México	Gana	Ilha são Miguel	Golfo Árábico	Báltico sul	St. Lawrence - Canada	Nordeste Portugal	UK	Costa Mar Negro - Bulgária	BTS, Brasil
Ref.	Runcie; Riddle, 2004	Tuzen et al., 2009	Páez-Osuna et al., 2000	Serfor-Armah et al., 2001	Wallestein et al., 2008	Al-Homaidan, 2006	Zbikowski; Szefer; Latala, 2006	Phanuef et al., 1999	Leal et al., 1997	Giusti, 2001	Strezov; Nonova, 2003	Brito, 2011
Analito												
Al	7,0-4167	nd	nd	509,95-8103,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	234-22800
As	6,0-91	nd	nd	<LQ-15,73	nd	nd	nd	7,2-60,1	nd	nd	nd	1,08-29,5
Ba	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,30-81,2
Cd	3,3-11,7	*0,50-44,6	nd	<LQ-6,52	0,03-2,34	0,62-1,35	0,24-0,44	0,28-1,67	0,11-0,59	0,02-10,03	0,10-1,87	<0,080-4,41
Cr	0,6-13,1	0,50-4,13	1,2-7,0	nd	nd	nd	nd	0,86-10,5	nd	0,8-5,0	nd	1,15-11,0
Cu	1,3-49	1,70-17,1	1,9-22,6	nd	0,24-7,49	3,95-10,80	3,78-4,92	2,8-22,7	5,8-16,9	4,8-50,6	0,3-9,0	1,00-1,26
Fe	36-6716	99-3949	259-4030	<LQ-4176,67	24,40-1205,60	161-1002	nd	171-7037	nd	65,0-1208,9	51-510	177-13245
Mn	2,8-154	13,3-285	11,0-4204	<LQ-126,96	3,54-98,05	nd	151,0-361,5	9,7-158	nd	18,8-778,4	6,0-60	10,4-486
Ni	1,0-15,4	0,27-36,2	3,5-27,4	14,00-30,41	0,30-19,85	nd	3,61-8,20	1,36-8,4	nd	0,3-70,5	nd	2,29-17,3
Pb	0,5-9,4	*4,62-3969	nd	nd	0,09-0,83	8,84-18,42	2,61-3,77	0,16-3,2	0,50-6,0	0,1-12,1	0,4-6,3	<0,337-8,39
V	nd	nd	nd	<LQ-39,60	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,29-30,1
Zn	26-131	3,64-64,8	10,5-99,8	11,83-32,00	7,50-740,00	15,70-50,85	32,1-64,1	30,3-38,2	nd	12,9-1015,5	nd	4,56-45,9

*resultado em $\mu\text{g kg}^{-1}$
 nd – não determinado

4.4.4 Influência da intensidade das chuvas na variação de concentração de elementos traço

Para avaliar a influência da intensidade das chuvas sobre os valores de concentração encontrados para cada elemento nas amostras, um estudo preliminar, baseado em métodos não supervisionados de reconhecimento de padrões, foi realizado para observar a estrutura do conjunto de dados. Esta etapa foi desenvolvida em 2 partes. Na primeira a comparação entre seco 1 e chuvoso 1 e na segunda seco 2 e chuvoso 2. Dessa forma, inicialmente foi aplicado um HCA para observar alguma característica natural de agrupamento.

As espécies foram identificadas por números enquanto que os pontos de coleta foram identificados pelas letras iniciais, correspondentes aos seus nomes, conforme Tabela 29.

Tabela 29. Codificação de espécies de algas e pontos de coleta para realização de análises multivariadas

Nome espécie	identificação	Nome local	identificação
<i>Halodule wrightii</i>	1	Bimbarras	B
<i>Codium isthmocladum</i>	2	Praia da Penha	P
<i>Penicillus capitatus</i>	3	Salinas da Margarida	S
<i>Caulerpa racemosa</i>	4	Praia da Ribeira	R
<i>Padina</i> spp.	5	Praia de Caboto	C
<i>Acanthophora spicifera</i>	6	Ilha de Maré	IM
<i>Sargassum</i> spp.	7	-	-
<i>Ulva lactuca</i>	8	-	-
<i>Bryopsis plumosa</i>	9	-	-
<i>Caulerpa scalpelliformis</i>	10	-	-
<i>Bostrychia montagnei</i>	11	-	-
<i>Dictyopteris jamaicensis</i>	12	-	-

O dendograma resultante pode ser observado na Figura 41. Observa-se que houve uma tendência de separação das amostras coletadas nos períodos de seca e chuva. Um grande grupo (similaridade de 0,65) foi formado, em grande maioria, por amostras coletadas no período chuvoso 1. Outro grupo (0,2 de similaridade) foi formado pelo agrupamento das amostras coletadas no período seco1, com poucas exceções.

