



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

QUEILANE LEMOS DE SOUSA GOMES CHAVES

**SEDIMENTOS E MACROALGAS COMO BIOINDICADORES DE METAIS
TRAÇO EM DOIS TRECHOS DO LITORAL OESTE DO CEARÁ-BRASIL**

FORTALEZA

2012

QUEILANE LEMOS DE SOUSA GOMES CHAVES

**SEDIMENTOS E MACROALGAS COMO BIOINDICADORES DE METAIS
TRAÇO EM DOIS TRECHOS DO LITORAL OESTE DO CEARÁ-BRASIL**

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Geologia.

Orientadora: Prof. Dr. Christiano Magini

FORTALEZA

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- C438s Chaves, Queilane Lemos de Sousa Gomes.
Sedimentos e macroalgas como bioindicadores de metais traço em dois trechos do Litoral Oeste do Ceará-Brasil / Queilane Lemos de Sousa Gomes Chaves. – 2012. 93 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Geologia, Mestrado em Geologia, Fortaleza, 2012.
Área de Concentração: Geociência.
Orientação: Prof. Dr. Christiano Magini.
1. Sedimentos. 2. Macroalgas. 3. Bioindicadores. 4. Metais traço. I. Título.

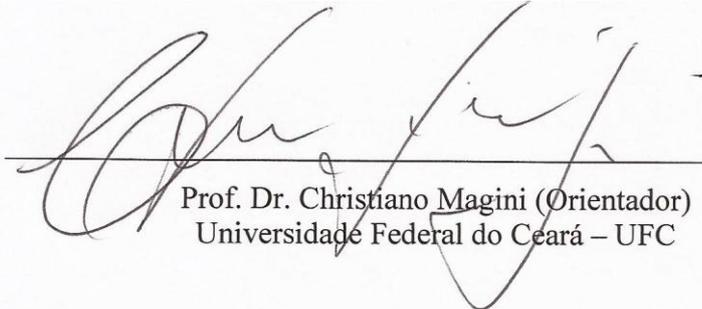
QUEILANE LEMOS DE SOUSA GOMES CHAVES

**SEDIMENTOS E MACROALGAS COMO BIOINDICADORES DE METAIS
TRAÇO EM DOIS TRECHOS DO LITORAL OESTE DO CEARÁ-BRASIL**

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Geologia.

Aprovada em: 31 / 10 / 2012

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Christiano Magini (Orientador)
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Bartolomeu Warlene Silva de Souza
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Dárlcio Inácio Alves Teixeira
Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

*A pequena lagarta que resolveu
tornar-se uma linda borboleta.*



AGRADECIMENTOS

A participação de pessoas especiais, e entidades foram de suma importância para a realização desse trabalho os quais registro aqui os meus sinceros agradecimentos.

Ao professor Dr. Christiano Magini, meu orientador, que me acolheu, acreditou e confiou em mim, dando apoio em minhas decisões, pelas horas de paciência, e pela excelente orientação que recebi.

Ao professor Dr. Wanilson Luiz Silva pela parceria nas análises das macroalgas no Laboratório do Instituto de Geociências da UNICAMP, pelas críticas e horas de paciência na confecção do artigo presente nesse trabalho.

Ao Medico Dr. Francisco Wagnaldo Fachine Jamacaru por toda sua dedicação, pelas horas nas análises estatísticas e sugestões nas discussões do presente trabalho.

Aos professores Dr. Bartolômeu Warlene Silva de Souza e Dr. Dárlcio Inácio Alves Teixeira pela revisão, críticas e sugestões que foram valiosas na confecção desse trabalho.

Aos colegas Alice Bosco Santos e Renato Handy Bevilacqua pela grande ajuda nas tarefas do Laboratório do Instituto de Geociências da UNICAMP, pelas sugestões da Alice na elaboração do artigo.

A professora Dra. Jacinta Enziweiler coordenadora do Laboratório do Instituto de Geociências da UNICAMP.

Aos meus grandes amigos Cássia Rosane Silveira Pinto, Elenilza Nascimento Gomes e Mário Cesar Wiegand que estão ao meu lado em todos os risos e choros.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Geologia da UFC, em especial aos professores Dr. César Ulisses Vieira Veríssimo e Dr. José de Araújo Nogueira Neto, por todo carinho e atenção a minha pessoa.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de pós-graduação.

Ao meu marido Rômulo e minha filha Isis por toda paciência na elaboração desse trabalho e compreensão nas viagens de campo realizadas e pelo carinho e apoio, amo vocês.

Muito Obrigada!

A simplicidade não é uma virtude que se some a existência. É a própria existência, enquanto nada a ela se soma. Por isso é a mais leve das virtudes, a mais transparente e a mais rara. [...] Entre duas demonstrações, entre duas hipóteses, entre duas teorias, os cientistas costumam privilegiar a mais simples: é apostar na simplicidade do real, mais do que na força do nosso espírito.

André Comte-Sponville

RESUMO

Sedimentos têm sido utilizados como indicador ambiental devido sua capacidade de incorporar e acumular elementos contaminantes, com as camadas superficiais é possível analisar o aumento ou o decréscimo das concentrações de metais traço no ambiente, uma vez que incorporam simultaneamente os metais oriundos de fontes naturais quanto os de origem antrópicas. Entretanto os bioindicadores refletem de maneira mais precisa a condição dos metais poluentes no ambiente do que somente as medidas das concentrações dos metais presentes no sedimento e na água. O presente estudo avaliou a geoquímica de sedimentos e do substrato rochoso, juntamente com a química de três espécies de macroalgas rhodophytas; *Gracilaria sp.*, *Hypnea musciformis* e *Cryptonemia crenulata*. Delimitamos dois trechos de praias localizadas no estado do Ceará, os quais são importantes ambientes para bancos de macroalgas explorados economicamente neste estado. Os trechos investigados representam duas situações distintas a praia dos Coqueiros situada no município de Caucaia próxima de fontes poluentes, urbana e industrial, e praia Flecheiras situada no município de Trairi longe de centros urbanos e indústrias. A amostragem ocorreu em março de 2011 e os materiais foram analisados via espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para os sedimentos e via espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para as macroalgas. Os resultados obtidos nessa pesquisa mostraram valores altos de bário e zircônio em relação à média crustal, este último com valores médios semelhantes em ambos os locais de estudo ($837 \pm 499 \text{ mg kg}^{-1}$). Os níveis de Ba foram maiores especialmente nos sedimentos da praia dos coqueiros (1799 a 38680 mg kg^{-1}) e em menor nível nos sedimentos da praia de Flecheiras (1034 a 2148 mg kg^{-1}). Os níveis de Ba no substrato rochoso foi menor mas variou entre 387 e 1048 mg kg^{-1} na praia dos Coqueiros contra 214 a 524 mg kg^{-1} na praia de Flecheiras. Embora a proximidade de fontes antrópicas como indústrias e centros urbanos possa exercer pressão sobre os níveis especialmente de bário encontrados, origens naturais das anomalias de bário e zircônio não podem ser descartadas. As análises químicas na espécie *Gracilaria sp.* revelaram que os elementos Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Ge, Hf, Ho, Li, Lu, Mn, Mo, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Tb, Ti, Tl, Tm, U, V, Y, Yb e Zn, verificada nos indivíduos oriundos de Coqueiros foi maior que a observada nos espécimes de Flecheiras. Entretanto a concentração dos elementos As, B e Cd foi significativamente maior na Praia de Flecheiras. Na espécie *Hypnea musciformis* a concentração dos elementos Mo e, sobretudo, para Ba, na praia dos Coqueiros foi maior que a observada nos espécimes da praia de Flecheiras. Os elementos As, B, Cd, e Sr, a concentração relativa às amostras de Flecheiras foi maior que a referente aos indivíduos de Coqueiros, tal diferença foi muito significativa para os elementos As e Cd. Em relação à concentração de elementos-traço na espécie *Cryptonemia crenulata* foram constatadas apenas para B e Co. A concentração de B nos indivíduos de Coqueiros foi maior que a verificada nos espécimes de Flecheiras. E o elemento Co foi maior nas amostras de Flecheiras do que a observada nos espécimes de Coqueiros. Referente ao fator de bioacumulação verificamos para a macroalga *Gracilaria sp* da praia dos Coqueiros foi

significativamente maior que o observado nos espécimes de Flecheiras para os elementos-traço Sc ($P = 0,038$), Sr ($P = 0,018$) e, sobretudo, Zn ($P = 0,005$) e Zr ($P = 0,007$). A diferença foi significativa para o elemento-traço Y ($P = 0,057$). Nas amostras da macroalga *Cryptonemia crenulata* o fator de bioacumulação, verificado nos indivíduos originários de Flecheiras foi significativamente maior que o observado nos espécimes de Coqueiros apenas para o elemento-traço Co ($P = 0,037$). Os bioindicadores mais eficientes na determinação dos metais nesses setores é a espécie *Gracilaria sp.* uma bioindicadora ideal e sendo os bioindicadores ferramentas essenciais no controle e monitoramento de metais traço em ambientes costeiros ambas as praias revelaram-se contaminadas por diferentes elementos entre muito tóxicos a mais tóxicos.

