



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA

JAMES JORDAN MARQUES CORRÊA

**CONTAMINAÇÃO POR METAIS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS E
MACROALGAS EM UM COMPLEXO PORTUÁRIO DA MARGEM
EQUATORIAL BRASILEIRA**

SÃO LUÍS, MA

2021

PPGOceano



JAMES JORDAN MARQUES CORRÊA

**CONTAMINAÇÃO POR METAIS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS E
MACROALGAS EM UM COMPLEXO PORTUÁRIO DA MARGEM
EQUATORIAL BRASILEIRA**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em OCEANOGRAFIA
/ UFMA como parte dos pré-requisitos
para obtenção do título de mestre em
Oceanografia.

Orientador(a): Prof. Dr. Marco Valério Jansen Cutrim

Linha de pesquisa: Biodiversidade e Ecologia de Ecossistemas Aquáticos

SÃO LUÍS – MA

2021

PPGOceano



AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, pelo dom da vida e por ter até aqui me sustentado. Sou grato por Ele ter sido o primeiro a acreditar no meu potencial e assim ter aberto as portas necessárias para que hoje eu estivesse aqui.

Aos meus familiares, em especial minha mãe Jane e minha avó Maria, pelo incentivo e investimento a mim confiados, bem como pelo encorajamento ao decorrer dos anos.

À minha esposa Marcella pelos incentivos diários e compreensão, bem como pelo seu companheirismo e dedicação que foram um forte alicerce para que eu obtivesse essa conquista. Ao meu filho Anthony, hoje com 3 anos, o qual esteve comigo todos os dias me incentivando a não desistir. À minha segunda mãe e sogra Benilde por estar, incansavelmente, pronta a ajudar-me em quaisquer situações.

Ao Laboratório de Ficologia – UFMA, bem como ao Prof. Dr. Marco Valério Jansen Cutrim, um homem de fibra, altruísta, perfeccionista e muito dedicado ao campo científico. Sou grato pela força, contribuições e, sobretudo, confiança.

À todas as amigas estagiárias do LabFic que me deram suporte sempre que precisei, me encorajando e ajudando.

Ao laboratório Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), na pessoa do Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende por sua imensa contribuição e disponibilidade quanto à execução dos procedimentos de análises de metais.

Aos professores Drs. Carlos Eduardo de Rezende e Andrea Azevedo Cutrim por aceitarem estar na minha banca, e assim, podendo contribuir na minha caminhada acadêmica.

À Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA) pelo financiamento deste projeto de pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia (PPGOceano) na pessoa da Profa. Dra. Marianna Basso Jorge pela oportunidade de ascensão ao título de mestre em oceanografia.

Por fim, dedico este trabalho à minha avó que, presenciou minha conquista ao título de graduação, no entanto, por fatalidade da vida, não pôde presenciar à mais essa conquista. Onde você estiver, saiba que todo esforço aqui empenhado, bem como os frutos daqui colhidos, dedicado a você. Te amarei eternamente!



Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Marques Corrêa, James Jordan.

CONTAMINAÇÃO POR METAIS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS E
MACROALGAS EM UM COMPLEXO PORTUÁRIO DA MARGEM EQUATORIAL
BRASILEIRA / James Jordan Marques Corrêa. - 2021.

57 p.

Orientador(a): Marco Valério Jansen Cutrim.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Oceanografia/ccbs, Universidade Federal do Maranhão, São
Luís, 2021.

1. Biomonitorios. 2. Biossorção. 3. Cladophoropsis
membranacea. 4. Metais. I. Cutrim, Marco Valério Jansen.
II. Título.

RESUMO

Os manguezais vêm sendo impactados pelas diversas intervenções antrópicas, tendo suas funções ecossistêmicas comprometidas. A contaminação do manguezal por metais é um exemplo de impacto antrópico que pode causar diversos efeitos deletérios para o ecossistema e para os organismos dele dependentes. As macroalgas, por exemplo, são base da cadeia trófica no manguezal, elas associam-se aos pneumatóforos, rizóforos e troncos das árvores de mangue e são diretamente afetadas pelos impactos sofridos por este ecossistema. Macroalgas são ótimas biomonitoras e, associadas ao estudo do sedimento, podem evidenciar o estado de contaminação do ambiente. Dessa forma, este trabalho teve como principal objetivo avaliar o potencial de biomonitoramento de espécies de macroalgas associadas aos manguezais em um complexo estuarino da margem equatorial brasileira sob influência de atividade portuária. As coletas foram feitas entre agosto de 2020 e fevereiro de 2021 em 09 pontos amostrais, 07 em um complexo estuarino sob influência de atividade portuária e 02 em um complexo estuarino sem a influência de atividade portuária. As coletas de macroalgas e sedimentos superficiais (5 cm) foram realizadas em todos os pontos amostrais, na região entre marés. A aferição de parâmetros abióticos da água também foi feita em todos os pontos. As concentrações dos metais Zn, Cu, Pb, Cr, Mn e Fe nas macroalgas e nos sedimentos foram determinadas através de espectrofotometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente. Os resultados das análises mostraram que houve diferença significativa entre os parâmetros temperatura da água, salinidade, oxigênio dissolvido (OD) e sólidos totais dissolvidos (STD) ($p < 0,05$), o que não ocorreu para a variável pH ($p > 0,05$). As concentrações de metais nos sedimentos estiveram fortemente correlacionadas à temperatura, enquanto que as concentrações nas macroalgas mostraram correlação com o OD. Nos pontos amostrados foram encontradas 02 espécies de rodofíceas e 03 espécies de clorofíceas. As rodofíceas encontradas foram *Bostrychia radicans* e *Catenella caespitosa*. Quanto às clorofíceas, foram encontradas *Cladophoropsis membranacea*, *Rhizoclonium africanum* e *Rhizoclonium tortuosum*. O fator de bioacumulação demonstrou que todas as espécies de macroalgas bioacumularam metais. O padrão bioacumulação seguiu ordens diferentes entre as espécies, contudo, Mn e Zn foram os elementos mais bioacumulados em todas elas. Em geral, os índices geoquímicos de contaminação apontaram o complexo estuarino sob influência de atividade portuária como moderadamente contaminado por Pb, Cr, Mn e Fe, e consideravelmente contaminado pelos elementos Zn e Cu. Quanto ao fator de enriquecimento, confirmou o enriquecimento mineral significativo para Zn e Cu neste ambiente. As respostas obtidas através das diferentes espécies de macroalgas se mostraram complementares, uma vez que, cada espécie mostrou-se boa indicadora para um determinado tipo de metal.

Palavras-Chave: Biomonitoras, Bioissorção, *Cladophoropsis membranacea*, Metais.

ABSTRACT

Mangroves have been impacted by various anthropic interventions, having their ecosystem functions compromised. The contamination of mangroves by heavy metals is an example of an anthropogenic impact that can cause several deleterious effects on the ecosystem and on organisms that depend on it. Macroalgae are the basis of the trophic chain in the mangrove. They are associated with pneumatophores, rhizophores, and mangrove tree trunks and are directly affected by the impacts suffered by this ecosystem. Macroalgae are excellent biomonitors and associated with the sediment study can show the state of contamination of the environment. Thus, this work aimed to evaluate the potential for biomonitoring of macroalgal species associated with mangroves in an estuarine complex on the Brazilian equatorial margin under the influence of port activity. Samples were collected between August 2020 and February 2021 at 09 sampling points, 07 in an estuarine complex under the influence of port activity and 02 in an estuarine complex without the port activity. The collections of macroalgae and superficial sediments (5 cm) were performed in all sampling points in the intertidal region. The measurement of abiotic parameters of the water was also at all points. The concentrations of metals Zn, Cu, Pb, Cr, Mn, and Fe in macroalgae and sediments were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrophotometry. The results of the analyzes showed that there was a significant difference between the parameters water temperature, salinity, dissolved oxygen (DO), and total dissolved solids (TSD) ($p < 0.05$), which did not occur for the variable pH ($p > 0.05$). Metal concentrations in sediments were strongly correlated with temperature, while concentrations in macroalgae showed a correlation with OD. In the sampled points, 02 species of Rhodophyceae and 03 species of Chlorophyceae were found. The rhodophytes found were *Bostrychia radicans* and *Catenella caespitosa*. As for chlorophytes, *Cladophoropsis membranacea*, *Rhizoclonium africanum* and *Rhizoclonium tortuosum*. Bioaccumulation factor demonstrated that all macroalgal species bioaccumulate heavy metals. The bioaccumulation pattern followed different orders among the species. Mn and Zn were the most bioaccumulated elements in all the macroalgae. In general, the geochemical contamination indices indicated the estuarine complex under the influence of port activity as moderately contaminated by Pb, Cr, Mn, and Fe and considerably contaminated by Zn and Cu. The enrichment factor confirmed the significant mineral enrichment for Zn and Cu in this environment. The responses obtained through the different species of macroalgae proved to be complementary since each species proved to be a good indicator for a particular type of metal.

Keywords: Biomonitors, Biosorption, *Cladophoropsis membranacea*, Heavy Metals.



SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	8
Região Costeira e Manguezais.....	8
Metais	9
Macroalgas	10
OBJETIVOS	14
Geral	14
Específicos.....	14
ARTIGO CIENTÍFICO	15
INTRODUÇÃO	16
MATERIAL E MÉTODOS	18
Área de Estudo.....	18
Amostragem de sedimento e macroalgas.....	19
Extração elementar e determinação dos metais no sedimento	21
Índice de Geo-Acumulação (I_{geo}), Fator de Contaminação (FC), Fator de Enriquecimento (FE) e Índice de Carga de Poluente (ICP)	21
Índice de Geo-Acumulação (I_{geo}).....	22
Fator de Contaminação (FC).....	23
Fator de Enriquecimento (FE).....	23
Índice de Carga de Poluente (ICP).....	24
Fator de Bioconcentração (BCF)	24
TEL, PEL, ERL e ERM.....	25
Análises Estatísticas	26
RESULTADOS	27
Parâmetros físicos e químicos	27
Macroalgas	28
Metais no sedimento	29
Metais nas macroalgas.....	31
Bioacumulação em macroalgas	32
Índices Geoquímicos	33
DISCUSSÃO	36
Parâmetros Físicos e Químicos.....	36
Metais no sedimento	37
Índices Geoquímicos	38
TEL, PEL, ERL e ERM.....	39
Metais nas macroalgas.....	40
Fator de Bioacumulação (BCF)	40
CONCLUSÃO	43
REFERÊNCIAS	44

INTRODUÇÃO GERAL

Região Costeira e Manguezais

A região costeira, em nível global, é uma das áreas sob maior estresse ambiental, sofrendo pressão por diversas formas de ação antrópica. Acredita-se que, neste século, 80% das atividades humanas estarão concentradas nessa zona (GRUBER *et al.*, 2003). Intensa urbanização, turismo, atividades portuária e industrial são exemplos de intervenções antrópicas desenvolvidas, em larga escala, nessa região.

Ao longo das zonas costeiras tropicais e subtropicais há ocorrência dos manguezais, um ecossistema costeiro de transição entre os ambientes terrestre e marinho, sujeito ao regime de marés e distribuído ao longo de zonas tropicais e subtropicais do globo (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995). Há quem destaque o manguezal como um ambiente único situado entre a epinosfera (terra firme), a limnosfera (conjunto de águas continentais e subterrâneas) e a talassosfera (oceano) (SOFFIATI, 2006). É conhecido por suas diversas e importantes contribuições para o equilíbrio ambiental, que vão desde a proteção da linha de costa até a manutenção da vida de diversos organismos, servindo de berçário, abrigo e recurso alimentar para a rica biodiversidade que, a este, está associada.

Em 2002, os manguezais cobriam cerca de 170.600 km² das zonas costeiras tropicais e subtropicais em todo o mundo (LACERDA, 2002). Dados de 2010 mostram que, em 8 anos, esta área diminuiu para 152 mil km² (SPALDING; COLLINS, 2010). Um ano depois, Giri *et al.* (2011) publicaram uma estimativa alternativa, apontando que essa área diminuiu para 137,7 mil km².

O Brasil é o segundo país no mundo e o primeiro na América do Sul Margem Oriental na lista de países com maiores áreas de manguezais (FERREIRA; LACERDA, 2016), um total de 13 mil km², que corresponde a 8,5% de toda área mundial (SPALDING; COLLINS, 2010). Das áreas de manguezais do Brasil, 77% está localizada ao norte do país, onde o Maranhão detém 4.350 km², o equivalente a 46% de todas as áreas de manguezais, seguido pelos estados do Pará com 2.100 km² (22%) e Amapá com 830 km² (9%), sendo as unidades federais com a maior cobertura de manguezais do país (DINIZ *et al.*, 2019).

Os manguezais ocorrem em áreas estuarinas e podem hospedar diversas assembleias de macroalgas que crescem epifiticamente em pneumatóforos, rizóforos e troncos (PHILLIPS *et al.*, 1996; ZUCCARELLO *et al.*, 2001). Tais macroalgas são importantes nos ecossistemas estuarinos porque fornecem fonte adicional de energia para o ciclo de nutrientes (MCLUSKY;

ELLIOTT, 2004) além de ser uma importante fonte de carbono (RODRIGUEZ; STONER, 1990).

Por se desenvolverem preferencialmente nas zonas costeiras, os manguezais vêm sofrendo grandes intervenções. Segundo Neumann *et al.* (2015), as altas taxas de crescimento populacional e urbanização na região costeira têm tendência à continuidade no futuro. Junto à essa rápida e desordenada expansão urbana sobrevêm impactos ainda maiores aos manguezais. Dentre os vários impactos antrópicos, destacam-se o lançamento de esgoto doméstico e industrial, mineração e o uso indiscriminado de fertilizantes e pesticidas agrícolas, sendo estas atividades potencialmente contaminantes para os estuários e, conseqüentemente, aos manguezais e a todos os organismos que dele dependem.

Lacerda (2009) relata que os rios contribuem com a contaminação por serem os principais transportadores de contaminantes do continente para a região costeira afetando, diretamente, o ecossistema estuarino. Dentre os contaminantes carregados para essa região estão os metais, oriundos tanto das atividades antrópicas citadas anteriormente, como também de fontes naturais tal como o intemperismo das rochas, que liberam constituintes metálicos da crosta terrestre para o ambiente aquático.

Metais

Os metais fazem parte da categoria dos elementos-traço, pois, são encontrados em baixas concentrações na natureza (ALLOWAY, 1995).

A maior parte dos metais apresenta compostos com pouca solubilidade em água, resultando em baixas concentrações mesmo em áreas de emissão pontual de efluentes. Alguns metais em particular têm a capacidade de apresentar espécies químicas estáveis em solução, desta forma, passíveis de acumulação na coluna d'água atingindo concentrações relativamente elevadas e mesmo tóxicas (LACERDA; MALM, 2008) podendo ocorrer no ambiente aquático sob as seguintes formas: dissolvida (dissolvidos na coluna d'água e na água intersticial dos sedimentos), particulada (ligados ao material em suspensão e ao sedimento de fundo) (LOUREIRO *et al.*, 2012) e absorvidos pela biota. Dessa forma, são três os compartimentos onde podem ser encontrados os metais: água, sedimento e biota.

Segundo sua importância à biota, os metais podem ser classificados como essenciais e não-essenciais. Os essenciais como Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, Co, Mo e B possuem funções importantes no metabolismo dos ambientes aquáticos, pois participam de processos fisiológicos, como é o caso da fotossíntese, cadeia respiratória e fixação de nitrogênio. Por outro

lado, Hg, Pb, Cd, Ag, Cr, Ni e Sn, não têm função biológica conhecida, e são quase sempre tóxicos para determinados organismos. Mesmo os metais essenciais podem apresentar toxicidade a determinados organismos quando em elevadas concentrações e em condições para tal (CCME, 1999).

Em 2009, a contaminação por metais já era considerada como um dos maiores problemas ambientais (MALDONADO; WENDLING, 2009), pois, substâncias não degradáveis como os metais, apresentam ao mesmo tempo toxicidade, persistência e bioacumulação na cadeia alimentar (MARCOVECCHIO, 2000; MARINS *et al.*, 2002), o que torna importante o estudo sobre absorção de tais elementos por parte dos produtores primários, que são a base da cadeia trófica, a exemplo das macroalgas.

Macroalgas

Macroalgas são organismos fotossintetizantes bentônicos que estão intimamente relacionados à ciclagem de nutrientes no ambiente onde vivem. Atuam como base da cadeia trófica, por serem produtoras primárias, desempenhando um papel fundamental na estrutura, funcionamento e equilíbrio ecológico, sendo um importante recurso renovável dos ecossistemas marinhos. Nos manguezais, as macroalgas se fixam em diferentes substratos, como raízes, pneumatóforos, galhos mortos, troncos e superfícies lamosas (DAWES *et al.*, 1999; PHILLIPS *et al.*, 1996; ZUCCARELLO *et al.*, 2001).