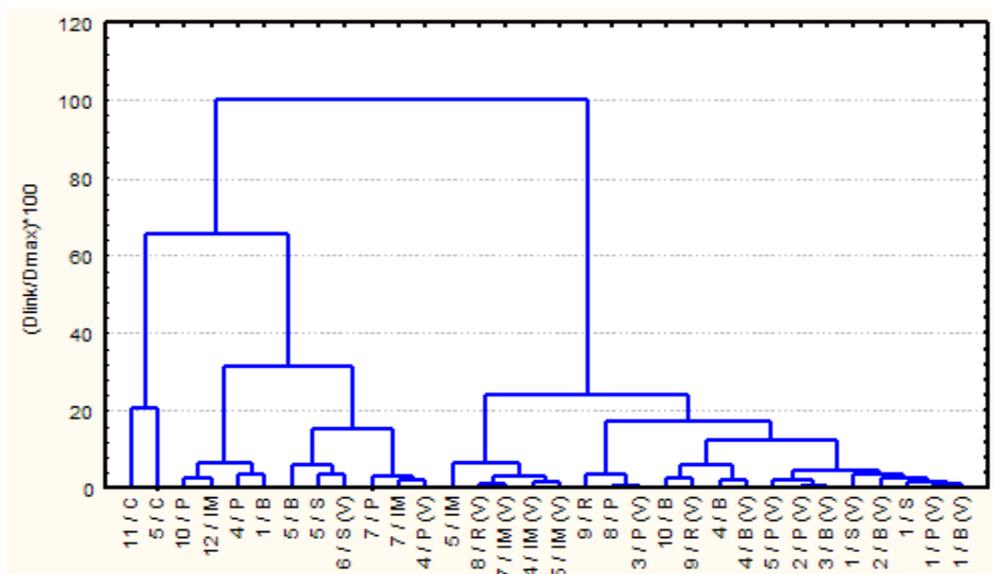


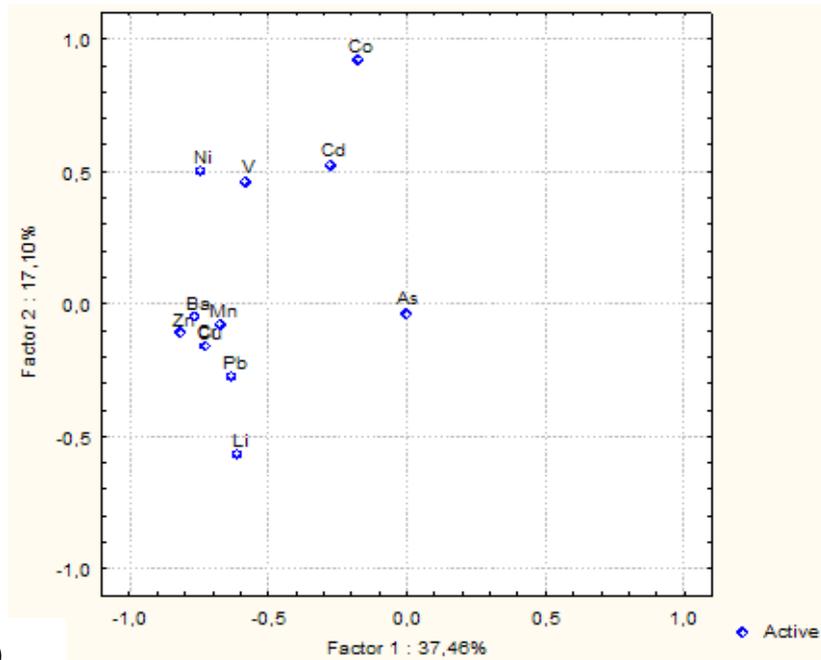
Figura 41. HCA aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras coletadas nos períodos seco1 (V) e chuvoso1.

A fim de avaliar o comportamento encontrado no dendograma para os períodos descritos, uma análise por componentes principais foi feita e os resultados estão mostrados na Figura 42.

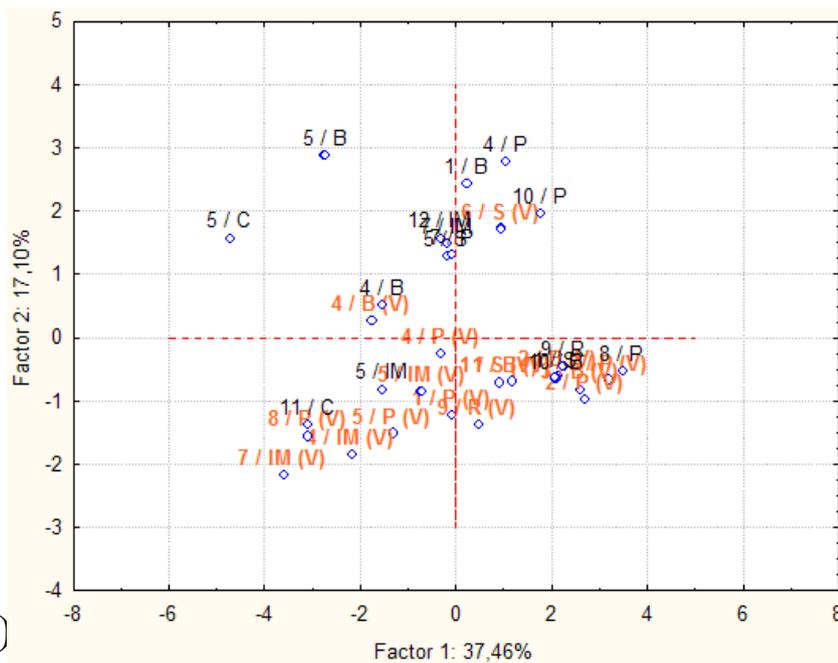
Foi construída uma matriz de dados (32x12) das concentrações dos contaminantes, na qual as amostras foram dispostas em linha e as concentrações dos analitos, variáveis, em colunas. Os dados foram pré-processados através do autoescalamento. A PCA demonstrou que um pequeno número de variáveis explica a variabilidade total dos dados. As 3 primeiras componentes principais explicam 66,84% da variabilidade total. A primeira componente é responsável por 37,46%, a segunda por 17,10% e a terceira explica 12,28% da informação total. Um agrupamento visual apareceu quando os dados foram expostos com relação às duas primeiras componentes principais.

As amostras coletadas no período seco 1 estão situadas nos scores nulos e/ou negativos de PC2, não muito bem separadas das amostras coletadas no

período chuvoso 1, com scores nulos e/ou positivos, em PC2. As variáveis Co, Ni, V e Cd foram os *loadings* mais positivos em PC2, enquanto principalmente Pb e Li, os *loadings* mais negativos nessa PC. Assim, as amostras do período seco 1 são geralmente bem caracterizados por valores relativamente altos de Pb e Li e baixos valores de Co, Ni, V e Cd. A recíproca é verdadeira para o grupo coletado no período chuvoso 1. Ambos grupos de amostras apresentam quantidades médias dos elementos com *loadings* nulos em PC2.



a)



b)

Figura 42. Gráficos de PC1 versus PC2: (a) *loadings* e (b) *scores*. Legenda: laranja (seco1) e preto (chuvoso1).

Observando a tabela de resultados (Tabelas 17 e 18), verificou-se que os elementos que agem com maior influência sobre os resultados obtidos em PCA são Li e Co, que estão anticorrelacionados. Para Ni, V e Cd, não é percebida variação significativa.

Para a segunda fase do trabalho, foi feita uma nova avaliação, entre os resultados das amostras coletadas nos períodos chuvoso 2 e seco 2.

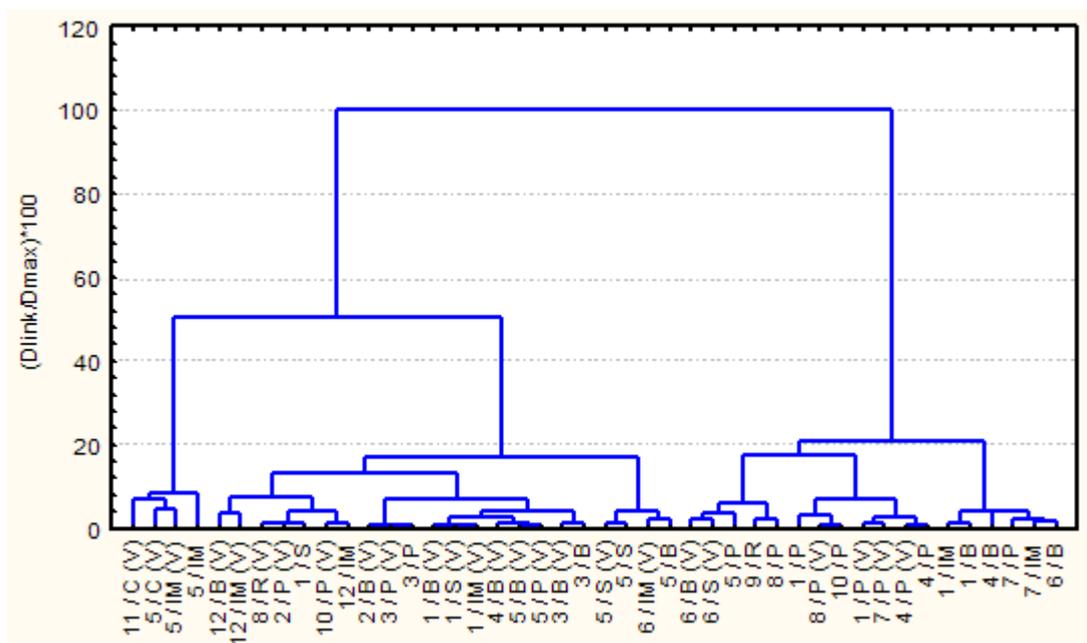


Figura 43. HCA aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras coletadas nos períodos seco 2 (V) e chuvoso2.