Palavras-chaves: Sedimentos; macroalgas; bioindicadores; metais traço

ABSTRACT

Sediments have been used as environmental indicator because of its ability to incorporate and accumulate contaminants, with the surface layers it is possible to analyze the increase or decrease of concentrations of trace metals in the environment, since both metals incorporated from natural sources as the of anthropogenic origin. However the bioindicators more accurately reflect the condition of the metal pollutants in the environment that only the measurements of the concentrations of the metals present in the sediment and water. The present study evaluated geochemistry of sediments and of the rocky substrate, together with the chemistry of three species of macroalgae rhodophytas; *Gracilaria* sp., *Hypnea musciformis* and *Cryptonemia crenulata*. We defined two stretches of beaches located in the state of Ceara, which are important environments for macroalgal banks exploited economically in this state. The excerpts represent two different situations investigated the Coqueiros beach in the municipality of Caucaia near sources of pollution, urban and industrial, and beach Flecheiras located in the municipality of Trairi far from urban centers and industries. The sampling occurred in March 2011 and the materials were analyzed by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-OES) for sediment and via mass spectrometry with inductively coupled plasma source (ICP-MS) for macroalgae. The results obtained in this study showed high levels of barium and zirconium compared to the crustal average latter with values similar in both study sites ($837 \pm 499 \text{ mg kg}^{-1}$). Ba levels were higher especially in the beach sediments of Coqueiros ($1799\text{-}38680 \text{ mg kg}^{-1}$) and lower in the beach sediments Flecheiras ($1034 \text{ to } 2148 \text{ mg kg}^{-1}$). The levels of Ba in the rocky substrate were lower but varied between $387 \text{ and } 1048 \text{ mg kg}^{-1}$ at the beach of Coqueiros beach against $214\text{-}524 \text{ mg kg}^{-1}$ at the Flecheiras beach. Although proximity to anthropogenic sources such as industrial and urban centers could put pressure on the found levels especially barium, natural origins of barium and zirconium anomalies cannot be discarded. Chemical analysis revealed *Gracilaria* sp. species in which the elements Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Ge, Hf, Ho, Li, Lu, Mn, Mo, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Tb, Ti, Tl, Tm, U, V, Y, Yb and Zn observed in individuals from Coqueiros was greater than that observed in specimens Flecheiras. However the concentration of the elements As, Cd and B was significantly higher in Flecheiras Beach. In species *Hypnea musciformes* the concentration of the elements Mo and especially to Ba, the Coqueiros beach was higher than that observed in specimens beach Flecheiras. The elements As, B, Cd, and Sr, the relative concentration of the samples was higher than Flecheiras referring to individuals of Coqueiros, this difference was very significant for the elements As and Cd in relation to the concentration of trace elements in the species *Cryptonemia crenulata* were observed only for B and Co. The concentration of B in individuals of Coqueiros was greater than that observed in specimens Flecheiras. And the element Co was higher in samples Flecheiras than that observed in specimens of Coqueiros. Referring to verify bioaccumulation factor for macroalgae *Gracilaria* sp Beach Coqueiros was significantly higher than that observed in specimens Flecheiras for trace elements Sc ($P = 0.038$), Sr ($P = 0.018$) and especially Zn ($P = 0.005$) and Zr ($P = 0.007$). The difference was

significant for trace element Y ($P = 0.057$). In samples of macroalgae *Cryptonemia crenulata* bioaccumulation factor, found in individuals originating from Flecheiras was significantly higher than that observed in specimens Coqueiros only for trace element Co ($P = 0.037$). The bioindicators more efficient in determining the metals in these sectors is the species *Gracilaria* sp. bioindicator ideal and one being the bioindicators essential tools in the control and monitoring of trace metals in coastal environments both beaches proved to be contaminated with various toxic elements among much more toxic.

Keywords: sediment; macroalgae; bioindicators; trace metals

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Mapas de localização do estado do Ceará no Brasil e localização das praias dos Coqueiros e Flecheiras no litoral do estado do Ceará..... 23
- Figura 2 - Imagem de satélite e figura esquemática mostrando a morfologia do banco de coral, direção da corrente, vento e ondas todos de leste para oeste. Fotos exibem local de amostragem dos sedimentos e das macroalgas nos pontos 1,2, 3..... 25
- Figura 3 - Mapa de localização do banco de coral + algas, da praia de Flecheiras, morfologia alongada paralela à praia, formando uma área rasa e mais quente entre o banco e a praia. 26
- Figura 4 - Ilustração do microambiente nos bancos de corais + algas, das Praias dos Coqueiros e Flecheiras, enfatizando os diferentes substratos para cada tipo de macroalga. 39
- Figura 5 A, B e C - Algas rodófitas presentes no banco da praia dos Coqueiros, CE.... 40
- Figura 6 A e B- Algas presentes no banco da praia de Flecheiras, CE..... 40
- Figura 7A – Registro fotográfico praia dos Coqueiros..... 92
- Figura 8A – Registro fotográfico praia de Flecheiras..... 93
- Figura 9A – Concentração do elemento As, B, Ba, Cd, Mo e Sr na alga *Hypnea musciformis* verificada nas praias de Coqueiros e Flecheiras. Os dados correspondem à média e desvio padrão. O símbolo ** (P=0,006), * (P=0,023), ** (P=0,009), ** (P=0,001), * (P=0,013), * (P=0,034), denota diferença estatisticamente significativa em relação à praia de Flecheiras..... 94
- Figura 10A – Concentração do elemento B e Co na alga *Cryptonemia crenulata* verificada nas praias de Coqueiros e Flecheiras. Os dados correspondem à média e desvio padrão. O símbolo ** (P=0,002), * (P=0,037) denota diferença estatisticamente significativa em relação à praia de Flecheiras. 95
- Figura 11A – Fator de bioacumulação do elemento Sc, Sr, Zn e Zr na alga *Gracilaria sp.* verificado nas praias de Coqueiros e Flecheiras. Os dados correspondem à média e desvio padrão. O símbolo * (P=0,038), * (P=0,018), ** (P=0,005), ** (P=0,007) denota diferença estatisticamente significativa em relação à praia de Flecheiras. 95
- Figura 12A – Fator de bioacumulação do elemento Co na alga *Cryptonemia crenulata* verificado nas praias de Coqueiros e Flecheiras. Os dados correspondem à média e desvio padrão. O símbolo * (P=0,037) denota diferença estatisticamente significativa em relação à praia de Flecheiras..... 96

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Concentrações de elementos-traço (mg.kg^{-1}) na macroalga *Gracilaria sp.* verificadas nas praias de Coqueiros e Flecheiras. Os dados correspondem às medições efetuadas em três locais distintos de cada praia. 68
- Tabela 2 – Concentrações de elementos-traço (mg.kg^{-1}) na macroalga *Hypnea musciformis* verificadas nas praias de Coqueiros e Flecheiras. Os dados correspondem às medições efetuadas em três locais distintos de cada praia. 69
- Tabela 3 – Concentrações de elementos-traço (mg.kg^{-1}) na macroalga *Cryptonemia crenulata* verificadas nas praias de Coqueiros e Flecheiras. Os dados correspondem às medições efetuadas em três locais distintos de cada praia. 70
- Tabela 4 – Fatores de bioacumulação dos elementos-traço (mg.kg^{-1}) na macroalga *Gracilaria sp.* verificados nas praias de Coqueiros e Flecheiras. Os dados correspondem às medições efetuadas em três locais distintos de cada praia. 71
- Tabela 5 – Fatores de bioacumulação dos elementos-traço (mg.kg^{-1}) na macroalga *Cryptonemia crenulata* verificados nas praias de Coqueiros e Flecheiras. Os dados correspondem às medições efetuadas em três locais distintos de cada praia. 71
- Tabela 6 - Concentrações de metais traço (mg.kg^{-1}) em diferentes espécies e diversas áreas geográficas. 74
- Tabela 7A – Elementos-traço nas macroalgas dos três pontos de coleta da praia dos Coqueiros. 90
- Tabela 8A – Elementos-traço nas macroalgas dos três pontos de coleta da praia de Flecheiras. 91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ICP-MS - espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado.
- ICP-OES - espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.
- SP1, SP2 e SP3 - sedimentos da praia dos Coqueiros nos pontos 1, 2 e 3.
- SP1.1, SP2.2 e SP3.3 - substrato rochoso da praia dos Coqueiros nos pontos 1, 2 e 3.
- SF1, SF2 e SF3 - sedimentos da praia de Flecheiras nos pontos 1, 2 e 3.
- SF1.1, SF2.2 e SF3.3 - substrato rochoso da praia de Flecheiras nos pontos 1, 2 e 3.
- GP1, GP2 e GP3 – *Grailaria sp.* da praia dos Coqueiros nos pontos 1, 2 e 3.
- GF1, GF2 e GF3 - *Grailaria sp.* da praia de Flecheiras nos pontos 1, 2 e 3.
- HP1, HP2 e HP3 – *Hypnea musciformis* da praia dos Coqueiros nos pontos 1, 2 e 3.
- HF1, HF2 e HF3 – *Hypnea musciformis* da praia de Flecheiras nos pontos 1, 2 e 3.
- P1, P2 e P3 – *Cryptonemia crenulata* da praia dos Coqueiros nos pontos 1, 2 e 3.
- F1, F2 e F3 - *Cryptonemia crenulata* da praia de Flecheiras nos pontos 1, 2 e 3.

