



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**EMANUELLE ESTEVÃO VIANA RIBEIRO**

**CARACTERIZAÇÃO DE ELEMENTOS INORGÂNICOS EM MACROALGAS DO**  
**LITORAL CEARENSE**

**FORTALEZA**

**2024**

EMANUELLE ESTEVÃO VIANA RIBEIRO

CARACTERIZAÇÃO DE ELEMENTOS INORGÂNICOS EM MACROALGAS DO  
LITORAL CEARENSE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestra em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Wladiana Oliveira Matos.

FORTALEZA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- R368c Ribeiro, Emanuelle Estevão Viana.  
Caracterização de elementos inorgânicos em macroalgas do litoral cearense / Emanuelle Estevão Viana  
Ribeiro. – 2024.  
65 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação  
em Química, Fortaleza, 2024.  
Orientação: Profa. Dra. Wladiana Oliveira Matos.
1. Macroalgas. 2. Elementos-traço. 3. Minerais. 4. Elementos tóxicos. 5. ICP-OES. I. Título.  
CDD 540
-

EMANUELLE ESTEVÃO VIANA RIBEIRO

CARACTERIZAÇÃO DE ELEMENTOS INORGÂNICOS EM MACROALGAS DO  
LITORAL CEARENSE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestra em Química.

Aprovada em: 27/03/2024.

BANCA EXAMINADORA

---

Profa. Dra. Wladiana Oliveira Matos (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Marjory Lima Holanda Araújo  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Elisane Longhinotti  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos colegas Luan e Débora Regina pelo auxílio, ajuda, incentivo, tudo. Sem vocês não haveria dissertação.

Ao Iago pelo carinho e apoio nos momentos conturbados que correram junto à pós-graduação, e por passar estresse com o Python junto comigo.

Aos meus pais e família que se emocionaram ao saber que eu seria mestre, mesmo sem saber bem o que isso significa.

Aos colegas de laboratório Eduardo, William, Samille, Lauren e todos que colaboraram em peso para a execução deste trabalho.

À Instituição Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química e ao Laboratório de Estudos em Química Aplicada, LEQA, da Universidade Federal do Ceará.

À professora Marjory e seu grupo de pesquisa por partilhar conhecimentos inerentes ao desenvolvimento da pesquisa.

Ao laboratório NUTEC pela parceria e colaboração.

Aos professores participantes da banca examinadora pelo tempo e pelas valiosas colaborações e sugestões.

À minha orientadora Wladiana, que me recebeu de paraquedas e com sensibilidade.

*Você pode sonhar, criar, desenhar e construir o lugar mais maravilhoso do mundo. Mas é necessário ter pessoas para transformar seu sonho em realidade.*

*Walt Disney*

## RESUMO

As macroalgas estão historicamente presentes na alimentação da população, principalmente no Japão, pioneiro na utilização e fornecimento de macroalgas. Ultimamente, o interesse por essas espécies tem crescido por também serem aplicáveis em setores além do alimentício, como farmacêutico, agrícola – entre outros – por suas inúmeras propriedades bioquímicas. O Ceará possui o terceiro litoral mais extenso do Nordeste, sendo referência internacional em economia do mar. O consumo de algas no Ceará segue a tendência crescente do resto do mundo, entretanto, não há pesquisas sobre a caracterização inorgânica destas algas – e não há legislação sobre os limites de contaminantes das mesmas no Brasil. Nesse contexto, é proposta a caracterização inorgânica de 7 espécies de macroalgas coletadas no litoral do Ceará: *Hypnea musciformis*, *Gracilaria birdiae*; *Solieria filiformis*, *Bryothamnion triquetrum*, *Sargassum vulgare*, *Caulerpa racemosa* e *Ulva lactuca*. Durante os períodos úmido e seco, os elementos Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn em amostras de macroalgas por ICP-OES, após digestão úmida, e determinação direta de Hg por DMA-80 EVO. As algas vermelhas mostraram potencial para serem usadas como biofertilizantes por apresentarem bons níveis de macronutrientes primários e secundários; a *Caulerpa racemosa* apresentou altas concentrações de Na (1.082 mg kg<sup>-1</sup> e 50.876 mg kg<sup>-1</sup> nos períodos úmido e seco, respectivamente), não sendo recomendada para consumo alimentar; a espécie *Sargassum vulgare* se destacou por seus teores expressivos de Hg e As (1.479 ± 0,005 mg kg<sup>-1</sup> e 172 ± 6 mg kg<sup>-1</sup> nas estações chuvosas, respectivamente), elementos potencialmente tóxicos; e a espécie *Ulva lactuca* pelo alto teor de V (46,4 mg kg<sup>-1</sup> na estação chuvosa e 5,2 mg kg<sup>-1</sup> na estação seca), possivelmente atribuído ao derramamento de óleo na costa brasileira em 2019.

**Palavras-chave:** macroalgas; elementos-traço; minerais; elementos tóxicos; ICP-OES.

## ABSTRACT

Seaweed is historically present in the population's diet, mainly in Japan, a pioneer in the use and supply of macroalgae. Interest in these species has grown because they are also applicable in others sectors besides food, such as pharmaceuticals, agriculture, due to their numerous biochemical properties. Ceará has the third longest coastline in the Northeast, being an international reference in marine economy. The consumption of algae in Ceará follows the growing trend in the rest of the world, however, there is no research on the inorganic characterization of these algae – and there is no legislation on their contaminant limits in Brazil. In this context, the inorganic characterization of 7 species of macroalgae collected on the coast of Ceará is proposed: *Hypnea musciformis*, *Gracilaria birdiae*; *Solieria filiformis*, *Bryothamnion triquetrum*, *Sargassum vulgare*, *Caulerpa racemosa* and *Ulva lactuca*. During the wet and dry periods, the elements Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sr, V and Zn in macroalgae samples by ICP-OES, after wet digestion, and direct determination of Hg by DMA-80 EVO. The Rhodophytes (red algae) showed potential to be used as biofertilizers as they all have good levels of primary and secondary macronutrients; *Caulerpa racemosa* showed high concentrations of Na (100082 mg kg<sup>-1</sup> and 50876 mg kg<sup>-1</sup> in the wet and dry periods), not being recommended for food consumption; *Sargassum vulgare* species stood out for its expressive Hg and As contents (1.479 ± 0.005 mg kg<sup>-1</sup> and 172 ± 6 mg kg<sup>-1</sup> in rainy seasons, respectively), elements that are potentially toxic; and the species *Ulva lactuca* for its high content of V (46,4 mg kg<sup>-1</sup> in the wet season and 5,2 mg kg<sup>-1</sup> in the dry season), possibly attributed to the oil spill off the Brazilian coast in 2019.

**Keywords:** seaweed; trace elements; minerals; toxic elements; ICP-OES.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquematização do funcionamento do ICP OES.....	24
Figura 2 -	Localização dos pontos de amostragem das espécies coletadas.....	28
Figura 3 -	Concentrações de Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn nas amostras de algas coletadas ao final do período chuvoso apresentados em gráficos de radar.....	39
Figura 4 -	Concentrações de Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn nas amostras de macroalgas coletadas ao final do período seco apresentados em gráficos de radar.....	41
Figura 5 -	Concentrações de Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn nas amostras de macroalgas coletadas nas duas estações.....	42
Figura 6 -	Diferença percentual dos teores dos elementos nos diferentes períodos (chuvoso e seco).....	43
Figura 7 -	Gráfico de bolha com as maiores e menores quantidades dos macroelementos e elementos traço nas estações chuvosa e seca, respectivamente.....	46
Figura 8 -	Precipitação esperada e precipitação acumulada nos meses anteriores à coleta das macroalgas.....	48
Figura 9 -	Estrutura genérica do polieletrólito Ulvan.....	52

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Determinação de As, Cd, Cu, Zn, Pb e Se por ICP OES, após digestão das amostras por via úmida e determinação direta de Hg por DMA-80 EVO em amostras certificadas de algas (ERM <sup>®</sup> -CD200).....	31
Tabela 2 -	Teores de Ca, K, Mg e Na, em mg kg <sup>-1</sup> , determinados por ICP OES, após digestão das amostras por via úmida em amostras de algas coletadas ao final dos períodos seco e chuvoso.....	34
Tabela 3 -	Teores de Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn, em mg kg <sup>-1</sup> , determinados por ICP OES, após digestão das amostras por via úmida em amostras de algas coletadas ao final dos períodos seco e chuvoso.....	35
Tabela 4 -	Quantidade decrescente de cada elemento em amostras de algas marinhas nas estações chuvosa e seca.....	44

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ICP MS	Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
TDA-AAS	Espectrometria de absorção atômica por amalgamação de decomposição térmica
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
NIH	National Institutes of Health
IOM	Institute of Medicine
WHO	World Health Organization
FUNCEME	Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos
MAPA	Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>1.1</b>	<b>Macroalgas.....</b>	<b>13</b>
<b>1.2</b>	<b>Aplicação das macroalgas.....</b>	<b>15</b>
<b>1.3</b>	<b>Macroalgas no Brasil.....</b>	<b>19</b>
<b>1.4</b>	<b>Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).....</b>	<b>22</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>26</b>
<b>2.1</b>	<b>Geral.....</b>	<b>26</b>
<b>2.2</b>	<b>Específicos.....</b>	<b>26</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>27</b>
<b>3.1</b>	<b>Amostras.....</b>	<b>27</b>
<b>3.2</b>	<b>Instrumentação.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3</b>	<b>Materiais e reagentes.....</b>	<b>29</b>
<b>3.4</b>	<b>Preparo da amostra e quantificação de elementos traços por ICP-OES.....</b>	<b>29</b>
<b>3.5</b>	<b>Determinação de mercúrio.....</b>	<b>30</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>31</b>
<b>4.1</b>	<b>Controle de qualidade.....</b>	<b>31</b>
<b>4.2</b>	<b>Composição elementar das amostras de macroalgas.....</b>	<b>32</b>
<b>4.3</b>	<b>Influência da sazonalidade.....</b>	<b>43</b>
<b>4.4</b>	<b>Filo Phaeophyta (algas marrons) .....</b>	<b>49</b>
<b>4.5</b>	<b>Filo Chlorophyta (algas verdes) .....</b>	<b>50</b>
<b>4.6</b>	<b>Filo Rhodophyta (algas vermelhas) .....</b>	<b>53</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>54</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>56</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Macroalgas

As algas compõem o Reino Protista, são organismos fotossintetizantes e eucariontes, podem ser unicelulares (microalgas) ou pluricelulares (macroalgas). As macroalgas são uma subdivisão das algas: macroscópicas, multicelulares, organismos eucarióticos e autotróficos, encontradas em orlas costeiras e exibem enorme diversidade de espécies, cores, formas e tamanhos. As macroalgas são constituídas por três grandes filos: Chlorophyta (macroalgas verdes), Rhodophyta (macroalgas vermelhas) e Ochrophyta-Phaeophyceae (macroalgas marrons). As macroalgas vermelhas e as marrons são encontradas de forma predominante em ecossistemas marinhos, já as verdes podem estar presentes em águas doces, habitats marinhos e terrestres. Algumas espécies ficam presas a rochas ou outro material de suporte, e algumas estão presas ao fundo do oceano através de estruturas semelhantes a raízes, enquanto outras espécies flutuam na superfície da água. Estima-se que existam cerca de 10.000 espécies de macroalgas, sendo que as vermelhas representam 75% destas espécies (DA COSTA, 2014) (PEREIRA, 2009) (FONSECA, 2016).

As macroalgas marrons predominam em habitats costeiros, preferencialmente em águas rasas ou nas rochas ao longo da costa. Elas possuem caules flexíveis que as tornam capazes de resistir ao impacto repetitivo das ondas. Além disso, as macroalgas deste filo são as maiores entre todas as algas marinhas, podendo atingir comprimentos variando de 35 a 45 metros em algumas espécies e se apresentam de variadas formas. Entre os gêneros mais comuns destacam-se *Ascophyllum*, *Laminaria*, *Saccharina*, *Macrocystis*, *Nereocystis* e *Sargassum*. Este filo contém alginatos que podem constituir até 40% da massa seca destas algas (MÜLLER *et al.*, 2011) (GHOSH *et al.*, 2012) (MURTY AND BANERJEE, 2012). Entre 1950 e 2019, o cultivo mundial de macroalgas marrons aumentou de 13 mil toneladas para 16,4 milhões de toneladas. Em 2019, as macroalgas marrons representaram 47,3% do cultivo mundial de algas marinhas em termos de tonelagem e 52% em termos de valor (CAI *et al.*, 2021).

As macroalgas vermelhas exibem uma distintiva coloração rosa brilhante devido à presença de pigmentos biliprotéicos, como a R-ficoeritrina e a R-ficocianina. A maioria das espécies de macroalgas vermelhas marinhas é encontrada em profundidades

que variam desde águas rasas até cerca de 100 metros de profundidade. Entre os principais gêneros de macroalgas vermelhas, destacam-se *Pyropia*, *Porphyra*, *Chondrus*, *Palmaria* e, no Brasil, a mais explorada comercialmente é *Gracilaria* (MAKKAR *et al.*, 2016). Entre 1950 e 2019, o cultivo mundial de algas vermelhas aumentou de 21 mil toneladas para 18,3 milhões de toneladas. Em 2019, as algas vermelhas representaram 52,6% do cultivo mundial de algas marinhas em termos de tonelagem e 47,6 % em termos de valor (CAI *et al.*, 2021).

As macroalgas verdes apresentam coloração verde devido à presença de clorofila em seus cloroplastos. A tonalidade final de sua coloração é influenciada pelo equilíbrio entre essas clorofilas e outros pigmentos, como o beta-caroteno e as xantofilas. Os principais gêneros de macroalgas verdes incluem *Ulva*, *Codium*, *Enteromorpha*, *Chaetomorpha* e *Cladophora*. Essas macroalgas são frequentemente encontradas em ambientes ricos em luz, como águas rasas e poças de maré (LEWIS & MCCOURT, 2004) (MAKKAR *et al.*, 2016). O cultivo de macroalgas verdes tem sido cada vez menor desde o início da década de 1990, ao contrário do cultivo de macroalgas vermelhas e marrons. Em 2019, o total do cultivo mundial de macroalgas verdes foi de 16.696 toneladas, apenas 0,05% de todas as algas marinhas (CAI *et al.*, 2021).

As espécies de *Ulva* são popularmente conhecidas como "alface-do-mar" devido às suas folhas finas e vivas em tons de verde, que lembram uma alface. A *Ulva lactuca*, por exemplo, é também chamada de "alface da água" e é amplamente estudada dentro do gênero *Ulva* (HOEK *et al.*, 1995). Essas macroalgas podem atingir um comprimento de até 45 centímetros e são encontradas em todo o mundo, habitando a zona entre marés de ambientes salobros ou marinhos, especialmente em estuários (LEE, 2018). Devido ao seu rápido crescimento, em condições ambientais ideais, como temperatura e concentração de nutrientes adequados, o gênero *Ulva* têm o potencial de causar a proliferação das chamadas "marés verdes", um sério problema ambiental observado em diversos países, incluindo China, Japão e França. É relevante ressaltar que todas as espécies de *Ulva* são comestíveis e podem ser usadas como alternativa ou em substituição a outros vegetais comuns, a fim de promover uma alimentação mais saudável e nutritiva. (YABE *et al.*, 2009) (TURAN & CIRIK, 2018).

Assim como outros vegetais terrestres, as macroalgas marinhas são classificadas como produtores primários, e constituem a base da cadeia alimentar marinha. Elas competem por luz, nutrientes e espaço, e necessitam de dióxido de carbono e água para se desenvolverem. Por serem organismos sésseis, as algas marinhas vivem

em condições variáveis de temperatura, salinidade, poluentes ambientais e até de exposição à radiação – fatores que podem interferir ou não no seu crescimento, dependendo da espécie em questão. Por exemplo, a acidificação e o aquecimento dos oceanos acontecem junto ao aumento das emissões de CO<sub>2</sub> antropogênico. O crescimento dos níveis de CO<sub>2</sub> e temperatura estimulam as taxas de crescimento da macroalga *Plocamium cartilagineum*, enquanto houve redução da produção de biomassa das macroalgas *Sargassum muticum* e *Cystoseira tamariscifolia* (LEANDRO *et al.*, 2019) (JI & GAO, 2021).

## 1.2 Aplicação das macroalgas

As macroalgas desempenham um papel significativo no setor alimentício em várias culturas alimentares. Na Ásia, onde são consumidas como parte da dieta tradicional há milhões de anos, desempenham um forte papel social e econômico nos países deste continente, especialmente no Japão que foi o primeiro país a usá-las na alimentação e permaneceu como principal fornecedor da América do Norte e Europa até a década de 1930 (MARINHO-SORIANO, 2017). Em 2019, a produção de macroalgas marinhas na Ásia representou 97,4% da produção mundial, e entre os 10 principais países produtores de macroalgas marinhas, 7 fazem parte do Leste ou Sudeste asiático (CAI *et al.*, 2021).

A tendência crescente atual do consumo de espécies de macroalgas, inclusive nos países ocidentais, se justifica parcialmente pela difusão de informações sobre seus benefícios para a saúde humana. A ingestão de macroalgas tem sido associada ao controle de peso, na síndrome metabólica, favorecimento do controle de diabetes e melhoria de alguns fatores de risco de doenças cardiovasculares (MAC MONAGAIL & MORRISON, 2019).

As macroalgas marinhas são uma rica fonte de nutrientes que podem complementar uma dieta equilibrada. Elas oferecem uma combinação única de fibras, proteínas, vitaminas, minerais e carboidratos com baixo teor de gordura, tornando-as uma opção saudável para promover a nutrição e a saúde geral (VELUCHAMY & PALANISWAMY, 2020).

As macroalgas contêm considerável quantidade de água (70-90%) e sua composição pode apresentar uma ampla variação até mesmo dentro da mesma espécie. Essa variabilidade depende de fatores como o momento da colheita, o ambiente em que

crecem e as condições ambientais externas, incluindo a temperatura da água, a intensidade da luz e a concentração de nutrientes na água (OVERLAND *et al.*, 2019).