Ao longo dos anos, relatar a composição de espécies e a influência de fatores hidrológicos no padrão de distribuição de macroalgas associadas aos manguezais em diferentes regiões tropicais e subtropicais costeiras, tem sido alvo de inúmeros pesquisadores em diversas áreas geográficas no mundo, a exemplo da Índia (NEDUMARAN; PERUMAL, 2009), Paquistão (SAIFULLAH; AHMED, 2007), Austrália (DAVEY; WOEKLERING, 1985; KING; PUTTOCK, 1994), Egito (EL-SHAROUNY *et al.*, 2001), África do Sul (PHILIPS *et al.*, 1994), China (ZHANG *et al.*, 2014) e Brasil (FERNANDES; ALVES, 2011; CUNHA; COSTA, 2002; CUTRIM; AZEVEDO, 2005). Contudo, os estudos envolvendo macroalgas vêm ganhando novos enfoques, a exemplo do biomonitoramento ambiental de contaminação por metais (BILLAH *et al.*, 2017; CHAKRABORTY *et al.*, 2014; REIS *et al.*, 2016).

Organismos biomonitores têm sido cada vez mais utilizados na avaliação da contaminação por metais (TAYLOR *et al.*, 2017). Esses organismos fornecem informações devido sua alta capacidade de acúmulo de substâncias tóxicas, servindo como ferramenta de avaliação quantitativa do ambiente em que vivem. As macroalgas estão entre os organismos

amplamente utilizados para o biomonitoramento de contaminantes ambientais (REIS *et al.*, 2016).

As macroalgas são chamadas de “esponjas biológicas” devido sua capacidade de absorver substâncias do meio em que vivem, entre elas, os metais, cuja captura é controlada por dois fatores (BAOLI; CONGQIANG, 2004). O primeiro fator é ambiental, que se dá pela concentração de metais disponíveis no ambiente. O segundo, é o fator biológico, que se dá pela afinidade da macroalga pelos metais. Tais metais podem ser encontrados nesses organismos de duas formas, adsorvido na sua parede extracelular (biossorção) ou absorvido no interior da célula (bioacumulação) (VEGLIO; BEOLCHINI, 1997).

No processo de biossorção, há a adsorção física, reação que acontece em segundos ou minutos, os metais se aderem na superfície celular do organismo resultado de reações de complexação ou troca iônica entre íons metálicos e os constituintes receptivos carregados da parede celular que, em geral, são os grupos funcionais, possibilitando que a célula funcione normalmente mesmo na presença de elevadas concentrações de metais tóxicos no ambiente. Neste processo, o pH influencia fortemente, pois, afeta a especificidade do metal e grupos reativos. Depois que acontece a biossorção, os metais podem ter dois caminhos: a precipitação ou absorção para o interior da célula. Caso a célula excrete produtos metabólicos como H_2S (Sulfeto de Hidrogênio) ou H_2O_2 (Peróxido de Hidrogênio), os metais podem ser precipitados na forma de sulfetos ou óxidos, gerando minerais neoformados que podem ou não ter estabilidade química. Por outro lado, pode acontecer a quimissorção, os metais que não foram precipitados são transportados lentamente para o citoplasma (VEGLIO; BEOLCHINI, 1997). Neste cenário, vemos um processo de curto prazo, a adsorção física, e outro de longo prazo, a quimissorção.

A quimissorção, caracterizada pela entrada dos metais no conteúdo intracelular, causa efeitos adversos nas macroalgas quando estas absorvem altas concentrações, válido tanto para os metais essenciais quanto os não-essenciais. Um dos principais efeitos é o stress oxidativo, responsável por aumentar a concentração de espécies reativas de oxigênio e/ou reduzir a capacidade antioxidante celular (PINTO *et al.*, 2003). O stress oxidativo pode ainda estar associado à inibição da fotossíntese e, conseqüentemente, à inibição na produção de clorofila e crescimento das macroalgas (GLEDHILL *et al.*, 1997; BAUMANN *et al.*, 2009).

Santos *et al.* (2015) apontaram em seu estudo o efeito do chumbo sobre a *Gelidium floridanum*, uma espécie de alga vermelha que teve sua taxa de crescimento afetada devido à contaminação por este metal. O autor destacou ainda que houve alterações na estrutura de seus cloroplastos, bem como na quantificação de flavanoides e pigmentos fotossintetizantes que,

consequentemente, causaram despigmentação, necrose, redução de clorofila *a*, aumento na síntese de carotenoides, além de outros efeitos que agiram diretamente no metabolismo do organismo, desencadeando problemas no seu desenvolvimento.

Estudos presentes na literatura clássica, descrevem que o efeito de cada metal pesado sobre as algas depende de fatores como o tipo do metal, sua concentração e o tempo de exposição (MAMBOYA *et al.*, 1999), além dos níveis de quelação e detoxificação de cada alga (LOMBARDI; VIEIRA, 1998).

Diversas áreas geográficas do mundo têm sido alvo de estudos com macroalgas como biomonitores de metais em ambientes costeiros, tais como: áreas costeiras da Itália (CONTI; CECCHETTI, 2003), Austrália (MELVILLE; PULKOWNIK, 2007), sudeste do Golfo da Califórnia (JARA-MARINI *et al.*, 2008), costa do mar Egeu (AKCALI; KUCUKSEZGIN, 2011), costa indiana (CHAKRABORTY *et al.*, 2014), costa egípcia do Mediterrâneo (KHALED *et al.*, 2014; EL-DIN *et al.*, 2014), baía Aughinish, Irlanda (REIS *et al.*, 2016), costa polonesa (RAJFUR; KLOS, 2014; OZYIGIT *et al.*, 2017), costa da Malásia (MASHITAH *et al.*, 2012; BILLAH *et al.*, 2017), e costa sudanesa do Mar Vermelho (ALI *et al.*, 2017). Destes, apenas os estudos feitos por Melville e Pulkownik (2007), Jara-Marini *et al.* (2008) e Billah *et al.* (2017) foram realizados em áreas de manguezais.

No Brasil, estudos que usam macroalgas como biomonitoras de contaminação por metais foram realizados no Rio de Janeiro (LACERDA *et al.*, 1985; KAREZ *et al.*, 1994; AMADO FILHO *et al.*, 1999; MACHADO *et al.*, 2003), Pernambuco (MACEDO *et al.*, 2009) e Bahia (BRITO *et al.*, 2012). Contudo, nenhum desses estudos foram realizados no ecossistema manguezal, sendo o presente estudo pioneiro a explorar tal abordagem na margem equatorial brasileira.

Uma grande parte dos manguezais do Maranhão, bem como seus mais expressivos complexos estuarinos, São Marcos e São José, estão localizados ao entorno da Ilha de São Luís. A oeste da ilha são realizadas atividades portuárias. As áreas portuárias são comumente associadas à poluição e contaminação. Muitas atividades portuárias fornecem fontes de contaminação: tráfego marítimo e carregamento de navios, reparos e dragagem, bem como escoamento de água da chuva, descarga de efluentes e poeira (GALKUS *et al.*, 2012).

No complexo portuário do Maranhão há expressiva movimentação de cargas, cuja natureza é diversa, com destaque para a movimentação dos minérios de ferro e manganês. Uma vez que estes minérios entram em contato com o ambiente aquático, ele participará de diversas reações químicas, sofrendo adsorção, floculação, quelação, dentre outras, até que estes fiquem biodisponíveis para os organismos aquáticos. A absorção de metais, em grandes quantidades,

pela biota pode gerar bioacumulação, o que poderá desencadear diversos problemas de desenvolvimento, metabólico, estrutural, morfológico e fisiológico para os organismos aquáticos. Nessa região, há ainda o processamento da bauxita para a formulação da alumina, cujo subproduto é a chamada “lama vermelha”, rica em compostos químicos que, caso entre em contato com o ambiente estuarino, podem causar alteração do pH, redução do oxigênio dissolvido e contaminação por metais.

Estudar os manguezais maranhenses utilizando macroalgas como biomonitoras de contaminação é de grande importância, uma vez que os manguezais estão inseridos no ecossistema estuarino, um ambiente com alta afinidade em aprisionar metais nos diversos compartimentos. Em razão disso, e pelo Maranhão apresentar uma das maiores faixas contínuas de manguezais do Brasil e parte desse ecossistema estar situado em áreas portuárias ou próximas de núcleos habitacionais, justifica-se a realização desse estudo para avaliar os níveis de contaminação e as ameaças à biota deste ecossistema.

OBJETIVOS

Geral

- Avaliar o potencial de biomonitoramento de espécies de macroalgas associadas aos manguezais em um complexo estuarino da margem equatorial brasileira sob influência de atividade portuária.

Específicos

- Quantificar as concentrações de metais no sedimento e macroalgas;
- Identificar o padrão de concentração de metais no sedimento e macroalgas;
- Determinar o nível de contaminação, enriquecimento, geoacumulação e concentração de metais nas macroalgas.



ARTIGO CIENTÍFICO

Artigo a ser submetido à revista

Marine Pollution Bulletin

CONTAMINAÇÃO POR METAIS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS E MACROALGAS EM UM COMPLEXO PORTUÁRIO DA MARGEM EQUATORIAL BRASILEIRA

***Heavy metal contamination in surface sediments and macroalgae in a port complex on the
Brazilian Equatorial Margin***

James Jordan Marques Corrêa¹, Marco Valério Jansen Cutrim¹

¹Programa de Pós-Graduação em Oceanografia (PPGOceano). Universidade Federal do Maranhão. Av. Dos Portugueses, 1966, CEP: 65085-580, São Luís, MA, Brasil.

INTRODUÇÃO

A região costeira, em nível global, é uma das áreas sob maior estresse ambiental, sofrendo pressão por diversas formas de ação antrópica. Acredita-se que, neste século, 80% das atividades humanas estarão concentradas nessa zona (GRUBER *et al.*, 2003). Intensa urbanização, turismo, atividades portuária e industrial são exemplos de intervenções antrópicas desenvolvidas, em larga escala, nessa região.

Ao longo das zonas costeiras tropicais e subtropicais há ocorrência dos manguezais, um ecossistema costeiro de transição entre os ambientes terrestre e marinho, sujeito ao regime de marés e distribuído ao longo de zonas tropicais e subtropicais do globo (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995). O Brasil é o segundo país no mundo, e o primeiro na América do Sul Margem Oriental, na lista de países com maiores áreas de manguezais (FERREIRA; LACERDA, 2016). Cerca de 77% da área total de manguezais do Brasil está localizado ao norte do país (DINIZ *et al.*, 2019).

Por se desenvolverem preferencialmente nas zonas costeiras, os manguezais vêm sofrendo grandes intervenções. Segundo Neumann *et al.* (2015), as altas taxas de crescimento populacional e urbanização na região costeira têm tendência à continuidade no futuro. Junto à essa rápida e desordenada expansão urbana sobrevêm impactos ainda maiores aos manguezais. Dentre os vários impactos antrópicos, destacam-se o lançamento de esgoto doméstico e industrial, mineração e o uso indiscriminado de fertilizantes e pesticidas agrícolas, sendo estas atividades potencialmente contaminantes para os estuários e, conseqüentemente, aos manguezais e a todos os organismos que dele dependem. Dentre os contaminantes provenientes destas atividades, os metais são os mais representativos.

Os metais podem ocorrer no ambiente aquático sob as seguintes formas: dissolvida (dissolvidos na coluna d'água e na água intersticial dos sedimentos), particulada (ligados ao material em suspensão e ao sedimento de fundo) (LOUREIRO *et al.*, 2012) e absorvidos pela biota. Substâncias não degradáveis como os metais, apresentam ao mesmo tempo toxicidade, persistência e bioacumulação na cadeia alimentar (MARCOVECCHIO, 2000; MARINS *et al.* 2002), o que torna importante o estudo sobre absorção de tais elementos por parte dos produtores primários, que são a base da cadeia trófica, a exemplo das macroalgas.

Macroalgas são organismos fotossintetizantes bentônicos que estão intimamente relacionados à ciclagem de nutrientes no ambiente onde vivem. Atuam como base da cadeia trófica, por serem produtoras primárias, desempenhando um papel fundamental na estrutura, funcionamento e equilíbrio ecológico, sendo um importante recurso renovável dos ecossistemas marinhos (VALENTIN, 2010). Nos manguezais, as macroalgas se fixam em diferentes

substratos, como raízes, pneumatóforos, galhos mortos, troncos e superfícies lamosas (DAWES *et al.*, 1999).

Organismos biomonitoras têm sido cada vez mais utilizados na avaliação da contaminação por metais (BILLAH *et al.*, 2017; CHAKRABORTY *et al.*, 2014; REIS *et al.*, 2016; TAYLOR *et al.*, 2017). Esses organismos fornecem informações devido sua alta capacidade de acúmulo de substâncias tóxicas, servindo como ferramenta de avaliação quantitativa do ambiente em que vivem. Por essa razão, são chamadas de “esponjas biológicas”, cuja captura de substâncias é controlada por dois fatores (BAOLI; CONGQIANG, 2004). O primeiro fator é ambiental, que se dá pela concentração de metais disponíveis no ambiente. O segundo, é o fator biológico, que se dá pela afinidade da macroalga pelos metais. Tais metais podem ser encontrados nesses organismos de duas formas, adsorvido na sua parede extracelular (biossorção) ou absorvido no interior da célula (bioacumulação) (VEGLIO; BEOLCHINI, 1997).

Estudos presentes na literatura clássica, descrevem que o efeito de cada metal pesado sobre as algas depende de fatores como o tipo do metal, sua concentração e o tempo de exposição (MAMBOYA *et al.*, 1999), além dos níveis de quelação e detoxificação de cada alga (LOMBARDI; VIEIRA, 1998).

No Brasil, estudos que usam macroalgas como biomonitoras de contaminação por metais foram realizados no Rio de Janeiro (LACERDA *et al.*, 1985; KAREZ *et al.*, 1994; AMADO FILHO *et al.*, 1999; MACHADO *et al.*, 2003), Pernambuco (MACEDO *et al.*, 2009) e Bahia (BRITO *et al.*, 2012). Contudo, nenhum desses estudos foram realizados no ecossistema manguezal, sendo este estudo pioneiro a explorar tal abordagem na margem equatorial brasileira.

Estudar os manguezais da costa equatorial do Brasil, utilizando macroalgas como biomonitoras de contaminação, é de grande importância, uma vez que a região apresenta uma das maiores faixas contínuas de manguezais do Brasil e parte desse ecossistema estar situado em áreas portuárias ou próximas de núcleos habitacionais. Portanto, este estudo objetiva avaliar o potencial de biomonitoramento de espécies de macroalgas associadas aos manguezais em um complexo estuarino da margem equatorial brasileira sob influência de atividade portuária.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de Estudo

O estudo foi realizado nas áreas costeiras da Ilha de São Luís (Figura 1). A ilha abriga os municípios de São Luís, Raposa, São José de Ribamar e Paço do Lumiar. Possui área de 1.410 km², 1,2 milhão de habitantes e densidade demográfica de 859,1 hab/km².

A Ilha de São Luís está localizada entre dois grandes sistemas estuarinos com reconhecida importância para a região: o complexo estuarino de São Marcos (CESM) e o de São José (CESJ). No CESM, situa-se o Complexo Portuário do Itaqui (CPI), internacionalmente conhecido devido sua capacidade operacional. O CPI é composto pelo Terminal Organizado do Itaqui (TOI), Terminal Marítimo de Ponta da Espera (TMPM), Terminal de Uso Privado Alumar (TUP Alumar). No CPI há intensa movimentação de cargas entre as quais se destacam os granéis sólidos minerais, constituídos pelos minérios de ferro e manganês, cujas exportações ocorrem apenas no TMPM (MTPA, 2018). O TUP Alumar é responsável pela movimentação de cargas de bauxita e alumina (MTPA, 2018). O processamento da bauxita gera como subproduto a chamada “lama vermelha”, constituída por óxidos de ferro, alumínio, sódio e cálcio, bem como dióxido de titânio e metais como gálio, vanádio e terras raras.

Quanto ao CESJ, está marcado por intensa urbanização nas áreas do bairro do Quebra-Pote (P09) e do município de São José de Ribamar (P08), por outro lado, há pouca ou nenhuma atividade industrial, sobretudo, a ausência de atividade portuária.

Devido ao forte aporte fluvial em ambos os lados da ilha, as águas são caracteristicamente turvas, com elevadas concentrações de material particulado, principalmente argila e silte, oriundos do continente e das áreas de manguezais (SILVA, 2011).