Pode-se observar, no dendrograma mostrado na Figura 43, uma discreta tendência de separação, formada, principalmente, por um grupo de amostras coletadas no período seco2, apresentando aproximadamente 0,50 de similaridade. Outro grupo, com similaridade de aproximadamente 0,2, foi formado, na sua maior parte, por amostras coletadas no período chuvoso2. Para efeito de comparação, foi aplicada a PCA, conforme Figura 44.

Foi construída uma matriz de dados (44x12) das concentrações dos contaminantes, na qual as amostras foram dispostas em linha e as concentrações dos analitos, variáveis, em colunas. Os dados foram pré-processados através do autoescalamento. Da mesma forma que o dendrograma, os gráficos de PCs revelaram uma baixa tendência de separação. As amostras coletadas no período

seco 2, na sua maioria, estão situadas nos scores nulos e/ou negativos de PC2, não muito bem separadas das amostras coletadas no período chuvoso 1 com scores nulos e/ou positivos em PC2. As variáveis Co, Ni e V foram as variáveis com loadings mais positivos em PC2, enquanto Mn, Pb, Cu e Li, os loadings mais negativos nessa PC.

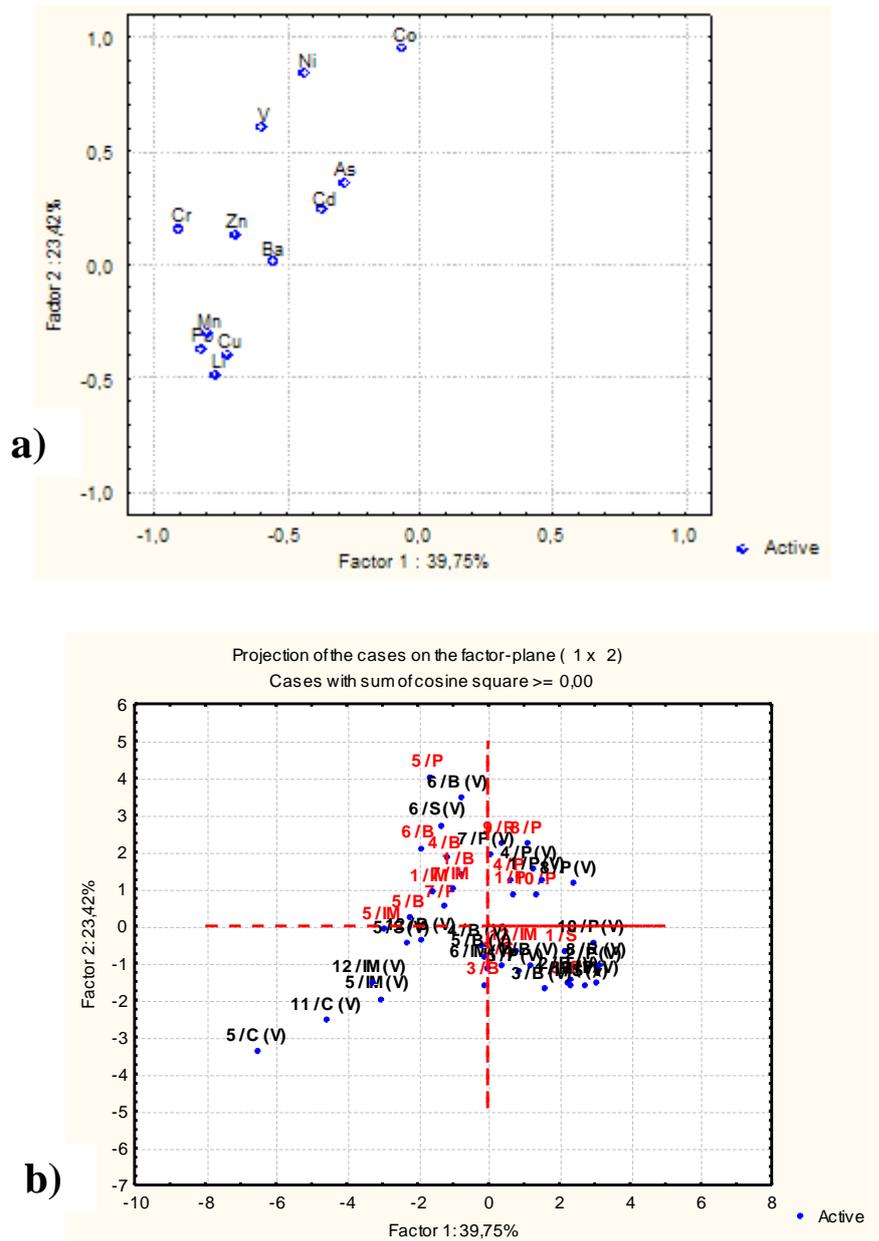


Figura 44. Gráficos de PC1 versus PC2: (a) loadings e (b) scores. Legenda: laranja (chuvoso2) e preto (seco2).

Foram aplicadas HCA e PCA para amostras de cada localidade separadamente, de forma a minimizar o número de variáveis envolvidas. Entretanto,

não foi verificada separações de grupamentos que justificasse a influência das diferentes intensidades de índices pluviométricos sobre os resultados obtidos.

Com o uso das ferramentas quimiométricas, foi observado que apenas os elementos Li e Co apresentaram influência significativa sobre os resultados encontrados entre as amostras coletadas no período chuvoso e seco. Para os demais elementos, não houve variação significativa para caracterização da influência de chuvas sobre os resultados encontrados nos talos das amostras.

5 CONCLUSÕES

O método analítico proposto para determinação de As, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Se, Sr, V e Zn por ICP OES e ICP-MS em macroalgas marinhas e *Halodule wrightii* foi validado utilizando os seguintes parâmetros: efeito de matriz, precisão, limites de detecção, limite de quantificação e exatidão. Não foi encontrado efeito de matriz significativo para determinação nos táxons estudados, apesar de que para os elementos Sn e Sb verificou-se uma elevada variação nas inclinações das curvas. Os isótopos foram selecionados de forma a minimizar os interferentes em ICP-MS, que apresentou baixos desvios padrão, além de valores concordantes dos elementos do CRM (com taxas de recuperação entre 86 e 110%), demonstrando que o método é adequado para análises de amostras de macroalgas e da fanerógama *Halodule wrightii*.

Dentre as localidades amostradas, Salinas da Margarida se destacou por apresentar os maiores níveis de Pb. Já em Bimbarras, os elementos de maior evidência foram Zn e Cd, cuja principal fonte poluidora da região é o deságue do rio Subaé, que foi por muito tempo local de despejo de minérios. A região de Caboto e Ilha de Maré, apresentaram Cu, Ba e Pb com teores mais elevados que em outros pontos de coleta, provavelmente devido ao tipo de atividade antrópica desenvolvida nas suas proximidades, além de despejos de esgotos. A Praia da Ribeira destacou-se quanto ao teor de Ba enquanto que, a Praia da Penha, além deste elemento, As, V e Cr foram encontrados também em proporções mais elevadas da região.