Ag – prata	Er – érbio	Na – sódio	Th – tório
Al – alumínio	Eu – európio	Nb – nióbio	Ti – titânio
As – arsênio	Fe – ferro	Nd – neodímio	Tl – tálio
B – boro	Ga – gálio	Ni – níquel	Tm – túlio
Ba – bário	Gd – gadolínio	Pb – chumbo	U – urânio
Be – berílio	Ge – germânio	Pr – praseodímio	V – vanádio
Bi – bismuto	Hf – háfnio	Rb – rubídio	Y – ítrio
Ca – Cálcio	Ho – hólmio	Sb – antimônio	Yb – itérbio
Cd – cádmio	K – potássio	Sc – escândio	Zn – zinco
Ce – cério	La – lantânio	Se – selênio	Zr - zircônio
Co – cobalto	Li – lítio	Sm – samário	
Cr - Cromo	Lu – lutécio	Sn – estanho	
Cs – céσιο	Mg – magnésio	Sr – estrôncio	
Cu – cobre	Mn – manganês	Ta – tântalo	
Dy – disprósio	Mo – molibdênio	Tb – térbio	

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL AO TEMA ABORDADO	17
1.1	Objetivos	22
1.2	Localização da Área.....	22
1.3	Aspectos Geoambientais	26
1.3.1	<i>Município de Caucaia</i>	26
1.3.1.1	Clima.....	26
1.3.1.2	Recursos Hídricos	27
1.3.1.2.1	Águas superficiais.....	27
1.3.1.2.2	Águas subterrâneas	27
1.3.1.3	Cobertura vegetal.....	28
1.3.1.4	Solo	29
1.3.1.5	Aspectos Geológicos.....	30
1.3.2	<i>Município de Trairi</i>	31
1.3.2.1	Clima.....	31
1.3.2.2	Recursos hídricos.....	32
1.3.2.2.1	Águas superficiais.....	32
1.3.2.2.2	Águas subterrâneas	32
1.3.2.3	Cobertura vegetal.....	33
1.3.2.4	Solo	34
1.3.2.5	Aspectos Geológicos.....	35
1.4	Materiais e Métodos.....	36
1.4.1	<i>Sedimentos</i>	36
1.4.2	<i>Tratamento das amostras sedimento e substrato rochoso</i>	36
1.4.3	<i>Macroalgas</i>	37
1.4.4	<i>Tratamento das algas</i>	37
1.4.5	<i>Análise estatística</i>	38
2	ARTIGO CIENTÍFICO	41
3	MANUSCRITO	57
3.1	Introdução e Conceituação Teórica	58
3.1.1	<i>Utilizando bioindicadores</i>	58
3.1.2	<i>O que são macroalgas?</i>	59

3.1.3	<i>Macroalgas como bioindicadores</i>	60
3.1.4	<i>Interação das macroalgas</i>	61
3.1.5	<i>Importância das macroalgas</i>	62
3.1.6	<i>Macroalgas da divisão Rhodophyta</i>	63
3.2	Área de Estudo.....	65
3.3	Metais Traço nas Macroalgas: Metodologia e Resultados.....	66
3.3.1	<i>Análise estatística</i>	67
3.4	Discussão.....	72
3.4.1	<i>Análise estatística</i>	75
3.5	Conclusões	77
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	78
5	REFERÊNCIAS	80
6	APÊNDICE 01	90
7	APÊNDICE 02.....	91
8	ANEXO 01	98

1 INTRODUÇÃO GERAL AO TEMA ABORDADO

As Zonas Costeira e Marinha têm sofrido grandes impactos ambientais negativos, motivados principalmente pelo crescimento demográfico desordenado constituído considerável ameaça à biodiversidade e à qualidade de vida das populações que habitam essas áreas (MARINS *et al.*, 2004).

A zona costeira é definida como a zona de transição entre o domínio continental e o domínio marinho. É uma faixa complexa, dinâmica, mutável e sujeita a vários processos ambientais. Abriga diferentes tipos de ecossistemas incluindo estuários, manguezais, lagoas costeiras, dunas, restingas, praias arenosas e lodosas, costões rochosos, recifes, deltas, lagunas, falésias e planícies (marinhas, litorâneas, fluvio marinhas e fluvio lacustres) (TORRES, 2009). Segundo Lacerda (2007), as zonas costeiras englobam menos de 20% da superfície do planeta, entretanto abrigam mais de 45% da população humana. Cerca de 80% de todas as atividades humanas estão concentradas nessa região, que vem sendo ocupada desde os tempos coloniais e concentra parcela significativa da população, em alguns estados litorâneos essa densidade demográfica pode se ampliar como no caso do Ceará, onde 48,9% da população vivem na região litorânea (IBGE, 2002), tendo um acréscimo de 1% em 2010.

Nas regiões costeiras, o impacto das fontes difusas de poluição se dá através da integração de efluentes em bacias de drenagem da região. Isto dificulta a caracterização de fontes e poluentes singulares. Para Wood (1974), se obter o conhecimento da interação dos elementos químicos em estuários e ambientes costeiros é necessário uma análise de forma multivariável utilizando a geoquímica, bioquímica e ecotoxicologia. O crescente interesse nesta interação deve-se a duas razões: por causa do conhecimento de sua importância nos ciclos dos metais traços, e por causa da transferência de alguns metais traço para o oceano e secundariamente para a atmosfera, comparável em magnitude ou até excedendo as introduções naturais e resulta na necessidade de se estabelecer indicadores consistentes e capazes de monitorarem alterações temporais na magnitude das fontes poluentes e sua variabilidade espacial ao longo de extensos trechos do litoral (MARINS *et al.*, 2004).

Com a intensificação dos processos de industrialização e a demanda crescente de recursos minerais cada vez mais diversificados, vários produtos dentre eles, metais traço, têm se concentrado em determinadas regiões do planeta, provocando em alguns casos, sérios problemas ambientais, chegando até a situação de mutações de espécies (ESTEVEZ, 2011; ABESSA, 2002).

A contaminação do meio ambiente marinho pode se originar de uma ampla gama de fontes antrópicas continentais, nem sempre de fácil detecção devido à mistura na zona costeira. As fontes de origem terrestre contribuem globalmente com cerca de 80% da contaminação marinha enquanto que apenas 30% da carga de poluentes para os oceanos são oriundos das atividades localizadas *in situ* como transporte marítimo, exploração de recursos minerais da plataforma continental e descarga direta de contaminantes por emissários submarinos (CROSSLAND *et al.*, 2005).

Dentre os principais contaminantes gerados por estas fontes encontram-se os metais, atingindo o mar através de bacias de drenagem ou pela deposição atmosférica. Estes contaminantes representam problemas particulares para o meio ambiente marinho, visto que apresenta ao mesmo tempo toxicidade, persistência e podem bioacumular na cadeia alimentar. Os poluentes que entram nas águas costeiras podem resultar em efeitos deletérios para a biota, arriscar a saúde humana e torna-se um obstáculo para o uso sustentável dos oceanos e o desenvolvimento de atividades produtivas (LACERDA, 2002; LACERDA; MARINS, 2006).

Considerando o tempo de permanência no ambiente, os poluentes podem ser classificados como biodegradáveis, a exemplo da matéria orgânica dos esgotos domésticos e não biodegradáveis como os metais traço, vários pesticidas e a radiação, que permanecem por longo tempo no ambiente aquático, causando danos a toda população marinha (PEREIRA, 2002). Metais traço podem ocorrer naturalmente no ambiente como também podem ser introduzidos nesse através da descarga de efluentes industriais e domésticos que não tenham sido adequadamente tratados (DERISIO, 1992).

Os metais traço não são degradáveis e pertencem à categoria limite de elementos químicos de grande peso atômico que podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam toxicidade. Seus íons metálicos têm alta afinidade por

moléculas contendo átomos de nitrogênio e enxofre, e liga-se com facilidade a proteínas e macromoléculas celulares (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

De acordo com Calado (2004) os metais são introduzidos na água do mar pelas descargas fluviais, ventos, fontes hidrotermais intemperismo das rochas e atividades antropogênicas. Os rios representam a maior fonte de metais particulados e dissolvidos, que são mobilizados durante o intemperismo de rochas graníticas e basálticas. Alguns dos metais traço estão presentes, como cátions adsorvidos às superfícies das argilas. Quando a água do rio encontra a do mar, ocorre um aumento da força iônica, que leva a dissorção de alguns metais. Por outro lado, o aumento da força iônica e do pH também causa a ressolubilização dos metais, os quais podem precipitar na forma de oxihidróxidos ou coloides organometálicos. Mesmo pequenos aportes podem ser extremamente negativos.

O comportamento de metais no ambiente depende da disponibilidade, isto é, quanto de metal pode ser efetivamente levado do compartimento abiótico para o biótico (ANDRADE; PFEIFFER, 2000). A especiação de metais traço nos ecossistemas aquáticos abrange a distribuição de várias formas físico-químicas nos compartimentos como: livre e dissolvida (metálicos, mono e polivalentes-hidratados); complexada, fraca e fortemente, pela matéria orgânica dissolvida (geopolímero, ácidos húmicos e fúlvicos); complexos solúveis, na fração de lipídios presentes na água; adsorvidos nas partículas coloidais e nos particulados orgânicos e inorgânicos suspensos na água, especialmente nas argilas que são partículas finamente divididas e com alta reatividade; insolubilizada, usualmente como sulfetos e carbonatos (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006; PERALTA-VIDEA *et al.*, 2009).