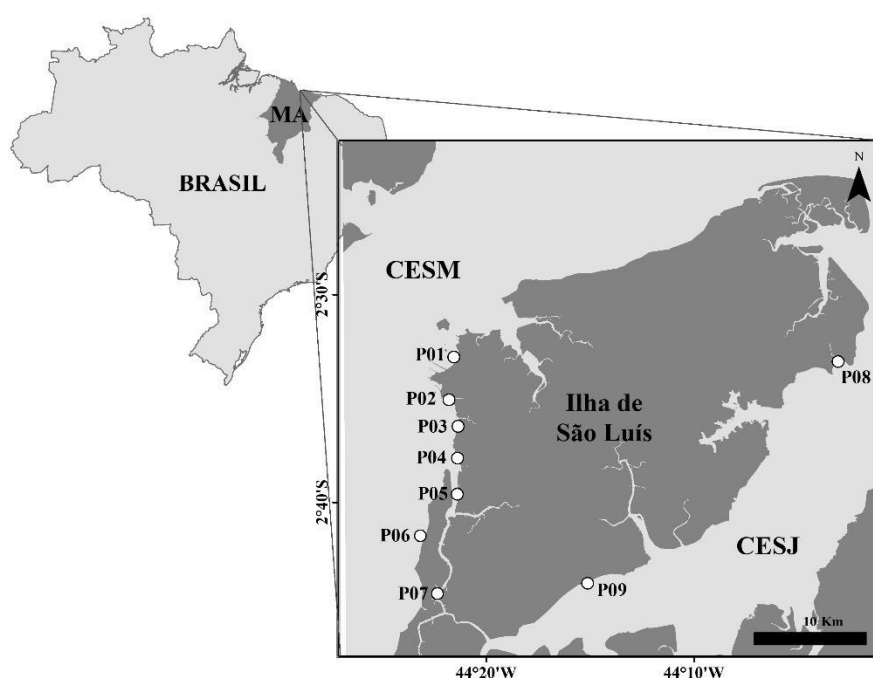
O clima da região é o Tropical, marcado por períodos de chuva e seca bem definidos, cuja precipitação média anual é de 1.896 mm/ano e temperatura média de 27°C (CLIMATE-DATA, 2021). Desta forma, insere-se no contexto das regiões tropicais úmidas, compreendida entre as latitudes 15°N e 15°S, cujas características são: precipitação alta e constante (> 1.500 mm/ano), altas temperaturas (> 20°) e baixa variação térmica (NITTROUER *et al.*, 1995).

Devido estas características, a área de estudo é marcada pela presença de manguezais estruturalmente complexos (REBELO-MOCHEL, 1997), cujas espécies mais abundantes são *Rhizophora mangle*, *Avicennia germinans* e *Laguncularia racemosa*. Embora seja uma área de preservação permanente, este ecossistema vem sendo devastado no Maranhão, com destaque para a Ilha de São Luís, que entre os anos de 1972 e 2004 perdeu cerca de 10 mil hectares de área de manguezal (MOCHEL, 2011).

Amostragem de sedimento e macroalgas

As amostragens foram realizadas no período de estiagem (entre agosto de 2020 e fevereiro de 2021) em nove pontos amostrais, sendo 07 no complexo estuarino de São Marcos (CESM) e 02 no complexo estuarino de São José (CESJ). A área amostrada no CESM compreende os pontos P01 a P07. No CESJ, foram amostrados os pontos P08 e P09 escolhidos como controles.

Figura 1. Área de estudo referente Ilha de São Luís, Maranhão, Brasil. CESM: Complexo Estuarino de São Marcos; CESJ: Complexo Estuarino de São José.



Os pontos P01 e P02 correspondem a áreas adjacentes aos portos de Ponta da Madeira e Itaqui, respectivamente. Ambos, estão a 1,6 km dos portos aos quais correspondem. P03 está localizado em uma comunidade de pescadores chamada Cajueiro, à uma distância de 4,15 km do Porto do Itaqui. Considera-se como um ponto estratégico, pois, devido à dinâmica de correntes local (GARCIA; ALFREDINI, 2005), pode refletir os processos que acontecem influenciados pela atividade portuária. P04 e P06 correspondem a áreas inabitadas, cujas principais influências de contaminantes podem advir da atividade portuária ou processos litológicos. P05 está localizado entre São Luís e a ilha de Tauá Mirim, distante 2,4 km do Porto da Alumar. P07 é o ponto mais distante do complexo portuário, marcado pela presença de uma comunidade de pescadores. Escolhidos como controle, os pontos P08 e P09 correspondem a áreas que, embora sejam habitadas, não possuem atividade portuária.

Em todos os pontos foram determinados, *in situ*, os parâmetros temperatura da água, pH, salinidade, sólidos totais dissolvidos (STD), oxigênio dissolvido (OD) e saturação de oxigênio dissolvido (%OD) através de uma sonda multiparamétrica modelo HANNA-9878. Tais parâmetros são essenciais para caracterização dos ambientes.

Em cada ponto, três amostras superficiais de sedimento (5 cm) foram coletadas utilizando uma espátula de polietileno. As frações de sedimento foram transferidas para sacos de polietileno e transportadas para o laboratório em uma caixa com gelo. Em laboratório, as amostras foram secas a 60°C por 48h e maceradas para tratamento adicional.

As macroalgas foram coletadas em troncos e pneumatóforos, na zona entre marés, em cada ponto de amostragem (BILLAH *et al.*, 2017). As macroalgas aderidas aos troncos e pneumatóforos foram raspadas, colocadas em sacos plásticos e acondicionadas em uma caixa com gelo para transporte ao laboratório. Em laboratório, as algas foram, cuidadosamente, lavadas para remoção de partículas aderidas e, em seguida, identificadas com base na literatura existente para macroalgas marinhas (JHA *et al.*, 2009).

Determinação das concentrações de metais nas algas

Em laboratório, as amostras de algas foram liofilizadas a -20°C por 48h e trituradas para o procedimento adicional. A extração dos elementos inorgânicos do material vegetal foi realizada a partir de 0,750 g (peso seco) de amostra triturada. Inicialmente, as amostras foram colocadas em tubos de teflon (X-press), nos quais foram adicionados 8 mL de ácido nítrico concentrado + 2 mL de ácido fluorídrico concentrado. Os extratos foram mantidos em repouso durante a noite em temperatura ambiente e em seguida, levados ao micro-ondas, modelo Mars X-press (CEM), por 40 minutos (15 minutos - Rampa e 25 minutos - Espera) à temperatura de 175°C e potência de 1600w, adaptado de EPA 3052. Após o resfriamento (30 minutos), foram adicionados 12 mL de H₃BO₃ para neutralização do HF e os tubos foram levados novamente ao micro-ondas por 25 minutos (15 minutos - Rampa e 10 minutos – Espera) a 170°C. Após o resfriamento (30 minutos), o extrato final foi filtrado (Whatman 40) e aferido a um volume final de 25 mL com HNO₃ 0,5 N em balão volumétrico. A determinação dos elementos foi realizada no equipamento espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (IPC-OES 720). A precisão foi obtida a partir da digestão do material vegetal e sedimentos em triplicatas a cada 10 amostras e a exatidão determinada a partir dos padrões certificados vegetal e sedimento.

Extração elementar e determinação dos metais no sedimento

A extração dos metais totais nos sedimentos foi realizada a partir de 0,5 g (peso seco) de amostra. Inicialmente, as amostras foram colocadas em tubos de teflon (X-press), nos quais foram adicionados ácidos concentrados (9 mL de HNO_3 + 4 mL de HF + 2 mL de HCl). Os extratos foram mantidos em repouso durante a noite em temperatura ambiente e em seguida, levados ao micro-ondas, modelo Mars X-press (CEM), por 40 minutos (15 minutos - Ramp e 25 minutos – de espera) à temperatura de 175°C e potência de 1600w. Estes ajustes foram adaptados a partir do método descrito pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América do Norte (EPA 3052). Após o resfriamento (30 minutos), 25 mL de H_3BO_3 foram adicionados para neutralização do HF e os tubos foram levados novamente ao micro-ondas onde permaneceram por 25 minutos (15 minutos - Rampa e 10 minutos – Hold) a 170°C . Após o resfriamento (30 minutos), o extrato final foi filtrado (Whatman 40) e aferido a um volume final de 50 mL com HNO_3 0,5 N em balão volumétrico. A determinação dos metais foi realizada posteriormente no equipamento IPC-OES 720.

Índice de Geo-Acumulação (I_{geo}), Fator de Contaminação (FC), Fator de Enriquecimento (FE) e Índice de Carga de Poluente (ICP)

Os valores de background geoquímicos para os elementos Zn, Cu, Pb, Cr, Mn e Fe propostos por De Paula Filho *et al.* (2015), em estudo realizado no Delta do Parnaíba, foram utilizados para cálculo dos índices. Tais valores foram escolhidos, pois, as bacias sedimentares de São Luís e Parnaíba fazem parte de um mesmo tipo de unidade morfológica, conhecida como Grupo Barreiras do Terciário (CPRM, 2000).

O Fe é largamente adotado como elemento de referência devido sua semelhança com outros metais traço, concentração natural uniforme e sua característica associação com superfícies sólidas finas (VAROL, 2011), por isso, foi utilizado como elemento normalizador nos índices utilizados.

Índice de Geo-Acumulação (I_{geo})

Este índice é usado para quantificar a poluição por metal no sedimento aquático (MULLER, 1979) a partir da fórmula a seguir:

$$I_{geo} = \text{Log}_2 C_N / 1,5B_N$$

Onde C_N é a concentração do elemento “N” medido no sedimento, o 1,5 é um fator de correção da matriz de background que inclui quaisquer possíveis variações dos valores devido aos efeitos litogênicos (MULLER, 1979) e B_N é o valor de background do elemento (ZHIYUAN *et al.*, 2011; OZKAN, 2012). As sete classes descritivas propostas para os valores obtidos a partir do Índice de Geo-Acumulação são dadas a seguir (Tabela 1).

Tabela 1. Classes e valores do Índice de Geo-Acumulação (I_{geo}) para qualidade do sedimento.

Valor do I_{geo}	Classes do I_{geo}	Qualidade do sedimento
0	0	Não contaminado
0 – 1	1	Não contaminado a moderadamente contaminado
1 – 2	2	Moderadamente contaminado
2 – 3	3	Moderadamente a fortemente contaminado
3 – 4	4	Fortemente contaminado
4 – 5	5	Fortemente a extremamente contaminado
> 5	6	Extremamente contaminado

Fator de Contaminação (FC)

A razão entre a concentração de metais medida nos sedimentos e o valor de background do metal em um determinado local é definida como Fator de Contaminação (FC) (TUREKIAN; WEDEPOHL, 1961).

$$FC_n = \frac{C_n}{B_n}$$

Onde para o elemento “N”, FC_N é a razão entre a concentração do elemento no sedimento (C_N) e o valor de background (B_N). Utilizando a classificação de Hakanson (1980), tem-se como base:

FC < 1: Baixa Contaminação

1 ≤ FC < 3: Contaminação Moderada

3 ≤ FC < 6: Contaminação Considerável

FC ≥ 6: Alta Contaminação

Fator de Enriquecimento (FE)

O fator de enriquecimento (FE) é baseado na padronização de um elemento testado em relação a um elemento de referência (Fe) com baixa variabilidade de ocorrência. Os elementos de referência mais comuns são Sc, Mn, Ti e Al (REIMANN; DE CARITAT, 2000; SUTHERLAND, 2000).

$$FE = (M_s/Fe_s)/(M_b/Fe_b)$$

Onde, M_s e M_b são a concentração de um determinado metal no sedimento e seu valor de background, respectivamente. Fe_s e Fe_b são a concentração no sedimento e o valor de background do metal de referência Fe, respectivamente.

O Fator de Enriquecimento possui sete categorias (TAYLOR, 1964) as quais são interpretados como:

FE < 1: Sem Enriquecimento Mineral;

FE = 1 – 3: Enriquecimento Mínimo

FE = 3 – 5: Enriquecimento Moderado;

FE = 5 – 10: Enriquecimento Significante;

FE = 10 – 25: Enriquecimento Severo;

FE = 25 – 50: Enriquecimento Muito Severo;

FE > 50: Enriquecimento Extremo.

Valores de FE variando entre 0,5 e 1,5 sugere contribuição da crosta como fonte de metal, enquanto valores > 1,5 indicam influência antropogênica (NOWROUZI; POURKHABBAZ, 2014).

Índice de Carga de Poluente (ICP)

Por último, calcula-se o Índice de Carga Poluente (ICP), que é dado pela multiplicação dos fatores de contaminação (FCs) previamente calculados e posterior extração da raiz, conforme a equação:

$$ICP = \sqrt[n]{C_f^1 \times C_f^2 \times C_f^3 \dots C_f^n}$$

Onde:	ICP = 0	Contaminação Nula
	ICP = 1	Contaminantes em níveis normais
	ICP > 1	Contaminação do Ambiente

Fator de Bioconcentração (BCF)

A bioconcentração é a acumulação do contaminante por organismos aquáticos através de vias de absorção não dietéticas, por exemplo, a partir da fase solúvel. O Fator de Bioconcentração tem sido usado para avaliar o potencial de bioacumulação de metais (CONTI; CECCHETTI, 2003; AKCALI; KUCUKSEZGIN, 2011). O cálculo é baseado na razão entre a concentração de metal na macroalga com relação à concentração de metal no sedimento (FBC_s), conforme a fórmula a seguir:

$$FBC_s = \frac{C_{macroalga}}{C_{sedimento}}$$

TEL, PEL, ERL e ERM

TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level) são critérios interpretativos de toxicidade para sedimentos marinhos e estuarinos, estabelecidos pela legislação canadense, criados com base na compilação de dados biológicos e químicos oriundos de estudos em laboratório, medição de campo e numerosos modelos (HORTELLANI *et al.*, 2008; DE PAULA FILHO *et al.*, 2021). O TEL indica o nível abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica. O PEL, por sua vez, é o nível acima do qual é provável a ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica. A faixa entre acima do TEL e abaixo do PEL representa uma possível ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica (HORTELLANI *et al.*, 2008; DE PAULA FILHO *et al.*, 2021).

ERL (Effects Range Low) e ERM (Effects Range Medium) são critérios americanos estabelecidos por Long *et al.*, 1995 utilizando dados químicos e biológicos através de estudos de campo em sedimentos marinhos e estuarinos. O ERL é o limite de concentração abaixo do qual os sedimentos raramente são tóxicos. O ERM, por sua vez, é o limite acima do qual os sedimentos provavelmente são tóxicos. A faixa entre o ERL e ERM indica que os sedimentos possivelmente são tóxicos (HORTELLANI *et al.*, 2008; LONG *et al.*, 1995). Os limites ERL e ERM são adotados como valores de referência pelas Resoluções 344/2004 e 454/2012 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA - Brasil) para sedimentos estuarinos e marinhos.

Os limites TEL, PEL, ERL e ERM não são aplicáveis para Al, Fe e Mn.

Tabela 2. Limites TEL, PEL, ERL e ERM para os metais Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn em sedimentos estuarinos e marinhos.

ELEMENTO	¹ TEL ($\mu\text{g g}^{-1}$)	¹ PEL ($\mu\text{g g}^{-1}$)	² ERL ($\mu\text{g g}^{-1}$)	² ERM ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cd	0,7	4,21	1,2	9,6
Cr	52,3	160	81	370
Cu	18,7	108	34	270
Hg	0,13	0,70	0,15	0,71
Ni	15,9	42,8	20,9	51,6
Pb	30,2	112	46,7	218
Zn	124	271	150	410

¹HORTELLANI *et al.*, 2008

²LONG *et al.*, 1995

Análises Estatísticas

Para o processamento de dados e cálculo dos índices geoquímicos, foi utilizado o Microsoft Excel e, para as análises estatísticas, utilizou-se o software SPSS v26.

Todos os dados foram submetidos à análise de normalidade segundo o Teste de Shapiro-Wilk. Quando necessário, os dados foram logaritmizados e, caso ainda não satisfizessem às exigências dos testes paramétricos, foram utilizados testes não paramétricos. Para o conjunto de dados normais e homogêneos, utilizou-se a ANOVA (One Way), enquanto que para os não normais e/ou heterogêneos, utilizou-se o teste de Kruskal-Wallis.

As comparações de médias foram feitas para testar diferenças significativas entre as concentrações de metais no sedimento e os pontos, bem como entre as concentrações de metais nas macroalgas e os pontos. Diferenças significativas da concentração e acumulação de metais entre as macroalgas também foram testadas.

As correlações de Pearson e Spearman foram usadas para melhor entender as relações pareadas entre as diferentes variáveis mensuradas.

Os valores de $p \leq 0,05$ e $p \leq 0,01$ foram considerados em todos os testes para indicar significância estatística.

RESULTADOS

Parâmetros físicos e químicos

Os dados físicos e químicos coletados durante as amostragens estão resumidos na tabela a seguir.

Tabela 3. Variáveis físicas e químicas dos pontos de amostragem (média $\pm$ desvio padrão). Letras sobrescritas indicam diferenças significativas entre os pontos amostrais ($p < 0,05$).