Acerca da quantidade de proteínas na composição, há registros de espécies marrons e vermelhas em que seus índices de aminoácidos estão próximos da proteína padrão, o que mostra que estas espécies apresentam perfil considerado valioso para a nutrição. Entre os aminoácidos essenciais, vale ressaltar os aminoácidos contendo enxofre (que possuem ação antioxidante), que podem apresentar valores superiores aos encontrados em farelo de soja (MAKKAR, 2016). As macroalgas marrons também são ótimas fontes de compostos bioativos que ajudam a controlar a microbiota intestinal e fortalecem as atividades gastrointestinais, além de poderem ser consumidas, assim como as macroalgas vermelhas, como suplementação alimentar de minerais essenciais (LI *et al.*, 2021).

Quando comparadas a outras plantas usualmente comestíveis, as macroalgas são mais ricas em nutrientes importantes, tais como: vitaminas (A, B1, B2, B6, C e E); ácidos graxos essenciais; minerais (Ca, K, Mg e Fe), com valores cerca de dez vezes superiores ao encontrado nos vegetais terrestres; e fibras alimentares, em quantidades superiores ao encontrado na alface e couve. Devido ao seu valor nutricional, são recomendadas como suplementos alimentares para aumentar a ingestão de elementos traços essenciais para as funções humanas. Além de serem uma fonte de compostos naturais, as macroalgas marinhas se destacam por suas atividades antioxidante e anticancerígena e por apresentarem baixa quantidade de gorduras (pequena quantidade de lipídios, de 1-5%, sendo a maioria ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6, importantes para a função cerebral) e reduzido valor calórico (PEREIRA, 2021) (FONSECA, 2016) (WOLLE, TODOROV & CONKLIN, 2021).

Na composição química das macroalgas, elementos como sódio, potássio, cálcio e magnésio se destacam como macrominerais essenciais e elementos como fósforo, ferro, zinco, manganês e cobre classificam-se como micronutrientes fundamentais que participam de funções metabólicas essenciais para que o organismo funcione regularmente (ARAUCO *et al.*, 2020). Elas são, portanto, uma fonte significativa de minerais valiosos para a nutrição.

Em contrapartida a todos os aspectos nutricionais promissores, vale pontuar que as macroalgas podem conter nitrogênio não-proteico (como nitratos), o que pode causar uma superestimação do seu conteúdo proteico em uma análise do seu teor de proteínas (MACHADO *et al.*, 2020). Além disso, algumas espécies de macroalgas

possuem a tendência de acumular elementos potencialmente tóxicos, como o arsênio e mercúrio (CIRCUNCISÃO, 2018) (ROLEDA, 2019).

Há registros sobre as composições bioquímicas das espécies coletadas para este trabalho. De acordo com Arguelles *et al.* (2019), a espécie *Sargassum vulgare* apresentou 8% de proteína, 22% de fibra e somente 0,5% de gordura. Mohy El-Din (2019), estudando a espécie *Ulva lactuca*, relatou que esta apresenta cerca de 20% de proteína, 44% de fibra e somente 3% de lipídios. Arori *et al.* (2019) reportou que a *Hypnea musciformis* é constituída de 21% de proteína, 6% de fibra e 0,20% de gordura. Todos esses dados mostram o valor nutritivo destas espécies de macroalgas que já são consumidas na alimentação.

Por fim, ressaltando a importância dos aspectos nutricionais das macroalgas, na última década, o cultivo e produção global de macroalgas duplicou para mais de 30 milhões de toneladas por ano, e cerca de 85% das algas marinhas produzidas, independentemente do tipo de cultivo, são consumidas direta ou indiretamente pelo ser humano (MAC MONAGAIL & MORRISON, 2019) (LÄHTEENMÄKI-UUTELA, 2021). Somente em 2014, quase 30 milhões de toneladas de macroalgas foram colhidas especialmente para a alimentação humana (REIS & DUARTE, 2018).

Além do consumo direto das macroalgas na dieta alimentar, elas também são uma rica fonte de ingredientes para as indústrias alimentícias e farmacêuticas. Elas fornecem hidrocoloides, como o ágar-ágar, carragena e os alginatos, que são utilizados como estabilizantes, espessantes e agentes de enchimento. Além disso, as macroalgas contêm pigmentos, vitaminas e microminerais quelados, como selênio, cromo e níquel. Elas também oferecem substâncias prebióticas na forma de carboidratos complexos, incluindo alginato, polímeros contendo fucose, manitol e laminarina, bem como florotaninos (EVANS & CRITCHLEY, 2014). A maioria da população acaba ingerindo macroalgas sem saber pelo fato de estarem presentes na composição de diversos produtos alimentícios como sobremesas lácteas, achocolatados, conservas, maionese, entre outros (SÁA, 2002) (WOLLE, TODOROV & CONKLIN, 2021).

Além disso, essas plantas aquáticas têm uma ampla gama de aplicações na medicina. São muito conhecidas por atuarem no tratamento de deficiência de iodo, especialmente as macroalgas marrons que apresentam a maior concentração de iodo em sua composição (FJAERE *et al.*, 2022), e contra o câncer, já foi possível inibir a proliferação de células leucêmicas com a utilização de extratos da espécie *Gracilaria corticata* (VELUCHAMY & PALANISWAMY, 2020)

As macroalgas desempenham função como biofertilizantes pela riqueza em nutrientes essenciais para o crescimento das plantas. Neste âmbito, destacam-se as macroalgas marrons e vermelhas devido ao seu teor significativo de potássio (DIAZ *et al.*, 2023). Essa aplicação é considerada uma prática agrícola sustentável já que as macroalgas são, geralmente, cultivadas em sistemas de aquacultura ou colhidas de maneira responsável em ambientes marinhos, contribuindo para a redução da dependência de fertilizantes químicos que podem ter impactos negativos ao contaminar o meio ambiente (KHAN *et al.*, 2018) (EL BOUKHARI *et al.*, 2020).

No cenário ambiental, algumas espécies, como as do gênero *Gracilaria* (macroalgas vermelhas) e *Ulva* (macroalgas verdes), são particularmente adequadas para biorremediação por terem habilidade de absorver íons metálicos e apresentarem seletividade metálica, que podem variar de acordo com alguns parâmetros como a fase de crescimento da alga e o pH do meio (ZERAATKAR *et al.*, 2016). Além disso, as macroalgas são usadas em sistemas de aquacultura, onde desempenham um papel crucial na remoção da carga de nutrientes provenientes de fazendas de cultivo de peixes e camarões. Isso torna o cultivo de macroalgas uma ferramenta valiosa para mitigar os problemas de eutrofização associados à aquacultura e ao descarte de águas residuais (MORAIS *et al.*, 2020).

Ultimamente, a demanda por espécies de macroalgas tem crescido pela sua ampla aplicação, como nos exemplos descritos acima. Em 1969, foram produzidos 2,2 milhões de toneladas de macroalgas marinhas, entre a coleta silvestre e o cultivo. Meio século depois, em 2019, houve um aumento para cerca de 37 milhões de toneladas, sendo mais de 34 milhões produzidos através de cultivo (CAI, 2021).

Além das aplicações já citadas, também é importante destacar a presença de macroalgas na produção de biocombustíveis por serem uma matéria prima renovável e sustentável (KUMAR *et al.*, 2020). Também podem ser utilizadas como complemento alimentar de animais por promoverem uma alimentação mais nutritiva, melhorando a saúde do animal e originando produtos de origem animal de alta qualidade, enquanto os custos da produção são reduzidos por serem uma fonte de proteína mais barata (VINOJ KUMAR & KALADHARAN, 2007) (KHAN *et al.*, 2018) (MAHROSE & MICHALAK, 2022).

### 1.3 Macroalgas no Brasil

O Brasil, pelo seu extenso litoral, possui uma enorme biodiversidade de organismos marinhos, inclusive de macroalgas. As algas marinhas estão presentes em toda a costa do país, mas são mais diversificadas e abundantes na faixa que vai do nordeste ao sudeste. As macroalgas vivem em um cenário complexo e dinâmico, com fatores bióticos e abióticos que flutuam ampla e rapidamente. Os principais fatores são temperatura, salinidade, luz, poluentes e nutrientes, e assim os organismos são forçados a se adaptar a essas mudanças nas condições ambientais (COTAS, 2020).

A grande quantidade de macroalgas presentes nesta faixa litorânea brasileira, principalmente nordestina, está associada a fatores como temperatura apropriada, níveis adequados de salinidade e condições ideais de luz, junto com a presença de substratos rochosos e recifes propícios para o estabelecimento e desenvolvimento das macroalgas (MARINHO-SORIANO, 2017).

A costa brasileira tem mais de 800 espécies de macroalgas, 62% das quais são Rhodophyta, 13% são Ochrophyta e 25% são Chlorophyta. Apesar do grande número de espécies economicamente importantes, apenas os gêneros *Gracilaria* e *Hypnea* são exploradas comercialmente no Brasil, principalmente para extração de ágar e carragena (MARINHO-SORIANO, 2017).

A extração de macroalgas vermelhas (Rhodophyta) para fins comerciais vem sendo realizada na região Nordeste desde a década de 1960, apresentando seu auge na década de 1970 e continuam sendo exploradas economicamente até os dias de hoje. O gênero *Gracilaria* é amplamente cultivado no mundo devido ao seu alto rendimento de ágar e, no Brasil, esta espécie se distribui naturalmente por uma grande faixa da costa litorânea, desde o Espírito Santo até o Ceará (PLASTINO & OLIVEIRA, 2002) (XAVIER, 2022). Em 2017, a empresa responsável pela exploração de ágar no Nordeste utilizava 60 toneladas de algas secas por ano extraídas de bancos naturais (MARINHO-SORIANO, 2017).

A região Nordeste se destaca por apresentar uma grande quantidade de espécies devido as condições ambientais da região, que proporciona fatores favoráveis como a temperatura da água com pouca amplitude térmica. Além disso, essa região contém praias com uma faixa de rochas ao longo da costa que surgem na maré baixa, oferecendo substrato para muitas espécies de algas marinhas (MARINHO-SORIANO & CARNEIRO, 2021).

Vale pontuar que no Brasil há estações do ano bem definidas e, na região Nordeste, essas estações se caracterizam com muita clareza pelos períodos de chuva e de seca. O período chuvoso vai de março a julho, enquanto o período seco se estende pelos outros meses do ano. Portanto, neste caso, a sazonalidade que existe na região é um fator importante que também influencia a composição das macroalgas locais (MARINHO-SORIANO, 2017) (KUMAR *et al.*, 2021).

Raupp e Kimpara (2020) registraram a importância das macroalgas nos cenários econômico e ambiental na região nordeste do Brasil ao realizarem o cultivo integrado de macroalgas e camarões em uma fazenda localizada em Caiçara do Norte, município localizado no Rio Grande do Norte, a cerca de 250 km do Ceará. Inúmeros benefícios deste cultivo integrado foram constatados, como a diminuição de nutrientes liberados pelos camarões nos corpos hídricos naturais e aumento da concentração de oxigênio dissolvido nos efluentes do cultivo. Além disso, houve aumento de biomassa de espécies de macroalgas cultivadas, o que proporcionou ao produtor aumento da receita pela maior diversificação dos produtos gerados. Oliveira *et al.* (2012) também propôs um cultivo integrado de camarões e macroalgas onde houve crescimento de mais de 35% na produtividade da espécie *Gracilaria birdiae*.

Considerando que a carcinicultura é uma das principais atividades econômicas do Nordeste, que já chegou a contribuir com 93% de toda a produção nacional, há um grande potencial econômico ao aplicar maior investimento em cultivo integrado utilizando macroalgas na região (MARINHO-SORIANO, 2007).

Torres *et al.* (2019) analisou espécies de *Gracilaria* coletadas no nordeste brasileiro, e mostrou que a espécie *Gracilaria birdiae*, em especial, se apresentou como ótima fonte de fibra alimentar e ágar. Mandalka *et al.* (2022) estudaram 12 espécies de macroalgas da costa brasileira e concluíram que, de forma geral, o perfil das algas marinhas lançadas na praia é adequado para fins nutricionais e outros fins bioeconômicos. Ainda, há estudos sobre a influência da variação de parâmetros ambientais na ocorrência das macroalgas, e Soares *et al.* (2023) mostrou, em um estudo feito que incluiu amostras do nordeste brasileiro, que o aumento da salinidade, temperatura, nitrito e nitrato afetou negativamente a ocorrência das macroalgas analisadas.

Mesmo com tamanha biodiversidade e potenciais aplicações econômicas das macroalgas, há poucos trabalhos sobre o teor de elementos inorgânicos nas espécies de macroalgas brasileiras, sobretudo da região nordeste. Ainda que algumas dessas espécies (como os gêneros *Ulva* e *Sargassum*) sejam especialmente conhecidas por

bioacumularem elementos tóxicos como arsênio, mercúrio e chumbo (MOURAD *et al.*, 2019) (IBRAHIM *et al.*, 2016) (SALDARRIAGA-HERNANDEZ *et al.*, 2020) (DEVAULT *et al.*, 2022) (ASENCIOS *et al.*, 2022). Como exemplo, há um estudo realizado sobre a espécie *Ulva lactuca* no Brasil, que apresentaram concentrações de arsênio ( $5,60 \mu\text{g g}^{-1}$ ) com quase o dobro do que é permitido na França ( $< 3,0 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Coelho *et al.*, 2016).

A Instrução Normativa n° 160, de 01 de julho de 2022, determinada pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) estabelece os limites máximos tolerados de contaminantes em diversos alimentos como arroz, bebidas alcoólicas, chocolates, fórmulas para recém-nascidos. Entretanto, as algas não estão listadas na atual legislação. No entanto, com o aumento expressivo do consumo desse alimento e seu uso nos mais diversos produtos para humanos, se faz necessário o estudo dos teores de elementos traços nessa amostra.

A falta de dados sobre a composição das algas não se restringe somente ao Brasil. Na Europa, há normas que buscam estipular teores máximos de contaminantes em alimentos, entretanto as algas também não se encontram listadas no regulamento europeu (Regulamento (CE) n.º 466/2001, de 8 de março de 2001), somente quando estas são utilizadas para a alimentação animal. Na China, local onde macroalgas são tradicionalmente utilizadas na alimentação, existe regulação somente para limites máximos de chumbo ( $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ , considerando a macroalga seca) (CHINA, 2013).

Tratando-se das macroalgas do litoral cearense, o interesse e urgência por tal caracterização é ainda mais evidente considerando o potencial de produção de macroalgas que o estado apresenta. Em 1923, Luetzelburg foi o primeiro a publicar uma lista de espécies de macroalgas marinhas coletadas no Ceará: 196 espécies somente na extensão litorânea do município de Fortaleza (JOVENTINO *et al.*, 1998). De lá para cá, a economia do mar se desenvolveu pelo Brasil inteiro, inclusive pelos 600 km de litoral que há no Ceará. Em 2016, o Ceará encontrava-se em 4º lugar em um ranking de números de empregados na economia do mar, além da região Nordeste ser o maior banco natural de macroalgas com possibilidade de aproveitamento econômico no Brasil (MIRANDA, 1979) (CARVALHO, 2018).

Ainda com todo protagonismo das macroalgas, há informações escassas na literatura sobre a composição inorgânica destas amostras, especialmente as brasileiras. O conhecimento da composição química destas macroalgas colaboraria para que as

aplicações fossem realizadas de forma mais apropriada e proporcionaria melhor aproveitamento das potencialidades de cada espécie desses organismos.

#### **1.4 Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)**

A determinação de elementos inorgânicos em níveis de concentração traço nos mais diversos tipos de matrizes é, em geral, realizada usando técnicas espectrométricas de absorção e emissão atômica, além de espectrometria de massa. Quando se trata de uma análise multielementar na faixa de concentração de partes por milhão (ppm), a técnica de ICP-OES (espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado) é comumente empregada por apresentar boa exatidão, precisão, rapidez e ampla faixa linear (SKOOG, 2007) (BROWN, 2012).

Usualmente, a técnica de ICP-OES requer que os analitos estejam disponíveis na forma de íons em solução e com baixo teor de carbono, o que significa que para a introdução da amostra no ICP-OES há a necessidade, para a maioria das matrizes, de uma etapa de preparo de amostras, crucial para a confiabilidade dos resultados das análises. A etapa de preparo de amostra previamente à análise por ICP-OES envolve a limpeza, secagem, moagem e a solubilização dos analitos em solução com a decomposição da matéria orgânica, quando necessária (KRUG & ROCHA, 2019).

A limpeza é a primeira etapa após a amostragem (MARKERT, 1995). Esta etapa é fundamental para remover contaminantes superficiais das amostras, que poderiam alterar os resultados na determinação dos analitos, geralmente superestimando os mesmos. As soluções mais utilizadas para a lavagem são água destilada ou deionizada, detergentes, ou até mesmo ácidos diluídos. Dependendo do analito que se deseja quantificar e do tipo de amostra, como em casos de material vegetal ou ligas de metais, o procedimento de lavagem pode ser opcional, pois a composição química da superfície do material pode ser importante para a representatividade da amostra (KRUG & ROCHA, 2019).

A etapa de secagem até massa constante é comum para amostras sólidas que apresentam água de forma significativa e variável. A secagem possibilita maior preservação das amostras pela inibição da atividade microbiana (devido à redução ou total remoção de água), e também permite a expressão dos resultados analíticos em massa seca (MARKERT, 1995). A secagem pode ser feita em temperaturas variadas dependendo do

analito de interesse, sempre evitando a perda de analitos por volatilização (KRUG & ROCHA, 2019). Geralmente, a secagem é feita em estufas, mas também há métodos alternativos como liofilização, forno micro-ondas e radiação infravermelha. A liofilização é mais apropriada no processamento de produtos termicamente sensíveis, tais como enzimas e proteínas (GARCÍA & CASTRO, 2022). A secagem em micro-ondas é um processo vantajoso pois as moléculas do solvente absorvem diretamente a radiação e volatilizam-se sem que o recipiente que contém a amostra sofra acréscimo substancial de temperatura, além de ser um procedimento mais rápido (SMITH, 1983). Já a radiação infravermelha apresenta uma distribuição mais uniforme da temperatura (RIADH *et al.*, 2015).