Confrontando-se os resultados obtidos com outros oriundos de coletas realizadas em 2000 e 2001, na Praia do Botelho, Ilha de Maré, por Amado Filho et al. (2008), verificou-se que, passado dez anos, Mn, Ni e Pb apresentaram concentrações inferiores para *Padina* spp. Porém, o contínuo monitoramento é importante para acompanhar a variação da concentração dos elementos presentes no meio.

Outro alvo de avaliação foi à capacidade de acumulação de elementos traço nos talos das macroalgas estudadas. Os resultados revelaram que os táxons *Sargassum* spp., *Caulerpa racemosa* e *Padina* spp., independente do período em que foram coletados, apresentaram as maiores concentrações para a maioria dos

elementos determinados, caracterizando-os como bons indicadores de controle ambiental. Não foi observada relação na variação de teores dos elementos encontrados entre as amostras de cada filo. Quanto aos elementos encontrados em maiores concentrações (acima de uma parte por mil), observou-se a seguinte ordem de acumulação ($Sr < P < Fe < Al < K < Mg < Ca$) no talo das macroalgas, salvo para as espécies *Penicillus capitatus* e *Ulva lactuca*, que apresentaram variações distintas.

As ferramentas PCA e HCA utilizadas mostram uma tendência de classificação entre as algas e fanerógama amostradas em diferentes condições pluviométricas do ano na BTS. De acordo com as variáveis, Li e Co foram responsáveis pela maior variância entre os diferentes períodos climáticos estudados. Porém, para os demais elementos analisados, que possuem relativamente maiores potenciais tóxicos, não houve diferença significativa. Aplicando-se essas ferramentas para amostras de cada localidade, também não foi verificada nenhum tipo de formação de grupamentos ou mesmo altos graus de similaridades.

Fatores físico-químicos como variação da concentração do metal no ambiente, interação entre o analito e outros elementos, salinidade, pH, correntes marítimas, além de fatores pontuais e/ou momentâneos, de origem antrópica ou não, podem influenciar no diagnóstico dos resultados encontrados. Diante disso, sugere-se um maior número de pontos de coleta, bem como estudo mais prolongado, com pequenos intervalos entre as coletas, para conhecer melhor e definir possíveis padrões nas variações de concentração dos elementos macro, micro e traço em macroalgas e em fanerógamas marinhas na região.

6 REFERÊNCIAS

ABDALLAH, A. M. A.; ABDALLAH, M. A.; BELTAGY, A. I. Contents of heavy metals in marine seaweeds from the Egyptian coast of the Red Sea. **Chemistry and Ecology**, 21, 399-411, 2005.

ADANSON, M. *Familles des plantes. II. partie.*. Paris, 1763. pp. (24+) 640.

AGARDH, C. A. **Species algarum rite cognitae, cum synonymis, differentiis specificis et descriptionibus succinctis**. Volumen primum pars posterior. Lundae [Lund]: [S.N.], 1823. pp. [vii-viii], [399]-531.

AGARDH, C. A. **Species algarum rite cognitae, cum synonymis, differentiis specificis et descriptionibus succinctis**. Volumen primum. Pars prima. Lundae [Lund]: ex officina Berlingiana, 1820. pp. [i-iv], [1]-168.

AGARDH, C. A. **Synopsis algarum Scandinaviae, adjecta dispositione universali algarum**. Lundae [Lund]: ex officina Berlingiana. 1817. pp. [i]-xl, [1]-135.

AL-HOMAIDAN, A. A. Brown algae as biomonitors of heavy metal pollution along the Saudi Coast of the Arabian Gulf. **Saudi Journal of Biological Sciences**, 13, 99-103, 2006.

_____. Heavy metal concentrations in three species of green algae from the Saudi coast of the Arabian Gulf. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, 5, 354-358, 2007.

AMADO FILHO, G. M. et al. Brown algae species as biomonitores of Zn and Cd at Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Marine Environmental Research**, 48, 213-224, 1999.

_____. Estrutura das comunidades fitobentônicas do infralitoral da Baía de Sepetiba, RJ, Brasil. **Revista Brasileira de Botânica**, 26, 329-342, 2003.

_____. Heavy metals in benthic organisms from Todos os Santos Bay, Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, 68, 95-100, 2008.

_____. Metal accumulation by *Halodule wrightii* populations. **Aquatic Botany**, 80, 241-251, 2004.

AMADO FILHO, G. M.; PFEIFFER, W. C. Utilização de macrófitas marinhas no monitoramento da contaminação por metais pesados: o caso da Baía de Sepetiba. **Acta Botânica Brasílica**, 12, 411-419, 1998.

ARAÚJO, A. G. Avaliação da poluição por metais pesados no Estuário do Rio Potengi. 2005. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

ARIFIN, Z.; BENDALL-YOUNG, L. Feeding response and carbon assimilation by the blue mussel *Mutilus trossulus* exposed to environmentally relevant seston matrices. **Marine Ecology Progress Series**, 160, 241–253, 1997.

ARNOT, J. A.; GOBAS, F. A. P. C. A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. **Environmental Reviews**, 14, 257-297, 2006.

ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por micro-ondas: o estado da arte. **Química Nova**, 20, 638-643, 1997.

ASCHERSON, **Sitzber. Ges. Naturf. Fr.** Berlin, 1868, p. 19.

BAINY, A. C. D. et al. Análise de biomarcadores bioquímicos de contaminação aquática em peixes coletados no litoral do Rio de Janeiro, 1998. Resumo do I SIMPÓSIO DE MONITORAMENTO DO AMBIENTE MARINHO. Arraial do Cabo. 1998. p.V-V.

BAIRD, C. **Química Ambiental**, tradução: Recio, M. A. L.; Carrera, L. C. M.; 2 ed., Bookman: Porto Alegre, 2002

BARREIRO, R.; REAL, C.; CARBALLEIRA, A. Heavy-metal accumulation by Focus ceranoides in a small estuary in north-west Spain. **Marine Environmental Research**, 36, 39–61, 1993.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 3 ed, Campinas: Editora da Unicamp, 2007

BOLETIM do Laboratório de Hidrobiologia. Universidade Federal do Maranhão. ISSN-1982-6421 (on-line). Bol. Lab. Hidrobiol., anual, 20, 1, 1-82, 2007. Acesso em: 07/10/2010.

BØRGESEN, F. An ecological and systematic account of the Caulerps of the Danish West Indies. *Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, 7. Række, Naturvidenskabelig og Matematisk afdeling*, 4, 337-392, 1907

BØRGESEN, F. Some new or little known West Indian Florideae. II. **Botanisk Tidsskrift**, 30, 177-207, 1910.

BORJA, A.; FRANCO, J.; PÉREZ, V. A marine biotic index to establish the ecological quality of softbottom benthos within European estuaries and coastal environments. **Marine Pollution Bulletin**, 40, 1100–1114, 2000

BOUBONARI, T.; MALEA, P.; KEVREKIDS, T. The green seaweed *Ulva rigida* as a bioindicator of metals (Zn, Cu, Pb and Cd) in a low-salinity coastal environment. **Botanica Marina**, 51, 472–484, 2008.