Como varia a contaminação por metais tóxicos, ao longo do espaço e tempo em ambientes aquáticos? Podemos obter basicamente três categorias de dados relativos à concentração de metais: medição da concentração de metais na água, no sedimento e mais recentemente na biota residente (RAINBOW, 1995, 2006).

Apesar de alguns estudos considerarem a água para monitorização da poluição metálica em ambientes costeiros e apesar do avanço tecnológico nos instrumentos de medição, as concentrações de metais medidas na água, continuam perto dos limites de detecção (RAINBOW, 2006; VILLARES *et al.*, 2002).

Sedimentos têm sido utilizados como indicador ambiental devido sua capacidade de incorporar e acumular elementos contaminantes, analisar esses sedimentos em uma região de interesse servem para rastrear ambientes e monitorar os contaminantes. São importantes compartimentos na avaliação das influências de descargas antrópicas para o ambiente marinho (ABESSA, 2002).

Utilizando sedimentos superficiais é possível analisar o aumento ou o decréscimo das concentrações de metais traços no ambiente, uma vez que incorporam simultaneamente os metais oriundos de fontes naturais quanto os de origem antrópicas devido a sua maior densidade. O fato de a concentração ser suficientemente elevada para ser medida sem risco significativo de contaminação durante a sua coleta e análise, a concentração nos sedimentos representa metais que foram integrados ao longo de um período de tempo apreciável, não havendo tanta possibilidade de variação, como pode acontecer ao medir concentrações dissolvidas, utilizar sedimentos como indicadores apresentam vantagens na identificação e quantificação de metais (RAINBOW, 2006).

No ambiente marinho, partes dos sedimentos resultam da deposição de partículas e coloides que podem agir como “depósito” aprisionando os metais no ambiente. Em consequência da partição dos compostos entre os sítios de adesão, os sedimentos geralmente apresentam concentração de metais traço superiores às encontradas na água. Assim, o sedimento sofre bioconcentração, quimiconcentração, que é a acumulação de compostos químicos exclusivamente a partir da fase aquosa, com possibilidade do composto estar associado a material orgânico, dissolvido, coloidal ou particulado (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

Após atingirem os sedimentos, os contaminantes podem ser alterados por diversos processos químicos, físicos e biológicos, que podem aumentar ou diminuir o seu poder tóxico, ou ainda ocasionar a sua liberação, fazendo com que os sedimentos tornem-se não só um depósito, mas também uma fonte crônica e não pontual de contaminantes. Os efeitos dos contaminantes presentes nos sedimentos podem variar desde a letalidade até a bioacumulação passando por vários efeitos letais e subletais (SALOMONS; FORSTNER, 1984).

De acordo com Luoma, (1990 *apud* RAINBOW, 2006), as propriedades físico-químicas dos sedimentos afetam sua capacidade de acumular metais, fazendo com que diferentes sedimentos acumulem diferentes concentrações de metais, a partir da mesma

fonte de metais. Dado exemplo os sedimentos lamacentos acumulam mais metais do que sedimentos arenosos, fato dado ao pequeno tamanho de partícula e elevado conteúdo orgânico. Ocorrendo também que diferentes sedimentos derivados de rochas com composição mineral diferente, podem apresentar um conteúdo constitutivo de metais traço, o que vai influenciar as concentrações totais de metais existentes em dado sedimento e tornar mais difícil de distinguir metais traço provenientes de outras fontes mais recentes, como as antropogênicas.

Ante os fatos apontados e suas dificuldades em utilizar dados com uma confiabilidade a cerca da presença de metais traço nos ambientes marinhos temos diferenças entre a utilização de um bioindicador e de compartimentos abióticos do mesmo local onde o primeiro apresenta as concentrações efetivamente biodisponíveis, isto é a fração potencialmente tóxica e ecologicamente relevante, enquanto que as concentrações nos compartimentos abióticos não estão na sua totalidade disponíveis para incorporação pela biota. Por isso, os bioindicadores refletem de maneira mais precisa a condição dos metais poluentes no ambiente aquático que somente as medidas das concentrações dos metais presentes no sedimento e da água. São denominados bioindicadores os organismos que apresentam alterações bioquímicas, celulares, fisiológicas e comportamentais em resposta a exposição a um ou mais poluentes (PHILLIPS; RAINBOW, 1993, 1994; HOUT; YAN, 1998; VILLARES *et al.*, 2002; MACHADO *et al.*, 2003; S. TOPCUOGLU *et al.*, 2003; ABDALLAH *et al.*, 2005; RAINBOW, 2006; KAMALA-KANNAN *et al.*, 2008; AMADO FILHO *et al.*, 2008; TUZEN *et al.*, 2009; SCHINTU *et al.*, 2010; AKCALI, I.; F. KUCUKSEZGIN, 2011; BRITO *et al.*, 2012).

1.1 Objetivos

1.3.2 *Objetivo geral*

Avaliar de forma integrada a geoquímica e a bioacumulação de dois trechos costeiros, teoricamente um com mais contaminação e outro isento de contaminantes, analisando os teores de metais traço em sedimentos marinhos e em macroalgas.

1.3.2 *Objetivos específicos*

1. Interpretar a geoquímica dos sedimentos inconsolidados e substratos rochosos de dois trechos do litoral cearense (Praia dos Coqueiros-Caucaia e Praia de Flecheiras-Trairi).

2. Avaliar os metais traço presentes nas três espécies *Gracilaria sp.*, *Hypnea musciformis* e *Cryptonemia crenulata*, todas macroalgas rodófitas.

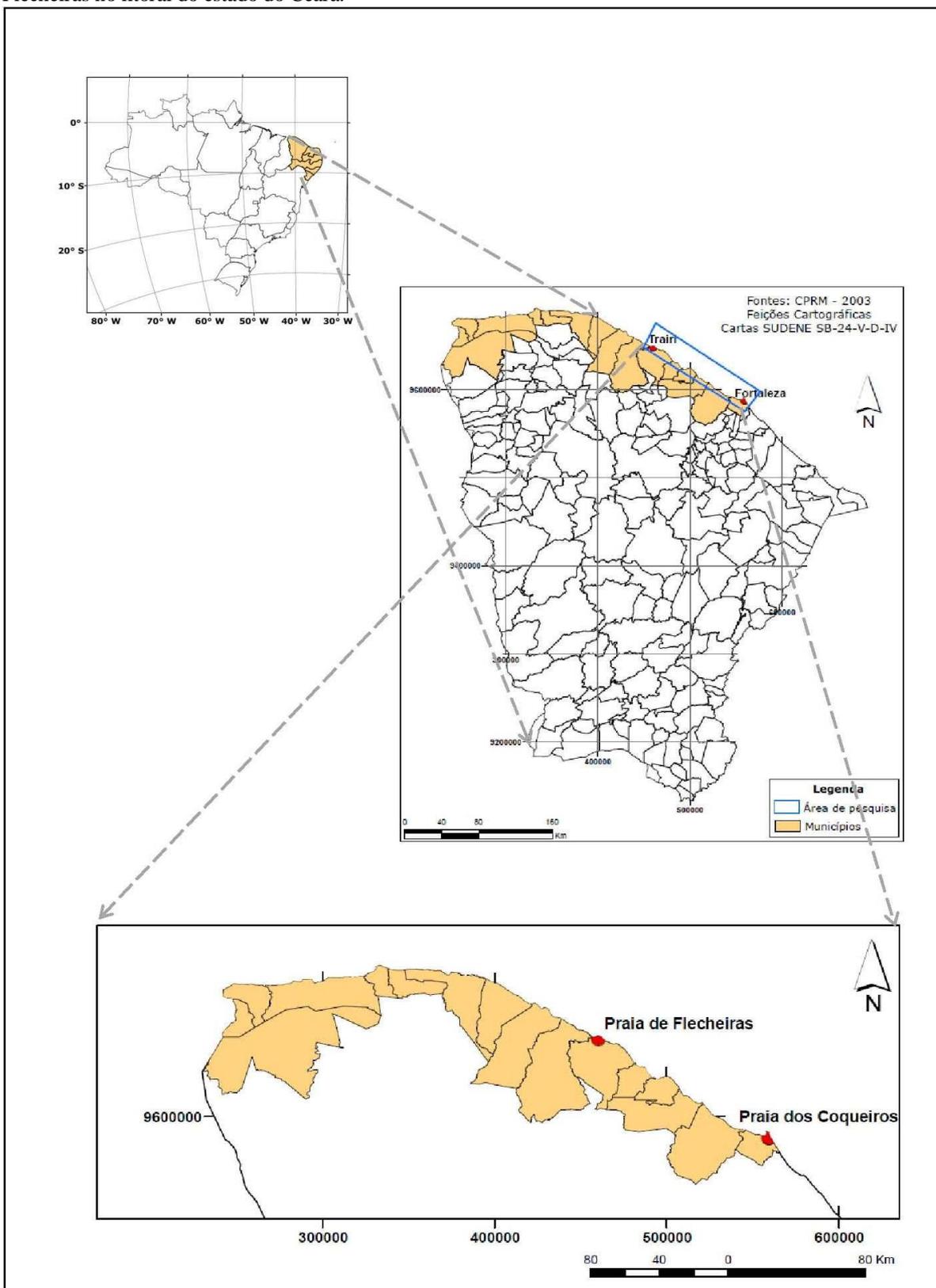
3. Determinar quais dessas áreas apresentam maior risco potencial de transferência desses metais para a cadeia alimentar e qual espécie é melhor bioindicadora nas áreas estudadas.