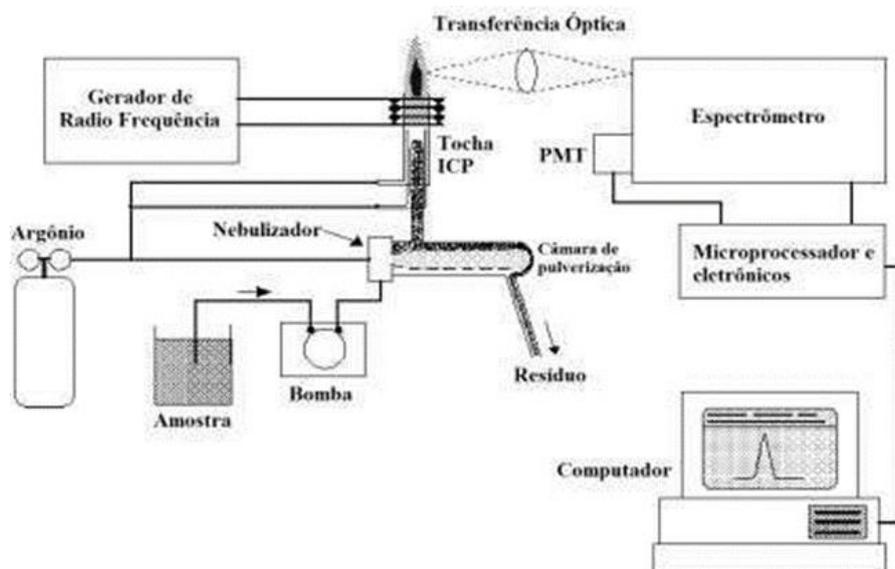
A etapa da moagem visa a diminuição de tamanho das partículas a serem analisadas. Esta etapa é frequentemente necessária porque as amostras moídas são mais homogêneas e, quando a moagem é feita de forma correta, de acordo com as propriedades do material daquela amostra, a homogeneidade nas amostras pode ser aprimorada (KRUG & ROCHA, 2019). A homogeneidade também é fundamental para a análise de amostras sólidas, pois a precisão aumenta com a redução das partículas. Em geral, a homogeneidade, é assegurada pela distribuição do tamanho de partículas, preferencialmente inferiores a 10  $\mu\text{m}$ . Ressalta-se que o uso de massas de amostra menores que 100 mg pode comprometer a homogeneidade e, conseqüentemente, a representatividade, já que os elementos presentes em baixas concentrações podem não estar homogeneamente distribuídos no material (KURFURST, 2013). A amostra dividida em menores partes tende a ser menos homogênea, pois a probabilidade de se encontrar a mesma concentração média de uma determinada espécie na porção é menor (CARVALHO *et al.*, 2015).

Além disso, a diminuição no tamanho das partículas aumenta a área superficial, o que facilita processos posteriores de dissolução, digestão e extração. Esse fato é especialmente importante para as técnicas analíticas que requerem que a amostra esteja na forma de uma solução. A dissolução da amostra viabilizam o uso de soluções aquosas para calibração, facilitam as diluições das amostras e possibilitam a separação de constituintes com ou sem pré-concentração (NOBREGA *et al.*, 2002). Lembrando que a moagem possui grande importância para a dissolução, e a escolha do moinho para a moagem depende de propriedades da matriz, como a dureza e a quantidade de fibras e gorduras presentes (BORGES *et. al*, 2011).

A solubilização dos analitos com decomposição da matéria orgânica geralmente envolve digestões em meio ácido (como  $\text{HNO}_3$  concentrado ou água régia) com aquecimento. Para que ocorra a dissolução dos elementos em solução, o potencial de redução de uma das espécies químicas fornecidas pelo ácido (ânion ou  $\text{H}^+$ ) deve ser maior que o potencial de redução do analito. O  $\text{HNO}_3$ , por exemplo, é um ácido forte e um agente oxidante bastante poderoso. Com exceção dos metais nobres (como ouro e prata), ele pode oxidar todos os metais (KRUG & ROCHA, 2019).

O pré-tratamento de amostras feitas de macroalgas geralmente envolve secagem das espécies em estufa, liofilizador e até luz solar direta (LOPES, 2020) (DA SILVA FILHO, 2020); trituração das amostras, podendo ser realizada por pistilo ou moinhos (MESKO *et al.*, 2014) (URREA-VICTORIA *et al.*, 2016) (TORRES *et al.*, 2017). Com as amostras secas e moídas, a decomposição da matéria orgânica pode ser realizada com emprego de ácidos fortes assistida por uma fonte de aquecimento.

O pré-tratamento disponibiliza os analitos em solução para a apropriada identificação e quantificação, minimizando os efeitos de matriz (WANG *et al.*, 2017) (LAYCOCK *et al.*, 2022). Amostras com altas concentrações de carbono podem provocar interferência de transporte da amostra, interferência espectral, interferência de transferência de carga e deposição de carbono nos componentes do instrumento.



Fonte: Faustino & Cotrim, 2015

FIGURA 1 – Esquematização do funcionamento do ICP-OES

A técnica analítica de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente baseia-se na emissão espontânea de fótons de átomos e íons que foram excitados em uma descarga de radiofrequência. Amostras líquidas e gasosas podem ser introduzidas diretamente no instrumento, enquanto amostras sólidas geralmente requerem extração ou digestão ácida para que os analitos estejam disponíveis em uma solução. A solução da amostra é convertida em um aerossol e direcionado para o canal central do plasma. Em sua essência, o plasma acoplado indutivamente (ICP) mantém uma temperatura de aproximadamente 10.000 K, fazendo com que o aerossol seja vaporizado rapidamente e os analitos sejam liberados como átomos livres no estado gasoso. Mais excitação provocada por colisões dentro do plasma transmite energia adicional aos átomos, promovendo-os para o estado excitado. Muitas vezes há energia suficiente disponível para converter os átomos em íons e subsequentemente promover os íons para o estado excitado. Tanto as espécies atômicas e iônicas excitadas podem então relaxar para o estado fundamental através da emissão de um fóton. Esses fótons têm energias características, assim o comprimento de onda dos fótons pode ser usado para identificar os elementos dos quais se originaram. O número total de fótons é diretamente proporcional à concentração do elemento originário na amostra (SKOOG, 2007).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

- Estudar a composição elementar (análise qualitativa e quantitativa) de macroalgas presentes no litoral cearense, Brasil.

### **2.2 Específicos**

- Investigar a presença dos elementos Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn em amostras de macroalgas de diferentes espécies;
- Quantificar, quando presentes, os elementos Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn em amostras de macroalgas de diferentes espécies;
- Avaliar potenciais aplicações das diferentes espécies de acordo com suas composições;
- Verificar o efeito da sazonalidade no perfil e na concentração elementar nas macroalgas estudadas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Amostras

As algas utilizadas no presente estudo foram coletadas na região costeira do estado do Ceará, mais precisamente na Praia de Flecheiras (39°16'06.5"W; 3°13'07.5"S), município de Trairi, Ceará, Brasil (Figura 1). O primeiro lote de amostras foi coletado em junho de 2022 (estação chuvosa) e o segundo lote em dezembro do mesmo ano (estação seca), ambos durante a maré baixa. As espécies de macroalgas coletadas foram: *Bryothamnion triquetrum*, *Ulva lactuca*, *Solieria filiformis*, *Hypnea musciformis*, *Sargassum vulgare*, *Caulerpa racemosa* e *Gracilaria birdiae*. A última espécie citada foi uma exceção, sua coleta foi realizada uma única vez (abril de 2022), em Icaraí de Amontada, no município de Amontada, Ceará, Brasil. *Ulva lactuca* e *Caulerpa racemosa* são Clorófitas (algas verdes); *Hypnea musciformis*, *Gracilaria birdiae*; *Solieria filiformis*, e *Bryothamnion triquetrum* são Rodófitas (algas vermelhas); e, *Sargassum vulgare* é a única do filo das Feófitas (algas marrons). A coleta foi realizada na região de Flecheiras devido a comum ocorrência de espécies no local, já que a área possui bancos naturais e linhas de cultivo feitas por pescadores locais. As espécies foram escolhidas de acordo com sua disponibilidade e fácil acesso e captura. Após amostragem, os organismos foram transportados em sacos plásticos até o laboratório e congelados à - 20°C. A secagem das amostras foi realizada em estufa à 60-80°C até peso constante e para moagem empregou-se processador com lâminas de aço inox. As amostras de cada espécie foram homogeneizadas e analisadas em triplicata (cada espécie passou pelo procedimento analítico 3 vezes).

Amostras de material de referência certificado (CD-200 – Seaweed) foram analisadas usando o mesmo método de análise das amostras de macroalgas para verificar a veracidade das análises. O material de referência também foi analisado em triplicata. A comparação entre os valores obtidos e os valores de referência levou em consideração um intervalo de confiança construído a partir da distribuição de probabilidades *t* de student e um nível de confiança de 95%.

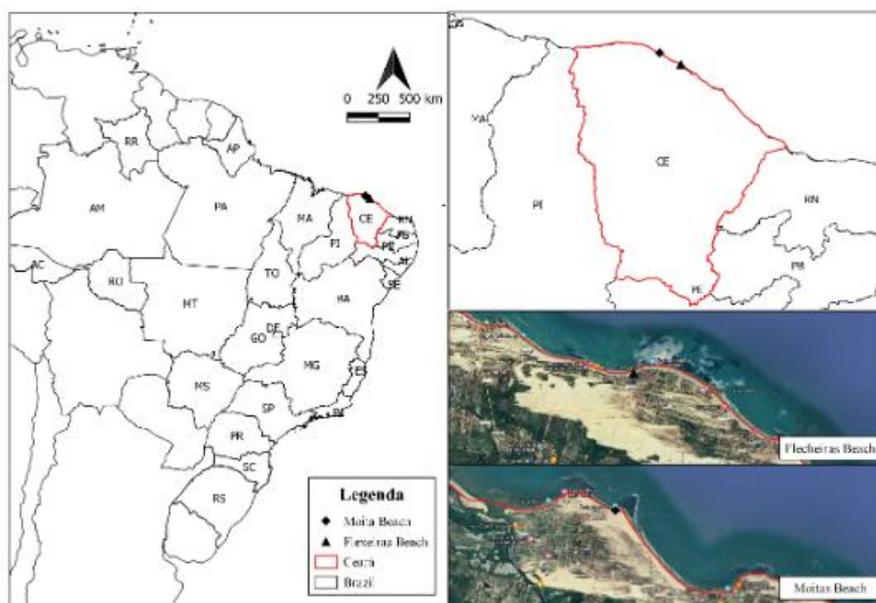


Figura 2: Localização dos pontos de coleta das amostras de macroalgas.

### 3.2 Instrumentação

Um bloco digestor Tecnal TE-007D (Piracicaba, São Paulo, Brasil), equipado com 15 tubos de Teflon® com tampa foi empregado na digestão das amostras de macroalgas.

Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) com possibilidade de operar tanto em visão radial como axial, da marca Thermo Scientific, modelo iCAP 6000, foi empregado para quantificar Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn. As amostras foram introduzidas no ICP-OES usando nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica. Os parâmetros operacionais do ICP-OES foram: 1,55 kW de potência de radiofrequência; vazão do gás do plasma de argônio de 12 L min<sup>-1</sup>; vazão do gás auxiliar de argônio de 1,00 L min<sup>-1</sup>; vazão do gás transportador de 1,02 L min<sup>-1</sup>; e vazão de amostra de 1,4 L min<sup>-1</sup>. Os comprimentos de onda dos analitos utilizados, foram: 193,7 nm (As); 167,0 nm (Al); 249,7 nm (B); 233,5 nm (Ba); 313,0 nm (Be); 223,0 nm (Bi), 422,6 nm (Ca); 214,4 nm (Cd); 228,6 nm (Co); 267,7 nm (Cr); 327,3 nm (Cu); 259,9 nm (Fe); 766,4 nm (K); 610,3 nm (Li); 285,2 nm (Mg); 257,6 nm (Mn); 204,5 nm (Mo); 589,5 nm (Na); 341,4 nm (Ni); 177,4 nm (P); 220,3 nm (Pb); 217,5 nm (Sb); 361,3 nm (Sc); 196,0 nm (Se); 189,9 nm (Sn); 346,4 nm (Sr); 292,4 nm (V) e 206,2 nm (Zn). A leitura para os elementos Ca, K, Mg e Na foi realizada em visão radial, e os demais em visão axial.

Para medição direta (sem pré-tratamento da amostra) de mercúrio, o espectrofotômetro Direct Mercury Analysis (DMA-80 EVO), modelo Dual-cell Double beam (Milestone, BG, Italy), foi empregado. O equipamento realiza a leitura de Hg em comprimento de onda de 253,65 nm com uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão como fonte de radiação, e caminho óptico longo e curto.

### **3.3 Materiais e reagentes**

Todas as soluções foram preparadas usando água ultrapura com resistividade de 18,2 M $\Omega$  cm, obtida por um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). Todas as vidrarias e frascos de propileno utilizados foram descontaminados em banho de ácido nítrico 10% v v<sup>-1</sup> por no mínimo 24h, enxaguados com água ultrapura e secos à temperatura ambiente. As digestões das amostras foram realizadas usando HNO<sub>3</sub> 68% m m<sup>-1</sup> (Sigma Aldrich, Missouri, EUA). As curvas analíticas foram preparadas a partir de diluições sucessivas de soluções padrão individuais de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn (Inorganic Venture, USA) em HNO<sub>3</sub> 1% v v<sup>-1</sup>. Para K, Ca, Mg e Na foram utilizadas as concentrações 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm e 20 ppm para a construção da curva de calibração; para os demais elementos, 1ppm, 5 ppm, 10 ppm e 15 ppm.

### **3.4 Preparo da amostra e quantificação de elementos traços por ICP-OES**

Foram pesados em balança analítica 250 mg de amostra de cada espécie de macroalga, a amostra foi transferida para tubos de vidro, nos quais adicionou-se, em seguida, 5mL de HNO<sub>3</sub> 68% m m<sup>-1</sup>. Os tubos foram levados a um bloco digestor e submetidos à aquecimento sob temperatura de 120°C por 3h. Após isso, os tubos foram retirados do bloco e deixados para esfriar à temperatura ambiente. As soluções finais foram transferidas para tubos Falcon® e diluídas até 25mL com água ultrapura. Após digestão, os elementos Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn foram determinados nas amostras por ICP-OES. Cada espécie de macroalga foi analisada em triplicata, assim como a análise do material de referência certificado ERM®-CD200, que seguiu a mesma metodologia de análise das amostras de macroalgas.

### 3.5 Determinação de mercúrio

Para a determinação de Hg em macroalgas, nenhum pré-tratamento além de secagem e moagem das amostras foi necessário, pois utilizou-se um sistema espectrofotométrico de análise direta de mercúrio (DMA-80 EVO). Neste sistema, a amostra é pesada (cerca de 100mg) em uma barca de quartzo, que é posicionada no amostrador automático. A seguir, a amostra é introduzida no equipamento onde é submetida à uma rampa de aquecimento onde a primeira etapa aquece até a temperatura de 200°C a fim de eliminar possíveis interferências e a segunda etapa eleva a temperatura até 650°C para a decomposição da amostra e completa evaporação do mercúrio. As temperaturas do forno de catalisação e das celas de detecção foram de 565 e 125°C, respectivamente, e no amalgamador a temperatura foi de 850°C durante 12 segundos para a liberação de Hg. A absorbância foi medida como a altura do pico do sinal analítico. Os parâmetros do equipamento utilizados para análise de Hg seguiu o protocolo “Method 7473: Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry” da US Environmental Protection Agency (EPA, 2007). A determinação de mercúrio também foi realizada nas amostras de material de referência certificado ERM<sup>®</sup>-CD200, em triplicata, seguindo a mesma metodologia das amostras de macroalgas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Controle de qualidade

Na Tabela 1 são apresentados os valores certificados (material de referência certificado ERM<sup>®</sup>-CD200) para As, Cd, Cu, Hg, Zn, Pb e Se e os valores encontrados neste trabalho com a finalidade de avaliar a veracidade das análises das amostras de macroalgas por ICP-OES.

Tabela 1: Determinação de As, Cd, Cu, Zn, Pb e Se por ICP-OES, após digestão das amostras por via úmida e determinação direta de Hg por DMA-80 EVO em amostras certificadas de macroalgas (ERM<sup>®</sup>-CD200).

Elementos	Valor certificado	Valor encontrado	% de
	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	recuperação
	(média ± U)	(média ± IC)	
As	55 ± 4	53 ± 5	96,3%
Cd	0,95 ± 0,06	0,90 ± 0,12	94,7%
Cu	1,71 ± 0,18	1,72 ± 0,55	100,5%
Hg	0,0186 ± 0,0016	0,0189 ± 0,0012	101,6%
Zn	25,3 ± 1,7	24,6 ± 6,0	97,2%
Pb	0,51 ± 0,06	< LOQ	-
Se	0,088 ± 0,010	< LOQ	-

Foram realizados testes *t* de student para verificar se os resultados são estatisticamente semelhantes. O intervalo de confiança foi calculado a partir do desvio padrão populacional, a partir da fórmula:

$$IC = z \times \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Onde  $z = 4,30$  em um grau de confiança de 95%,  $\sigma$  é o desvio padrão e  $n = 3$  (análises realizadas em triplicata). O teste *t* de student entre os valores certificados e os valores encontrados foi realizado seguindo a fórmula:

$$t = \frac{\text{valor certificado} - \text{valor encontrado}}{\frac{\text{desvio padrão encontrado}}{\sqrt{\text{tamanho amostral}}}}$$

Consideramos que o resultado desejado deve possuir um nível de confiança de 95%. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1 e os testes realizados, os valores encontrados neste trabalho são estatisticamente semelhantes aos valores certificados em um nível de confiança de 95%, mostrando a exatidão do método. Apesar de ter sido empregado sistema aberto e um ácido com relativamente baixo ponto de ebulição (121°C) para digestão das amostras, a maior parte da matriz das macroalgas é composta por carboidratos, que, portanto, são facilmente digeridos nas condições aplicadas ao pré-tratamento das amostras. Dessa maneira, foi possível disponibilizar de forma eficiente As, Cd Cu, Hg e Zn da amostra certificada.

Sobre a precisão do método, é necessário analisar o coeficiente de variação das amostras analisadas. O Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento disponibiliza um “Guia de Validação e Controle da Qualidade Analítica” (BRASIL, 2011), que estipula um coeficiente de variação máximo de acordo com a ordem das concentrações e pode servir para nortear a precisão do nosso método. Neste experimento, de acordo com o guia, para As e Zn, o coeficiente de variação máximo deve ser 7,3%; para Cu, máximo de 30%; e para Cd e Hg, máximo de 35%. Dessa maneira, é possível concluir que os coeficientes de Cd, Hg, Cu estão dentro do esperado; As ficou um pouco acima e o Zn é o que apresentou coeficiente de variação mais discrepante do estipulado pelo guia.