Pontos	Temperatura	Salinidade	OD (mg/L)	%OD	pH	STD (g/L)
P01	33,00 $\pm$ 1,41 ^b	28,60 $\pm$ 0,71 ^d	7,55 $\pm$ 1,20 ^{c,e}	125,00 $\pm$ 22,63 ^{c,e}	7,55 $\pm$ 0,49	22,35 $\pm$ 0,49 ^{b,d,e,f,g}
P02	35,60 $\pm$ 0,14 ^c	23,80 $\pm$ 0,85 ^b	6,10 $\pm$ 0,28 ^{a,e}	98,50 $\pm$ 0,71 ^{a,c}	7,30 $\pm$ 0,00	18,95 $\pm$ 0,64 ^{a,c}
P03	35,10 $\pm$ 0,00 ^c	28,30 $\pm$ 0,00 ^d	9,40 $\pm$ 0,00 ^d	164,00 $\pm$ 0,00 ^d	8,15 $\pm$ 0,00	22,80 $\pm$ 0,00 ^{d,e,f,g}
P04	35,05 $\pm$ 0,21 ^c	23,63 $\pm$ 0,10 ^b	3,46 $\pm$ 0,01 ^b	59,50 $\pm$ 0,14 ^{a,b}	7,80 $\pm$ 0,14	18,92 $\pm$ 0,03 ^{a,d}
P05	30,25 $\pm$ 0,35 ^a	25,99 $\pm$ 0,01 ^c	6,29 $\pm$ 0,02 ^{a,c}	98,00 $\pm$ 0,00 ^{a,c}	7,78 $\pm$ 0,00	20,30 $\pm$ 0,00 ^{a,f}
P06	31,76 $\pm$ 0,11 ^{a,b}	23,09 $\pm$ 0,04 ^b	2,27 $\pm$ 0,01 ^b	35,70 $\pm$ 0,71 ^b	7,85 $\pm$ 0,21	18,40 $\pm$ 0,02 ^{a,b}
P07	31,00 $\pm$ 0,28 ^a	17,90 $\pm$ 0,99 ^a	5,80 $\pm$ 0,14 ^a	86,50 $\pm$ 3,54 ^a	7,75 $\pm$ 0,21	14,65 $\pm$ 0,78 ^a
P08	30,00 $\pm$ 0,00 ^{a,d}	26,00 $\pm$ 0,00 ^c	1,55 $\pm$ 0,01 ^{b,f}	29,50 $\pm$ 0,00 ^b	6,26 $\pm$ 0,01	45,20 $\pm$ 0,00 ^{f,g}
P09	28,14 $\pm$ 0,06 ^d	26,85 $\pm$ 0,07 ^{c,d}	0,47 $\pm$ 0,02 ^f	7,20 $\pm$ 0,00 ^b	7,70 $\pm$ 0,00	21,10 $\pm$ 0,00 ^{a,g}

As variáveis temperatura da água, salinidade, oxigênio dissolvido e saturação de oxigênio dissolvido (%OD) apresentaram diferenças significativas entre os pontos de coleta (ANOVA, $p < 0,05$). As variáveis pH e STD apresentaram distribuição normal, contudo, heterogeneidade de variâncias, portanto, utilizou-se o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis para avaliar as diferenças. A variável STD apresentou diferenças significativas entre os pontos de coleta (Kruskal-Wallis, $p < 0,05$), o que não aconteceu para o pH (Kruskal-Wallis, $p > 0,05$).

Os valores de menor e maior temperatura média da água foram observados em P09 e P02, com 28,14 e 35,60 °C, respectivamente. P02 (35,60 $\pm$ 0,14 °C), P03 (35,10 $\pm$ 0,00 °C) e P04 (35,05 $\pm$ 0,21 °C) foram semelhantes entre si, contudo, diferentes de todos os outros pontos amostrais (ANOVA, $p < 0,05$).

A média de salinidade variou entre 17,9 e 28,6, cujos valores mais baixos foram encontrados nos pontos de coleta pertencentes ao CESM. P07 (17,9) apresentou diferenças estatísticas com todos os outros pontos em relação à salinidade (ANOVA, $p < 0,05$).

O pH foi o parâmetro que menos variou entre os pontos de amostragem, com a média mantendo-se entre 6,26 e 8,15. OD e STD também pouco variaram, com exceção de P09 com baixo valor médio de OD (0,47 mg/L) e P08 com elevado valor médio de STD (45,2 g/L). Embora tenham sido valores muito abaixo ou muito acima das amostras em geral, o valor médio de OD em P09 (0,47 $\pm$ 0,02 mg/L) foi estatisticamente semelhante a P08 (1,55 $\pm$ 0,01)

(ANOVA, $p > 0,05$) e o valor médio de STD em P08 ($45,2 \pm 0,00$ g/L) foi estatisticamente semelhante a P01 ($22,35 \pm 0,49$ g/L), P03 ($22,8 \pm 0,00$ g/L) e P05 ($20,3 \pm 0,00$ g/L).

Macroalgas

Na área estuda foram coletadas cinco espécies de macroalgas, sendo 03 do grupo das clorofíceas e 02 pertencentes ao grupo das rodofíceas. As espécies de clorofíceas encontradas foram *Cladophoropsis membranacea*, *Rhizoclonium africanum* e *Rhizoclonium tortuosum*. Quanto às rodofíceas, suas representantes foram *Bostrychia radicans* e *Catenella caespitosa*. Todas as espécies encontradas estão resumidas na Tabela 4.

Tabela 4. Ocorrência das macroalgas nos pontos de coleta nos manguezais da Ilha de São Luís, MA.

Pontos	<i>B. radicans</i>	<i>C. caespitosa</i>	<i>C. membranacea</i>	<i>R. africanum</i>	<i>R. tortuosum</i>
P01	*	*	*	*	
P02				*	
P03	*		*	*	
P04	*	*	*	*	
P05			*		
P06	*	*	*	*	
P07	*			*	
P08	*	*		*	*
P09	*	*		*	

A espécie *R. africanum* esteve presente em todos os pontos de amostragem, exceto em P05. A segunda espécie mais encontrada foi *B. radicans*, ausente apenas em P02 e P05. As clorofíceas *C. caespitosa* e *C. membranacea* foram encontradas em cinco dos nove pontos amostrados, enquanto que *R. tortuosum* foi encontrada apenas em P08.

Metais no sedimento

As concentrações dos metais Zn, Cu, Pb, Cr, Mn e Fe dos sedimentos superficiais dos nove pontos amostrados, estão resumidas na tabela 5. Com base nos valores médios, o padrão das concentrações seguiu a ordem $Fe > Mn > Cr > Zn > Cu > Pb$ em todos os pontos de coleta, exceto para P07, cujo padrão seguiu a ordem $Fe > Mn > Zn > Cr > Cu > Pb$.

Tabela 5. Concentrações de metais ($\mu\text{g/g}$) no sedimento superficial entre os pontos de coleta (média $\pm$ desvio padrão).

Ponto	Zn ($\mu\text{g/g}$)	Cu ($\mu\text{g/g}$)	Pb ($\mu\text{g/g}$)	Cr ($\mu\text{g/g}$)	Mn ($\mu\text{g/g}$)	Fe ($\mu\text{g/g}$)
BG ¹	13,40	6,80	5,90	18,00	633,00	14000,00
Global ²	95,00	45,00	20,00	90,00	850,00	47200,00
P01	14,99 $\pm$ 9,13	14,29 $\pm$ 3,87	4,20 $\pm$ 1,49	17,82 $\pm$ 12,29	86,84 $\pm$ 58,43	15575,97 $\pm$ 10611,76
P02	32,84 $\pm$ 4,09	21,05 $\pm$ 2,27	8,78 $\pm$ 0,05	40,26 $\pm$ 4,56	152,65 $\pm$ 42,81	33507,13 $\pm$ 3391,63
P03	57,09 $\pm$ 55,71	16,88 $\pm$ 7,38	13,39 $\pm$ 2,40	39,77 $\pm$ 32,27	233,30 $\pm$ 193,82	14658,37 $\pm$ 11901,80
P04	31,01 $\pm$ 5,95	19,91 $\pm$ 1,77	9,00 $\pm$ 1,33	36,44 $\pm$ 6,11	151,86 $\pm$ 34,18	28437,13 $\pm$ 4911,12
P05	14,16 $\pm$ 6,47	14,13 $\pm$ 3,53	4,50 $\pm$ 0,33	18,02 $\pm$ 11,14	116,28 $\pm$ 64,53	10953,14 $\pm$ 6962,80
P06	28,98 $\pm$ 12,71	17,31 $\pm$ 5,80	6,97 $\pm$ 3,45	33,76 $\pm$ 12,03	153,58 $\pm$ 53,00	34950,35 $\pm$ 5493,24
P07	12,07 $\pm$ 6,91	10,10 $\pm$ 1,38	2,52 $\pm$ 0,00	11,06 $\pm$ 6,17	19,53 $\pm$ 19,49	12300,30 $\pm$ 4437,28
P08	23,93 $\pm$ 13,74	17,38 $\pm$ 4,06	5,97 $\pm$ 1,18	26,80 $\pm$ 16,06	118,98 $\pm$ 60,23	23323,01 $\pm$ 13289,23
P09	15,17 $\pm$ 8,47	13,13 $\pm$ 3,78	3,81 $\pm$ 0,97	15,73 $\pm$ 10,76	70,14 $\pm$ 38,50	11957,34 $\pm$ 7209,23

¹Valores médios regional de background (De Paula Filho *et al.*, 2015.)

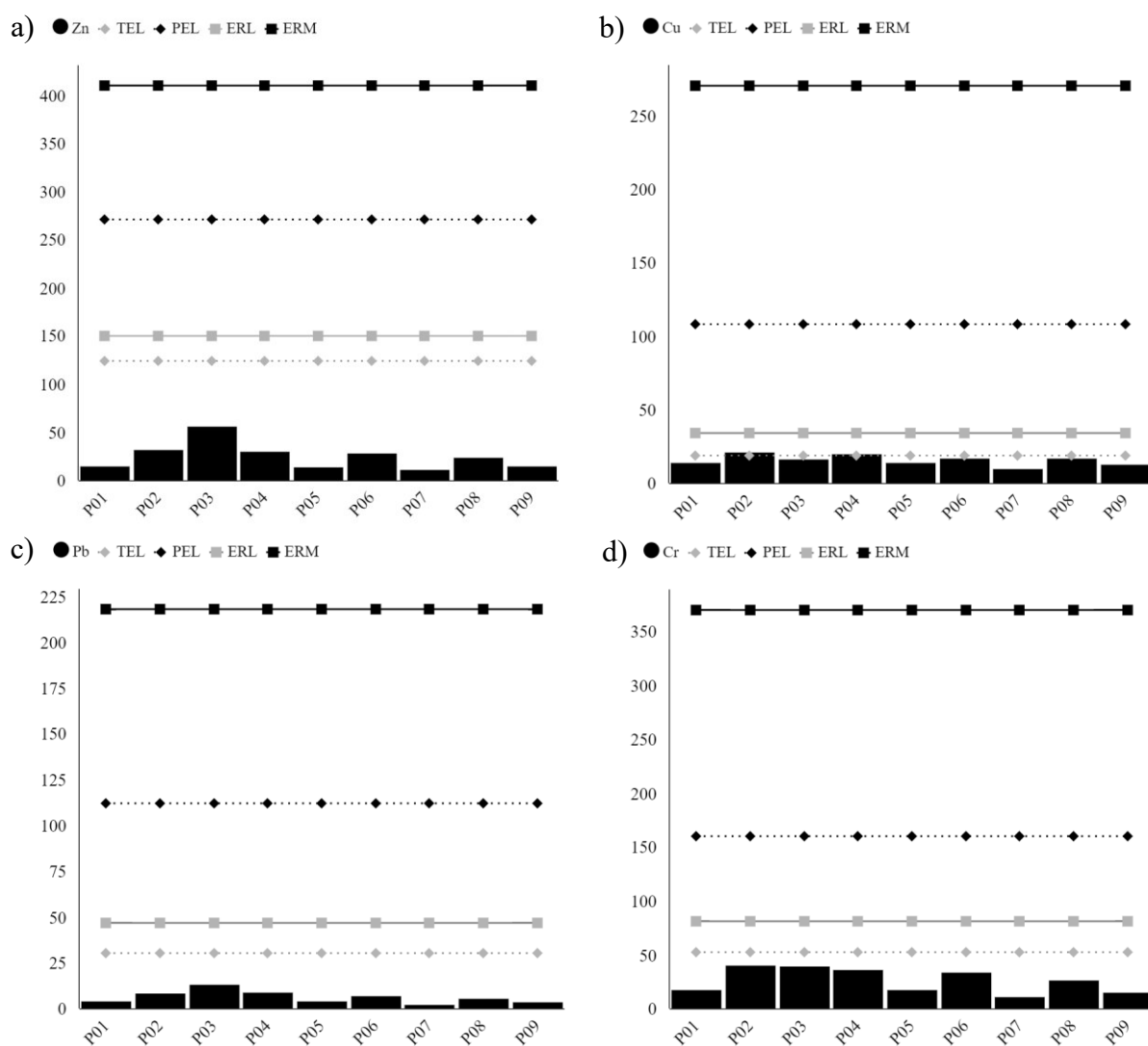
²Valores médios mundial de metais do xisto (Turekian; Wedepohl, 1961)

As concentrações obtidas apresentaram distribuição normal e homogeneidade de variâncias apenas para o Fe (Shapiro-Wilk, $p > 0,05$; Levene, $p > 0,05$). O Fe foi também o único elemento a apresentar diferenças significativas, embora tenha sido apenas entre os pontos P05 e P06 (ANOVA, $p < 0,05$). Os demais metais não apresentaram diferenças significativas entre os pontos de coleta.

As maiores concentrações de metais foram registradas nos sedimentos do CESM, compreendidos na área portuária, cujas concentrações mostraram-se acima dos valores de background regional (Tabela 5). Os menores e maiores valores médios de Zn foram registrados em P07 ($12,07 \pm 6,91 \mu\text{g/g}$) e P03 ($57,09 \pm 55,71 \mu\text{g/g}$), respectivamente. O ponto mais afastado da área portuária, P07, registrou os menores valores médios para Cu ($10,10 \pm 1,38 \mu\text{g/g}$), Pb ($2,52 \pm 0,00 \mu\text{g/g}$), Cr ($11,06 \pm 6,17 \mu\text{g/g}$) e Mn ($19,53 \pm 19,49 \mu\text{g/g}$). Os maiores valores médios de Cu e Cr, Pb e Mn foram encontrados nas regiões portuárias P02 (Cu = $21,05 \pm 2,27$ e Cr = $40,26 \pm 4,56 \mu\text{g/g}$) e P03 (Pb = $13,39 \pm 2,40$ e Mn = $233,30 \pm 193,82 \mu\text{g/g}$), respectivamente.

Os ambientes registraram valores inferiores aos valores de TEL, PEL, ERL e ERM (Figura 2). Cu foi a exceção, pois, suas concentrações foram superiores ao TEL em P02 (Cu = 21,05) e P04 (Cu = 19,91). Todos os pontos registraram concentrações abaixo do estabelecido pela legislação nacional contida nas Resoluções 344/2004 e 454/2012 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA - Brasil) para sedimentos estuarinos e marinhos, cujas diretrizes baseiam-se nos valores de ERL e ERM.

Figura 2. Concentrações de a) Zn, b) Cu, c) Pb e d) Cr ($\mu\text{g/g}$) comparadas aos valores de TEL, PEL, ERL e ERM.



Metais nas macroalgas

As concentrações dos metais Zn, Cu, Pb, Cr, Mn e Fe nas macroalgas dos nove pontos amostrados, estão resumidas na tabela 6.

O maior (48,03 µg/g) e menor (0,37 µg/g) valores de Zn foram detectados na rodofícea *B. radicans* em P01 e P09, respectivamente. As espécies *R. africanum* e *C. caespitosa* apresentaram o maior (10,72 µg/g) e menor (1,30 µg/g) valores de Cu, registrados em P03 e P04, respectivamente.

Tabela 6. Concentração de metais (µg/g) nas macroalgas por ponto de coleta.