4. Avaliar se as algas podem ser consumidas *in natura* como alimento.

1.2 Localização da Área

A área de estudo compreende os bancos de algas das praias; dos Coqueiros e de Flecheiras, situadas no litoral oeste cearense (Figura 1).

Figura 1 – Mapas de localização do estado do Ceará no Brasil e localização das praias dos Coqueiros e Flecheiras no litoral do estado do Ceará.



A praia dos Coqueiros está situada no município de Caucaia, litoral oeste do estado Ceará, a 10 km da capital Fortaleza, as vias de acesso são a BR-020 e CE-085,

Caucaia tem uma área de 1.227,90 km². O município é constituído de sete distritos, Bom Princípio, Catuana, Guararu, Jurema, Mirambé, Sítios Novos e Tucunduba. Limita-se ao Norte com o Oceano Atlântico e São Gonçalo do Amarante, ao Sul com Maranguape, ao Leste com Maranguape, Maracanaú e Fortaleza, e ao Oeste com São Gonçalo do Amarante, Pentecoste e Maranguape (IPECE, 2009, 2011).

A praia de Flecheiras situa-se no município de Trairi que tem uma área de 924,56 km² e está inserida na mesorregião do norte cearense, microrregião de Itapipoca, litoral oeste do estado do Ceará, a 124 km da capital Fortaleza. O município é constituído de seis distritos: Trairi (sede), Córrego Fundo, Flecheiras, Gualdrapas, Canaã e Mundaú, assim permanecendo em divisão territorial datada de 2005. Limita-se ao Norte com o Oceano Atlântico, ao Sul com município de Itapipoca, Tururu, Umirim, São Luís do Curu, ao Leste com os municípios de São Gonçalo do Amarante e Paraipaba, e ao Oeste novamente com terras do município de Itapipoca (IPECE, 2009, 2011).

Na figura 2 podemos observar o mapa de localização do banco de algas da praia dos Coqueiros à sota-vento do rio Ceará, porto de Mucuripe, principais fontes poluidoras. E figura 3 o mapa de localização do banco de algas da praia de Flecheiras.

Figura 2 - Imagem de satélite e figura esquemática mostrando a morfologia do banco de coral, direção da corrente, vento e ondas todos de leste para oeste. Fotos exibem local de amostragem dos sedimentos e das macroalgas nos pontos 1,2, 3.

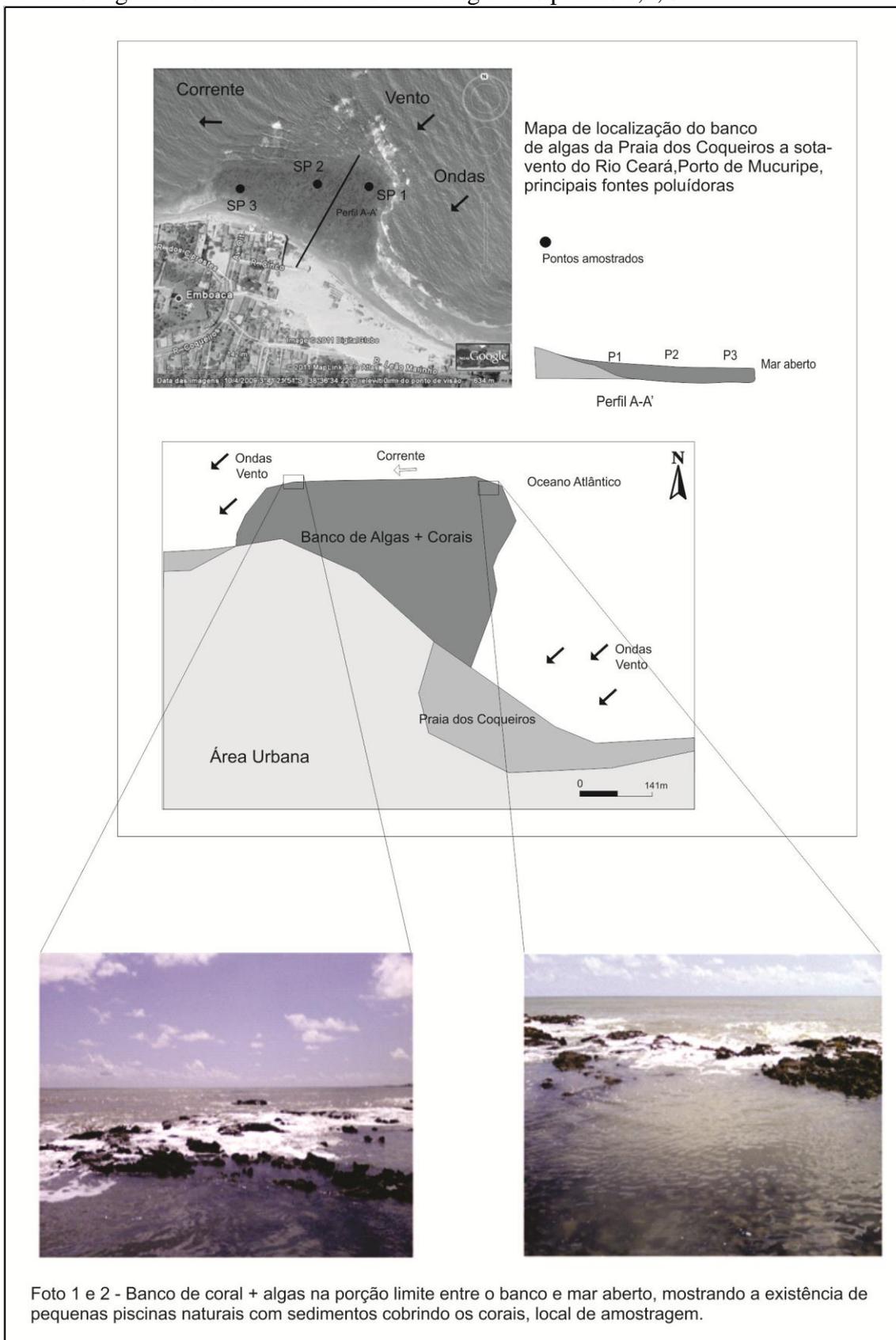
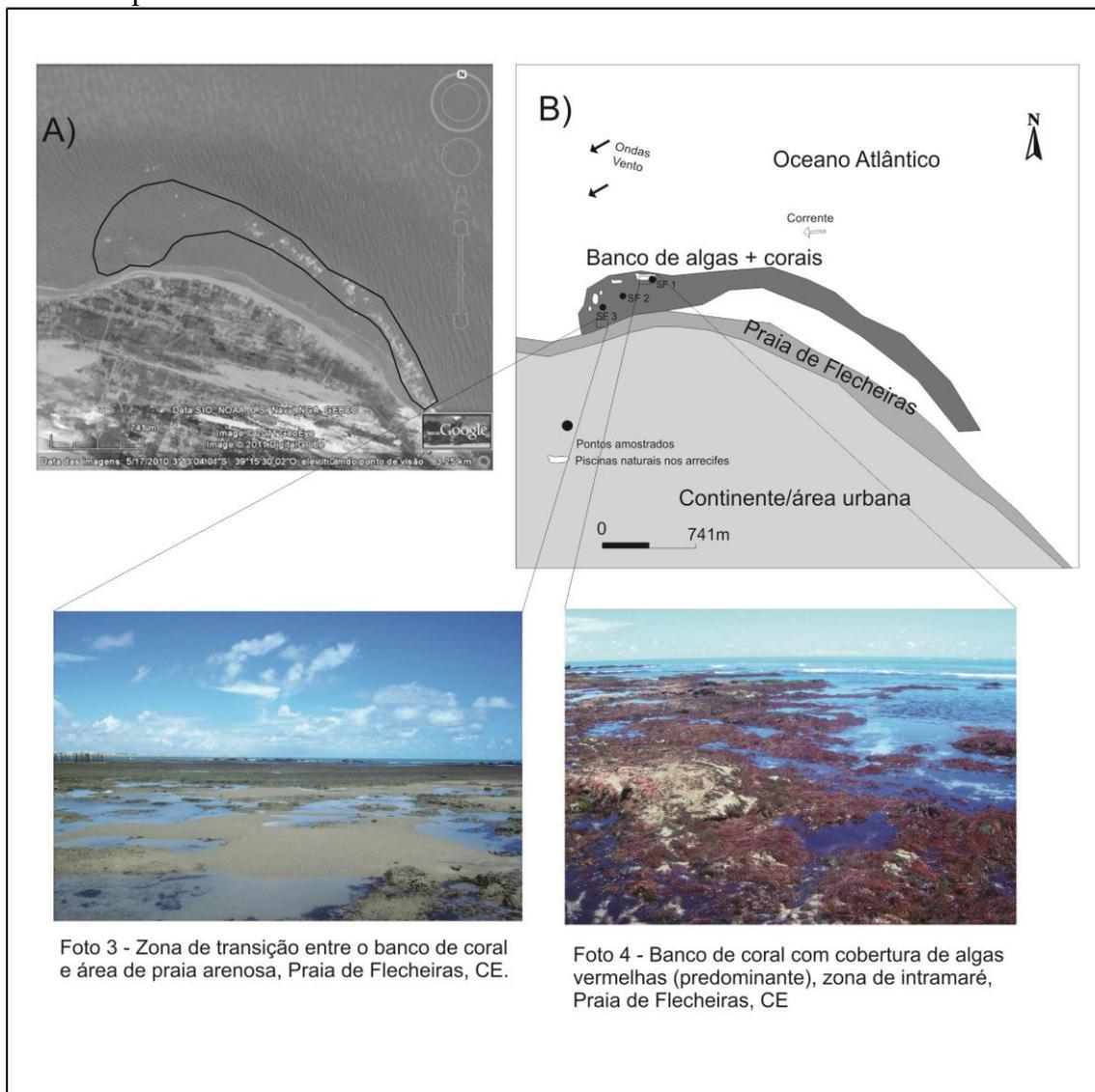


Figura 3 - Mapa de localização do banco de coral + algas, da praia de Flecheiras, morfologia alongada paralela à praia, formando uma área rasa e mais quente entre o banco e a praia.