O guia elaborado pelo MAPA também estipula faixas de aceitação para recuperação nas amostras. Os elementos As e Zn, por suas concentrações, devem estar recuperador em uma faixa de 90% a 107%; Cu, Cd e Hg em uma faixa de 80% a 110%. Como é possível observar, as faixas de recuperação calculadas também estão dentro do estipulado pelo MAPA.

#### **4.2 Composição elementar das amostras de macroalgas**

Nas tabelas a seguir estão apresentados os teores de Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Hg, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn nas amostras de macroalgas coletadas nos períodos chuvoso e seco. A Tabela 2 apresenta os teores dos

macroelementos e a Tabela 3 apresenta os teores dos microelementos e elementos traço quantificados:

Tabela 2: Teores de Ca, K, Mg e Na, em mg kg<sup>-1</sup>, determinados por ICP-OES, após digestão das amostras por via úmida em amostras de macroalgas coletadas nos períodos seco e chuvoso.

	<i>Sargassum vulgare</i>		<i>Caulerpa racemosa</i>		<i>Ulva lactuca</i>		<i>Solieria filiformis</i>		<i>Hypnea musciformis</i>		<i>Bryothamnion triquetrum</i>		<i>Gracilaria birdiae</i>	
	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco
<b>Ca</b>	14932 ± 2138	9539 ± 601	12248 ± 1142	3915 ± 519	7703 ± 339	12173 ± 2909	14364 ± 2889	3650 ± 901	10118 ± 420	6642 ± 836	10118 ± 420	3915 ± 519	10333 ± 1749	-
<b>K</b>	41676 ± 774	4545 ± 319	9931 ± 465	758 ± 11	20104 ± 471	12932 ± 499	78029 ± 3902	25678 ± 18	61079 ± 647	4674 ± 254	48958 ± 1563	24667 ± 16	51722 ± 1483	-
<b>Mg</b>	4950 ± 23	641 ± 17	4225 ± 34	569 ± 1	36693 ± 161	23165 ± 2004	12467 ± 1050	3181 ± 179	4283 ± 288	355 ± 33	6727 ± 886	3218 ± 158	3380 ± 14	-
<b>Na</b>	17167 ± 536	1549 ± 143	100082 ± 1394	50876 ± 23	40133 ± 278	20899 ± 7	34572 ± 611	1755 ± 32	22874 ± 776	2106 ± 49	36033 ± 853	18384 ± 133	19167 ± 664	-

Tabela 3: Teores de Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn, em mg kg<sup>-1</sup>, determinados por ICP-OES, após digestão das amostras por via úmida, em amostras de macroalgas coletadas nos períodos seco e chuvoso.

	<i>Sargassum vulgare</i>		<i>Caulerpa racemosa</i>		<i>Ulva lactuca</i>		<i>Solieria filiformis</i>		<i>Hypnea musciformis</i>		<i>Bryothamnion triquetrum</i>		<i>Gracilaria birdiae</i>	
	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco
<b>Al</b>	2199 ± 130	174,0 ± 0,1	968,0 ± 1,2	62 ± 5	543 ± 194	593 ± 9	2624 ± 51	108 ± 36	1461 ± 179	76 ± 23	1672 ± 185	950 ± 206	715 ± 2	-
<b>As</b>	172 ± 6	5,0 ± 0,3	23,9 ± 1,4	0,8 ± 0,2	6,4 ± 0,3	3,8 ± 0,7	19,0 ± 0,6	0,8 ± 0,1	12,1 ± 0,4	0,5 ± 0,2	28,6 ± 0,4	8,6 ± 1,3	14,7 ± 0,3	-
<b>B</b>	229,9 ± 0,3	13 ± 1	26,5 ± 1,1	< LD	106,0 ± 0,8	29,8 ± 0,5	253,5 ± 4,9	25 ± 2	289,0 ± 1,2	18 ± 4	170 ± 9	107 ± 7	243 ± 1	
<b>Ba</b>	27,9 ± 0,03	1,10 ± 0,05	7,53 ± 0,12	0,18 ± 0,03	3,83 ± 0,23	< LD*	43,3 ± 1,3	0,10 ± 0,04	8,22 ± 0,31	< LD*	18,2 ± 0,1	< LD*	2,03 ± 0,16	
<b>Cd</b>	1,41 ± 0,01	0,050 ± 0,004	0,360 ± 0,002	0,038 ± 0,002	0,235 ± 0,002	0,491 ± 0,022	0,404 ± 0,005	0,055 ± 0,006	0,4382 ± 0,0007	0,030 ± 0,002	0,490 ± 0,001	0,486 ± 0,037	0,576 ± 0,006	-
<b>Co</b>	2,16 ± 0,06	0,11 ± 0,01	0,541 ± 0,003	0,052 ± 0,008	0,380 ± 0,006	0,88 ± 0,06	1,76 ± 0,02	0,130 ± 0,005	1,16 ± 0,09	0,120 ± 0,009	1,84 ± 0,10	0,6 ± 0,1	1,031 ± 0,006	
<b>Cr</b>	6,77 ± 0,48	0,130 ± 0,007	2,69 ± 0,02	0,030 ± 0,004	1,92 ± 0,22	0,35 ± 0,07	11,8 ± 0,23	< LD*	3,78 ± 0,02	0,054 ± 0,004	9,5 ± 0,6	1,33 ± 0,45	1,87 ± 0,15	

<b>Cu</b>	2,36 ± 0,17	< LD* 	0,97 ± 0,05	< LD* 	2,44 ± 0,34	< LD* 	2,63 ± 0,06	< LD* 	1,70 ± 0,12	< LD* 	6,32 ± 0,29	< LD* 	1,54 ± 0,09	
<b>Fe</b>	1730 ± 117	99 ± 7	719 ± 3	54 ± 3	514 ± 4	423 ± 33	2979 ± 69	39 ± 3	970 ± 35	29 ± 6	2443 ± 71	399 ± 19	434 ± 14	
<b>Hg</b>	1,479 ± 0,005	0,634 ± 0,058	0,261 ± 0,029	0,190 ± 0,005	0,085 ± 0,044	0,211 ± 0,010	0,099 ± 0,015	0,137 ± 0,008	0,620 ± 0,029	0,288 ± 0,014	0,068 ± 0,022	0,033 ± 0,005	0,379 ± 0,029	-
<b>Mn</b>	220,8 ± 0,8	8,48 ± 0,51	36,9 ± 0,7	2,30 ± 0,02	25,4 ± 0,9	19,1 ± 0,1	102,9 ± 3,5	3,0 ± 0,1	130 ± 7	5,56 ± 0,40	129,0 ± 5,8	43,0 ± 0,8	83,0 ± 4,4	
<b>Mo</b>	0,371 ± 0,009	0,138 ± 0,02	0,266 ± 0,002	0,214 ± 0,06	0,194 ± 0,001	1,32 ± 0,02	0,472 ± 0,019	0,178 ± 0,02	0,441 ± 0,025	0,277 ± 0,010	0,876 ± 0,001	1,5 ± 0,1	0,480 ± 0,001	
<b>Ni</b>	< LD* 	< LD* 	< LD* 	< LD* 	0,625 ± 0,071	< LD* 								
<b>P</b>	1176 ± 41	157,0 ± 5,8	588 ± 58	94 ± 4	763 ± 5	1113 ± 96	1108 ± 50	135 ± 4	1324 ± 130	123,5 ± 0,3	817 ± 30	1454 ± 86	1154 ± 9	
<b>Pb</b>	< LD* 	< LD* 	< LD* 	< LD* 	0,300 ± 0,02	0,488 ± 0,18	< LD* 	-						
<b>Sb</b>	0,27 ± 0,03	< LD* 	0,046 ± 0,003	< LD* 	0,027 ± 0,015	< LD* 	0,110 ± 0,060	< LD* 						
<b>Se</b>	0,340 ± 0,02	0,294 ± 0,114	0,291 ± 0,03	< LD* 	0,335 ± 0,007	< LD* 	< LD* 	< LD* 	0,191 ± 0,019	< LD* 	1,75 ± 0,02	< LD* 	< LD* 	

<b>Sr</b>	< LD*	111,5 ± 5,6	154,3 ± 3,6	13,0 ± 0,8	73,5 ± 1,3	73,5 ± 3,2	210 ± 25	4,0 ± 0,1	162 ± 19	14,36 ± 4,46	124 ± 12	70 ± 4	116 ± 21
<b>V</b>	< LD*	0,53 ± 0,04	< LD*	0,304 ± 0,013	46,4 ± 3,4	5,2 ± 0,2	< LD*	0,26 ± 0,01	< LD*	0,76 ± 0,11	< LD*	3,91 ± 0,34	< LD*
<b>Zn</b>	17,6 ± 0,2	< LD*	18,13 ± 0,06	< LD*	28,6 ± 1,8	< LD*	22,07 ± 0,01	< LD*	23,75 ± 1,01	< LD*	19,4 ± 0,5	< LD*	29,7 ± 1,3

\*Limites de detecção (mg kg<sup>-1</sup>): Ba 0,007; Cr 0,004; Cu 0,010; Ni 0,004, Pb 0,040, Sb 0,050, Se 0,120, Sr 0,007, V 0,010, Zn 0,020.

Os dados dos analitos apresentados na Tabela 2 e Tabela 3 foram tratados de maneira a permitir a comparação entre os valores de concentração das amostras. Cada elemento foi analisado em triplicata em cada espécie de macroalga e, posteriormente, foi feita uma média destes valores encontrados nas triplicatas. Assim, cada espécie possui uma média da concentração de cada elemento em sua composição. Para a construção dos gráficos abaixo, foi realizada uma média da concentração de cada elemento, considerando os valores encontrados em todas as amostras. A média das triplicatas de cada elemento em cada amostra de alga foi dividida pelo desvio padrão de cada elemento em todas as amostras, e com esses valores foram construídos os gráficos abaixo. Portanto, os gráficos de radar abaixo (Figura 3 e Figura 4) não possuem o objetivo de mostrar uma relação quantitativa entre diferentes elementos, mas sim uma comparação das quantidades de um mesmo elemento presente em espécies diferentes, além de ser possível realizar uma comparação visual entre as estações seca e chuvosa.

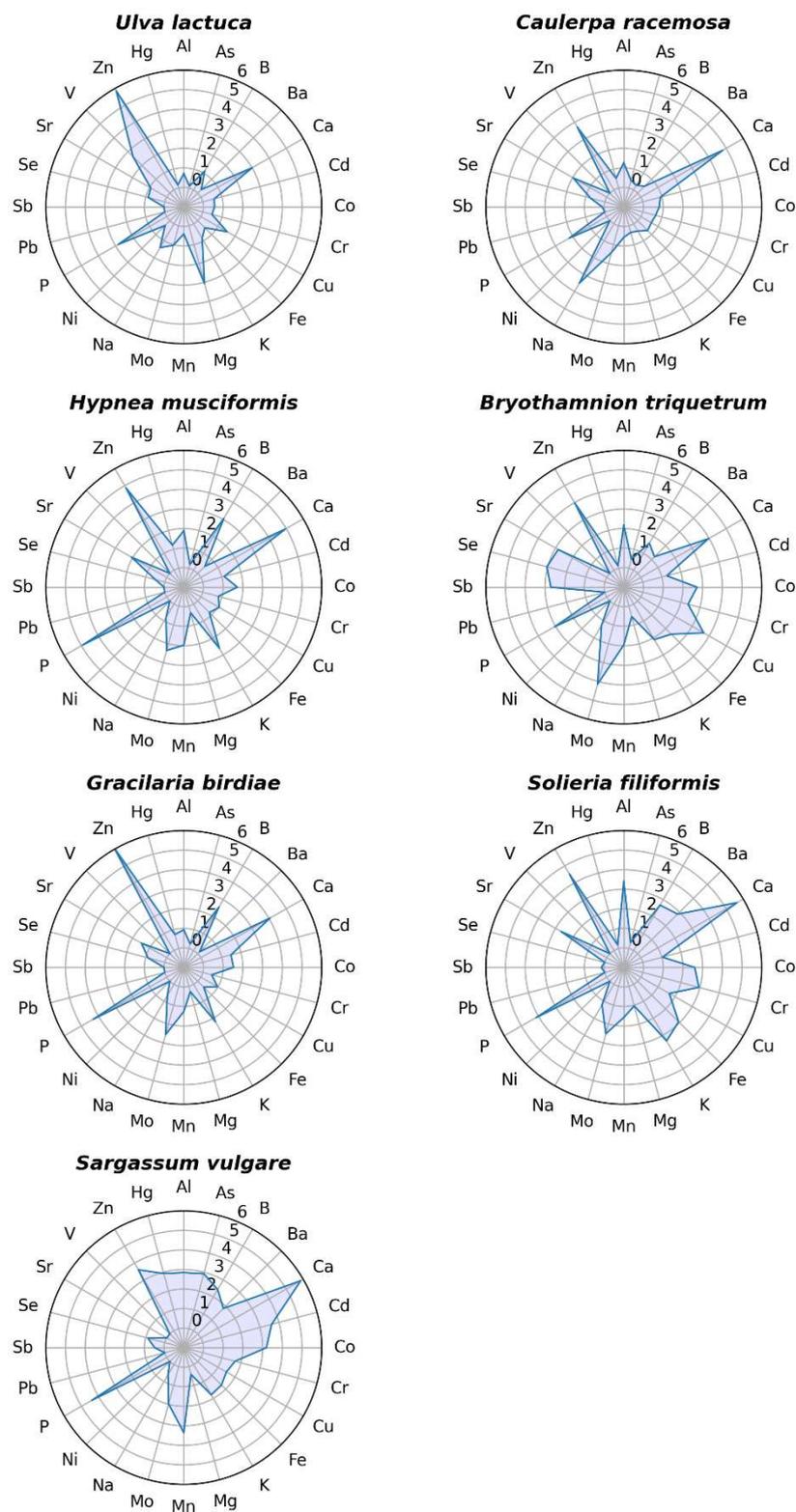


Figura 3: Concentrações de Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn nas amostras de macroalgas coletadas no período chuvoso apresentados em gráficos de radar.

Como é possível observar nos gráficos da Figura 3, as espécies *Gracilaria birdiae* e *Hypnea musciformis* apresentaram um perfil bem similar, o que é esperado por serem macroalgas do mesmo filo, macroalgas vermelhas. Outras espécies também inseridas no filo das Rhodophytas são *Solieria filiformis* e *Bryothamnion triquetrum*, que fogem do perfil apresentado pelas espécies *Gracilaria birdiae* e *Hypnea musciformis*, mas que ainda apresentam algumas semelhanças. É possível notar que o 2º quadrante do gráfico da *Solieria filiformis* se assemelha bastante com a mesma região do gráfico da *Gracilaria birdiae* e *Hypnea musciformis*, com uma diferença chamativa somente em relação ao Al. E, comparando *Solieria filiformis* e *Bryothamnion triquetrum*, há uma sutil semelhança entre a região do 4º quadrante dos gráficos, enquanto a espécie *Bryothamnion triquetrum* se destaca por apresentar uma quantidade significativa de Cu e Se se comparada às outras espécies do mesmo filo.

As espécies *Ulva lactuca* e *Caulerpa racemosa* fazem parte do filo das macroalgas verdes (Clorophyta) e apresentam uma semelhança sutil em seus gráficos. As maiores diferenças são notadas no desenho feito pela concentração de vanádio, na *Ulva*, e no 4º quadrante, onde a *Ulva lactuca* se sobressai nas concentrações de Cu e Mg. Na análise das macroalgas deste filo, a *Ulva lactuca* também se destaca pela alta concentração de Zn, ficando atrás somente da macroalga vermelha *Gracilaria birdiae*. No gráfico da *Caulerpa racemosa* é possível perceber que esta espécie destoa de todas as outras pela alta concentração de Na.

Por fim, temos a única macroalga marrom deste estudo, *Sargassum vulgare*, que mesmo não tendo uma espécie do mesmo filo para encontrarmos um possível padrão, se destaca pelas maiores concentrações de As e Cd, se comparada com espécies dos outros filios.

Portanto, nota-se que as espécies *Sargassum vulgare* e *Bryothamnion triquetrum* são as espécies que mais fogem dos padrões apresentados nos gráficos – *Sargassum vulgare* de maneira esperada, por ser de um filo diferente de todas as outras espécies, e *Bryothamnion triquetrum* que apresentou semelhanças com outras macroalgas do mesmo filo, porém de forma superficial.

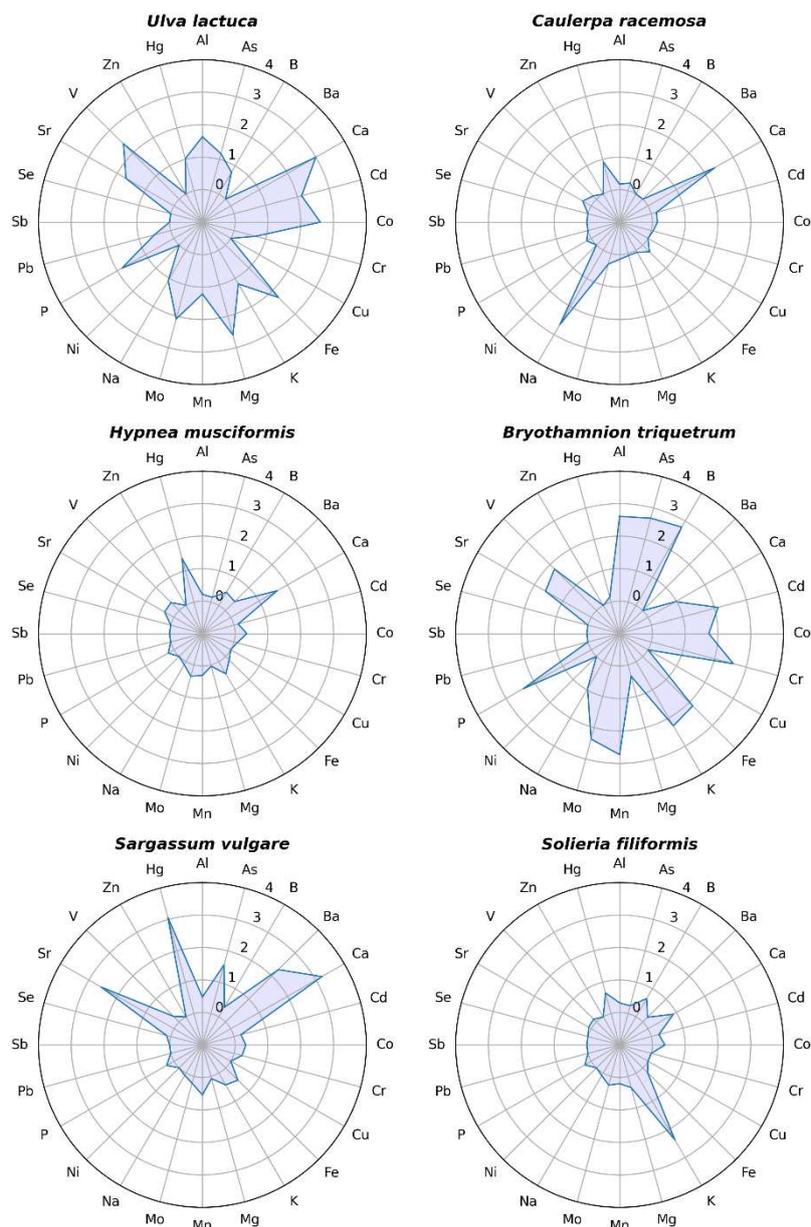


Figura 4: Concentrações de Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn nas amostras de macroalgas coletadas no período seco apresentados em gráficos de radar.