Ponto	Macroalga	Zn (µg/g)	Cu (µg/g)	Pb (µg/g)	Cr (µg/g)	Mn (µg/g)	Fe (µg/g)
P01	<i>B. radicans</i>	48,03	8,51	2,91	15,64	460,74	4772,68
	<i>C. caespitosa</i>	28,89	1,63	N/D	2,14	64,83	549,02
	<i>C. membranacea</i>	11,64	1,89	2,84	9,60	119,12	3748,82
	<i>R. africanun</i>	36,02	7,56	2,97	19,00	125,17	5501,22
P02	<i>R. africanun</i>	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
P03	<i>R. africanun</i>	38,81	10,72	3,53	18,97	125,86	5653,26
	<i>B. radicans</i>	27,69	8,84	1,73	8,64	286,53	2761,03
	<i>C. membranacea</i>	21,54	8,61	4,28	15,00	272,28	6279,84
P04	<i>B. radicans</i>	26,36	6,41	1,49	10,44	162,76	3093,81
	<i>C. caespitosa</i>	12,04	1,30	N/D	2,06	71,23	683,93
	<i>C. membranacea</i>	28,95	8,14	5,61	19,17	299,66	8060,56
	<i>R. africanun</i>	5,18	1,49	1,58	2,81	13,56	7248,34
P05	<i>C. membranacea</i>	23,60	8,74	3,38	16,71	825,86	5648,55
P06	<i>R. africanun</i>	31,08	8,32	2,27	19,90	109,08	6604,72
	<i>C. membranacea</i>	21,46	6,09	1,00	16,68	467,77	7231,25
	<i>C. caespitosa</i>	16,26	4,82	N/D	3,52	107,41	975,58
	<i>B. radicans</i>	20,15	5,92	1,64	11,08	195,82	3722,59
P07	<i>B. radicans</i>	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	14,49
	<i>R. africanun</i>	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	13,35
P08	<i>B. radicans</i>	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	19,92
	<i>C. caespitosa</i>	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	13,03
	<i>R. africanun</i>	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	25,14
	<i>R. tortuosum</i>	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	48,88
P09	<i>B. radicans</i>	0,37	N/D	N/D	N/D	N/D	126,82
	<i>C. caespitosa</i>	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	2,26
	<i>R. africanun</i>	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	132,29

N/D = Não detectado (abaixo do nível de detecção)

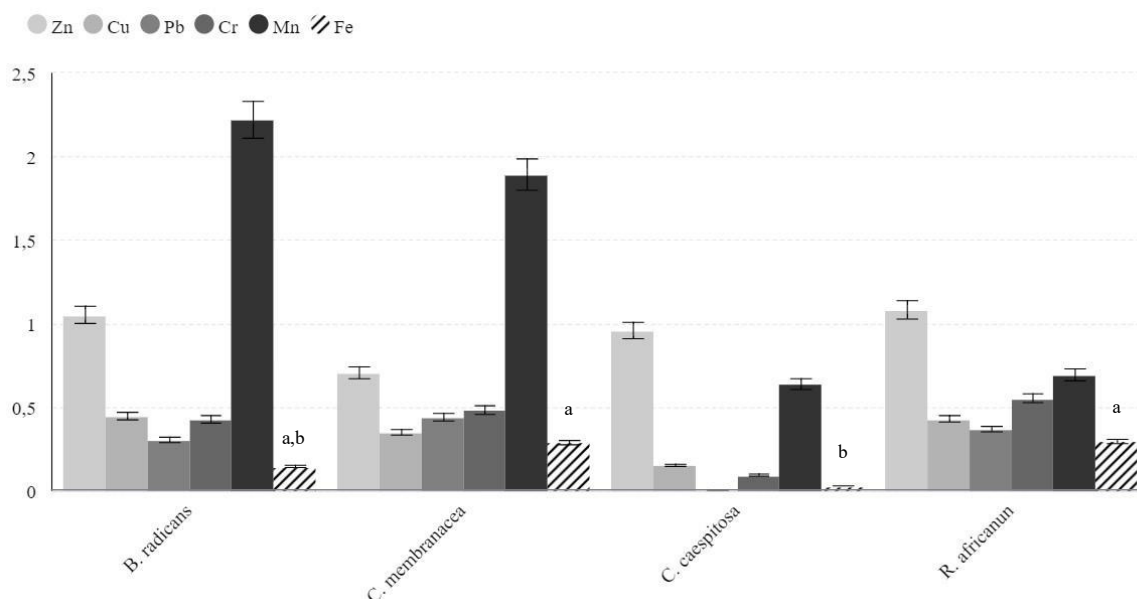
A maior (5,61 $\mu\text{g/g}$) e menor (1,0 $\mu\text{g/g}$) concentração de Pb foram detectadas na clorofícea *C. membranacea*, registradas em P04 e P06, respectivamente. Cr teve a menor concentração detectada na espécie *C. caespitosa* (2,06 $\mu\text{g/g}$) e maior na espécie *R. africanum* (19,90 $\mu\text{g/g}$), também registradas em P04 e P06, respectivamente (Tabela 6).

As concentrações dos elementos Mn e Fe foram mais altas em todas as espécies em relação aos demais elementos quantificados (ANOVA, $p < 0,05$). Mn apresentou uma elevada variação entre o maior (825,86 $\mu\text{g/g}$) e o menor (13,56 $\mu\text{g/g}$) valores, detectados em *C. membranacea* e *R. africanum* em P05 e P04, respectivamente. Fe também apresentou uma elevada taxa de variação entre o maior (8060,56 $\mu\text{g/g}$) e o menor (2,26 $\mu\text{g/g}$) valores, detectados em *C. membranacea* e *C. caespitosa* nos pontos P04 e P09, respectivamente (Tabela 6).

Bioacumulação em macroalgas

O fator de bioacumulação (BCF), demonstrado na figura 2, indica que todas as macroalgas coletadas neste estudo foram passíveis de bioacumulação, exceto aquelas nas quais as concentrações estiveram abaixo do nível de detecção. A rodofícea *B. radicans* registrou o maior valor de bioacumulação para Mn (2,22) e menor para Pb (0,31). A espécie *C. caespitosa*, também rodofícea, apresentou baixos valores de bioacumulação em relação às demais espécies (Cu = 0,15; Pb = 0,001; Cr = 0,09; Mn = 0,64 e Fe = 0,03) (Figura 2).

Figura 3. Fator de Bioconcentração (BCF) para as espécies *B. radicans*, *C. membranacea*, *C. caespitosa* e *R. africanum* (média $\pm$ erro padrão). Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os valores de Fe nas macroalgas ($p < 0,05$).



Entre as clorofíceas, *C. membranacea* apresentou o maior valor de bioacumulação para Pb (0,44) e menor para Zn (0,71), enquanto *R. africanum* apresentou os maiores valores de bioacumulação para Zn (1,08), Cr (0,55) e Fe (0,30), por outro lado, menor valor para Pb (0,37) (Figura 2).

Dentre os fatores de bioacumulação, ocorreram diferenças significativas apenas para o Fe (ANOVA, $p < 0,05$). A rodofíceia *C. caespitosa* foi estatisticamente diferente das clorofíceas *C. membranacea* e *R. africanum* (ANOVA, $p < 0,05$). Não foi possível calcular o BCF para a espécie *R. tortuosum* devido ter apresentado valores abaixo do nível de detecção.

Em geral, o padrão de bioacumulação dos metais nas espécies de macroalgas seguiu a ordem conforme demonstrado na tabela 7.

Tabela 7. Padrão de bioacumulação dos metais nas macroalgas em ordem decrescente.

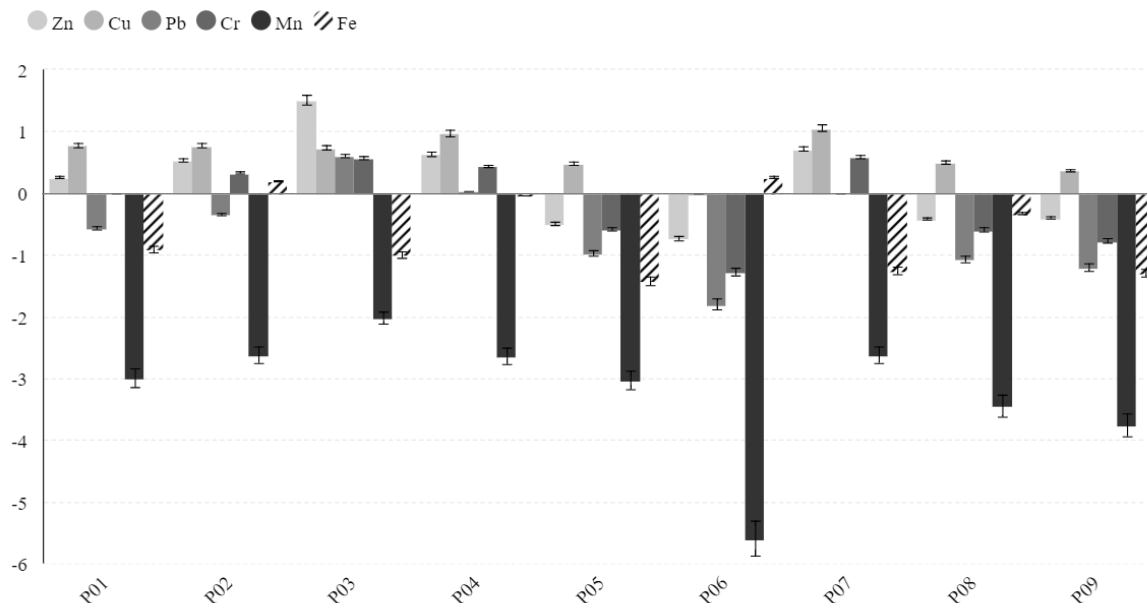
Espécie	Padrão de Bioacumulação
<i>Bostrychia radicans</i>	Mn > Zn > Cu > Cr > Pb > Fe
<i>Catenella caespitosa</i>	Zn > Mn > Cu > Cr > Fe > Pb
<i>Cladophoropsis membranacea</i>	Mn > Zn > Cr > Pb > Cu > Fe
<i>Rhizoclonium africanum</i>	Zn > Mn > Cr > Cu > Pb > Fe

Índices Geoquímicos

Para quantificar a poluição por metal no sedimento aquático, foi calculado o Índice de Geoacumulação (I_{geo}), cujo valores são apresentados na figura 3. Em geral, os pontos amostrados apresentaram I_{geo} abaixo de 2, o que caracteriza o ambiente como moderadamente contaminado a não contaminado.

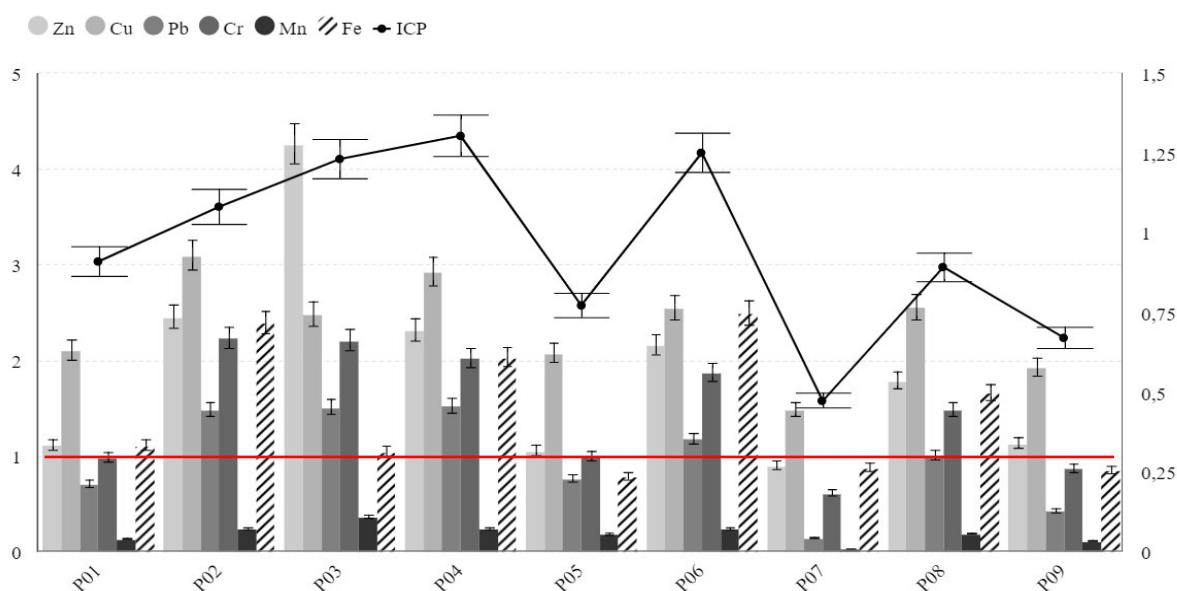
Os pontos P01, P02, P03, P04 e P07, entre os quais, os quatro primeiros estão nas proximidades das áreas portuárias, apresentaram contaminação moderada ($I_{geo} > 0$) para dois ou mais metais, diferente dos demais pontos que apresentaram contaminação moderada para, no máximo, dois elementos. Os valores mais elevados de I_{geo} foram identificados em P03 e P07, para Zn ($I_{geo} = 1,51$) e Cu ($I_{geo} = 1,05$). Por outro lado, Mn esteve abaixo de 0 em todos os pontos de coleta, caracterizando-os como não contaminados para este elemento. Embora os valores de I_{geo} tenha variado entre os ambientes, apenas Fe apresentou diferença significativa (ANOVA, $p < 0,05$), entre os pontos P05 e P06 (Figura 3).

Figura 4. Índice de Geoacumulação (I_{geo}) para todos os pontos de coleta (média $\pm$ erro padrão).



A figura 4 resume os valores do Fator de Contaminação (FC) e do Índice de Carga Poluente (ICP) para todos os pontos amostrados.

Figura 5. Fator de Contaminação (barras) e Índice de Carga Poluente (linha) para todos os pontos de coleta (média $\pm$ erro padrão). Linha vermelha indica o limite acima do qual os ambientes tendem a ser moderadamente contaminados.



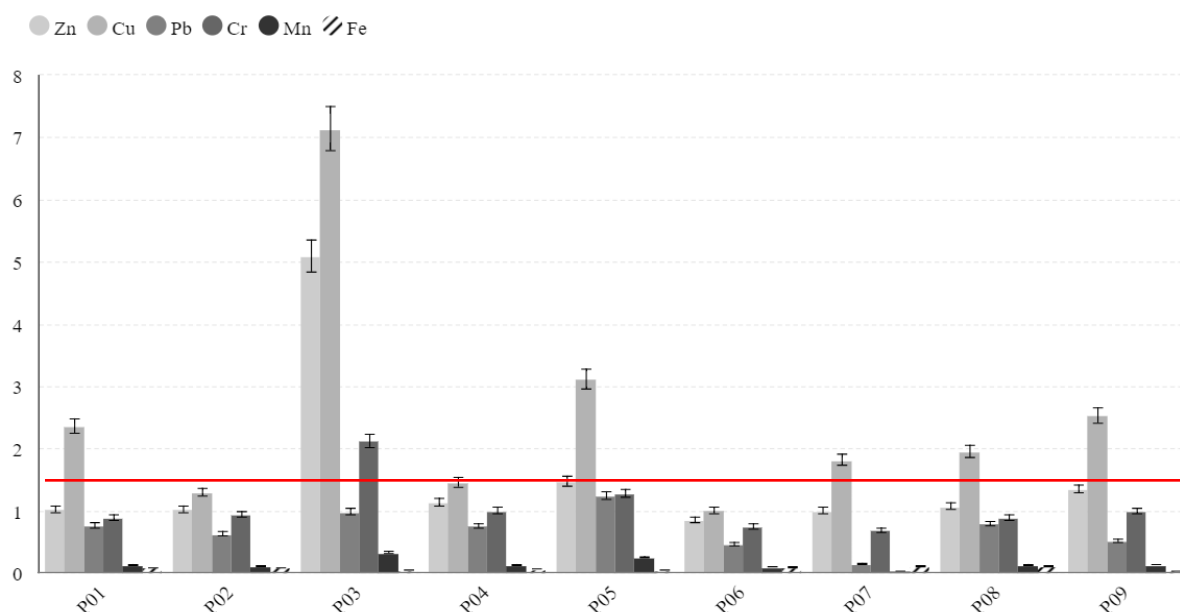
Os pontos P02, P03, P04 e P06 registraram valores de ICP acima de 1, indicando contaminação desses ambientes. Os demais pontos registraram valores de ICP abaixo de 1, evidenciando contaminação nula.

Quanto ao FC, apenas Mn apresentou valores abaixo de 1 em todos os pontos amostrados, evidenciando baixa contaminação deste metal nos manguezais. Em geral, com base nos valores de FC, os ambientes demonstraram tendência a contaminação moderada. P02 e P03 apresentaram contaminação considerável para Cu (FC = 3,10) e Zn (FC = 4,26), respectivamente. Por outro lado, com relação aos demais elementos, seguiram a tendência geral de contaminação moderada (Figura 4).

Tanto o ICP quanto o FC não apresentaram diferenças significativas entre os pontos de coleta (ANOVA, $p > 0,05$; Kruskal-Wallis, $p > 0,05$).

Para avaliar a contribuição de fontes naturais e antropogênicas, quanto ao enriquecimento mineral nos pontos de coleta, aplicou-se o Fator de Enriquecimento, sumarizado na figura 5.

Figura 6. Fator de Enriquecimento (FE) para todos os pontos de coleta (média $\pm$ erro padrão). Linha vermelha indica o limite acima do qual o enriquecimento mineral tem influência antropogênica.