1.3 Aspectos Geoambientais

1.3.1 Município de Caucaia

1.3.1.1 Clima

Segundo a classificação de Köppen, o tipo climático da área em estudo é AW² (tropical chuvoso quente-úmido com chuvas no verão e outono). A precipitação média anual é de 1.642,3mm. O regime pluviométrico é caracterizado pela heterogeneidade temporal, verificando-se uma precipitação no primeiro semestre do

ano. Geralmente a estação chuvosa tem início no mês de janeiro e se prolonga até junho, com uma temperatura média anual oscilando entre 25,7 a 27,3 °C (IPECE, 2011). As mais altas temperaturas do ano estão em novembro, dezembro e janeiro sendo que as menores temperaturas estão em junho e julho (HOLANDA, 2003; TURETTA, 2007).

1.3.1.2 Recursos Hídricos

1.3.1.2.1 Águas superficiais

O município de Caucaia situa-se na bacia hidrográfica metropolitana e seus rios de maior porte são Ceará, Cauhipe e Anil. O rio Santo Amaro, Burití e os riachos Burití Forte, Juá e Tapeba, também fazem parte da bacia hidrográfica do município. O estado do Ceará está inserido no contexto físico da região semi-árida do Nordeste e apresenta terrenos cristalinos favorecendo o escoamento superficial, impedindo a infiltração e acentuando a erosão do solo, os rios secam logo após a estação chuvosa (HOLANDA, 2003; TURETTA, 2007).

No município de Caucaia podem-se distinguir três domínios hidrogeológicos distintos: rochas cristalinas, coberturas sedimentares e depósitos aluvionares. As formações Dunas e Barreiras constituem os aquíferos principais, as dunas e paleodunas apresentam um único meio aquífero dos terrenos sedimentares. A Formação Barreiras caracteriza-se por uma expressiva variação faciológica com intercalação de níveis mais e menos permeáveis, o que lhe confere parâmetros hidrogeológicos diversificados (HOLANDA, 2003).

1.3.1.2.2 Águas subterrâneas

As rochas do embasamento cristalino, não aflorantes, apresentam uma fraca vocação hidrogeológica, com reflexo direto nas baixas vazões dos poços existentes ou mesmo seco, o que demonstra a pouca intensidade de fraturamento das rochas, dificultando a recarga das fissuras através da pluviometria e da rede hidrográfica, o que restringe bastante à circulação da água e sua porosidade secundária. Em geral, a água dos poços construídos no domínio das rochas cristalinas apresenta elevado índice de salinidade, imprópria para consumo humano. A má qualidade da água desses poços decorre, principalmente, da concentração de sais da rocha, devido a falta de circulação,

do longo tempo de contato água-rocha permitindo a solubilização dos sais das rochas, da infiltração de sais do meio não saturado durante o processo de recarga das águas pluviais (TURETTA, 2007).

O Grupo Barreiras é constituído por sedimentos pouco consolidados com matriz areno-argilosa e espessuras variadas ao longo de toda a costa. De modo geral, a litologia predominante é constituída por arenitos de texturas variadas, de finos a grosseiros, com níveis de cascalho e intercalações arenosas de grande variação faciológica tanto no sentido vertical quanto horizontal, sendo muito heterogêneo, o que lhe confere características hidrodinâmicas bastante variáveis de uma área para outra (TURETTA, 2007).

Considerada como unidade hidrogeológica de maior extensão aflorante na zona costeira, o aquífero Barreiras é intensamente explorado através de poços tubulares. A sua potencialidade hidrogeológica está restrita aos níveis arenosos, ocorrendo áreas com potencial médio a fraco, passando para elevado a médio, dependendo da espessura do pacote arenoso. Os poços perfurados no domínio do aquífero Barreiras apresentam água de boa qualidade para consumo humano (TURETTA, 2007).

O aquífero dunas é do tipo livre e o seu aproveitamento para abastecimento humano é feito intensamente em localidades situadas em áreas costeiras, através da perfuração de poços tubulares rasos. Apresenta, geralmente, ótimas vazões de exploração e a água é de boa qualidade físico-química, sem restrições para consumo humano. O aquífero aluvial é do tipo livre, constituído predominantemente por materiais de granulometria grosseira na base (areia grossa, cascalho), recobertos por sedimentos finos de natureza siltica-argilosa. A recarga é assegurada pela precipitação pluviométrica e pela infiltração lateral proveniente dos cursos d'água nos períodos de enchentes (TURETTA, 2007).

1.3.1.3 Cobertura vegetal

Segundo Figueiredo (1997), Caucaia está inserida no Complexo Vegetacional da zona litorânea. Essa unidade fitoecológica é definida como uma gama de ambientes florestais secos com intrusões de cerrados, caatingas arbustivas densa, que se distribui por toda a faixa litorânea do estado do Ceará. Trata-se de uma formação vegetal Fritíceto Estacional Semi-Caducifólia Escleromórfico, composta por uma unidade

vegetacional com estrato arbustivo-arbóreo, com médias de alturas de seus indivíduos entre 3 e 6 metros, com predomínio das espécies arbustivas (MORAIS, 2010). Nas áreas mais afastadas do litoral, em decorrência da maior semi-aridez do clima, são comuns as espécies típicas do ambiente da caatinga. Nas planícies fluviais (várzeas) e nas áreas de entorno das lagoas, observa-se à ocorrência de matas ciliares, que contrastam com a vegetação de baixo porte dos interflúvios. Presença de áreas marinhas e flúvio-marinhas cobertas pelos diferentes estágios serrais da vegetação. Estas áreas, pedologicamente instáveis pela constante sedimentação do terreno e deposição aluvial e/ou marítima, foram denominadas, segundo o Levantamento de Recursos Naturais do Projeto (RADAMBRASIL, 1981).

1.3.1.4 Solo

Os tipos de solo presentes são Areias Quartzosas Marinhas, solos Litólicos, Planos Solos Solódicos, Podzólico Vermelho-amarelo, Solonchak (Gleissolo), Solonetz Solodizado e Vertissolo (FUNCEME/IPECE, 2012).

Segundo Moraes (2010), os solos são formados por areias quartizosas marinhas que compreendem solos profundos ou muito profundos, excessivamente drenados em grãos simples, textura arenosa com baixo teor de argila, sem reservas de minerais primários. Apresentam cores vermelhas até brancas, sendo frequentes as cores amarelas. Possuem elevadas condições de acidez, saturação baixa a muito baixa. Os Planos Solos Solódicos são rasos a moderadamente profundos, distribuídos em relevos planos das planícies fluviais ou nas áreas de acumulação inundáveis, apresentam problemas de encharcamento durante as chuvas e ressecamento ou fendilhamento durante a estação seca. Geralmente associados ao Planos Solos Solódicos, os Solonetz Solodizado são solos halomórficos com horizonte B textural solonetzico. Já nos Glacis Pré-Litorâneos apresentam solos com associações dominantes de Areias Quartizosas Distróficas, Podzólico Vermelho-amarelo, nos topos esses solos são espessos e com fertilidade natural de baixa a média. Os Podzólico Vermelho-amarelo são solos profundos e moderadamente profundos, com textura variando de média a argilosa bem drenada, porosos e com cores variando entre o vermelho-amarelo, amarelo e vermelho.

1.3.1.5 Aspectos Geológicos

Geologicamente, as litologias da região incluem gnaisses e migmatitos do Pré-Cambriano, e vulcânicas alcalinas do Terciário/Quaternário. Os sedimentos quaternários presentes na região são areno-argilosos com níveis conglomeráticos e sedimentos arenosos inconsolidados das dunas e aluviões. Segundo Lima e Souza (2000), sedimentos ocorrem ao longo da linha de costa, na forma de falésias e plataforma de abrasão. A Formação Barreiras típica do litoral brasileiro, não aflora na praia, apenas faz parte das falésias. As praias são do tipo abertas com perfil retilíneo ou suavemente côncavo e recebem o impacto direto do conjunto de ondas que se propagam em direção à costa.

As coberturas coluviais e eluviais se distribuem de forma irregular, constituindo manchas ou “ilhas” que se assentam diretamente sobre os litotipos pré-cambrianos, apresentando espessura reduzida, geralmente inferior a três metros. Estes depósitos são resultados do intemperismo *in situ* ou com pequeno deslocamento gravitacional das rochas pré-cambrianas que constituem o embasamento, as coberturas estão associadas ao embasamento cristalino, cuja sequência litológica é constituída de gnaisses variados, em parte migmatizados, frequentemente intercalados por níveis quartzíticos e carbonáticos (HOLANDA, 2003; TURETTA, 2007).