Os gráficos de radar do período seco ficaram bem diferentes do período chuvoso, principalmente pelo fato das concentrações no período seco terem, em sua maioria, sido mais baixas do que no período chuvoso. Na Figura 4, os gráficos das espécies *Sargassum vulgare*, *Ulva lactuca* e *Bryothamnion triquetrum* se destacam dos outros por apresentarem pontas mais aparentes, confirmando o reconhecimento da *Ulva lactuca* e *Sargassum vulgare* como bioindicadores ambientais e a tendência da

*Bryothamnion triquetrum* de acumular metais através da quelação. A diferença entre os períodos fica mais aparente através da Figura 5:

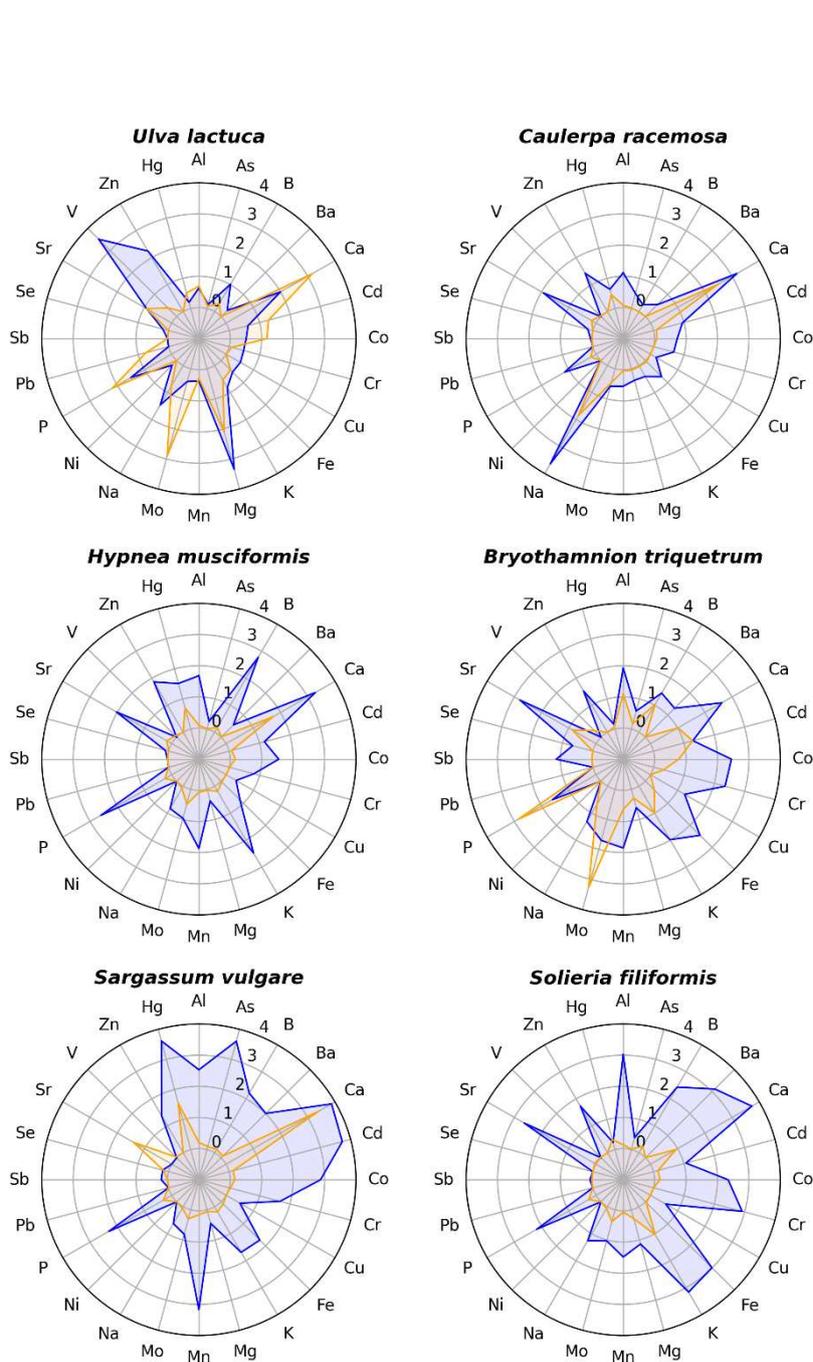


Figura 5: Concentrações de Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn nas amostras de macroalgas coletadas nas duas estações do ano, seco e chuvoso.

### 4.3 Influência da sazonalidade

Através da Figura 5, é possível observar uma padronização em torno das concentrações diminuïrem durante o período seco. Essas diferenças ficam mais claras através da Figura 6:

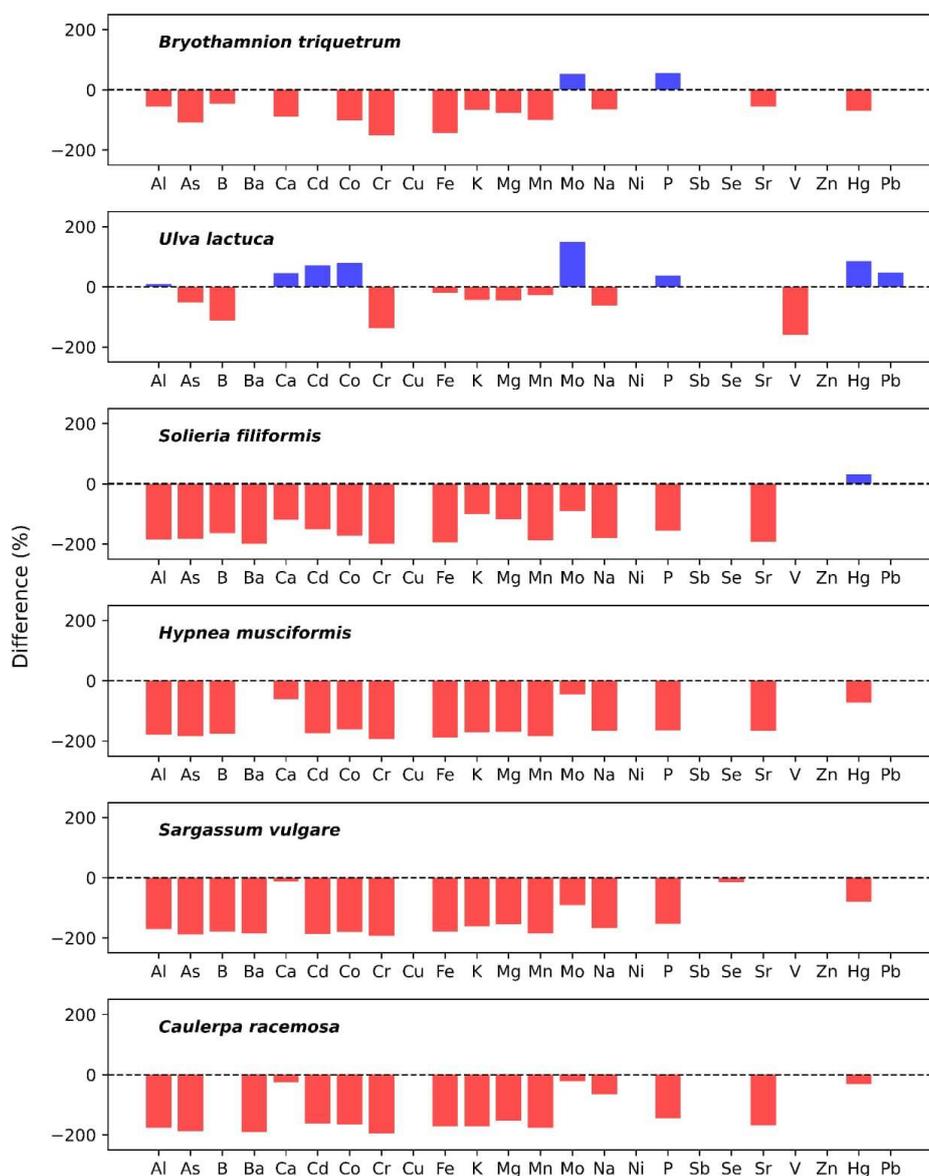


Figura 6: Diferença percentual dos teores dos elementos nas diferentes estações do ano (chuvoso e seco).

A Figura 6 mostra a diferença percentual entre os períodos seco e chuvoso, tendo o período chuvoso como referencial. É possível notar que realmente houve uma diminuição das concentrações de maneira geral, sendo a *Ulva lactuca* a espécie que mais

destoa deste padrão, mas que teve suas concentrações aumentadas em apenas 33% dos elementos analisados.

O vanádio apresentou resultados excepcionais por ter suas concentrações maiores durante o período seco, já que no chuvoso a maioria das espécies obteve concentrações de vanádio abaixo do limite. Já a concentração de mercúrio aumenta no período seco somente nas espécies *Ulva lactuca* e *Solieria filiformis*, que pode ser explicado pela composição química dos principais carboidratos dessas algas, que contêm grande concentração de grupos sulfonados que podem interagir melhor com o Hg.

Por fim, os resultados também podem ser dispostos de maneira a mostrar as concentrações decrescentes dos elementos em cada macroalga, em cada estação, como mostra a Tabela 4:

Tabela 4: Quantidade decrescente de cada elemento em amostras de macroalgas marinhas nas estações chuvosa e seca.

<b>Espécie</b>	<b>Estação chuvosa</b>	<b>Estação seca</b>
<i>Sargassum vulgare</i>	K>Na>Ca>Mg>Al>Fe>P>B>Mn>As>Ba> *Ni, Pb, Sr e V <LD	Ca>K>Na>Mg>Al>P>Sr>Fe>B>Mn> As>Ba>Hg>V>Se>Mo>Cr>Co>Cd *Cu, Ni, Pb, Sb e Zn <LD
<i>Caleurpa racemosa</i>	Na>Ca>K>Mg>Al>Fe>P>Sr>Mn>B>As> Zn>Ba>Cr>Cu>Co>Cd>Se>Mo>Hg>Sb *Ni, Pb e V <LD	Na>Ca>K>Mg>P>Al>Fe>Sr>Mn>As >V>Mo>Hg>Ba>Co>Cd>Cr> *B, Cu, Ni, Pb, Sb, Se e Zn <LD
<i>Ulva lactuca</i>	Na>Mg>K>Ca>P>Al>Fe>B>Sr>V>Zn>Mn>As>Ba>Cu>Cr>Ni>Co>Se>Pb>Cd>Mo>Hg>Sb	Mg>Na>K>Ca>P>Al>Fe>Sr>B>Mn> V>As>Mo>Co>Cd>Pb>Cr>Hg *Ba, Cu, Ni, Sb, Se e Zn <LD
<i>Solieria filiformis</i>	K>Na>Ca>Mg>Fe>Al>P>B>Sr>Mn>Ba> Zn>As>Cr>Cu>Co>Mo>Cd>Sb>Hg *Ni, Pb, Se e V <LD	K>Ca>Mg>Na>P>Al>Fe>B>Se>Mn> As>V>Mo>Hg>Co>Ba>Cd *Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se e Zn <LD

<i>Hypnea</i>	K>Na>Ca>Mg>Al>P>Fe>B>Sr>Mn>Zn>	Ca>K>Na>Mg>P>Al>Fe>B>Sr>Mn>
<i>musciformis</i>	As>Ba>Cr>Cu>Co>Hg>Mo>Cd>Se *Ni, Pb, Sb e V <LD	V>As>Hg> Mo>Co>Cr>Cd *Ba, Cu, Ni, Pb, Sb, Se e Zn <LD
<i>Bryothaminion</i>	K>Na>Ca>Mg>Fe>Al>P>B>Mn>Sr>As>	K>Na>Ca>Mg>P>Al>Fe>B>Sr>Mn>
<i>triquetrum</i>	Zn>Ba>Cr>Cu>Co>Se>Mo>Cd>Hg *Ni, Pb, Sb e V <LD	As>V>Mo>Cr>Co>Cd>Hg *Ba, Cu, Ni, Pb, Sb e Se <LD
<i>Gracilaria</i>	K>Na>Ca>Mg>P>Al>Fe>B>Sr>Mn>Zn>	
<i>birdiae</i>	As>Ba>Cr>Cu>Co>Cd>Mo>Hg *Ni, Pb, Sb, Se e V <LD	

---

A partir da Tabela 4, é possível confirmar a maior presença dos elementos Ca, K, Mg e Na, que estão sempre entre os 4 elementos com maiores concentrações em todas as macroalgas, em ambas as estações. Os próximos elementos são P, Al e Fe, que se alternam nas próximas três colocações. Conclui-se essa análise quantitativa através da Figura 7, que evidenciam as quantidades relativas dos elementos em cada estação (a relatividade foi realizada dentro de cada classificação).

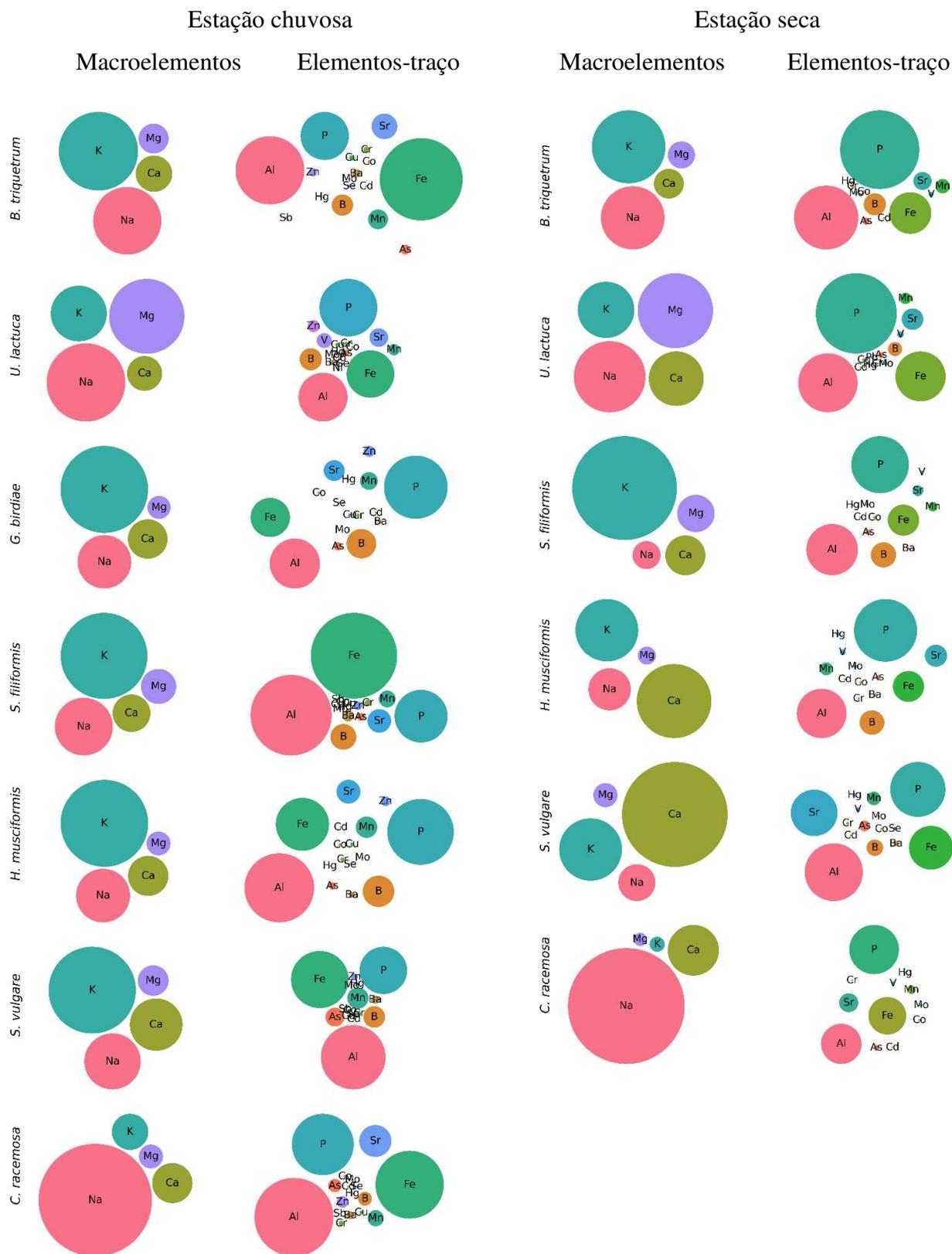


Figura 7: Gráfico de bolha do nível de distribuição da concentração de Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sr, V and Zn em amostras de nas estações chuvosa e seca.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 2 e Tabela 3 e na Figura 6 especialmente, é possível verificar que as concentrações dos elementos, em geral, foram maiores no período chuvoso, com algumas exceções, principalmente na espécie *Ulva lactuca*. Os elementos quantificados podem ser oriundos de fontes naturais, como intemperismo e erosão, mas também de fontes antrópicas, como despejo de esgoto, escoamento superficial e lixiviação de lixões (GHOSN *et al.*, 2020). Entretanto, a concentração de poluentes e o índice de qualidade da água podem variar sazonalmente por diversos fatores, entre eles a precipitação, que aumenta a vazão dos rios e aporte de poluentes (SALLES *et al.*, 2016).