Em geral, os ambientes demonstraram tendência a enriquecimento mineral mínimo ($1 < FE < 3$). Contudo, Zn e Cu apresentaram valores de FE acima de 5 em P03, evidenciando enriquecimento significativo neste ponto. Os valores de FE para Cu em todos os pontos de coleta, exceto P03 e P05, estiveram entre 1,5 e 3 (enriquecimento mínimo), evidenciando influência antrópica para este metal. P03 foi estatisticamente diferente a todos os pontos, em relação a todos os metais (Kruskal-Wallis, $p < 0,05$).

DISCUSSÃO

Parâmetros Físicos e Químicos

Os valores das variáveis físicas e químicas obtidos neste estudo estão de acordo com os característicos para ambos os complexos estuarinos, CESM e CESJ (CAVALCANTI; CUTRIM, 2018; SEREJO *et al.*, 2020).

Além de caracterizarem o ambiente estudado, os parâmetros físicos e químicos são essenciais como fatores de resposta, pois, são responsáveis por mediar as reações químicas que ocorrem no ambiente (HART; DAVIES, 1981; KARBASSI *et al.*, 2014; KARBASSI; HEIDARI, 2015; SAMANI *et al.*, 2014; TURNER *et al.*, 2004; WARREN; HAACK, 2001) e nas macroalgas (BUGS *et al.*, 2018; OSPINA-ALVAREZ *et al.*, 2006; TRIFAN *et al.*, 2015).

Embora muitos estudos apontam as variáveis salinidade, pH e OD como relevantes na mobilidade dos metais em ambientes estuarinos (KARBASSI *et al.*, 2014; KARBASSI; HEIDARI, 2015; LI *et al.*, 2013; SAMANI *et al.*, 2014), tais parâmetros apresentaram fracas correlações positivas, não significativas, com os valores de metais nos sedimentos. Contudo, entre os parâmetros mensurados neste estudo, a temperatura mostrou-se de moderada a fortemente relacionada aos metais Zn ($r = 0,686$; $p = 0,041$), Pb ($r = 0,751$; $p = 0,020$) e Cr ($r = 0,764$; $p = 0,017$) no compartimento sedimentar. Isto evidencia o sedimento como potencial fonte destes metais para as águas intersticiais e circundantes, pois, altos valores de temperatura propiciam uma maior liberação dos metais do sedimento para o meio líquido que, consequentemente, ficam biodisponíveis para as macroalgas (LI *et al.*, 2013; SCHUHMACHER *et al.*, 1995; ZHAO *et al.*, 2013), uma vez que tais organismos acumulam apenas íons metálicos dissolvidos na água (LUOMA, 1983; LUOMA *et al.*, 1982).

Apenas OD apresentou correlação significativa em relação às concentrações de metais nas macroalgas. Tal correlação foi observada entre OD e os metais Cu ($r = 0,675$; $p < 0,05$), Cr ($r = 0,694$; $p < 0,05$) e Mn ($r = 0,716$; $p < 0,05$). Esta mesma relação foi encontrada no estudo realizado por Macedo *et al.* (2009), onde o conteúdo de cobre, em uma espécie de rodofícea, foi influenciado pelo oxigênio dissolvido. Estudos que abordam a relação entre a acumulação de metais em macroalgas e OD são escassos, comprometendo a compreensão desta interação.

Por outro lado, existem trabalhos que descrevem a influência do OD sobre os metais adsorvidos ao sedimento (ATKINSON *et al.*, 2007; HUANG *et al.*, 2017; KANG *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2019). Valores de OD variando entre 7,0 e 9,0 mg/L propiciam uma maior liberação de metais do sedimento para a água intersticial (LI *et al.*, 2013), ficando biodisponíveis para as macroalgas. Em contrapartida, valores de OD menores que 7,0 mg/L

propiciam pouca ou nenhuma liberação dos metais para a água, a depender do metal (LI *et al.*, 2013), principalmente, se os baixos valores estiverem associados à degradação de matéria orgânica (GERRINGA, 1991), o que pode explicar as elevadas concentrações de metais no controle P09. No momento da coleta, observou-se o lançamento de resíduos domésticos diretamente no ambiente aquático em P09.

Metais no sedimento

As concentrações de metais obtidas nas amostras de sedimento deste estudo foram comparadas com a concentração média mundial de metais no xisto (TUREKIAN; WEDEPOHL, 1961) e com a média regional (DE PAULA FILHO *et al.*, 2015) (Tabela 5). Em relação à média mundial, os resultados deste estudo mostraram-se bem abaixo, entretanto, acima da média regional, por vezes, na ordem de duas a três vezes maior. Mn foi a exceção, estando abaixo das concentrações mundial e regional, corroborando a afirmativa de não contaminação do ambiente por este metal (Figura 3).

Os valores globais propostos por Turekian e Wedepohl (1961) mostram-se elevados e, portanto, podem não ser representativos para as diferentes bacias sedimentares. Assim, se faz necessária uma definição de valores de background a nível local ou regional, conforme conteúdo depositado na bacia sedimentar em épocas pré-industriais (DE PAULA FILHO *et al.*, 2015; DE PAULA FILHO *et al.*, 2021).

Os metais não apresentaram diferenças significativas entre os pontos de coleta (ANOVA, $p > 0,05$) com exceção do Fe. Contudo, estiveram, de forma significativa, forte e positivamente correlacionados entre si, evidenciando fontes e processos em comum (DE PAULA FILHO *et al.*, 2021). Os metais Zn ($r = 0,917$; $p < 0,01$), Pb ($r = 0,950$; $p < 0,01$) e Cr ($r = 0,894$; $p < 0,01$) estiveram fortemente correlacionados ao Mn, o que indica provável adsorção destes metais a óxidos-hidróxidos de Mn (CHAKRABORTY *et al.*, 2014; UDECHUKWU *et al.*, 2014). Em contrapartida, Cu ($r = 0,808$; $p < 0,01$) esteve mais fortemente correlacionado ao Fe, indicando provável adsorção do Cu a óxidos-hidróxidos de Fe (CHAKRABORTY *et al.*, 2014). Ressalta-se, portanto, que o Mn se manifesta como um importante carreador de metais para o sedimento nos complexos estuarinos da margem equatorial brasileira, provavelmente pela sua maior resistência à oxidação, e posterior floculação, permanecendo mais tempo na coluna d'água e, assim, adsorvendo uma maior quantidade de metais em relação ao Fe, por exemplo. Somente quando águas marinhas ricas em oxigênio adentram o estuário, o Mn tende a depositar-se na forma de oxihidróxido, co-precipitando outros metais (AMORIM *et al.*, 2007; LACERDA *et al.*, 1999).

Embora Fe e Mn tenham apresentado fortes correlações positivas e significativas com os demais metais, isto não ocorreu entre si ($r = 0,415$; $p > 0,05$), provavelmente pela competição destes nos processos de adsorção dos demais metais (YU *et al.*, 2001). Enquanto os valores de Fe excederam, o Mn manteve-se abaixo dos propostos por De Paula Filho *et al.* (2015).

Santos *et al.* (2019) verificaram, no CESM, diferenças significativas entre Mn, Fe e Zn, sugerindo diferentes origens e carreadores, além de que Fe e Mn demonstraram forte correlação entre si. Tais resultados mostram-se contrários a este estudo, o que sugere a relevante capacidade do sistema em se comportar de diferentes formas a depender do nível de contaminação ao qual estiver exposto. Por outro lado, ambos os estudos apontam comportamento semelhante para Cu, Pb e Cr.

Índices Geoquímicos

Os índices geoquímicos foram essenciais para a análise de contaminação dos pontos amostrados, porque embora os metais tenham se apresentado, em alguns pontos, com valores superiores aos de background regional, somente os índices trouxeram informações específicas do grau de contaminação. Em geral, os índices evidenciaram uma contaminação moderada dos ambientes estudados.

O I_{geo} variou entre 0 e 2, sobretudo nos pontos associados às adjacências das áreas portuárias. P02, P03, P04 e P06 registraram valores de ICP acima de 1, evidenciando contaminação destes ambientes. O FC apontou P02 e P03 como consideravelmente contaminados para Cu (FC = 3,10) e Zn (FC = 4,26), respectivamente. Quando analisado o enriquecimento mineral, apenas P02 e P06 não apresentaram influência antropogênica nas concentrações de metais ($FE < 1,5$). P03 apresentou enriquecimento significativo para Zn e Cu.

Vários estudos avaliaram a contaminação por metais em áreas portuárias ao redor do mundo, evidenciando essas áreas como potenciais fontes de Zn, Cu, Cr e Pb (BURUAEM *et al.*, 2012; HORTELLANI; SARKIS, 2008; JAHAN; STREZOV, 2019; SARI *et al.*, 2014; SHAFIE *et al.*, 2012). Os resultados para a área portuária da margem equatorial brasileira não foram diferentes, uma vez que, em geral, os índices mostraram Zn, Cu e Cr como os principais contaminantes dos ambientes amostrados, oriundos de fontes antropogênicas, sobretudo, o Cu.

Em áreas portuárias, metais como Pb e Cr podem ser oriundos da erosão dos cascos dos navios. O Cu, por sua vez, pode ser liberado pela tinta anti-incrustante utilizada nos barcos e navios (SANTOS *et al.*, 2019; SHAFIE *et al.*, 2012).

As fortes correlações positivas e significativas entre todos os pontos amostrados ($r > 0,9$; $p < 0,01$), associadas à ausência de diferenças estatísticas (ANOVA, $p > 0,05$), sugerem que

os complexos estuarinos do Maranhão, tanto CESM quanto CESJ, compartilham de fontes e processos semelhantes, responsáveis por controlarem a mobilidade e biodisponibilidade dos elementos metálicos. Contudo, os pontos mais comprometidos pelo aumento das concentrações de metais são P02, P03 e P04, cujos valores excederam, de 2 a 3 vezes, aos de background regional e cuja aos quais, os diferentes índices geoquímicos, suscitaram relevantes níveis de contaminação.

A hidrodinâmica local parece contribuir para o aprisionamento dos metais entre estes pontos, pois, observa-se um gradiente nas concentrações dos metais que vai de P01 a P05. A região do CESM é conhecida por sua intensa hidrodinâmica, responsável pela ressuspensão de material fino o qual é exportado para a plataforma continental (SANTOS *et al.*, 2019). Contudo, os pontos P02, P03 e P04 estão compreendidos em locais com baixa profundidade (< 20m) e correntes com velocidades menores que 1,1 m/s (GONZÁLEZ-GORBEÑA *et al.*, 2015), o que pode favorecer processos mais intensos de floculação em tais pontos. No CESM, altas concentrações de metais em zonas de baixa energia já foram relatadas por Santos *et al.* (2019), cujo estudo apontou que, nestas zonas, os metais tem maior capacidade de ligação a sedimentos finos e material orgânico que, atrelado à baixa hidrodinâmica, favorece o processo de floculação. Entretanto, para testar e melhor entender esta hipótese, faz-se necessária uma abordagem específica de modelagem hidrodinâmica, bem como do levantamento e da avaliação da zona de máxima turbidez dos complexos estuarinos do Maranhão e suas relações com a mobilidade dos metais.

TEL, PEL, ERL e ERM

Quando comparadas com os valores de TEL, PEL, ERL e ERM, as concentrações de metais entre os pontos estiveram bem abaixo dos limites estabelecidos, com exceção das concentrações de Cu nos pontos P02 e P04, cujos valores estão acima do TEL e abaixo do PEL (Figura 6).

Esta faixa compreendida entre o TEL e o PEL chama atenção à uma possível ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica (HORTELLANI *et al.*, 2008; DE PAULA FILHO *et al.*, 2021). Portanto, embora o Cu seja um elemento essencial, pode oferecer toxicidade aos organismos aquáticos, principalmente àqueles que vivem ou estão em contato direto com o sedimento, quando seus valores se encontram dentro desta faixa (CCME, 1999).

Os limites ERL e ERM são adotados como valores de referência pelas Resoluções 344/2004 e 454/2012 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA - Brasil) para

sedimentos estuarinos e marinhos. Portanto, os pontos amostrados estão em conformidade com a legislação nacional.

Este comportamento para o Cu foi observado também por De Paula Filho *et al.* (2021) no Delta do Parnaíba, região localizada na margem equatorial brasileira, cujas concentrações excederam o TEL em 61% dos locais de amostragem, principalmente nas áreas de maior deposição de sedimentos.

Metais nas macroalgas

As macroalgas encontradas nos pontos amostrados são típicas das áreas de manguezais brasileiras (FERNANDES; ALVES, 2011; OLIVEIRA-FILHO, 1984; YOKOYA *et al.*, 1999). A carência de substrato rochoso, baixa salinidade e elevada turbidez das águas costeiras tornam a Ilha de São Luís um ambiente com baixa diversidade de macroalgas (OLIVEIRA-FILHO, 1984), favorecendo a dominância de espécies adaptadas à essas condições, sobretudo, aquelas em associação às árvores de mangue, crescendo epifiticamente em pneumatóforos, rizóforos e troncos (PHILLIPS *et al.*, 1994; PHILLIPS *et al.*, 1996), a exemplo das espécies encontradas neste estudo.

A clorócea *Cladophoropsis membranacea* é frequente nos manguezais maranhenses, formando densas almofadas que revestem o substrato arenoso-lodoso, pneumatóforos e troncos. Essa espécie fornece abrigo a inúmeros animais pequenos do ecossistema manguezal, em especial pequenos crustáceos. A também clorócea *Rhizoclonium africanum* é bastante abundante nos manguezais maranhenses, crescendo epifiticamente sobre pneumatóforos e, principalmente, sobre rizóforos e troncos. As rodofíceas *Bostrychia radicans* e *Catenella caespitosa* crescem sobre qualquer substrato, sobretudo, em pneumatóforos e troncos das árvores de mangue.

Os dados de concentração de metais nas macroalgas e nos sedimentos foram submetidos à uma análise de correlação. Os valores de correlações variaram entre 0,829 e 1 ($p < 0,05$), os quais demonstraram fortes correlações significativas. Isto evidencia que a bioacumulação por parte das macroalgas tem forte ligação com as concentrações de metais encontradas nos sedimentos.

Fator de Bioacumulação (BCF)

Todas as macroalgas coletadas bioacumularam, conforme apontou o Fator de Bioacumulação (BCF), contudo, em ordem e magnitude diferentes. Isso ocorre porque, embora as macroalgas compartilhem do mesmo habitat e das mesmas condições propostas pelo

ambiente, elas apresentam particularidades em relação ao acúmulo de metais, como por exemplo, o tempo de vida, morfologia, área de superfície de contato, taxa de crescimento e afinidade específica para metais seletivos (CHAKRABORTY *et al.*, 2014; SCHINTU *et al.*, 2010). Dentre os metais essenciais, a absorção seguiu a ordem $Mn > Zn > Cu > Fe$ para *B. radicans* e *C. membranacea*, enquanto que *C. caespitosa* e *R. africanum* seguiram a ordem $Zn > Mn > Cu > Fe$. Dentre os metais não essenciais, o processo de absorção seguiu a ordem $Cr > Pb$ para ambos os grupos de macroalgas. As clorofíceas bioissorveram Cr e Pb (não-essenciais) em concentrações maiores que metais essenciais como Cu e Fe.

Esse processo de bioissorção acontece, pois, os polissacarídeos da parede celular das macroalgas possuem grupos funcionais (hidroxila, sulfato, carboxila) que atuam como trocadores de íons, ligando cátions metálicos (TRIFAN *et al.*, 2015). Uma vez adsorvidos à parede celular, os metais podem precipitar, através da excreção de produtos metabólicos, por parte das macroalgas, ou serem transportados lentamente para o interior do citoplasma, através do processo de quimissorção (VEGLIO; BEOLCHINI, 1997). Este último processo é o mais preocupante, pois, uma vez que os metais chegam ao citoplasma e bioacumulam, ocasionam efeitos adversos nas macroalgas, entre eles, stress oxidativo, inibição da fotossíntese, inibição na produção de clorofila e deficiência no crescimento das macroalgas (BAUMANN *et al.*, 2009; GLEDHILL *et al.*, 1997; PINTO *et al.*, 2003).

A bioacumulação de metais por parte das macroalgas é um problema que não se restringe apenas à elas como produtoras primárias, pois, uma vez absorvidos, estes metais podem ser transferidos ao longo da cadeia trófica e chegar ao ser humano (SANTOS *et al.*, 2019).

Macroalgas espessas tendem a apresentar menores concentrações de metais em relação às filamentosas (TRIFAN *et al.*, 2015), o que explica os baixos valores de acumulação em *C. caespitosa* em relação às demais espécies. As clorofíceas apresentaram melhor resposta de acumulação nos pontos amostrados, registrando altas concentrações de metais, principalmente, daqueles não-essenciais. Essa afinidade das clorofíceas com os metais é atribuída, principalmente, por crescerem em contato direto com o sedimento e com a água circundante (DUAN *et al.*, 2014), sobretudo, *C. membranacea*, que se adere ao substrato lamoso e, devido à sua morfologia semelhante a almofada, retem grande quantidade de sedimento.