O Grupo Barreiras é constituído por sedimentos pouco consolidados com matriz areno-argilosa e espessuras variadas ao longo de toda a costa. Sua espessura parece ser bastante variável em função com o seu relacionamento com a superfície irregular do embasamento, sobre o qual repousa em discordância erosiva angular, aprofundando-se em direção à costa, onde se encontra sotoposto aos sedimentos eólicos que constituem paleodunas, de acordo com estudos de Bigarella (1975) atribui-se uma idade miocênica superior a pleistocênica para esta unidade (HOLANDA, 2003). De modo geral, a litologia predominante é constituída por arenitos de texturas variadas, de finos a grosseiros, com níveis de cascalho e intercalações arenosas de grande variação faciológica tanto no sentido vertical quanto horizontal, sendo muito heterogêneo, o que lhe confere características hidrodinâmicas bastante variáveis de uma área para outra (TURETTA, 2007).

A Depressão Sertaneja é o domínio geomorfológico de maior representatividade na região. Corresponde a uma superfície de aplainamento, onde o trabalho erosivo se fez sobre as rochas do Complexo Gnáissico-Migmatítico. A morfologia da Depressão Sertaneja é representada por extensas rampas sedimentadas que se iniciam na base dos maciços residuais e se inclinam suavemente em direção aos fundos dos vales. Este domínio geomorfológico caracteriza-se por apresentar topografia plana ou levemente ondulada (TURETTA, 2007).

Os Tabuleiros Pré-litorâneos são formados pelos sedimentos pertencentes ao Grupo Barreiras, que formam relevos tabulares, dissecados por vales alongados e de fundo chato, com cotas altimétricas baixas e suave inclinação em direção ao mar. No interior, limitam-se por uma linha de escarpa de contorno extremamente irregular, com desníveis pequenos em relação à depressão periférica (TURETTA, 2007).

A Planície Litorânea é formada por sedimentos quaternários que repousam, discordantemente sobre a Formação Barreira. As feições morfológicas que a integram são muito variadas, incluindo-se: as faixas praianas, os campos de dunas, as planícies flúvio-marinhas, as planícies de maré, as planícies lacustres e falésias (HOLANDA, 2003).

Morfologicamente exibem feições típicas de dunas parabólicas, com eixos alinhados segundo a direção E-W, refletindo a predominância dos ventos que sopram do quadrante Leste. Para o interior, mostram-se rebaixadas ao nível dos tabuleiros pré-litorâneos (Grupo Barreiras), apresentando formas dissipadas em algumas áreas (TURETTA, 2007).

1.3.2 *Município de Trairi*

1.3.2.1 *Clima*

Segundo a classificação de Koppen, o tipo climático da área em estudo é AW'(equatorial úmido e semi-úmido), quente e úmido com chuvas no verão e até seis meses de estiagem. A precipitação média anual é de 1.137,5 mm, o período mais chuvoso é de fevereiro a maio, com uma temperatura média entre 25,4 e 27,2 ° C, o período mais seco é de agosto a novembro (IPECE, 2011).

1.3.2.2 Recursos hídricos

1.3.2.2.1 Águas superficiais

O município de Trairi está inserido na bacia hidrográfica do Rio Cruxati/Mundaú. Esta bacia possui uma abrangência regional de 2.224 km². O comprimento do talvegue do rio é de 95 km e o seu perímetro é de 472,0 hm³. Os principais tributários da bacia são os rios Cruxati e Mundaú, ambos nascendo na serra de Itapipoca, o primeiro na vertente noroeste da serra e o segundo na vertente leste. O regime pluviométrico da bacia, embora tendo características típicas de região semiárida, tais como forte sazonalidade e alta variabilidade espacial e interanual, é dos regimes mais favoráveis identificados no estado, beneficiando a área litorânea (AMBIENTAL CONSULTORIA E PROJETOS, 2008).

As lagoas tem caráter temporário, secando durante o período de estiagem e enchendo novamente durante o período de inverno, entre os meses de fevereiro e maio. Durante essa fase, os riachos e córregos funcionam como canais de ligação entre as lagoas e as depressões isoladas, deixando as áreas baixas totalmente alagadas, mesmo sendo essas as principais formas de acumulação hídrica superficial. Entre as dunas, durante o inverno é muito comum a formação de lagoas, denominadas de lagoas interdunares, que acumulam água por uma boa parte do ano e servem de suprimento para as comunidades e principalmente para pecuária (AMBIENTAL CONSULTORIA E PROJETOS, 2008).

1.3.2.2.2 Águas subterrâneas

Domínios hidrogeológicos: o cristalino e o sedimentar. O domínio cristalino mostra rochas ígneas e metamórficas, cujo armazenamento de água subterrânea está relacionado ao grau de fraturamento, e o domínio sedimentar apresenta as Dunas, os Aluviões e a Formação Barreiras como principais unidades. Considerando estes domínios, o potencial hidrogeológico da bacia é tido como fraco a médio (CEARÁ, 2008).

O domínio cristalino é representado pelas rochas pertencentes ao Complexo Nordeste e os seus mananciais de águas subterrâneas têm sua permeabilidade e

transmissividade controlados pelas fraturas das rochas. O potencial hidrogeológico desta unidade é da ordem de $1,2 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{ano}$, distribuídos em uma área de 2.826 km^2 com uma camada saturada de apenas 1,8 metros (CEARÁ, 2008).

O domínio representado pelos sedimentos da Formação Barreiras caracteriza-se por uma expressiva variação faciológica, com intercalações de níveis mais e menos permeáveis, o que lhe confere parâmetros hidrogeológicos variáveis de acordo com o contexto local. Essas variações induzem potencialidades diferenciadas quanto à produtividade de água subterrânea. No município de Trairi, esses sedimentos apresentam uma boa potencialidade, em função, principalmente, das espessuras apresentadas e, também, de suas características litológicas. A recarga do aquífero é assegurada por infiltração das precipitações pluviométricas. Os depósitos aluvionares são representados por sedimentos arenoargilosos recentes, que ocorrem margeando as calhas dos principais rios e riachos que drenam a região e apresenta, em geral, uma boa alternativa como manancial, tendo uma importância relativa alta do ponto de vista hidrogeológico, principalmente em regiões semiáridas com predomínio de rochas cristalinas. Normalmente, a alta permeabilidade dos terrenos arenosos compensa as pequenas espessuras, produzindo vazões significativas. Para a bacia do Mundaú, a potencialidade hídrica deste aquífero é da ordem de $0,77 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{ano}$, para uma área de 32 km^2 (AMBIENTAL CONSULTORIA E PROJETOS, 2008).

1.3.2.3 Cobertura vegetal

A vegetação característica da região é a dos tabuleiros, dos mangues e das dunas esta última protegida pela demarcação das áreas de proteção permanente e encontra-se relativamente bem preservadas (IPECE, 2009).

Segundo Figueiredo (1997), Trairi está inserido no Complexo Vegetacional da zona litorânea. Essa unidade fitoecológica é definida como uma gama de ambientes florestais secos com intrusões de cerrados, caatingas e carnaubais, que se distribui por toda a faixa litorânea do estado do Ceará. O complexo vegetacional litorâneo pode ser dividido em três complexos, sendo eles: Vegetação Pioneira Psamófila; Floresta à Retaguarda das Dunas; Vegetação dos Tabuleiros Litorâneos é o mais diverso dentre os complexos encontrados nesta região, tanto em termos de flora como de vegetação, e abriga espécies das Matas de Tabuleiro típicas, do cerrado e da caatinga. As Matas de

Tabuleiro são formações arbóreas, com umidade relativa alta devido à influência marinha, que encerram espécies das serras e da caatinga. O cerrado ocorre em manchas, conjugado com outros tipos de vegetação dos tabuleiros, com fisionomia típica do cerrado do centro-oeste brasileiro, porém com porte menor. A caatinga é a vegetação xerófila, já encontrada em maior parte do Nordeste brasileiro, com predomínio de espécies adaptadas à sazonalidade hídrica. O município apresenta duas unidades de conservação: APA Estuário do Rio Mundaú e Reserva Ecológica Particular Jandaíra.

O complexo vegetacional é característico da zona litorânea com manchas de floresta perenifolia paludosa marítima, (IPECE, 2009).

1.3.2.4 Solo

Os tipos de solo presentes são Podzólicos Vermelho-amarelos Distróficos e Areias Quartizosas, que apresentam baixo poder nutricional. Os solos Podzólicos Vermelho-amarelos Distróficos são solos rasos, com textura média ou argilosa, imperfeitamente drenados e ocorrem associados à Vertissolos, que são também rasos, mal drenados, com fertilidade muito alta e elevada participação dos minerais do grupo da argila, e são muito susceptíveis à erosão, que em seu processo pode levar à geração de fertilimentos superficiais durante o período seco, e a característica também limita a permeabilidade do solo. Os solos indiscriminados de mangues também ocorrem no município, associados principalmente aos sedimentos flúvio-marinhos do rio Mundaú. É um tipo de solo orgânico salino, mal drenado, muito ácido e parcialmente submerso. Os solos Planossolos Solódico, solos Aluviais e o Solonetz Solodizado aparecem nos níveis mais elevados do curso do rio, presentes nos demais curso d'água (AMBIENTAL CONSULTORIA E PROJETOS, 2008).