Não há consenso na literatura sobre as concentrações serem mais altas no período chuvoso ou no período seco, já que a sazonalidade da precipitação pode ser insuficiente para chegar a uma conclusão pontual por haver inúmeros outros parâmetros ambientais e mudanças nas condições ecológicas que influenciam a composição, ocorrência e abundância das macroalgas, como variação na densidade e qualidade da luz, temperatura, salinidade, correntes marinhas, disponibilidade de nutrientes etc. (KUMAR *et al.*, 2021). Entretanto, é possível fazer uma comparação entre os tipos de amostras analisadas. Milazzo *et al.* (2014) realizou uma análise de metais em sedimento, biota e água coletados em uma zona de estuário, na Bahia. As concentrações encontradas na análise da água foram maiores no período seco, enquanto no sedimento e na biota foram maiores no período chuvoso. Esses resultados inferem que durante o período chuvoso, geralmente, há uma maior diluição dos poluentes na água superficial (o que faz as concentrações de poluentes na água serem mais baixos), enquanto há uma tendência dos seres marinhos a bioacumular os poluentes carregados pelo maior fluxo de água gerado na estação chuvosa. Mourad *et al.* (2019) também mostra, em sua análise, que os resultados são diferentes para análises de água, sedimento e algas coletadas no mesmo local. Ometto *et al.* (2018) analisou macroalgas em diferentes estações (chuvosa e seca) e trouxe a conclusão de que a acumulação de metais tóxicos nas macroalgas marinhas tem relação com a concentração de metais pesados na água – que, por sua vez, se relaciona com mudanças temporais que ocasionam suspensão de sedimentos e fontes pontuais de poluição.

No Ceará, em especial, as diferenças nas concentrações podem ser evidenciadas pelo fato das estações serem bastante definidas. Segundo os dados disponibilizados pela FUNCEME (Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos), o período chuvoso de 2022 acumulou uma média de 952,2mm de chuva, cerca

de 15% superior ao esperado, enquanto o período seco registrou uma média pluviométrica de 17,7mm entre os meses de agosto a novembro. O gráfico abaixo reforça a marcação das estações no estado:

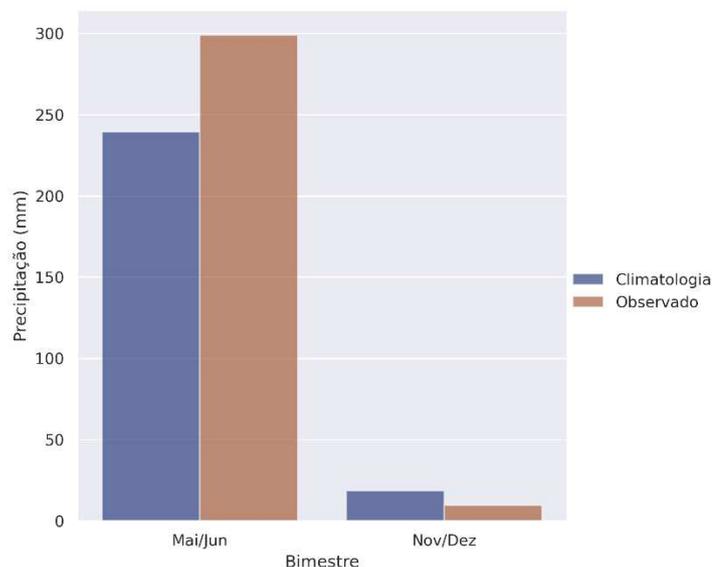


Figura 8: Precipitação esperada e precipitação acumulada nos meses anteriores à coleta das macroalgas do ano de 2022.

Foram realizados testes  $t$  de student para verificar se os resultados dos períodos chuvoso e seco são estatisticamente semelhantes entre si através da fórmula:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_c \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}}$$

Onde  $\bar{x}_1$  e  $\bar{x}_2$  são as médias da primeira e segunda coleta, respectivamente,  $s_c$  é o desvio padrão combinado das amostras e  $n_1$  e  $n_2$  o número de replicatas dos períodos chuvoso e seco. Dentre as espécies e elementos que apresentaram concentrações acima do limite de detecção em ambos os períodos, a espécie *Bryothamnion triquetrum* mostrou concentrações estatisticamente semelhantes dos elementos B e Cd; a espécie *Ulva lactuca* apresentou concentrações de Ca, Al, Sr estatisticamente semelhantes; *Solieria filiformis* apresentou concentrações de Hg semelhantes; *Sargassum vulgare* mostrou concentrações de Ca semelhantes; e *Caulerpa racemosa* apresentou concentrações de Ca e Hg semelhantes entre os períodos.

De maneira geral, os resultados da Tabela 2 e 3 mostram que os teores dos elementos Ca, K, Mg e Na foram majoritários para todas as espécies de macroalgas estudadas, em ambas as estações. Com esses resultados, é possível discutir o valor

nutricional destas algas, destacando que Ca, K e Mg são minerais importantes para nutrição humana.

Chamamos atenção, também, para as altas concentrações de Al encontradas no período chuvoso, não registradas anteriormente na literatura. Além da relação com o maior fluxo de água carreando poluentes, pontua-se a localização de coleta de macroalgas próximo ao Porto do Pecém, um complexo industrial que pode carrear poluentes descartados através da maré que segue em direção a Flecheiras.

#### 4.4 Filo Phaeophyta (algas marrons)

A espécie *Sargassum vulgare* é conhecida por representar cerca de 10% da alimentação japonesa, onde pode ser consumida crua como salada ou cozida em leite de coco (OYESIKU & EGUNYOMI, 2014) e possui boas quantidades de aminoácidos essenciais (SAMARATHUNGA *et al.*, 2023). Por isso, vale destacar o potencial nutricional desta macroalga na alimentação, que se apresenta como uma ótima fonte de Ca (14932 mg kg<sup>-1</sup> e 9539 mg kg<sup>-1</sup> nos períodos chuvoso e seco, respectivamente) e K (41676 mg kg<sup>-1</sup> e 4545 mg kg<sup>-1</sup>, nos períodos chuvoso e seco respectivamente) além de possuir baixa concentração de Na (no período chuvoso apresentou 17167 mg L<sup>-1</sup>, a menor concentração entre todas as espécies).

Entretanto, esta espécie também se destaca pelas altas concentrações de Hg e As (1,47 mg kg<sup>-1</sup> e 172 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente) elementos inorgânicos presentes na lista de poluentes prioritários do Clean Water Act da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. Isso leva a discussão para uma interseção entre os cenários alimentício e ambiental, já que esses elementos também são destacados como prioridade de remoção do meio ambiente (WHO, 2010; EPAUS, 2009) por suas toxicidades. As espécies inorgânicas de arsênio, As(III) e As(V), são classificadas como carcinogênicas para humanos de acordo com a IARC (International Agency for Research on Cancer), e as formas inorgânica e orgânica de mercúrio são tóxicas para organismos, sendo o metilmercúrio a forma mais tóxica, e a intoxicação por Hg causa principalmente distúrbios neurológicos (BOENING, 2000).

Os resultados da análise da espécie *Sargassum vulgare* pode se justificar pelo fato de as algas marrons, como as do gênero *Sargassum*, possuem o histórico de conseguirem capturar tanto macronutrientes quanto elementos tóxicos – e os resultados das análises mostrados nas Tabelas 2 e 3 seguem essa tendência. A capacidade de bioacumulação das macroalgas depende de muitos fatores como pH, temperatura,

concentração de poluentes, atividade metabólica das macroalgas. O mecanismo envolvido na bioabsorção de poluentes pelas macroalgas marrons, geralmente, é a troca iônica, que envolve principalmente a atração eletrostática entre grupos funcionais na parede celular (CORACAO *et al.*, 2020). A união de metais catiônicos depende da presença de grupos hidroxila, carboxila, amino e sulfato, que são grupos predominantes nas paredes das algas marrons (UNGUREANU *et al.*, 2018). Albuquerque *et al.* (2020) e Santos-Silva *et al.* (2018) em seus respectivos estudos também concluíram que as macroalgas marrons possuem maior capacidade de acumular As. Neste caso, o arsênio não está presente na macroalga em forma catiônica. Então acredita-se que possa ocorrer a absorção do arsênio pelos canais de fósforo, por possuírem propriedades químicas semelhantes e os dois estarem em forma de ânion. Sabe-se que poucos organismos aquáticos têm vias de absorção específicas de arsênio, contudo As(V) e As(III) são quimicamente semelhantes aos nutrientes necessários, então a absorção de arsênio acaba sendo realizada de forma “acidental” através de diversos tipos de transportadores e, neste caso, o transportador pode ser o do fósforo por semelhança química. Além disso, o arsênio consegue “imitar” substratos naturais visados por alguns transportadores, tanto que o As(V) pode até substituir fosfato em biomoléculas (ZHANG, 2022).

Devido ao seu potencial como bioindicador de contaminação, estudos para aplicação das macroalgas do gênero *Sargassum* como sorventes para a captura de poluentes presentes no ecossistema costeiro vem sendo desenvolvidos. Isso foi relatado por Saldarriaga-Hernandez (2020) e Van Tussenbroek (2017) em seus estudos, e ressaltaram ainda a vantagem das algas serem um recurso renovável – inclusive por apresentar uma alta proliferação em alguns locais –, além de ser de baixo custo e natural.

#### **4.5 Filo Chlorophyta (algas verdes)**

A espécie *Caulerpa racemosa* foi a única que não se destacou no aspecto nutricional por apresentar baixa quantidade de K (9931 mg kg<sup>-1</sup> e 758 mg kg<sup>-1</sup> no período chuvoso e seco, respectivamente) e pelas suas concentrações de magnésio, que foram, entre todas as espécies, a menor no período chuvoso e 2º menor no período seco (4225 mg kg<sup>-1</sup> e 569 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente) atreladas a uma alta concentração de sódio (100082 mg kg<sup>-1</sup> e 50876 mg kg<sup>-1</sup> no período chuvoso e seco, respectivamente). No período chuvoso, quando a espécie apresentou maior quantidade de sódio, com a ingestão de menos de 23g desta espécie, o limite de ingestão diária de sódio já é atingido, enquanto

esta mesma quantidade representa menos de 30% da ingestão diária recomendada (RDA) de Mg e cerca de somente 5% da ingestão diária recomendada (RDA) de K de um adulto (IOM, 1997) (IOM, 2005) (IOM, 2011) (WHO, 2012) (NIH, 2013). A mesma espécie também apresentou menor potencial como fertilizante, por apresentar baixas concentrações de potássio e magnésio entre as macroalgas, além de fósforo.

Já a espécie *Ulva lactuca* se destaca principalmente no cenário ambiental devido a concentração de vanádio encontrada na espécie. Há na literatura um estudo feito por Diop (2015) que caracteriza quimicamente a espécie *Ulva lactuca* – coletada na costa do Senegal – considerando 11 elementos químicos, sendo 10 deles presentes também na nossa pesquisa. Diop fez análises no período chuvoso e no período seco, e comparando as médias encontradas na espécie do Senegal e na espécie coletada em solo cearense, os valores são bastante próximos – o que já era esperado por ambos os locais estarem na mesma faixa de oceano além de pertencerem a mesma classificação climática de acordo com a Classificação Climática de Koppen (PEEL, FINLAYSON & MCMAHON, 2007).

É importante ressaltar, entretanto, que houve uma diferença expressiva na concentração de vanádio entre as amostras da espécie *Ulva lactuca* no trabalho de Diop (2015) e o dados obtidos neste trabalho, principalmente durante o período chuvoso (9,24 mg kg<sup>-1</sup> e 46,37 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente). É possível justificar essa diferença pelo fato de que os locais de onde as macroalgas foram coletadas no continente africano são distantes de onde são desenvolvidas atividades antrópicas. Em contrapartida, as amostras de macroalgas deste trabalho foram coletadas em região do Brasil onde há relatos recentes de óleo encontrado nas praias decorrente de um acidente de derramamento de óleo no ano de 2019 (LOPES, 2021). Visto que o V é um componente do óleo cru, isso explicaria as concentrações deste elemento mais expressivas comparadas às amostras do Senegal (OSUJI; ADESIYAN, 2005) (RHEDER, 2015).

No período chuvoso, as outras espécies de macroalgas estudadas apresentaram concentração de V abaixo do limite de quantificação, mesmo tendo sido coletadas no mesmo local da espécie *Ulva lactuca*. Durante o período seco, a diferença das concentrações de vanádio entre as amostras senegalesas e brasileiras não foi tão expressiva, entretanto, entre as espécies brasileiras, a *Ulva lactuca* continuou em destaque na concentração de vanádio (5,2 mg kg<sup>-1</sup>), chegando a ser cerca de 10 vezes maior do que a concentração do elemento nas outras espécies.

Como já mencionado anteriormente, as macroalgas podem ser utilizadas com finalidade de biomonitoramento de ambientes marinhos e o gênero *Ulva* é conhecido por

ser um indicador de contaminação por metal. Essa função está relacionada às características das paredes celulares deste gênero de macroalgas que se envolvem diretamente na adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos. Em especial, as paredes celulares de macroalgas verdes do gênero *Ulva* são feitas de uma fração polissacarídica descrita como um polieletrólito altamente carregado, chamado Ulvan (Figura 3), que são altamente sulfatados e compostos essencialmente por ramnose 3-sulfato, xilose, xilose 2-sulfato, unidades de ácido glucurônico e ácido idurônico. O polieletrólito Ulvan presente na estrutura da *Ulva lactuca* é composto por 47% de carboidratos totais, 23,2% de ácidos urônicos, 29,9% de cinzas, 17,1% de grupos sulfato e 1,0% de N<sub>2</sub>. Esta característica especial dá o título de bioindicador de contaminação antrópica à *Ulva lactuca*, que pode justificar o fato de ter sido a única espécie a apresentar concentração de vanádio significativa. (VILLARES, 2002) (ARECO et. al, 2021) (PENGZHAN et. al, 2003).

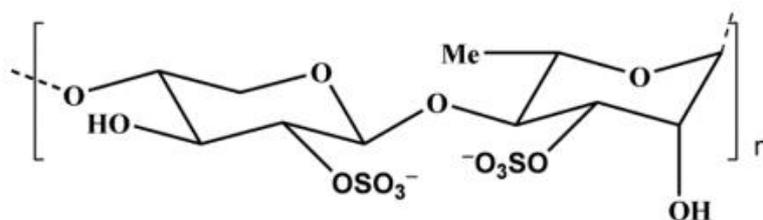


Figura 9: Estrutura genérica do polieletrólito Ulvan

Fonte: YU-QING. *et al.*, 2016

Reforçando a fama de bioindicador de metal, a *Ulva lactuca* chamou atenção por mais que dobrar a concentração de mercúrio entre o período chuvoso e seco, enquanto quase todas as espécies reduziram a concentração, e ainda foi a única espécie a quantificar chumbo em ambas as estações. Também podemos destacar a quantidade de Mg encontrada na *Ulva lactuca*, bem maior do que o quantificado nas outras espécies. Magnésio faz parte da composição da clorofila, que são mais presentes em macroalgas verdes, quando comparado às macroalgas de outros filos. O alto valor de magnésio quantificado, já esperado devido a relação direta com a quantidade de clorofila, pode se relacionar com o potencial antioxidante da espécie *Ulva lactuca* já documentado na literatura (PRASEDYA *et al.*, 2019) (NEGREANU-PIRJOL *et al.*, 2020).

A atividade antioxidante da *Ulva lactuca* tem atraído a atenção dos pesquisadores devido às demandas crescentes das indústrias alimentícia e farmacêutica para a produção de bioativos naturais compostos de recursos renováveis. Várias investigações revelaram que

polissacarídeos sulfatados presentes em macroalgas verdes (ex. *Ulva*) exercem atividades antioxidantes *in vitro* significativas (ZHANG, 2010) (YAICH, 2017).

Sekhouna *et al.* (2021) estudaram a aplicação da espécie *Ulva lactuca* como biofertilizante, e os resultados mostraram que o biofertilizante melhora e promove a germinação e o crescimento das plantas. O aumento da biomassa e concentrações de pigmentos biossintéticos, bem como o acúmulo de proteína total, também já foram registrados com a utilização da espécie *Ulva lactuca* como biofertilizante (Sridhar & Rengasamy, 2002). Mahmoud *et al.* (2019) estudou o efeito do extrato da espécie *Sargassum vulgare* e a classificou como boa estimulante natural para crescimento vegetal, rendimento de folhas e raízes.

#### 4.6 Filo Rhodophyta (algas vermelhas)

A espécie *Bryothamnion triquetrum* se destaca no cenário nutricional pelo seu potencial antioxidante, o que pode protagonizar também os cenários de aplicações industriais e farmacêuticas. A capacidade antioxidante de uma substância deve-se à capacidade de transferir de átomos de hidrogênio ou de elétrons, e pode ser categorizada de acordo com o mecanismo de ação (FERNANDO *et al.*, 2016). A espécie *Bryothamnion triquetrum* mostrou alta concentração de metais (se comparada às outras espécies), de maneira geral, em ambas as estações. O mecanismo de ação que pode estar envolvido é o poder de quelação de íons metálicos, especialmente ferro, presente nesta espécie, que já vêm sendo estudado por pesquisadores (VASCONCELOS *et al.*, 2019) (NOVOA *et al.*, 2021). A espécie reforça a presença do poder de quelação de íons metálicos ao se destacar também na concentração de alumínio principalmente em período chuvoso, apresentando concentrações de ordem não registradas anteriormente na literatura.

Teores elevados de Ca, K, Mg encontrados nas espécies, além de serem valiosos na qualidade nutricional das macroalgas, podem também ser um indicativo de que as espécies de macroalgas estudadas podem ter potencial para serem utilizadas como biofertilizantes, como já há registros na literatura (SAFINAZ & RAGAA, 2013) (CHARTTEJEE, 2017) (DAS, 2019) (VENKATARAMAN, 2017). Bons fertilizantes precisam de altas quantidades de macronutrientes primários (nitrogênio, fósforo e potássio), macronutrientes secundários (cálcio, magnésio e enxofre) e, já em menor quantidade, também são necessários os micronutrientes (boro, zinco, cobre, ferro, manganês, cloro e molibdênio), além de inúmeros aminoácidos que incorporam uma

composição eficiente na melhoria de processos fisiológicos em diversos cultivos (PEDRO *et al.*, 2022) (FERREIRA *et. al.*, 2020). Além da presença dos macronutrientes, fatores biológicos como a presença de elementos traço e de metabólitos semelhantes aos reguladores de crescimento de plantas também devem ser levadas em consideração para avaliar seu potencial como biofertilizante. Gêneros aqui analisados como *Ulva*, *Sargassum* e *Gracilaria* já são historicamente utilizadas como biofertilizantes devido a essas características (GIRI, 2019) (SILVA *et al.*, 2019) (SEKHOUNA *et al.*, 2021).