Os resultados obtidos por este estudo estão em conformidade com outros realizados ao redor do mundo, que afirmam as clorofíceas como excelentes biomonitoras devido sua alta capacidade de refletir a contaminação do ambiente. Chakraborty *et al.* (2014) verificaram a eficiência de *Ulva lactuca* em acumular altos níveis de Cu, Fe e Zn. O mesmo foi observado

por Akcali e Kucuksezgin (2011), cujas espécies de clorofíceas utilizadas registraram altos níveis de Cu, Pb, Zn e Fe.

No processo de absorção, as macroalgas tendem a controlar a composição e concentração dos metais essenciais quando estes estão disponíveis no ambiente a níveis que satisfazem apenas as necessidades do metabolismo e crescimento (BAOLI; CONGQIANG, 2004). Quando os níveis estão além dos requisitados pelo organismo, a regulação biológica perde força em detrimento da força externa e, desta forma, as macroalgas acumulam níveis elevados de metais essenciais e, concomitantemente a estes, os não essenciais (BAOLI; CONGQIANG, 2004). As fortes correlações positivas, e significativas, entre as concentrações de metais nas macroalgas e no sedimento, acompanhadas dos altos valores registrados pelo fator de bioacumulação, reforçam esta afirmativa.

O Mn é requerido pelas macroalgas por ser um metal essencial, e neste estudo, foi revelado importante carreador de metais como Zn, Pb e Cr para o sedimento. Uma vez que o Mn foi o primeiro ou o segundo metal mais bioacumulado (Tabela 7), ressalta-se que este pode exercer, também, influência na bioacumulação destes metais relacionados a ele. Hall e Brown (2002) demonstraram que a associação entre Mn e Cu resultava em uma maior absorção de Cd em macroalgas.

A clorofícea *C. membranacea* mostrou representatividade na bioacumulação de Mn em relação às demais espécies (Kruskal-Wallis; $p < 0,05$), sendo, portanto, uma espécie chave para monitoramento deste metal e dos demais a ele associados. Comparadas às clorofíceas, as duas espécies de rodofíceas mostraram-se melhores biomonitoras para avaliar a contaminação do ambiente pelo Fe (Kruskal-Wallis; $p < 0,05$). Portanto, a utilização das quatro espécies de macroalgas mostra-se complementar e essencial para uma resposta mais ampla dos contaminantes nos ecossistemas de manguezais.

CONCLUSÃO

As concentrações de metais registrados nos sedimentos de ambos os complexos estuarinos mostraram-se abaixo dos valores médios de background global, mas acima do background regional. Isto reforça o que estudos pretéritos vêm apontando sobre a necessidade de serem feitos levantamentos locais e regionais das concentrações de metais depositados em épocas pré industriais, pois, os altos valores médios global podem não ser representativos para as diferentes bacias sedimentares.

Os índices geoquímicos apontaram contaminação e enriquecimento moderados entre os ambientes estudados, contudo, mostraram enriquecimento significativo de Zn e Cu nas regiões sob influência da atividade portuária. Este resultado reforça a ideia de que, embora haja contaminação por metais em demais áreas estuarinas na margem equatorial brasileira, a atividade portuária ainda se mostra como relevante fonte de contaminantes para o ambiente estuarino.

A hidrodinâmica local parece ter importante influência no processo de deposição de metais nas áreas próximas às regiões portuárias, cujas concentrações de Cu estiveram acima do TEL e abaixo do PEL, evidenciando possível ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica. Os resultados mostraram relações diferentes dos relatados por estudos pretéritos, evidenciando diferentes respostas do ambiente perante à sua exposição a contaminantes.

A ausência de diferenças significativas e as fortes correlações entre os metais sugerem a ocorrência de fontes e processos semelhantes para estes elementos na margem equatorial brasileira. O Mn apresentou forte correlação positiva com Zn, Pb e Cr, mostrando-se um importante carreador de metais nessa região.

Todas as macroalgas bioacumularam metais, evidenciando o potencial biomonitor desses organismos. As espécies apresentaram padrões diferentes de bioacumulação, contudo, em todas elas Mn e Zn foram os mais bioacumulados. O comportamento divergente no padrão de bioacumulação entre as macroalgas, sugere que o uso de diferentes espécies é essencial para uma resposta complementar da contaminação do ambiente pelos diversos tipos de metais.

Sugere-se a execução de um estudo complementar a este para verificar as possíveis variações sazonais nos padrões de bioacumulação das macroalgas associadas aos manguezais da margem equatorial brasileira.

REFERÊNCIAS

- AKCALI, I.; KUCUKSEZGIN, F. A biomonitoring study: Heavy metals in macroalgae from eastern Aegean coastal areas. **Mar. Pollut. Bull.**, v. 62, n. 3, p. 637-645, 2011.
- ALI, A. Y.; IDRIS, A. M.; EBRAHIM, A. M.; ELTAYEB, M. A. Brown algae (Phaeophyta) for monitoring heavy metals at the Sudanese Red Sea coast. **Appl. Water Sci.**, v. 7, n. 7, p. 3817-3824, 2017.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2^a ed. London: Blackie Academic & Professional, 368p. 1995.
- AMADO FILHO, G. M.; ANDRADE, L. R.; KAREZ, C. S.; FARINA, M.; PFEIFFER, W. C. Brown algae species as biomonitors of Zn and Cd at Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Mar. Environ. Res.**, v. 48, n. 3, p. 213-224, 1999.
- AMORIM, E. P.; FÁVARO, D. I. T.; BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S. Metal and trace element assessment of estuary sediments from Santos, Brazil, by neutron activation and atomic absorption techniques. **International Nuclear Atlantic Conference**. Santos. 2007.
- ATKINSON, C. A.; JOLLEY, D.F.; SIMPSON, S. L. Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. **Chemosphere**, v. 69, p. 1428–1437, 2007.
- AZEVEDO, A. C. G.; FEITOSA, F. A. N.; KOENING, M. L. Distribuição espacial e temporal da biomassa fitoplanctônica e variáveis ambientais no Golfão Maranhense, Brasil. **Acta Bot. Bras.**, v. 22, n. 3, 2008.
- BAOLI, W.; CONGQIANG, L. Factors controlling the distribution of trace metals in macroalgae. **Chin. J. Geochem.**, v. 23, n. 4, p. 366-372, 2004.
- BAUMANN, H. A.; MORRISON, L.; STENGEL, D. B. Metal accumulation and toxicity measured by PAM—Chlorophyll fluorescence in seven species of marine macroalgae. **Ecotox. Environ. Safe**, v. 72, n. 4, p. 1063-1075, 2009.

BILLAH, M. M.; MUSTAFA KAMAL, A. H.; IDRIS, M. H.; ISMAIL, J. Mangrove Macroalgae as Biomonitors of Heavy Metal Contamination in a Tropical Estuary, Malaysia. **Water Air Soil Pollut.**, v. 228, n. 9, 2017.

BRITO, G. B.; DE SOUZA, T. L.; BRESSY, F. C.; MOURA, C. W. N.; KORN, M. G. A. Levels and spatial distribution of trace elements in macroalgae species from the Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. **Mar. Poll. Bull.**, v. 64, n. 10, p. 2238-2244, 2012.

BUAT-MENARD, P.; CHESSELET, R. Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. **Earth Planet. Sci. Lett.**, v. 42, p. 398-411, 1979.

BUGS, L. C. *et al.* Uso da biomassa de algas como bioissorvente para remoção de metais : uma revisão. **Rev. CIATEC –UPF**, v. 10, n. 1, p. 53-67, 2018.

CASTRO, J. S. *et al.* Biomarcadores histológicos em brânquias de *Sciades herzbergii* (Siluriformes, Ariidae) capturados no Complexo Estuarino de São Marcos, Maranhão. **Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.**, v. 70, n. 2, 2018.

CAVALCANTI, L. F.; CUTRIM, M. V. J. Structure of microphytoplankton community and environmental variables in a macrotidal estuarine complex, São Marcos Bay, Maranhão – Brazil. **Braz. J. Oceanogr.**, v. 66, n. 3, 2018.

CCME. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life – Copper**. Canadian Environmental Quality Guidelines, Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999.

CHAKRABORTY, S.; BHATTACHARYA, T.; SINGH, G.; MAITY, J. P. Benthic macroalgae as biological indicators of heavy metal pollution in the marine environments: A biomonitoring approach for pollution assessment. **Ecotox. Environ. Saf.**, v. 100, p. 61-68, 2014.

CLIMATE-DATA. **São Luís Clima**. 2021. Disponível em: < <https://pt.climate-data.org/america-do-sul/brasil/maranhao/sao-luis-1671/>> . Acesso em: 20 Jan 2021.

CONTI, M. E.; CECCHETTI, G. A biomonitoring study: trace metals in algae and molluscs from Tyrrhenian coastal areas. **Environ. Res.**, v. 93, p. 99-112, 2003.

CPRM. **Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil**. São Luís NE/SE, Folhas SA.23-X e SA.23-Z. Estados do Maranhão e Piauí. Brasília: CPRM, 2000.

CUNHA, S. R.; COSTA, C. S. B. Gradientes de salinidade e frequência de alagamento como determinantes da distribuição e biomassa de macroalgas associadas a troncos de manguezais na Baía de Babitonga, SC. **Not. Téc. FACIMAR**, n. 6, p. 93-102, 2002.

CUTRIM, M. V. J.; AZEVEDO, A. C. G. Macroalgas. In: FERNANDES, M. E. B. (Org.). **Os manguezais da costa norte brasileira vol. 2**. Maranhão: Fundação Rio Bacanga, 2005.

DAVEY, A.; WOELKERLING, W. J. Studies on Australian mangrove algae. III. Victorian communities: structure and recolonization in Western Port Bay. **J. Exp. Mar. Biol. Ecol.** v. 85, p. 177-190, 1985.

DAWES, C., SIAR, K., & MARLETT, D. Mangrove structure, litter and macroalgal productivity in a northern-most forest of Florida. **Mangrov. Salt Mars.**, v. 3, p. 259-267, 1999.

DE JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. **Quim. Nova**, v. 27, n. 3, p. 378-386, 2004.

DE PAULA FILHO, F. J. *et al.* Assessment of heavy metals in sediments of the Parnaíba River Delta in the semi-arid coast of Brazil. **Environ. Earth Sci.**, v. 80, n. 167, 2021.

DE PAULA FILHO, F. J. *et al.* Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary, NE/Brazil. **Mar. Pollut. Bull.**, v. 91, n. 2, p. 424-428, 2015.

DINIZ, C.; CORTINHAS, L.; NERINO, G.; RODRIGUES, J.; SADECK, L.; ADAMI, M.; SOUZA-FILHO, P. W. M. Brazilian Mangrove Status: Three Decades of Satellite Data Analysis. **Remote Sens.**, V. 11, n. 808; p. 2-19, 2019.

EL-DIN, N. S.; MOHAMEDEIN, L. I.; EL-MOSELHY, K. M. Seaweeds as bioindicators of heavy metals off a hot spot área on the Egyptian Mediterranean Coast during 2008-2010. **Environ. Monit. Assess.**, v. 186, p. 5865-5881, 2014.

EL-SHAROUNY, H. M.; EL-TAYEB, M. A.; ISMAIL, M. S. Macroalgae associated with mangroves at Hurghada and Safaga of the Egyptian Red Sea coast. **J King Abdul Aziz Univ. Mar. Sci.**, v. 2, n. 1, p. 241-251, 2001.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). *The World's Mangroves 1980-2005*. Rome: FAO Forestry Paper, 2007.

FERNANDES, M. E. B.; ALVES, E. F. S. Occurrence and distribution of macroalgae (Rhodophyta) associated with mangroves on the Ajuruteua Peninsula, Bragança, Pará, Brasil. **UAKARI**, v. 7, n. 2, p. 35-42, 2011.

FERREIRA, A. C.; LACERDA, L. D. Degradation and conservation of Brazilian mangroves, status and perspectives. **Oc. Coast. Manag.**, v. 125, p. 38-46, 2016.

FONTES, K. A. de A.; LISBOA, A. T.; CASTRO, R. S. Macroalgas aderidas em pneumatóforos de *Avicennia germinans* (L.) Stearn na praia de Boa Viagem, São José de Ribamar – Maranhão. **Act. Technolog.**, v. 11, n. 1, 2016.

GALKUS, A.; JOKSAS, K.; STAKENIENE, R.; LAGUNAVICIENE, L. Metal contamination of harbor bottom sediments. **Pol. J. Environ. Stud.**, v. 21, p. 1583–1594, 2012.

GERRINGA, L. Mobility of Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe and Mn in marine sediment slurries under anaerobic conditions and at 20% air saturation. **Neth. J. Sea Res.**, v. 27, n. 2, p.145–156, 1991.

GIRI, C., F. OCHIENG, L. TIESZEN, Z. ZHU, A. SINGH, T. LOVELAND J.D. MASEK AND N. DUKE. Status and distribution of mangrove forests of the world using earth observation satellite data. **Glob. Ecol. Biogeogr.**, v. 20, n. 1, p. 154-159, 2011.

GLEDHILL, M.; NIMMO, M.; HILL, S. J.; BROWN, M. T. The toxicity of copper (II) species to marine algae, with particular reference to macroalgae. **J Phycol.**, v. 33, n. 1, p. 2-11, 1997.

GONZÁLEZ-GORBEÑA, E.; ROSMAN, P. C. C.; QASSIM, R. Y. Assessment of the tidal current energy resource in São Marcos Bay, Brazil. **J. Oc. Eng. Mar. En.**, v. 1, n. 4, p. 421–433, 2015.

GRUBER, N. L. S.; BARBOZA, E. G.; NICOLODI, J. L. Geografia dos sistemas costeiros e oceanográficos: Subsídios para gestão integrada da zona costeira. **Gravel.**, v. 1, n. 1, p. 81-89, 2003.

HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach. **Water Res.**, v. 14, n. 8, p. 975-1001, 1980.

HALL, M. J.; BROWN, M. T. Copper and Manganese Influence the Uptake of Cadmium in Marine Macroalgae. **Bull. Environ. Contamin. Toxicol.**, v. 68, n. 1, p. 49–55, 2002.

HART, B. T.; DAVIES, S. H. R. Trace metal speciation in the freshwater and estuarine regions of the Yarra River, Victoria. **Estuar. Coast. Shelf Sci.**, v. 12, n. 4, p. 353–374, 1981.

HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; ABESSA, D. M. S.; SOUSA, E. C. P. M. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos – São Vicente. **Quim. Nova**, v. 31, n. 1, p. 10-19, 2008.

HUANG, Y.; ZHANG, D.; XU, Z.; YUAN, S.; LI, Y.; WANG, L. Effect of overlying water pH, dissolved oxygen and temperature on heavy metal release from river sediments under laboratory conditions. **Arch. Environ. Prot.**, v. 43, 2017.

ICMBio. **Atlas dos Manguezais do Brasil / Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade**. Brasília: Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade, 176 p. 2018.

JARA-MARINI, M. E.; SOTO-JIMÉNEZ, M. F.; PÁEZ-OSUNA, F. Trace metals accumulation patterns in a mangrove lagoon ecosystem, Mazatlán Harbor, southeast Gulf of California. **J Environ. Sci. Health**, Part A, v. 43(9), p. 995-1005, 2008.

JHA, B.; REDDY, C. R. K.; THAKUR, M. C.; RAO, U. M. **Seaweeds of India: The diversity and distribution of seaweeds of the Gujarat coast**. Dordrecht: Springer, 2009.

KANG, M.; TIAN, Y.; PENG, S.; WANG, M. Effect of dissolved oxygen and nutrient levels on heavy metal contents and fractions in river surface sediments. **Sci. Total Environ.**, v. 648, p. 861–870, 2019.

KARBASSI A.R.; HEIDARI M. An investigation on role of salinity, pH and DO on heavy metals elimination throughout estuarial mixture. **Glob. J. Environ. Sci. Manag.**, v. 1, n. 1, p. 41-46, 2015.

KARBASSI, A. R. *et al.* Dissolved and particulate trace metal geochemistry during mixing of Karganrud River with Caspian Sea water. **Arab. J. Geosci.**, v. 8, n. 4, p. 2143–2151, 2014.

KAREZ, C. S.; MAGALHAES, V. F.; PFEIFFER, W. C.; AMADO FILHO, G. M. Trace metal accumulation by algae in Sepetiba Bay, Brazil. **Environ. Poll.**, v. 83, n. 3, p. 351-356, 1994.