- BOULYGA, S. F.; DIETZE, H. J; BECKER, J. S. Performance of ICP-MS with Hexapole Collision Cell and Application for Determination of Trace Elements in Bio-Assays. **Mikrochimica Acta**, 137, 93-103, 2001.
- BRANCH, S. et al. Atomic Spectrometry Update -Clinical and Biological Materials, Foods and Beverages. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 6, 69R-107R, 1991.
- BRENNER, I. B.; ZANDER, A. T. Axially and radially viewed inductively coupled plasmas – a critical review. **Spectrochimica Acta Part B**. 55, 1195-1240, 2000.
- BRUNS, R. E; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. **Química Nova**. Abril, 1985
- CAIN, D. J., LUOMA, S. N. Influence of seasonal growth, age, and environmental exposure on Cu and Ag in a bivalve indicator, *Macoma balthica*, in San Francisco Bay. **Marine Ecology Progress Series**, 60, 45–55, 1990.
- CALLISTO, M.; GONÇALVES JÚNIOR, J. F. 2005. **Bioindicadores Bentônicos**. In: Roland, Fabio; Cesar, Dionéia; Marinho, Marcelo (Eds). Lições de Limnologia, São Carlos, Ed. Rima, pp. 371-379.
- CAMPANELLA, L. et al. Trace metals in seagrass, algae and molluscs from na Uncontaminated área in the Mediterranean. **Environmental Pollution**, 111, 117-126, 2001.
- CAMPOS, M. L. A. M.; JARDIM, W. F. Aspectos Relevantes da Biogeoquímica da Hidrosfera. **Química Nova na Escola**, 5, 18-27, 2003.
- CARVALHO, B. de A. **Ecologia e Poluição**. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1975
CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 1999.
- CHAPMAN, P. M. Determining when contamination is pollution — Weight of evidence determinations for sediments and effluents. **Environment International**, 33, 492–501, 2007.
- CHAUDHURI, A. et al. Heavy metal biomonitoring by seaweeds on the Delmarva Peninsula, east coast of the USA. **Botanica Marina**, 50, 151–158, 2007.
- CHOPIN, T. Protocol for monitoring of seaweeds. A report by the Marine Biodiversity Monitoring Committee (Atlantic maritime ecological science cooperative, huntsman marines science centre) to the Ecological Monitoring and Assessment Network of Environment Canada, p33, 2001.
- CID, A. et al. Copper toxicity on the marine microalga *Phaeodactylum tricorutum*: effects on photosynthesis and related parameters. **Aquatic Toxicology**, 31, 165-174, 1995.
- CIRANO, M.; LESSA, G. C. Oceanographic characteristics of Baía de Todos os Santos, Brazil. **Revista Brasileira de Geofísica**, 25, 363-387, 2007.

CLARK, J. R. **Coastal zone management handbook**. New York: Lewis Publisher/CRC Press. 1995. 694p.

CODEBA. Companhia das Docas do Estado da Bahia, 2008. Disponível em <<http://www.codeba.com.br>>. Acesso em 21/11/2010.

COFIC. Comitê de Fomento Industrial de Camaçari. Disponível em www.coficpolo.com.br. Acesso em 07/10/2010.

COLE, K. M.; SHEATH, R. G. **Biology of the red algae**. New York: Cambridge University Press, 1990.

CONTI, M. E.; CECCHETTI, G. A biomonitoring study: trace metals in algae and mollusks from Tyrrhenian coastal areas. *Environmental Research*, 93, 99–112, 2003.

COSTA, M.; LISS, P. S. Photo reduction of mercury in seawater and its possible Implications for Hg⁰ air-sea fluxes. *Marine Chemistry*, 68, 87–95, 1999.

COTTA, A. J. B.; ENZWEILER, J. Quantification of major and trace elements in water samples by ICP-MS and collision cell to attenuate Ar and Cl⁻ based polyatomic ions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24, 1406–1413, 2009.

CRA. Instituto do Meio Ambiente. 2002. Disponível em <http://www.cra.ba.gov.br>. Acesso em 18/11/2010.

CREED, J. C.; AMADO FILHO, G. M. Disturbance and recovery of the macroflora of seagrass (*Halodule wrightii* Ascherson) meadow in the Abrolhos Marine National Park, Brazil: an experimental evaluation of anchor damage. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 235, 285-306, 1999.

CRIST, R. H., et al. Nature of bonding between metallic ions and algae cell walls. *Environmental Science and Technology*, 15, 1212, 1981.

DAY Jr., J. W. et al. **Estuarine ecology**. New York: John Wiley & Sons, 1989

DEFESA civil de Salvador. Dados estatísticos. Disponível em http://www.defesacivil.salvador.ba.gov.br/index.php?option=com_content&task=view&id=43&Itemid=54. Acesso em 13/01/2011

DERISIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. 1 ed. Governo de São Paulo: CETESB, 1992.

DUFFUS, J. Heavy Metals – A Meaningless Term? Prepared for publication by. *Pure and Applied Chemistry*, 74, 793–807, 2002.

ENGLE, V.; SUMMERS, J. K.; GASTON, G. A benthic index of environmental condition of Gulf of Mexico Estuaries. *Estuaries*, 17, 372–38, 1994.

FELDMANN, I.; JAKUBOWSKI, N.; STUEWER, D. Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS Part I: Instrumental aspects and operational optimization. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, 365, 415–421, 1999.

FERREIRA, E. C. et al. Análise exploratória dos teores de constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva. **Eclética Química**, 27, 2002. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702002000200007&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 20/11/2010.

FONSECA, C. Evolução da ocupação do território: asiáticos e europeus na disputa pela baía. In: BTS: Diagnóstico sócio-ambiental e subsídios para a gestão. Germen/UFBA – Nima, Salvador, 1997.

FONSECA, M. S; FISHER, J. S. A comparison of canopy friction and sediment movement between 4 species of seagrass with reference to their ecology and restoration. **Marine Ecology-Progress Series**, 29, 15-22, 1986.

FREITAS, M. A. de. Levantamento da avifauna de duas ilhas da Baía de Todos os Santos: Ilha de Itaparica e Ilha Bimarras/Bahia/Brasil. **Atualidades Ornitológicas**, On-line Nº 145, Setembro/Outubro, 2008. Disponível em <http://www.ao.com.br>. Acesso em 22/12/2010.

FYTIANOS, K.; EVGENIDOU, E.; ZACHARIADIS, G. Use of Macroalgae as Biological Indicators of Heavy Metal Pollution in Thermaikos Gulf, Greece. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology** 62, 630-637, 1999.

GIBBS, M. T, et al. Defining the seaward extent of New Zealand's coastal zone. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 66, 240-254, 2006.

GIBBS, R. J. Sources of estuarine sediments and their coagulations. In: Proc Sedimentation control to reduce maintenance of dredging of navigational facilities in estuaries. **National Resource Council**, National Academy Press, Washington DC, 1997, 32-52.

GINÉ-ROSIAS, M. F. (org.) **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)**. Série Didática, vol 3, Piracicaba: CENA, 1998.