Todas as espécies de macroalgas analisadas se destacaram nas concentrações de potássio, magnésio e cálcio quantificadas, em especial *Bryothamnion triquetum*, *Hypnea musciformis*, *Solieria filiformis* e *Gracilaria birdiae* por suas concentrações de potássio elevadas – e todas pertencem ao filo das algas vermelhas, o que pode indicar uma propensão deste filo a ser protagonista no que tange à utilização das macroalgas como biofertilizantes. Rao e Chatterjee (2014) estudaram os extratos das espécies *Gracilaria textorri* e *Hypnea musciformis* como biofertilizantes e ambas apresentaram bons resultados, que pode variar dependendo da concentração utilizada nos extratos.

A espécie *Solieria filiformis*, em especial, possui a maior concentração de potássio e a segunda maior concentração de magnésio, mostrando um enorme potencial como fertilizante.

## 5 CONCLUSÕES

As sete espécies de algas marinhas estudadas neste trabalho apresentaram diferentes perfis de elementos inorgânicos, embora, das sete espécies, seis tenham sido coletadas no mesmo local. Em geral, Ca, K, Na, Mg e P foram os elementos predominantes nas amostras de algas marinhas, mostrando potencial para uso como fertilizante e como alimento na dieta humana. Para essa última finalidade, as amostras também se destacaram pela presença dos microminerais Cu, Fe, Mn e Zn. Entretanto, estudos sobre a biodisponibilidade desses minerais para o corpo humano devem ser realizados para fornecer informações mais precisas sobre seu potencial como fonte desses nutrientes. Deve-se ressaltar que o *Sargassum vulgare* apresenta teores significativos de As e Hg, elementos potencialmente tóxicos; e a *Caulerpa racemosa* tem uma alta concentração de Na. A *Ulva lactuca* se destacou por sua alta concentração de V, possivelmente atribuída ao derramamento de óleo na costa brasileira em 2019.

Em geral, os níveis de conteúdo elementar nas amostras de macroalgas foram maiores na estação chuvosa, mas estudos de longo prazo devem ser realizados para confirmar a influência da sazonalidade na composição elementar das macroalgas.

## REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, Caroline Rodrigues. **Avaliação de elementos essenciais e tóxicos em algas marinhas comestíveis e em seus derivados usados na indústria alimentícia**. 2020. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.
- ANDRADE, D. F.; ROCHA, M. S. A toxicidade do arsênio e sua natureza. **Revista Acadêmica Oswaldo Cruz**. Ano, v. 3, p. 102-111, 2016.
- ARAUCO, B. *et al.* Consumo de algas en el Perú. **Círculo de Investigación de Tecnología y Nutrición para el Aprovechamiento Pesquero**, La Molina, Peru. P. 22. 2020.
- ARORI, M. K. *et al.* Potential of seaweeds (*Hypnea cornuta* and *Hypnea musciformis*) in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) fingerlings diets. **Int J Fish Aquat Stud**, v. 7, p. 103-107, 2019.
- ANDRÉ, J. P.; O verde não era esperança. Abril, Braga, 2012. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/55622574.pdf>. Acesso em 12 de janeiro de 2023.
- ARECO, María M.; SALOMONE, Vanesa N.; DOS SANTOS AFONSO, María. Ulva lactuca: A bioindicator for anthropogenic contamination and its environmental remediation capacity. **Marine Environmental Research**, v. 171, p. 105468, 2021.
- ARGUELLES, E. D. L. R. *et al.* Chemical composition and in vitro antioxidant and antibacterial activities of *Sargassum vulgare* C. Agardh from Lobo, Batangas, Philippines. **J. Int. Soc. Southeast Asian Agric. Sci**, v. 25, p. 112-122, 2019.
- ASENCIOS, Y. J. O. *et al.* Characterization of seaweeds collected from Baixada Santista litoral, and their potential uses as biosorbents of heavy metal cations. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, v. 21, n. 1, p. IA2600-IA2600, 2022.
- BARRA, C. M. *et al.* Especificação de arsênio-uma revisão. **Química Nova**, v. 23, p. 58-70, 2000.
- BOENING, Dean W. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. **Chemosphere**, v. 40, n. 12, p. 1335-1351, 2000.
- BORGES, B. M. M. N. *et al.* Métodos de determinação da matéria seca e dos teores de macronutrientes em folhas de alface. **Revista Trópica**, v. 5, p. 12-16, 2011.
- BOSE-O'REILLY, S. *et al.* Mercury exposure and children's health. **Current problems in pediatric and adolescent health care**, v. 40, n. 8, p. 186-215, 2010.
- BRASIL. Instituto Nacional de Metrologia. Orientação sobre validação de métodos analíticos. Brasília: INMETRO, 2020. Disponível em: [http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa\\_link.asp?seq\\_tipo\\_documento=5&cod\\_uo\\_numeracao=00774&num\\_documento=008](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa_link.asp?seq_tipo_documento=5&cod_uo_numeracao=00774&num_documento=008)
- Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Guia de validação e controle de qualidade analítica: fármacos em produtos para alimentação e medicamentos veterinários. Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília: Mapa/ACS, 2011. 72 p. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/lfda/arquivos-publicacoes-laboratorio/guia-de-validacao-controle-de-qualidade-analitica.pdf/@@download/file>

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. **Química: a ciência central**. Pearson, 12ª edição, 2012.

DE CARVALHO, G. G. A. *et al.* Influence of particle size distribution on the analysis of pellets of plant materials by laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 105, p. 130-135, 2015.

CAI, J. *et al.* Seaweeds and microalgae: an overview for unlocking their potential in global aquaculture development. **FAO Fisheries and Aquaculture Circular**, n. 1229, 2021.

CARVALHO, A.B. **Economia do mar: conceito, valor e importância para o Brasil**. (Tese de Doutorado). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil. 2018.

CAUSSY, D. *et al.* Lessons from case studies of metals: investigating exposure, bioavailability and risk. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 56, p. 32-44, 2003.

CHATTERJEE, A. *et al.* Role of algae as a biofertilizer. **Algal green chemistry**. Elsevier, p. 189-200. 2017.

CHINA. National Food Safety Standard of Maximum Levels of Contaminants in Foods. 2013.

CIRCUNCISÃO, A. R. *et al.* Minerals from macroalgae origin: Health benefits and risks for consumers. **Marine drugs**, v. 16, n. 11, p. 400, 2018.

COELHO, M. S. *et al.* Potential utilization of green tide-forming macroalgae from Patos Lagoon, Rio Grande-RS, Brazil. **Journal of Aquatic Food Product Technology**, v. 25, n. 7, p. 1096-1106, 2016.

CORACAO, A. C. S. *et al.* What do we know about the utilization of the Sargassum species as biosorbents of trace metals in Brazil?. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103941, 2020.

COTAS, J. *et al.* A comprehensive review of the nutraceutical and therapeutic applications of red seaweeds (Rhodophyta). **Life**, v. 10, n. 3, p. 19, 2020.

DA COSTA, C. S. G. Caracterização química de algas disponíveis comercialmente para consumo humano. Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química. Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química. 2014.

DAS, P. *et al.* Potential applications of algae-based bio-fertilizer. **Biofertilizers for sustainable agriculture and environment**, p. 41-65, 2019.

DA SILVA FILHO, L. H. R. Desenvolvimento de adsorventes a partir de algas arribadas para tratamento de efluentes contendo corantes industriais. Tese de Doutorado, Universidade Tiradentes, Aracajú. 2020.

DE PAULA, F. *et al.* Emissões naturais e antrópicas de metais e nutrientes para a bacia inferior do Rio de Contas, Bahia. **Química Nova**, v. 33, p. 70-75, 2010.

DEVANEY, B. L.; BARR, S. I. DRI, EAR, RDA, AI, UL: Making sense of this alphabet soup. **Nutrition Today**, v. 37, n. 6, p. 226-232, 2002.

DEVAULT, D. A. *et al.* Micropollutant content of Sargassum drifted ashore: arsenic and chlordecone threat assessment and management recommendations for the Caribbean. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 44, p. 66315-66334, 2022.

DIAZ, C. J. *et al.* Developing algae as a sustainable food source. **Frontiers in Nutrition**, v. 9, p. 3147, 2023.

DOYLE, M. E.; GLASS, K. A. Sodium reduction and its effect on food safety, food quality, and human health. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 9, n. 1, p. 44-56, 2010.

EDWARDS, M., Hanniffy, D., Heesch, S. *et al.* Macroalgae Fact-sheets. Irish Seaweed Research Group, Ryan Institute, NUI Galway, p. 40. 2012.

EL BOUKHARI, M. E. M. *et al.* Trends in seaweed extract based biostimulants: Manufacturing process and beneficial effect on soil-plant systems. **Plants**, v. 9, n. 3, p. 359, 2020.

EPA, U. S. Occurrence of contaminants of emerging concern in wastewater from nine publicly owned treatment works. Washington, DC: EPA-821-R-09-009, 2009. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-11/documents/occurrence-cec-wastewater-9-treatment-work.pdf>

EVANS, F. D.; CRITCHLEY, A. T. Seaweeds for animal production use. **Journal of applied phycology**, v. 26, p. 891-899, 2014.

FARIA, F. A. Determinação de ferro em fertilizante por ICP-OES e FAAS: avaliação e estudo de caso dos métodos analíticos. 2022. 54 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

FARIAS, J. DOS S. *et al.* Especificação química de arsênio inorgânico no estuário da Laguna dos Patos (RS, Brasil). **Química nova**, v. 35, p. 1401-1406, 2012.

FAUSTINO, M. G.; COTRIM, M. E. B. Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de metais em amostras de água por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES). Dissertação – Mestrado em Ciências (Tecnologia Nuclear), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

FEITOSA, A. M. B. S. Trocas gasosas, fluorescência da clorofila e crescimento de alfafa em resposta ao alumínio, ao pH e à relação cálcio: magnésio. 2002. Dissertação de Mestrado – Microbiologia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

FERNANDO, I. P. S. *et al.* Antioxidant activity of marine algal polyphenolic compounds: a mechanistic approach. **Journal of medicinal food**, v. 19, n. 7, p. 615-628, 2016.

FERREIRA, G. S. *et al.* Algas arribadas da Praia do Pacheco, Ceará. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 15, n. 2, p. 208-214, 2020.

FIORENTINI, D. *et al.* Magnesium: biochemistry, nutrition, detection, and social impact of diseases linked to its deficiency. **Nutrients**, v. 13, n. 4, p. 1136, 2021.

FJÆRE, Even *et al.* Iodine Bioavailability and Accumulation of Arsenic and Cadmium in Rats Fed Sugar Kelp (*Saccharina latissima*). **Foods**, v. 11, n. 24, p. 3943, 2022.

FLORENCE, T. M.; BATLEY, G. E.; BENES, P. Chemical speciation in natural waters. **Crit. Rev. Anal. Chem.** v. 9, p. 219–296, 1980.

FONSECA, J. A. **Aplicação de algas na indústria alimentar e farmacêutica**. 63 p. Dissertação - Mestrado Integrado em Ciências Farmacêuticas. Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade Fernando Pessoa, Porto. 2016.

GHOSH, R.; BANERJEE, K.; MITRA, A. Seaweeds in the Lower Gangetic Delta. **Handbook of Marine Macroalgae: Biotechnology and Applied Phycology**. 2012.

GHOSH, M. *et al.* Seasonal and spatial variability of trace elements in livers and muscles of three fish species from the Eastern Mediterranean. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 12428-12438, 2020.

GIRI, B. *et al.* Biofertilizers for sustainable agriculture and environment. Cham: Springer International Publishing, p. 355, 2019.

GONTIJO, B.; BITTENCOURT, F. Arsênio: uma revisão histórica. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 80, p. 91-95, 2005. HUGHES, M. F. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. **Toxicology Letters**, v. 133, n. 1, p. 1-16, 2002.

HADDY, F. J.; VANHOUTTE, P. M.; FELETOU, M. Role of potassium in regulating blood flow and blood pressure. **American Journal of Physiology-Regulatory, Integrative and Comparative Physiology**, v. 290, n. 3, p. R546-R552, 2006.

HOEK, C.; MANN, D.; JAHNS, H. M. Algae: an introduction to phycology. **Cambridge university press**, 1995.

IBRAHIM, W. M.; HASSAN, A. F.; AZAB, Yahia A. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by *Ulva lactuca* activated carbon. **Egyptian journal of basic and applied sciences**, v. 3, n. 3, p. 241-249, 2016.

INSTITUTE OF MEDICINE (IOM). Dietary Reference Intakes for Water, Potassium, Sodium, Chloride, and Sulfate. Washington, DC: The National Academies Press, 2005. Disponível em: <https://www.nap.edu/catalog/10925/dietary-reference-intakes-for-water-potassium-sodium-chloride-and-sulfate>.

INSTITUTE OF MEDICINE (IOM). Dietary Reference Intakes for Calcium, Phosphorus, Magnesium, Vitamin D, and Fluoride. Washington, DC: The National Academies Press, 1997. Disponível em: <https://www.nap.edu/catalog/5776/dietary-reference-intakes-for-calcium-phosphorus-magnesium-vitamin-d-and-fluoride>

JACKSON, W. F. Potassium channels in regulation of vascular smooth muscle contraction and growth. **Advances in Pharmacology**, v. 78, p. 89-144, 2017.

JI, Y.; GAO, K.. Effects of climate change factors on marine macroalgae: A review. **Advances in marine biology**, v. 88, p. 91-136, 2021.

JOVENTINO, F. P.; DANTAS, N. P.; MARASCHIN, C. D. H. Distribuição de algas marinhas no litoral de Fortaleza, Ceará, Brasil. 1998.

KHAN, M. I.; SHIN, J. H.; KIM, J. D.. The promising future of microalgae: current status, challenges, and optimization of a sustainable and renewable industry for biofuels, feed, and other products. **Microbial cell factories**, v. 17, n. 1, p. 1-21, 2018.

KHAN, S. R. *et al.* Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES): a powerful analytical technique for elemental analysis. **Food Analytical Methods**, p. 1-23, 2022.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de Preparo de Amostras Para Análise**

**Elementar**. 2ª edição. São Paulo: EditSBQ, 2019.

KUMAR, M. *et al.* Algae as potential feedstock for the production of biofuels and value-added products: Opportunities and challenges. **Science of the Total Environment**, v. 716, p. 137116, 2020.

KUMAR, K. S. *et al.* Influence of seasonal variation on chemical composition and nutritional profiles of macro-and microalgae. **Recent Advances in Micro and Macroalgal Processing: Food and Health Perspectives**, p. 14-71, 2021.

KURFÜRST, U. Solid sample analysis: direct and slurry sampling using GF-AAS and ETV-ICP. **Springer Science & Business Media**. Alemanha: 2013.

LADEIRA, A. C. Q. *et al.* Especificação química e sua importância nos processos de extração mineral e de remediação ambiental. **Química Nova na Escola**, v. 8, n. 1, p. 18-23, 2014.

LÄHTEENMÄKI-UUTELA, A. *et al.* European Union legislation on macroalgal products. **Aquaculture International**, v. 29, p. 487-509, 2021.

LANZA, A. ; DOURADO, C. ; PINHEIRO, T. L. F. Ingestão de cálcio e densidade mineral óssea em grupos de terceira idade do município de Frederico Westphalen. **Revista de Enfermagem**, v. 8, n. 8, p. 67-78, 2012.

LAYCOCK, A. *et al.* Determination of metallic nanoparticles in biological samples by single particle ICP-MS: a systematic review from sample collection to analysis. **Environmental Science: Nano**, v. 9, n. 2, p. 420-453, 2022.

LEAL, F. *et al.* Importância da especificação de metais na avaliação do seu impacto na saúde humana – desenvolvimento de metodologias voltamétricas com eléctrodos de filme de bismuto. **Revista da Faculdade de Ciências da Saúde**. Porto: Edições Universidade Fernando Pessoa. V. 6, p. 220-230, 2009.

LEAL, M. F. C. **Determinação de Metais Pesados em Água do Mar e Algas Macroscópicas da Costa Norte de Portugal**. Dissertação - Mestrado em Química na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. 1996.

LEANDRO, A.; PEREIRA, L.; GONÇALVES, A. Diverse applications of marine macroalgae. **Marine drugs**, v. 18, n. 1, p. 17, 2019.

LEE, R E. Phycology. **Cambridge university press**, 2018.

LEWIS, L. A.; MCCOURT, R. M. Green algae and the origin of land plants. **American journal of botany**, v. 91, n. 10, p. 1535-1556, 2004.

LI, Y. *et al.* Brown algae carbohydrates: Structures, pharmaceutical properties, and research challenges. **Marine Drugs**, v. 19, n. 11, p. 620, 2021.

LOPES, B. D. Variação espacial e temporal do derramamento de óleo na costa do Ceará, Brasil (2019-2020). Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Curso de Ciências Ambientais, Fortaleza, 2021.

LOPES, J. S. Influência da adição da macroalga *Kappaphycus alvarezii* nas propriedades físicas de snacks à base de farinha de arroz. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química Industrial, Fortaleza, 2020.