- KHALED, A.; HESSEIN, A.; ABDEL-HALIM, A. M.; MORSY, F. M. Distribution of heavy metals in seaweeds collected along Marsa-Matrouh beaches, Egyptian Mediterranean Sea. **Egypt. J. Aq. Res.**, v. 40(4), p. 363–371, 2014.
- KING, R. J.; PUTTOCK, C. F. Macroalgae associated with mangroves in Australia: Rhodophyta. **Bot. Mar.**, v. 37: p. 181-191, 1994.
- KRAMER, K. J. M. What about quality assurance before the laboratory analysis? **Mar. Poll. Bull.**, v. 29, p. 222–227, 1994.
- LACERDA, L. D. Mangrove Ecosystems: function and management. **Heid. Spring. Verl.**, v. 1, 2002.
- LACERDA, L. D. Manguezais, ecossistemas-chave sob ameaça. **Scientific. Amer. Bras.** São Paulo: Duetto. Oceanos: origens, transformações e o futuro. 2009.
- LACERDA, L. D.; MALM, O. Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas. **Estud. Av.**, v. 22, n. 63, p. 173-190, 2008.
- LACERDA, L. D.; RIBEIRO, J.; GUEIROS, B. B. Manganese dynamics in a mangrove mud flat tidal creek in SE Brazil. **Mang. Salt Marsh.**, v. 3, n. 2, p. 105–115, 1999.
- LACERDA, L. D.; TEIXEIRA, V. L.; GUIMARÃES, J. R. D. Seasonal Variation of Heavy Metals in Seaweeds from Conceição de Jacareí (RJ), Brazil. **Bot. Mar.**, v. 28, n. 8, 1985.
- LI, H.; SHI, A.; LI, M.; ZHANG, X. (2013). Effect of pH, Temperature, Dissolved Oxygen, and Flow Rate of Overlying Water on Heavy Metals Release from Storm Sewer Sediments. **J. Chem.**, 1–11, 2013.
- LIU, J.J.; DIAO, Z. H.; XU, X. R.; XIE, Q. Effects of dissolved oxygen, salinity, nitrogen and phosphorus on the release of heavy metals from coastal sediments. **Sci. Total Environ.**, v. 666, p. 894-901, 2019.
- LOMBARDI, A. T.; VIEIRA, A. A. H. Copper and lead complexation by high molecular weight compounds produced by *Synura* sp. (Chrysophyceae). **Phycol.**, v. 37, p. 34-39, 1998.

LONG, E. R.; MACDONALD, D. D.; SMITH, S. L.; CALDER, F. D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environ. Manag.**, v. 19, n. 1, p. 81-97, 1995.

LOUREIRO, D.; FERNANDEZ, M.; HERMS, F.; ARAÚJO, C.; LACERDA, L. D. Distribuição dos metais em sedimentos da lagoa Rodrigo de Freitas. **Oecol. Aust.**, v. 16, n. 3, p. 353-364, 2012.

LUOMA, S. N. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms – a review. **Sci. Total Environ.**, 28, p. 1–22, 1983.

LUOMA, S. N.; BRYAN, G. W.; LANGSTONE, W. T. Scavenging heavy metals from particles by brown seaweed. **Mar. Poll. Bull.**, v. 13, p. 394–396, 1982.

MACEDO, S. J.; CALADO, S. C. S.; KOENING, M. L.; SILVA, V. L.; NEUMANN-LEITÃO, S. Concentrations of heavy metals in macroalgae in the tropical western Atlantic. **Water Res. Manag. V.**, v. 125, p. 209-218, 2009.

MACHADO, A. L. S; FERREIRA, A. G.; ZALMON, I. R. Metais em macroalgas marinhas na costa norte do estado do Rio de Janeiro, Brasil. **Trop. Ocean.**, v. 31, n. 1, p. 71-80, 2003.

MAGRIS, R. A.; BARRETO, R. Mapping and assessment of protection of mangrove habitats in Brazil. **Am. J. Aq. Sci.**, v. 5, n. 4, p. 546-556, 2010.

MALDONADO, A. C. D.; WENDLING, B. Manejo de ecossistemas aquáticos contaminados por metais . **Agro. Téc.**, v. 30, n. 1, p. 21-32, 2009.

MAMBOYA, F. A.; PRATAP, H. B.; MTOLERA, M.; BJORK, M. The effect of copper on the daily growth rate and photosynthetic efficiency of the brown macroalga *Padina boergensenii*, In: RICHMOND, M. D.; FRANCIS, J. (Eds.) **Proceedings of the Conference on Advances on Marine Sciences in Tanzania**. p. 185-192. 1999.

MARCOVECCHIO, J. E. **Overview on land-based sources and activities affecting the marine, coastal and associated freshwater environment in the Upper Southwest Atlantic Ocean**. UNEP Regional Seas Reports and Studies No. 170, UNEP/GPA coordination Office, The Hague, 2000. 78p.

MARINS, R.V., FREIRE, G. S. S., MAIA, L. P., LIMA, J. P. R., LACERDA, L. D. Impacts of land-based activities on the Ceará coast, NE Brazil. *In*: LACERDA L. D., KREMER, H. H., KJERFVE. B., SALOMONS. W., MARSHALL-CROSSLAND, J. I., CROSSLAND, J. C. (eds.) **South American Basins: LOICZ Global Change Assessment and Synthesis of River Catchment – Coastal Sea Interaction and Human Dimensions**. LOICZ Reports e Studies No. 21, p. 92-98, 2002.

MASHITAH, S. M., SHAZILI, N. A. M., & RASHID, M. K. A. Elemental concentrations in brown seaweed, *Padina sp.* along the east coast of Peninsular Malaysia. **Aquat. Ecos. Health Manag.**, v. 15, p. 267-278, 2012.

MCLUSKY, D.; ELLIOTT, M. **The estuarine ecosystem: Ecology, threats and management**. Oxford Biology, Oxford University Press, Oxford. 3rd ed. 2004.

MELVILLE, F.; PULKOWNIK, A. Investigation of mangrove macroalgae as biomonitors of estuarine metal contamination. **Sci. Total Environ.**, v. 387, n. 1-3, p. 301-309, 2007.

MMA. **Programa Nacional para Conservação da Linha de Costa – PROCOSTA**. Ministério do Meio Ambiente, Secretaria de Recursos Hídricos e Qualidade Ambiental, Departamento de Gestão Ambiental Territorial. Brasília, DF. 2018.

MOCHEL, F. R. Manguezais amazônicos: status para a conservação e sustentabilidade na zona costeira maranhense. *In*: MARTINS, Marlúcia Bonifácio; OLIVEIRA, Tadeu Gomes (Org). **Amazônia Maranhense: Diversidade e Conservação**. Belém: Editora MPEG. 2011.

MTPA. **Plano Mestre Complexo Portuário do Itaqui**. Ministério dos Transportes, Portos e Aviação Civil. 2018.

MULLER, G. Schwermetalle in den sediment des Rheins: Veranderungem Seit 1971. **Umschau**, v. 79, p. 778–783, 1979.

NEDUMARAN, T.; PERUMAL, P. Temporal and spatial variations in the structure of macroalgal communities associated with mangroves of Pichavaram (South India). **Bot. Res. Internat.**, v. 2, n. 3, p. 198-205, 2009.

NEUMANN, B.; VAFEIDIS, A. T.; ZIMMERMANN, J.; NICHOLLS, R. J. Future Coastal Population Growth and Exposure to Sea-Level Rise and Coastal Flooding - A Global Assessment. **Plos One**, v. 10, n. 3, 2015.

NITTROUER, C. A.; BRUNSKILL, G. L.; FIGUEIREDO, A. G. Importance of Tropical Coastal Environments. **Geo-Mar. Lett.**, v. 15, p. 121-126. 1995.

NOWROUZI, M.; POURKHABBAZ, A. Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Hara Biosphere Reserve, Iran. **Chem. Speciat. Bioavailab.**, v. 26, p. 99-105. 2014.

OLIVEIRA-FILHO, E. C. Brazilian mangal vegetation with special emphasis on the seaweeds. In: POR, F. D.; DOR, I. (Eds.). **Hydrobiology of the Mangal**. Boston: Dr. W. Junk Publishers, 1984.

OSPINA-ÁLVAREZ, N.; PEÑA, E. J.; BENÍTEZ, R. Efecto de la salinidad en la capacidad de bioacumulación de plomo en el alga verde *Rhizoclonium riparium* (Roth) harvey (Chlorophyceae, Cladophorales). **Actual. Biol.**, v. 28, n. 84, p. 17-25, 2006.

OZKAN, E. Y. A new assessment of heavy metal contaminations in an Eutrophicated Bay (Inner Izmir Bay, Turkey). **Turk. J. Fish. Aquat. Sci.**, v. 12, p. 135-147, 2012.

OZYIGIT, I. I.; UYANIK, O. L.; SAHIN, N. R.; YALCIN, I. E.; DEMIR, G. Monitoring the pollution level in Istanbul Coast of the Sea of Marmara using algal species *Ulva lactuca* L. **Pol. J. Environ. Stud.**, v. 26, n. 2, 2017.

PHILLIPS, A.; LAMBERT G.; GRANGER J. E.; STEINKE T. D. Horizontal zonation of epiphytic algae associated with *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. pneumatophores at Beach woods mangroves nature reserve, Durban, South Africa. **Bot. Mar.**, v. 37: p. 567-576, 1994.

PHILLIPS, A.; LAMBERT, G.; GRANGER, J. E.; STEINKE, T. D. Vertical zonation of epiphytic algae associated with *Avicennia marina* (Forssk.) Vierh. pneumatophore at Beachwood Mangrove Nature Reserve, Durban, South Africa. **Bot. Mar.** v. 39, p. 167-175, 1996.

RAJFUR, M.; KLOS, A. Use of algae in active biomonitoring of surface waters. **Ecol. Chem. Engin. S**, v. 21, p. 561-576. 2014.

REBELO-MOCHEL, F. Mangroves on São Luís Island, Maranhão, Brazil. *In*: KJERFVE B, LACERDA, L. D.; DIOP, E. H. S. (Ed.). **Mangrove ecosystem studies in Latin America and Africa**. UNESCO, Paris, p. 145-154. 1997.

REIMANN, C.; DE CARITAT, P. Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry. **Environ. Sci. Technol.**, v. 34, p. 5084-5091. 2000.

REIS, P. A. *et al.* Seaweed *Alaria esculenta* as a biomonitor species of metal contamination in Aughinish Bay (Ireland). **Ecol. Indic.**, v. 69, p. 19-25, 2016.

RODRIGUES, C. A. L.; RIBEIRO, R. P.; SANTOS, N. B.; ALMEIDA, Z. S. Patterns of mollusc distribution in mangroves from the São Marcos Bay, coast of Maranhão State, Brazil. **Acta Amazon.**, v. 46, n. 4, p. 391-400, 2016.

RODRIGUEZ, C.; STONER, A. W. The epiphyte community of mangrove roots in a tropical estuary: distribution and biomass. **Aquat. Bot.** v. 36, p. 117-126, 1990.

SAIFULLAH. S. M.; AHMED, W. Epiphytic algal biomass on pneumatophores of mangroves of Karachi, Indus Delta. **Pak. J. Bot.**, v. 39(6): p. 2097-2102, 2007.

SAMANI, A. R. V. *et al.* Effect of dissolved organic carbon and salinity on flocculation process of heavy metals during mixing of the Navrud River water with Caspian Seawater. **Desalination Water Treat.**, v. 55, n. 4, p. 926–934, 2014.

SANTOS, R. W. **Avaliação das alterações fisiológicas estruturais e ultraestruturais induzidas por cádmio, cobre e chumbo nas macroalgas *Gelidium floridanum*, *Hypnea musciformis* e *Palisada flagellifera***. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Biológicas, Programa de Pós-Graduação em Biologia Celular e do Desenvolvimento, Florianópolis, 2015.

SANTOS, T. T. L.; MARINS, R. V.; DA SILVA DIAS, F. J. Carbon influence on metal distribution in sediment of Amazonian macrotidal estuaries of northeastern Brazil. **Environ. Monitor. Assess.**, v. 191, n. 9, 2019.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Manguezal: Ecossistema entre a terra e o mar**. Caribbean Ecological Research, 1995. 64p.



SCHINTU, M. *et al.* Macroalgae and DGT as indicators of available trace metals in marine coastal waters near a lead–zinc smelter. **Environ. Monit. Assess.**, v. 167, p. 653–661, 2010.

SCHUHMACHER, M., DOMINGO, J. L., LLOBET, J. M.; CORBELLÀ, J. Variations of heavy metals in water, sediments, and biota from the delta of Ebro River, Spain. **J. Environ. Sci. Health A.**, v. 30, n. 6, p. 1361–1372, 1995.

SEPLAN. **Regiões de Planejamento do Estado do Maranhão**. Secretaria de Estado do Planejamento e Orçamento, Instituto Maranhense de Estudos Socioeconômicos e Cartográficos, Universidade Estadual do Maranhão. São Luís: SEPLAN, 2008.

SEREJO, J. H. F. *et al.* Fortnightly variability of total suspended solids and bottom sediments in a macrotidal estuarine complex on the Brazilian northern coast. **J. Sedim. Environ.**, v. 5, p. 101–115, 2020.

SHAMS EL-DIN, N. G.; MOHAMED EDEIN, L. I.; EL-MOSELHY, K. M. Seaweeds as bioindicators of heavy metals off a hot spot area on the Egyptian Mediterranean Coast during 2008–2010. **Environ. Monit. Assess.**, v. 186, n. 9, p. 5865–5881, 2014.

SILVA, R. M. **Técnica de interferometria SAR e modelagem hidrodinâmica para avaliação de locais adequados ao aproveitamento da energia das correntes de maré**. PhD Thesis, Ocean Eng Dep; COPPE—Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2011.

SOFFIATI, A. **O manguezal na história e na cultura do Brasil**. Rio de Janeiro: Editora Faculdade de Direito de Campos, 2006. 207p.

SPALDING, M.; COLLINS, M. K. L. **World Atlas of Mangroves**. London: Earthscan, 2010.

SUTHERLAND, R. A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. **Environ. Geol.**, v. 39, p. 611–637, 2000.

TAYLOR, A. M.; EDGE, K. J.; UBRIHIEN, R. P.; MAHER, W. A. The freshwater bivalve *Corbicula australis* as a sentinel species for metal toxicity assessment: an *in situ* case study integrating chemical and biomarker analyses. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 36, p. 709–719, 2017.

TAYLOR, S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 8, n. 1, p. 1273–1285, 1964.

TRIFAN, A. *et al.* Heavy metal content in macroalgae from Roumanian Black Sea. **Rev. Roum. Chim.**, v. 60, n. 9, p. 915-920, 2015.

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

TURNER, A.; MILLWARD, G. E.; LE ROUX, S. M. Significance of oxides and particulate organic matter in controlling trace metal partitioning in a contaminated estuary. **Mar. Chem.**, v. 88, n. 3-4, p. 179–192, 2004.

UDECHUKWU, B. E.; ISMAIL, A.; ZULKIFLI, S. Z.; OMAR, H. Distribution, mobility, and pollution assessment of Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, and Fe in intertidal surface sediments of Sg. Puloh mangrove estuary, Malaysia. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 22, p. 4242–4255, 2014.

VAROL, M. Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. **J. Hazard. Mater.**, v. 195, p. 355–364, 2011.

VEGLIO, F.; BEOLCHINI, F. Removal of Metals by Biosorption: A Review. **Hidrometal.**, v. 44, p. 301-316, 1997.

WARREN, L. A.; HAACK, E. A. Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. **Earth Sci. Rev.**, v. 54, p. 261–320, 2001.

YOKOYA, N. S. *et al.* Temporal and spatial variations in the structure of macroalgal communities associated with mangrove trees of Ilha do Cardoso, São Paulo state, Brazil. **Braz. J. Bot.**, v. 22, n. 2, 1999.

YU, Z. C.; TSAI, L. J.; CHEN, S. H.; HO, S. T. Correlation analyses on binding behavior of heavy metals with sediment matrices. **Water Res.**, v. 35, n. 10, p. 2417-2428, 2001.

ZHANG, Y.; LI, Y.; SHI, F.; SUN, X.; LIN, G. Seasonal and spatial variation in species diversity, abundance, and element accumulation capacities of macroalgae in mangrove forests of Zhanjiang, China. **Acta Oceanol. Sin.** v. 33, n. 8, p. 73-82. 2014.

ZHAO, S.; SHI, X.; LI, C.; ZHANG, H.; WU, Y. Seasonal variation of heavy metals in sediment of Lake Ulansuhai, China. **Chem. Ecol.**, v. 30, n. 1, p. 1–14, 2013.



ZHIYUAN, W.; WANG, D.; ZHOU, H.; QI, Z. Assessment of soil heavy metal pollution with principal component analysis and Geoaccumulation Index. **Proced. Environ. Sci.**, v. 10, p. 1946-1952, 2011.

ZUCCARELLO, G. C.; YEATES, P. H.; WRIGHT, J. T.; BARTLETT, J. Population structure and physiological differentiation of haplotypes of *Caloglossa leprieurii* (Rhodophyta) in a mangrove intertidal zone. **J. Phycol.** v. 37, p. 235-244, 2001.