_____. **Espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS)**. Série Didática, vol 4, Piracicaba: CENA, 1999.

GIUSTI, L. Heavy metal contamination of Brown seaweed and sediments from the UK coastline between the Wearriver and the Teesriver. **Environment International**, 26, 275-286, 2001.

GOOGLE Earth. Imagens por satélite.

GOVERNO do Estado da Bahia. DECRETO Nº 7.595 DE 05 DE JUNHO DE 1999. Cria a Área de Proteção Ambiental - APA da Baía de Todos os Santos e dá outras providências.

- HARVEY, W.H. *Nereis boreali-americana*; or, contributions towards a history of the marine algae of the atlantic and pacific coasts of North America. Part II. Rhodospermeae. **Smithsonian Contributions to Knowledge**, 5, 5, [i-ii], [1]-258, pls XIII-XXXVI, 1853.
- HATJE, V.; ANDRADE, J. B (org.) **Baía de Todos os Santos**. EDUFBA: Salvador, 2009.
- HÉDOUIN, L. et al. The tropical brown alga *Lobophora variegata* as a bioindicator of mining contamination in the New Caledonia lagoon: A field transplantation study. **Marine Environmental Research**, 66, 438–444, 2008.
- HYDROS. Consórcio Hydros CH2M Hil. **Diagnóstico Ambiental da Baía de Todos os Santos**, 2005.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo 2010. Disponível em <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em 07/01/2011.
- INMET. Instituto Nacional de Meteorologia. Gráficos climatológicos. Disponível em <http://www.inmet.gov.br/html/clima.php?lnk=http://www.inmet.gov.br/html/clima/graficos/index4.html>. Acesso em 01/11/2010.
- JARDIM, W. de F. Metais pesados: um dano irreparável. **Revista Brasileira de Tecnologia**, 14, 41-45, 1983.
- JOHNSON, R. K.; WIEDERHOLM, T.; ROSENBERG, D. M. Freshwater biomonitoring using individual organisms, populations, and species assemblages of benthic macroinvertebrates. In: **Freshwater Biomonitoring and Benthic Macroinvertebrates** (D. M. Rosenberg & V. H. Resh, ed.), New York: Chapman & Hall, 40-158, 1993.
- KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human.**, Berlin: Springer-Verlag, 2007, 549 p.
- KENNISH, M. J. Value of estuaries. In: **Estuary restoration and maintenance - The National Estuary Program**, CRC Press, 2000.
- KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B. Microwave energy for acid decomposition at elevated temperatures and pressures using biological and botanical samples. **Analytical Chemistry**, 58, 2534-2541, 1986.
- KINGSTON, P. F. et al. The impact of the braer oil spill on the macrobenthic infauna of the sediments off the Shetland Islands. **Marine Pollution Bulletin**. 30, 445-459, 1995.
- KJERFVE, B.; LACERDA, L. D. Os manguezais do Brasil. 1993. In: Vannucci, M. Os manguezais e nós: uma síntese de percepções. Versão em português Denise Navas Pereira. São Paulo, EDUSP, 1999.

- KLUMPP, A. et al. Variation of nutrient and metal concentrations in aquatic macrophytes along the Rio Cachoeira in Bahia. **Environment International**, 28, 165-171, 2002.
- KÖEPPEN, W. Climatologia: con um estúdio de los climas de la Tierra. México: Fondo de Cultura Economica, 1948, 478p.
- LABOREL-DEGUEN, F. Trabalhos do Instituto de Biologia Marítima e Oceanografia, 3/4: 39-50. 1963.
- LACERDA, L. D.; CARVALHO, C. E. V.; GOMES, M. P. Nota sobre a distribuição de Mn, Zn e Cu em siris da Baía de Sepetiba. **Revista Brasileira de Biologia**, 49, 847 – 849, 1989.
- LACERDA, L. D. et al. Bioavailability of heavy metals in sediments of two coastal lagoons in Rio de Janeiro, Brasil. In: Sediment – water Interaction. H. L. Golterman (ed.), *Hydrobiologia* 228, 65-70, 1992.
- LACERDA, L. D; RESENDE, C. E. Metals in the seagrass *Halodule wrightii* Aschers during one growing season. **Revista Brasileira de Botânica**, 9, 87-90, 1986.
- LAMARCK, J. B. P. A. de. Sur les polypiers empâtés. **Annales du Muséum d'Histoire Naturelle**, Paris, 20, 294-312, 370-386, 432-458, 1813.
- LANGE, A; AUSSEIL, O; SEGNER, H. Alterations of tissue glutathione levels and metallothionein mRNA in rainbow trout during single and combined exposure to cadmium and zinc. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C**, 131, 231-243, 2002.
- LAVRADO, H. P.; IGNACIO, B. L.. **Biodiversidade bentônica da região central da Zona Econômica Exclusiva brasileira**. Rio de Janeiro: Museu Nacional, 2006.
- LEAL, M. C. F. et al. Biomonitoring with Benthic Macroalgae and Direct Assay of Heavy Metals in Seawater of the Oporto Coast (Northwest Portugal). **Marine Pollution Bulletin**, 34, 12, pp. 1006--1015, 1997.
- LEÃO, Z. M. A. N.; DOMINGUEZ, J. M. L. Tropical coast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. 41, 112-122, 2000.
- LEE, T. F. **The Seaweed Handbook**. New York: Dover Publications, 1986.
- LESSA, G. C.; LIMA, G. M.; CARVALHO, J. B.; OLIVEIRA, V. Oceanografia física e geologia da BTS, 2000 acessado em <http://www.cpgg.ufba.br/~glessa/bts> acessado em agosto de 2010.
- LESSA, G. et al. The tides and tidal circulation of todos os santos bay, northeast Brazil: a general characterization. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, junho, 73, 002, 2011.

- LEVINE, H. G. The use of seaweeds for monitoring coastal waters. In E. L. Shubret, editor, **Algae as ecological indicators**, 189–210. Academic Press Inc., London, 1984.
- LINNAEUS, C. *Species plantarum*, exhibentes plantas rite cognitatas, ad genera relatas, cum differentiis specificis, nominibus trivialibus, synonymis selectis, locis natalibus, secundum systema sexuale digestas. Vol. 2 Holmiae [Stockholm]: Impensis Laurentii Salvii., 1753. pp. [i], 561-1200, [1-30, index], [i, err.].
- LOZANO, G. et al. Lead and cadmium levels in coastal benthic algae (seaweeds) of Tenerife, Canary Islands. **Environment International**, 28, 627–631, 2003.
- MAICHIN, B.; ZISCHKA, M.; KNAPP, G. Pressurized wet digestion in open vessels. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 376, 715-720, 2003.
- MALEA, P.; BOUBONARI, T.; KEVREKIDS, T.. Iron, zinc, copper, lead and cadmium contents in *Ruppia maritima* from a Mediterranean coastal lagoon: monthly variation and distribution in different plant fractions **Botanica Marina**, 51, 320–330, 2008.
- MARQUEZ, K. S. **Estudo dos Metais e Outros Elementos Presentes nos Sedimentos das Regiões Costeiras de São Sebastião e Ubatuba – Litoral Norte do estado de São Paulo**. Tese de Doutorado. Instituto de Química, USP, São Paulo, 2001.
- MARTENS, H.; NAES, T.; **Multivariate Calibration**. New York: John Wiley & Sons, 1989.
- MATOS, G. D. et al. Análise exploratória em química analítica: PCA e PCA de imagens. **Revista Analytica**, 6, 38-50, 2003.
- MATTHEWS, R. A.; BUIKEMA, A. L.; CAIRNS Jr., J. Biological monitoring part IIA: Receiving system functional methods relationships, and indices. **Water Research**, 16, 129-139, 1982.
- MAY, T. W.; WIEDMEYER, R. W. A table of polyatomic interferences in ICP-MS. **Atomic Spectroscopy**, 19, 5, 1998.
- MAZONI, P.; MINAS, R. Poluição por chumbo em Santo Amaro da Purificação. 2002. Disponível em <http://www.ida.org.br/meio%20ambiente/chumbosantoamaro.htm>. Acesso em 01/09/2010.
- MEIRELLES, L. Os metais tóxicos e seus efeitos deletérios. Revista online (newsletter), 2004. Disponível em <http://www.fisiculturismo.com.br/artigo.php?id>. Acesso em 28/11/2010.
- MIEKELEY, N.; CARNEIRO, M. T. W. D.; SILVEIRA, C. L. P. How reliable are human hair reference intervals for trace elements. **Science of the Total Environment**, 218, 9-17, 1998.