- GARCÍA, J. L. L.; DE CASTRO, M. D. L. Acceleration and automation of solid sample treatment. **Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry**, v. 24, 2002.
- MAC MONAGAIL, M.; MORRISON, L. Arsenic speciation in a variety of seaweeds and associated food products. **Comprehensive Analytical Chemistry**, v. 85, p. 267–310, 2019.
- MACHADO, M. *et al.* Amino acid profile and protein quality assessment of macroalgae produced in an integrated multi-trophic aquaculture system. **Foods**, v. 9, n. 10, p. 1382, 2020.
- MAHMOUD, S. H. *et al.* Utilization of seaweed (*Sargassum vulgare*) extract to enhance growth, yield and nutritional quality of red radish plants. **Annals of Agricultural Sciences**, v. 64, n. 2, p. 167-175, 2019.
- MAHROSE, K. M.; MICHALAK, I. Seaweeds for animal feed, current status, challenges, and opportunities. **Sustainable Global Resources Of Seaweeds**. v. 1, p. 357-379, 2022.
- MAKKAR, H. P. S. *et al.* Seaweeds for livestock diets: A review. **Animal Feed Science and Technology**, v. 212, p. 1-17, 2016.
- MANDALKA, A. *et al.* Nutritional composition of beach-cast marine algae from the Brazilian coast: Added value for algal biomass considered as waste. **Foods**, v. 11, n. 9, p. 1201, 2022.
- MARCHIONI, D. M. L.; SLATER, B.; FISBERG, R. M. Aplicação das Dietary Reference Intakes na avaliação da ingestão de nutrientes para indivíduos. **Revista de Nutrição**, v. 17, p. 207-216, 2004.
- MARINHO-SORIANO, E. Seaweed biofilters: an environmentally friendly solution. **World aquaculture**, v. 38, p. 31-33, 2007.
- MARKERT, B. Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices. **The Science of the Total Environment**, 176, 45-61, 1995.
- MARINHO-SORIANO, E. Historical context of commercial exploitation of seaweeds in Brazil. **Journal of Applied Phycology**, v. 29, n. 2, p. 665–671, 2017.
- MARINHO-SORIANO, E.; CARNEIRO, M. A. A. Macroalgas marinhas: biologia, ecologia e importância econômica. **Ciências do mar: Dos oceanos do mundo ao Nordeste do Brasil**. Recife: Design Publicações, p. 90-119, 2021.
- MAWIA, A. M. *et al.* Inorganic arsenic toxicity and alleviation strategies in rice. **Journal of Hazardous Materials**, v. 408, p. 124751, 2021.
- MEISCH, Hans-Ulrich; BENZSCHAWEL, Helga. The role of vanadium in green plants. **Archives of microbiology**, v. 116, n. 1, p. 91-95, 1978.
- MESKO, M. F. *et al.* Determinação de bromo e iodo em alga marinha comestível por ICP-MS após decomposição por combustão iniciada por micro-ondas. **Química Nova**, v. 37, p. 964-968, 2014.
- MILAZZO, A. D. D. *et al.* The influence of seasonality (dry and rainy) on the bioavailability and bioconcentration of metals in an estuarine zone. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 149, p. 143-150, 2014.

MIRANDA, P. de T. de C. **A importância das algas marinhas e perspectivas econômicas para o estado do Ceará.** Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Curso de Engenharia de Pesca, Fortaleza, 1979.

MOHY EL-DIN, S. M. Temporal variation in chemical composition of *Ulva lactuca* and *Corallina mediterranea*. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 10, p. 5783-5796, 2019.

MORAIS, T. *et al.* Seaweed potential in the animal feed: A review. **Journal of Marine Science and Engineering**, v. 8, n. 8, p. 559, 2020.

MOURAD, F. A. *et al.* Use of green alga *Ulva lactuca* (L.) as an indicator to heavy metal pollution at intertidal waters in Suez Gulf, Aqaba Gulf and Suez Canal, Egypt. **Egyptian Journal of Aquatic Biology and Fisheries**, v. 23, n. 4, p. 437-449, 2019.

MÜLLER, J. M.; SANTOS, R. L.; BRIGIDO, R. V. Produção de alginato por microrganismos. **Polímeros**, v. 21, p. 305-310, 2011.

MURTY, U.S.; BANERJEE, A.K. Seaweeds: the wealth of oceans. **Handbook of Marine Macroalgae: Biotechnology and Applied**. 2012.

Phycology.

NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH *et al.* Office of Dietary Supplements. Magnesium: Fact Sheet for Health Professionals. 2013.

National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. **Dietary Reference Intakes for sodium and potassium.** Washington, DC: The National Academies Press. 2019. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK545436/>.

NEGREANU-PIRJOL, T. *et al.* Antioxidant activity correlated with chlorophyll pigments and magnesium content of some green seaweeds. **European Journal of Natural Sciences and Medicine**, v. 3, n. 1, p. 87-96, 2020.

NÓBREGA, J. A.; COSTA, L. M.; SANTOS, D. M. Preparo de amostras usando forno de microondas com radiação focalizada. **Analytica**, v. 1, p. 32-37, 2002.

NOVOA, A. J. V. *et al.* Caracterización química y actividad antioxidante in vitro del alga marina *Bryothamnion triquetrum* (SG Gmelin) Howe: análisis de resultados experimentales. **Revista Cubana de Ciencias Biológicas**, v. 9, n. 1, 2021.

NRC (National Research Council). Arsenic in drinking water. Washington, DC. **National Academic Press**, p. 310, 1999.

OLIVEIRA, V. P.; FREIRE, F. A. M.; MARINHO-SORIANO, E. Influence of depth on the growth of the seaweed *Gracilaria birdiae* (Rhodophyta) in a shrimp pond. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 16, n. 1, p. 33-39, 2012.

OMETTO, Francesco *et al.* Seasonal variation of elements composition and biomethane in brown macroalgae. **Biomass and Bioenergy**, v. 109, p. 31-38, 2018.

OSUJI, L. C.; ADESIYAN, S. O. Extractable hydrocarbons, nickel and vanadium contents of Ogbodo-Isiokpo oil spill polluted soils in Niger Delta, Nigeria. **Environmental monitoring and assessment**, v. 110, p. 129-139, 2005.

ØVERLAND, M.; MYDLAND, L. T.; SKREDE, A. Marine macroalgae as sources of protein and bioactive compounds in feed for monogastric animals. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 99, n. 1, p. 13-24, 2019.

OYESIKU, O. O.; EGUNYOMI, A. Identification and chemical studies of pelagic masses of *Sargassum natans* (Linnaeus) Gaillon and *S. fluitans* (Borgessen) Borgesen (brown algae), found offshore in Ondo State, Nigeria. **African Journal of Biotechnology**, v. 13, n. 10, 2014.

PADOVANI, R. m. *et al.* Dietary reference intakes: aplicabilidade das tabelas em estudos nutricionais. **Revista de Nutrição**, v. 19, p. 741-760, 2006.

PARKASH, J.; ASOTRA, K. Calcium wave signaling in cancer cells. **Life sciences**, v. 87, n. 19-22, p. 587-595, 2010.

PAULA, F. J.; FOSS, M. C. Tratamento da hipercalcemia e hipocalcemia. **Medicina (Ribeirão Preto)**, v. 36, n. 2/4, p. 370-374, 2003.

PAVITHRA, K. G. *et al.* Mercury sources, contaminations, mercury cycle, detection and treatment techniques: A review. **Chemosphere**, v. 312, p. 137314, 2023.

PEDRO, S. F. *et al.* Efeitos do fertilizante a base de extratos de algas marinhas no crescimento inicial do cafeeiro. *Research, Society and Development*, v. 11, n. 17, p. e79111738844-e79111738844, 2022.

PEEL, M. C.; FINLAYSON, B. L.; MCMAHON, T. A. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. **Hydrology and earth system sciences**, v. 11, n. 5, p. 1633-1644, 2007.

PENGZHAN, Yu *et al.* Polysaccharides from *Ulva pertusa* (Chlorophyta) and preliminary studies on their antihyperlipidemia activity. **Journal of applied phycology**, v. 15, p. 21-27, 2003.

PEREIRA, L. As algas na alimentação. **Revista de Ciência Elementar**, v. 9, n. 1, 2021.

PLASTINO, E.M.; OLIVEIRA, E.C. *Gracilaria birdiae* (Gracilariales, Rhodophyta), a new species from the tropical South American Atlantic with a terete frond and deep spermatancial conceptacles. **Phycologia**, v.41, p.389-396, 2002

PRASEDYA, E. S. *et al.* Antioxidant activity of *Ulva lactuca* L. from different coastal locations of Lombok Island, Indonesia. In: AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC, 2019.

QUATREHOMME, G. *et al.* Acute arsenic intoxication: forensic and toxicologic aspects (an observation). **Journal of Forensic Sciences**, v. 37, n. 4, p. 1163-1171, 1992.

RAHAMAN, Md Shiblur *et al.* Environmental arsenic exposure and its contribution to human diseases, toxicity mechanism and management. **Environmental Pollution**, v. 289, p. 117940, 2021.

RAO, G. N.; CHATTERJEE, R. Effect of seaweed liquid fertilizer from *Gracilaria textorii* and *Hypnea musciformis* on seed germination and productivity of some vegetable crops. **Universal Journal of Plant Science**, v. 2, n. 7, p. 115-20, 2014.

RAUPP, S. V.; KIMPARA, J. M. Cultivo multitrófico integrado de camarões e macroalgas no Nordeste brasileiro. Embrapa. 2021.

- REHDER, Dieter. The role of vanadium in biology. **Metallomics**, v. 7, n. 5, p. 730-742, 2015.
- REIS, L. S.; GONÇALVES, E. C. B. DE A. Especificação química-uma ferramenta para avaliação da biodisponibilidade de minerais em alimentos. **Ciência Rural**, v. 45, p. 1126-1132, 2015.
- REIS, V. A. T.; DUARTE, A. C. Analytical methodologies for arsenic speciation in macroalgae: A critical review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 102, p. 170–184, 2018.
- RIADH, M. H.; AHMAD, S. A. B.; MARHABAN, M. H.; SOH, A. C. Infrared Heating in Food Drying: An Overview. **Drying Technology**, 33, 322-335, 2015.
- ROCHA, I. P. Aquicultura: um excelente negócio. **Revista Brasileira de Agropecuária**, v.11, p. 6-12, 2001
- ROCHA, L. D. S. Quantificação de metais e arsênio em aerossóis grossos, finos, ultrafinos e nanoparticulados por ICP-OES em ar ambiente e emissões veiculares de motores operando com diesel/biodiesel. 125 p. Dissertação – Mestrado em Química. Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2015.
- ROLEDA, M. Y. *et al.* Variations in polyphenol and heavy metal contents of wild-harvested and cultivated seaweed bulk biomass: Health risk assessment and implication for food applications. **Food Control**, v. 95, p. 121-134, 2019.
- SAFINAZ, A. F.; RAGAA, A. H. Effect of some red marine algae as biofertilizers on growth of maize (*Zea mayz* L.) plants. **International food research journal**, v. 20, n. 4, p. 1629, 2013.
- SALDARRIAGA-HERNANDEZ, S. *et al.* Bioremediation potential of *Sargassum sp.* biomass to tackle pollution in coastal ecosystems: Circular economy approach. **Science of the Total Environment**, v. 715, p. 136978, 2020.
- SALLES, F. J. *et al.* Cytotoxic and genotoxic assessment of surface water from São Paulo State, Brazil, during the rainy and dry seasons. **Ecotoxicology**, v. 25, p. 633-645, 2016.
- SAMARATHUNGA, J.; WIJESEKARA, I.; JAYASINGHE, M. Seaweed proteins as a novel protein alternative: Types, extractions, and functional food applications. **Food Reviews International**, v. 39, n. 7, p. 4236-4261, 2023.
- SÁNCHEZ-MACHADO, D. I. *et al.* Fatty acids, total lipid, protein and ash contents of processed edible seaweeds. **Food chemistry**, v. 85, n. 3, p. 439-444, 2004.
- SANTOS-SILVA, M. C. *et al.* Background levels of trace elements in brown and red seaweeds from Trindade, a remote island in South Atlantic Ocean. **Marine pollution bulletin**, v. 135, p. 923-931, 2018.
- SEKHOUNA, D. *et al.* Potential assay of two green algae *Ulva lactuca* and *Ulva intestinalis* as biofertilizers. **Sustainability, Agri, Food and Environmental Research**, v. 9, n. 4, p. 567-580, 2021.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Bookman, 6ª edição, 2007.
- SMITH, M. C. The feasibility of microwave ovens for drying plant samples. **Journal of Range Management**, v. 36, p. 676-677, 1983.

- SOARES, R. H. R. M. *et al.* Macroalgal diversity along an environmental gradient in a saltwork. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 288, p. 108377, 2023.
- STRAZZULLO, P.; LECLERCQ, C. Sodium. **Advances in Nutrition**, v. 5, n. 2, p. 188-190, 2014.
- SILVA, C. C.; TEIXEIRA, A. S.; GOLDBERG, T. B. L. Impacto da ingestão de cálcio sobre a mineralização óssea em adolescentes. **Revista de Nutrição**, v. 17, p. 351-359, 2004.
- SILVA, L. D.; BAHCEVANDZIEV, K.; PEREIRA, L. Production of bio-fertilizer from *Ascophyllum nodosum* and *Sargassum muticum* (Phaeophyceae). **Journal of Oceanology and Limnology**, v. 37, p. 918-927, 2019.
- SINGH, A. P.; GOEL, R. K.; KAUR, T. Mechanisms pertaining to arsenic toxicity. **Toxicology International**, v. 18, n. 2, p. 87-93, 2011.
- SOUZA, J. M. O. *et al.* Arsénio e arroz: Toxicidade, metabolismo e segurança alimentar. **Química Nova**, v. 38, p. 118-127, 2015.
- SRIDHAR, S.; RENGASAMY, R. Effect of seaweed liquid fertilizer obtained from *Ulva lactuca* on the biomass, pigments and protein content of *Spirulina platensis*. **Seaweed Research Utilisation**, v. 24, n. 1, p. 145-149, 2002.
- TCHOUNWOU, P. B. *et al.* Environmental exposure to mercury and its toxicopathologic implications for public health. **Environmental Toxicology: An International Journal**, v. 18, n. 3, p. 149-175, 2003.
- TEIXEIRA, M. C. *et al.* Arsenic contamination assessment in Brazil—Past, present and future concerns: A historical and critical review. **Science of the total environment**, v. 730, p. 138217, 2020.
- TORRES, P. B. *et al.* Ensaio do potencial antioxidante de extratos de algas através do sequestro do ABTS•+ em microplaca. Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, p. 1-4, 2017.
- TORRES, P. *et al.* Brazilian native species of *Gracilaria* (Gracilariales, Rhodophyta) as a source of valuable compounds and as nutritional supplements. **Journal of Applied Phycology**, v. 31, p. 3163-3173, 2019.
- TRUMBO, P. *et al.* Dietary reference intakes. *Journal of the American Dietetic Association*, v. 101, n. 3, p. 294-294, 2001.
- TSENG, C. H. An overview on peripheral vascular disease in blackfoot disease-hyperendemic villages in Taiwan. **Angiology**, v. 53, n. 5, p. 529-537, 2002.
- TURAN, G.; CIRIK, S. Sea vegetables. Vegetables – importance of quality vegetables to human health. **IntechOpen**, London, p. 85-102, 2018.
- US EPA (Environmental Protection Agency). National Primary Drinking Water Regulations, Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring; Proposed Rule. *Federal Register*, v. 65, n. 121, June 22, p.38888-38983, 2000.

URREA-VICTORIA, V. *et al.* Ensaio antioxidante em microplaca do poder de redução do ferro (FRAP) para extratos de algas. Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, p. 1-6, 2016.

VAHTER, M.; CONCHA, G. Role of metabolism in arsenic toxicity. **Pharmacology and Toxicology**, v. 89, n. 1, p. 1–5, 2001.

VAN TUSSENBROEK, B. I. *et al.* Severe impacts of brown tides caused by *Sargassum* spp. on near-shore Caribbean seagrass communities. **Marine pollution bulletin**, v. 122, n. 1-2, p. 272-281, 2017.

VASCONCELOS, J. B. *et al.* Antioxidant activity of three seaweeds from tropical reefs of Brazil: potential sources for bioprospecting. **Journal of Applied Phycology**, v. 31, p. 835-846, 2019.

VELUCHAMY, C.; PALANISWAMY, R. A review on marine algae and its applications. **Asian J. Pharm. Clin. Res**, v. 13, n. 3, p. 21-27, 2020.

VENKATARAMAN, L. V. Blue-green algae as biofertilizer. In: **Handbook of Microalgal Mass Culture (1986)**. CRC Press, p. 455-472. 2017.

VIDOTTI, E.C.; ROLLEMBERG, M.C.E. Algas: da economia nos ambientes aquáticos à biorremediação e à química analítica. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p.139-145, 2004.

VILLARES, R.; PUENTE, X.; CARBALLEIRA, A. Seasonal variation and background levels of heavy metals in two green seaweeds. **Environmental Pollution**, v. 119, n. 1, p. 79-90, 2002.

VINOJ KUMAR, V.; KALADHARAN, P. Amino acids in the seaweeds as an alternate source of protein for animal feed. **Journal of the Marine Biological Association of India**, v. 49, n. 1, p. 35-40, 2007.

WANG, H. *et al.* Sample pre-treatment techniques for use with ICP-MS hyphenated techniques for elemental speciation in biological samples. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 1, p. 58-77, 2017.

WHO (World Health Organization), em colaboração com Food and Agriculture Organization of the United Nations and the International Atomic Energy Agency. Trace Elements in Human Nutrition and Health. World Health Organization, Genebra, 1996.

WHO (World Healthy Organization). United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water, Geneva, World Health Organization, 2001.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Ten chemicals of major public health concern. World Health Organization, 2010.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guideline: Potassium intake for adults and children. Geneva: World Health Organization, 2012.

WOLLE, M. M.; TODOROV, T. I.; CONKLIN, S. D. Arsenic Species in Seaweeds Commercially Available in the United States. **ACS Food Science and Technology**, v. 1, n. 4, p. 511–523, 2021.

XAVIER, M. P. Mudanças em bancos de macroalgas marinhas identificadas em imagens de satélites no Nordeste brasileiro. Dissertação de Mestrado em Ecologia. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2022.

YABE, T. *et al.* Green tide formed by free-floating *Ulva spp.* at Yatsu tidal flat, Japan. **Limnology**, v. 10, p. 239-245, 2009.

YAICH, H. *et al.* Effect of extraction procedures on structural, thermal and antioxidant properties of ulvan from *Ulva lactuca* collected in Monastir coast. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 105, p. 1430-1439, 2017.

YU-QING, T. *et al.* *Ulva lactuca* and its polysaccharides: Food and biomedical aspects. **Journal of Biology, Agriculture and Healthcare**, v. 6, n. 1, p. 140-151, 2016.

ZERAATKAR, A. K. *et al.* Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. **Journal of environmental management**, v. 181, p. 817-831, 2016.

ZHANG, Z. *et al.* Extraction of the polysaccharides from five algae and their potential antioxidant activity in vitro. **Carbohydrate polymers**, v. 82, n. 1, p. 118-121, 2010.

ZHANG, W. *et al.* Arsenic bioaccumulation and biotransformation in aquatic organisms. **Environment international**, v. 163, p. 107221, 2022.