- MIGUEL, C. S.; MACHADO, L.M.; BEBIANNO, M.J. Concentrações de Cd, Cu e Zn em Mexilhões *Mytilus galloprovincialis* e *Lapas patela aspera*, ao Longo da Costa Algarvia (Sul de Portugal). **Ecotoxicology and Environmental Restoration**, 2, 1-6, 1999.
- MILANEZ, B. Co-incineração de resíduos industriais em fornos de cimento: Problemas e desafios. IX ENGEMA - ENCONTRO NACIONAL SOBRE GESTÃO EMPRESARIAL E MEIO AMBIENTE, Curitiba, 2007. Disponível em <<http://pgamb.up.edu.br/arquivos/engema/pdf/PAP0152.pdf>>. Acesso em 11/2010.
- MIRANDA, L. B; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B. **Princípios de Oceanografia física de estuários**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo (EDUSP), 2002.
- MOITA, G. C.; MOITA NETO, J. M. Uma Introdução à Análise Exploratória de dados Multivariados. **Química Nova**, 21, 467-469, 1998.
- MOREAU, A. M. S. S.; FILHO, E. M. F.; FONTES, E. O. Departamento de Ciências Agrárias e Ambientais da Universidade Estadual de Santa Cruz. In X SIMPÓSIO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA FÍSICA APLICADA, 2006.
- NRIAGU, J.O. (Ed.). **Changing Metal Cycles and Human Health**. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
- _____. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. **Nature**, 279, 409-411, 1979.
- NURNBERG, A. W. The Voltmmetric approach in the trace metal chemistry of natural waters and atmosferic precipitation. **Analytica Chimica Acta** 164, 1-21, 1984.
- OLIVEIRA, M. M. F.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C. Bioadsorção de cádmio em banho finito utilizando alga marinha *Sargassum* sp. VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, Campinas, 2005.
- PÁEZ-OSUNA, F. et al. Macroalgae as Biomonitors of Heavy Metal Availability in Coastal Lagoons from the Subtropical Pacific of Mexico. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology** 64, 846-851, 2000.
- PAUL, J. F. et al. Developing and applying a benthic index of estuarine condition for the virginian biogeographic province. **Ecological Indicators**, 1, 83-99, 2001.
- PEREIRA, O. M. et al. Determinação dos teores de Hg, Pb, Cd, Cu e Zn em moluscos (*Crassostrea brasiliana*, *Perna perna* e *Mytella falcata*). **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, 61, 19-25, 2002.
- PÉREZ, A. A. et al. Levels of essential and toxic elements in *Porphyra columbina* and *Ulva* sp. from San Jorge Gulf, Patagonia Argentina **Science of the Total Environment**, 376, 51-59, 2007.

PETROBRAS, 2008. Disponível em <http://www.petrobras.gov.br>. Acesso em 04/12/2010.

PFEIFFER, W. C. Transito de Cromo em ecossistemas aquáticos. I Seminário sobre poluição por metais pesados: SEMA, Brasília – Distrito Federal. 23-37, 1985.

PHANEUF, D. et al. Evaluation of the Contamination of Marine Algae (Seaweed) from the St. Lawrence River and Likely to Be Consumed by Humans. **Environmental Research Section A**, 80, S175-S182, 1999.

PHILLIPS, D. J. H. The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments – a review. **Environmental Pollution**, 13, 281-317, 1977.

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. **Soil and Environmental Quality**. 331-361, 2005.

POWEL, R. L.. The use of vascular plants as field biomonitors. In **Plants for Environmental Studies**, New York: Lewis Publishers, 1997.

PREFEITURA Municipal de Salinas. Disponível em www.salinasdamargaria.ba.gov.br. Acesso em 25/07/2010.

RANASINGHE, J. A. et al. Application of two índices of benthic community condition in chesapeake bay. **Environmetrics**, 13, 499–511, 2002.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia Vegetal**, Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001, 344 -369

RICE, D. L.; LAPOINTE, B. E.. Experimental outdoor studies with *Ulva fasciata* Delile II. Trace metal chemistry. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, 54, 1–11,1981.

RIVIERS, B. de. **Biologia e filogenia das algas**. Porto Alegre: Artmed, 2006.

RUNCIE, J. W.; RIDDLE, M. J. Metal concentrations in macroalgae from East Antarctica. **Marine Pollution Bulletin**, 49, 1109–1126, 2004.

SANDBAU, E. et al. Heavy metal sorption by marine algae and algal by-products. **Acta Biotechnologica**, 16, 103-119, 1996.

SANTI, A. M. M.; SEVÁ FILHO, A. O. Combustíveis e riscos ambientais na fabricação de cimento; casos na Região do Calcário ao Norte de Belo Horizonte e possíveis generalizações II ENCONTRO NACIONAL DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA EM AMBIENTE E SOCIEDADE, Campinas, ANPPAS p. 1-18, 2004.

SAWIDIS, T. et al. Trace metal concentrations in marine macroalgae from different biotopes in Aegean Sea. **Environment International**, 27, 43-47, 2001.

- SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; CINTRÓN, G. Guia para estudos de áreas de manguezal: estrutura, função e flora. São Paulo. **Caribbean Ecological Research**, 1-24, 1986.
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. et al. Brazilian mangroves. **Aquatic Ecosystem Health and Management**, 3, 561-570, 2000.
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Manguezal - Ecossistema entre a Terra e o Mar. **Caribbean Ecological Research**, 1995 Ed., 63p.
- SCHIEWER, S.; WONG, M. H. Ionic strength effects in biosorption of metals by Marine algae. **Chemosphere**, 41, 271–282, 2000.
- SEI. Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais da Bahia, 2008. Disponível em www.sei.ba.gov.br. Acesso em 22/10/2010.
- SENA, M. M. et al. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. **Revista Química Nova**, 23, 547-556, 2000.
- SERFOR-ARMAH, Y., et al. Rhodophyta seaweed species as bioindicators for monitoring toxic element pollutants in the marine ecosystem of Ghana. **Water, Air, and Soil Pollution**, 127, 243–253, 2001.
- SHORT, F. T.; COLES, R.G.; PERGENT-MARTINI, C.. Global seagrass distribution. Pp 5-30. In: F.T. Short & R.G. Coles, (eds.), *Global Seagrass Research Methods*. Elsevier Science B.V., Amsterdam. 428p, 2001.
- SHORT, F. T. et al. SeagrassNet monitoring across the Americas: case studies seagrass decline. **Marine Ecology**, 27, 277-289, 2006.
- SHUBRET, E. L., editor, **Algae as ecological indicators**. London: Academic Press Inc, 1984, 237–256.
- SILVA, J. F.. Análise experimental e simulação do processo de bioadsorção de metais pesados (Pb, Zn e Ni) através da alga marinha *Sargassum* sp. 2006. [online] <<http://libdigi.unicamp.br/document/?code=vtls000391555>>.
- SILVÉRIO, P. F. Partição, biodisponibilidade e toxicidade de metais pesados a organismos bentônicos em sedimentos. 78p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
- SKOOG, D. A et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução: Marco Grassi. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.
- SMITH, R. W. et al. Benthic responses index for assessing infaunal communities on the southern California mainland shelf. **Ecological Applications**, 11, 1073–1087, 2001.

STAUBER, J. L.; FLORENCE, T. M. Mechanism of toxicity of ionic copper and copper complexes to algae. **Marine Biology**, 94, 511–519, 1987.

STENGEL, D. B.; McGRATH, H.; MORRISON, L. J. Tissue Cu, Fe and Mn concentrations in different-aged and different functional thallus regions of three brown algae from western Ireland. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 65, 687-696, 2005.

STREZOV, A.; NONOVA, T. Monitoring of Fe, Mn, Cu, Pb and Cd levels in two brown macroalgae from the Bulgarian Black Sea coast. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 83, 1045–1054, 2003.

TAOUIL, A.; YONESHIGUE-VALENTIN, Y. Alterações na composição florística das algas da Praia de Boa Viagem (Niterói, RJ). **Revista Brasileira de Botânica**, 25, 405-412, 2002.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do recôncavo baiano. **Química Nova**, 15, 147-154, 1992.

TAYLOR, H. E. **Inductively coupled plasma-mass spectrometry**. Practice and techniques. 1 ed. San Diego: Academic Press, 2001, 294p.

TAYLOR, W. R. *Marine algae of the eastern tropical and subtropical coasts of the Americas*. Ann Arbor: The University of Michigan Press., 1960. pp. xi + 870, 14 figs, 80 plates.

TEMPO Agora. Climatologia. Disponível em <http://www.tempoagora.com.br> acesso em 20/03/2011.

THERMO Electron Corporation. Reduction of Refractory Oxide Polyatomic Interference Using Kinetic Energy Discrimination: XSeriesII ICP-MS with 3rd Generation CCT^{ED}. Application note 40770, 2005.

TUZEN, M. et al. Trace element content in marine algae species from the Black Sea, Turkey **Environ Monit Assess**, 151, 363–368, 2009.

US. EPA. Mid Atlantic Integrated Assessment Estuaries (MAIA-E) 1997-98. Summary Report Report, EPA/620/R-02/2003. US. Environmental Protection Agency, Atlantic Ecology Division, Narragansett, RI, 2002.

VASCONCELOS, M. T. S. D.; LEAL, M. F. C. Seasonal variability in the kinetics of Cu, Pb, Cd and Hg accumulation by macroalgae. **Marine Chemistry**, 74, 65-85, 2001.

VICKERS, A. Liste des algues marines de la Barbade. **Annales des Sciences Naturelles, Botanique**, 9, 45-66, 1905.

VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. C. E.. Algas: da economia nos ambientes aquáticos a biorremediação e à química analítica. **Química Nova**, 27, 1, 2004.

- VILLARES, R.; CARBALLEIRA, A. Nutrient Limitation in Macroalgae (Ulva and Enteromorpha) from the Rías Baixas (NW Spain). **Marine Ecology**, 25, 225, 2004.
- VILLARES, R.; PUENTE, X.; CARBALLEIRA, A. Seasonal variation and background levels of heavy metals in two green seaweeds. **Environmental Pollution**, 119, 79-90, 2002.
- VIRGA, R. H. P.; GERALDO, L. P.; SANTOS, F. H. Avaliação de contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 27, 779-785, 2007.
- WALLESTEIN, F. M. et al. Baseline metal concentrations in marine algae from São Miguel (Azores) under different ecological conditions – urban proximity and shallow water hydrothermal activity. **Marine Pollution Bulletin**, 58, 424–455, 2008.
- WARD, L. G; KEMP, W. M.; BOYNTON, W. R. The influence of water depth and submerged vascular plants on suspended particulates in a shallow estuarine embayment **Marine Geology**, 59, 85-103, 1984.
- WARD, N.I. *Trace Elements*. In **Environmental Analytical Chemistry**; Fifield, F.W. and Haines, P.J., Ed.; Blackie Academic & Professional; London: Chapman & Hall, 1995, cap.15, p.320.
- WARREN, L. A.; TESSIER, A.; HARE, L. Modeling cadmium accumulation by benthic invertebrates *in situ*: the relative contributions of sediment and overlying water reservoirs to organism cadmium concentrations. **Limnology and Oceanography**, 43, 1442–1454, 1998.
- WAYCOTT, M.; WALKER, D. I; JAMES, S. H. Genetic uniformity in *Amphibolis antarctica*, a dioecious seagrass. **Heredity**, 76, 578-585, 1996.
- WEISBERG, S. B. et al. An estuarine benthic index of biotic integrity (B-IBI) for Chesapeake Bay. **Estuaries**, 20, 149–158, 1997.
- WHITTON, B. A. Algae as monitors of heavy metals in fresh waters. In S. L. Elliot, **Algae as Ecological Indicators**, U.S.A.: Academic Press, 1984, p257–280.
- WILSON, J. G. The role of bioindicators in estuarine management. **Estuaries**, 17, 94–101, 1994.
- WONG, M. H., KWOK, T. T., HO, K. C. Heavy metal in *Ulva lactuca* collected within Tolo Harbour and almost land locked sea. **Hydrobiology Bulletin**, 16, 223-230, 1982.
- XIAOLIN HOU; XIAOJUN YAN. Study on the concentration and seasonal variation of inorganic elements in 35 species of marine algae. **The Science of the Total Environment**, 222, 141-156, 1998.

YUAN, C. et al. Speciation of Heavy Metals in Marine Sediments from the East China Sea by ICP-MS with Sequential Extraction. **Environmental International**, 30, 769-783, 2004.

ZBIKOWSKI, R.; SZEFER, P.; LATALA, A. Comparison of green algae *Cladophora* sp. and *Enteromorpha* sp. as Potential biomonitores of chemical elements in the southern Baltic. **Science of the Total Environment**, 387, 320-332, 2007.

_____. Distribution and relationships between selected chemical elements in green alga *Enteromorpha* sp. from the southern Baltic. **Environmental Pollution**, 143, 435-448, 2006.