De acordo com o estudo anteriormente citado, os solos Solonetz Solonizado ocorrem com maior frequência que os demais presentes nos corpos hídricos, são solos rasos e moderadamente profundos, mal drenados, apresentando uma pedregosidade superficial, possuem deficiência ou excesso de água e susceptibilidade à erosão. Na área litorânea dominam as Areias Quartizosas Marinhas e Areias Quartizosas Distróficas sendo considerados pobres em função da pouca presença de nutrientes.

1.3.2.5 Aspectos Geológicos

A geologia da área é composta por rochas da Formação Barreiras de idade Miocênica e Pliocênica, caracterizada por arenitos grossos e conglomerados, níveis areno-argiloso, além de crostas lateríticas. Sedimentos do Quaternário recobrem esta unidade mais antiga. Estes são arenosos inconsolidados e estão presentes em dunas e leito de rio (IPECE, 2009). Os constituintes geológicos mais recentes são controlados pelos processos oceânicos e eólicos que mobilizam e depositam uma grande quantidade de material. Na região mais ao sul do município aparecem rochas mais antigas, do Pré-Cambriano, expondo migmatitos, xistos, calcissilicáticas e outras rochas metamórficas pertencentes ao Complexo Nordeste (RADAMBRASIL, 1981).

A dinâmica geomorfológica de Trairi está associada a dois ambientes principais. São representados à montante pela dissecação residual do Planalto da Ibiapina, e a jusante, também como área fonte, pela acumulação marinha e a migração dos elementos dunares ao interior do continente. Os processos flúvio-marinhos mobilizam e remobilizam sedimentos para fora da área territorial do município de Trairi, encontra-se também o processo erosivo, onde componente flúvio-marinho passa a agente principal, secundando pelas ações antrópicas (AMBIENTAL CONSULTORIA E PROJETOS, 2008).

A maior parte do município de Trairi está inserida na faixa sublitorânea das áreas pertencentes às unidades geomorfológica Superfície Sertaneja de Ab'Saber (1970), esta unidade apresenta ampla formas tabuliformes com altitudes de 50 metros e um entalhe de drenagem muito fraco, sobre argilas cobertas por uma camada arenosa de espessura variada pertencente à Formação Barreiras. A continuidade é interrompida pelas planícies fluviais ou planícies flúvio-marinhas, devido às proximidades da costa. De acordo com Moreira e Gatto (1981) a região é dominada pela interação entre a planície litorânea e a superfície sertaneja. A planície litorânea composta pela faixa de praia é um cordão de dunas em toda a extensão do litoral com uma largura média de 4 km, compõe-se de formas de relevo caracterizadas pela predominância da atuação dos processos de origem marinha, destacando-se entre eles a planície praial (APP), a planície flúvio-marinha (APFM) e as dunas (AD), em sedimentos quaternários (IPECE, 2009).

1.4 Materiais e Métodos

1.4.1 Sedimentos

Sedimentos inconsolidados

Substrato rochoso

1.4.2 Tratamento das amostras sedimento e substrato rochoso

Foram realizadas amostragens de sedimentos superficiais em seis pontos, três localizados na praia dos Coqueiros e três localizados na praia de Flecheiras. Os substratos amostrados foram selecionados de acordo com as espécies de macroalgas presentes nas duas áreas estudadas, nas quais a espécie *Gracilaria sp.* encontrava-se fixa ao substrato inconsolidado e a espécie *Cryptonemia crenulata* ao substrato rochoso. Estas espécies geralmente são utilizadas como bioindicadoras de ambientes marinhos contaminados por metais traço.

Em cada ponto foram coletadas três amostras de sedimentos inconsolidados e três de substrato rochoso. As coletas foram realizadas em março de 2011 na baixa mar, na zona de mesolitoral que é a região sujeita as flutuações da maré. As amostras continham aproximadamente 0,25 kg de sedimento e foram coletadas em locais rasos de sedimentação contínua. As coletas foram realizadas com as mãos, protegidas por luvas plásticas, e os sedimentos acondicionados em sacos plásticos devidamente etiquetados.

Em laboratório, o material sedimentar foi secado em estufa a 55°C e pulverizado em moinho de ágata e alíquotas selecionadas por quarteamento manual foram analisadas por Acme Analytical Laboratories Ltd (Vancouver, Canadá) para óxidos maiores, elementos- traço, carbono total e enxofre total. As concentrações dos óxidos maiores (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, MnO, Na₂O, K₂O) e menores (P₂O₅, CR₂O₃, TiO₂) e elementos- traço (Ba, Ce, Co, Cu, Nb, Ni, Sc, Sr, Y, Zn e Zr) foram determinadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), após fusão de 0,2 g de amostra com LiBO₂ para transformar todos os silicatos em vidro e então digeridas em ácido nítrico na razão 3:1. Enxofre total foi determinado por um analisador CS-244 LECO pelo método ASTM D4239 (ASTM, 2001). O carbono total foi determinado por um analisador CS-244 LECO após transformar todas as espécies de

carbono presentes nas amostras em CO₂ por combustão em forno com 2000 °C. Em todas as amostras foi calculada a perda ao fogo em mufla a 1000°C. O controle de qualidade analítica foi realizado por meio de amostras em duplicata, amostras branco e materiais de referência (padrão interno SO-18, no caso dos óxidos maiores e elementos-traço, e GSC, GS910-4, OREAS76A no caso do C e S totais). A reprodutibilidade das concentrações esperadas para os materiais de referência foram entre 96,99 e 100,96% para os óxidos maiores e menores e entre 85,78 e 110,76% para os metais traço. Carbono e S totais mostraram reprodutibilidade entre 93,75 e 103,40% nestes materiais de referência.

1.4.3 Macroalgas

Espécie: *Hypnea musciformis*

Espécie: *Gracilaria sp.*

Espécie: *Cryptonemia crenulata*

1.4.4 Tratamento das algas

As algas foram coletadas no mesmo período dos sedimentos. As espécies foram identificadas de acordo com Taylor (1960), *Gracilaria sp.*, *Hypnea musciformis* e *Cryptonemia crenulata* foram coletadas uma amostra de cada espécie por ponto, totalizando 18 amostras em ambas as praias (Fig. 4).

As amostras de macroalgas foram coletadas com as mãos protegidas por luvas plásticas, separadas de acordo com o sedimento inconsolidado e o substrato rochoso presentes em cada tipo de espécie nas duas áreas estudadas. Onde a espécie *Gracilaria sp.* encontrava-se fixa ao sedimento inconsolidado e a espécie *Cryptonemia crenulata* encontrava-se fixa ao substrato rochoso, já a *Hypnea musciformis* encontrava-se emaranhada em ambas espécies, pois trata-se de uma macroalga epífita (alga que vive sobre outras, utilizando-as apenas como suporte), acondicionadas em sacos plásticos devidamente etiquetados e emersas em banho de gelo em caixas de isopor, onde permaneceram sob essas condições por todo o traslado. As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Geoquímica Analítica da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Em laboratório as amostras foram submetidas a uma rigorosa limpeza para retirada de outras espécies de algas, substratos e areias, posteriormente congeladas para armazenamento até o momento de preparação dos extratos. Na preparação as macroalgas foram liofilizadas e cerca de 150mg das amostras de macroalgas foram dissolvidas utilizando uma mistura de ácidos nítrico e fluorídrico. Todas as soluções foram preparadas com água ultra-pura (18,2M Ω .cm), obtida por sistema Mili-Q. O ácido nítrico (HNO₃) foi purificado por sub-ebulição. Os frascos utilizados para as diluições foram previamente limpos com HNO₃ 5% e enxaguados com água ultra-pura. As medições foram realizadas em ICP-MS XseriesII (Thermo) equipado com CCT (Collision Cell Technology). A calibração do instrumento foi efetuada com soluções multielementares preparadas gravimetricamente a partir de soluções-padrão monoelementares de 10mg/L (High Purity Standards). O limite de detecção (LD) foi determinado como sendo a média (\bar{x}) mais três desvios-padrão (s) de dez medidas do branco (LD= $\bar{x}+3s$). No controle de qualidade o material de referência Apple Leaves (SEM 1515) foi preparado e analisado conjuntamente com as amostras.

1.4.5 Análise estatística

A estatística descritiva das variáveis estudadas, concentração de elementos-traço nas macroalgas e fator de bioacumulação, compreendeu o cálculo da média e desvio padrão. Para cada espécie de macroalga estudada, comparações entre as praias de Coqueiros e Flecheiras no que se refere à concentração e ao fator de bioacumulação dos elementos-traço foram realizadas mediante o uso do teste t para amostras independentes. Em todas as análises, estabeleceu-se o nível de significância em 0,05 (5%), sendo considerado como estatisticamente significativo um valor P menor que 0,05. O software SPSS® versão 19.0 para Windows® (Statistical Package for the Social Sciences, SPSS Inc., Chicago, Illinois, USA, 2010, www.spss.com) foi utilizado para a realização de todos os procedimentos estatísticos.

Figura 4 - Ilustração do microambiente nos bancos de corais + algas, das Praias dos Coqueiros e Flecheiras, enfatizando os diferentes substratos para cada tipo de macroalga.

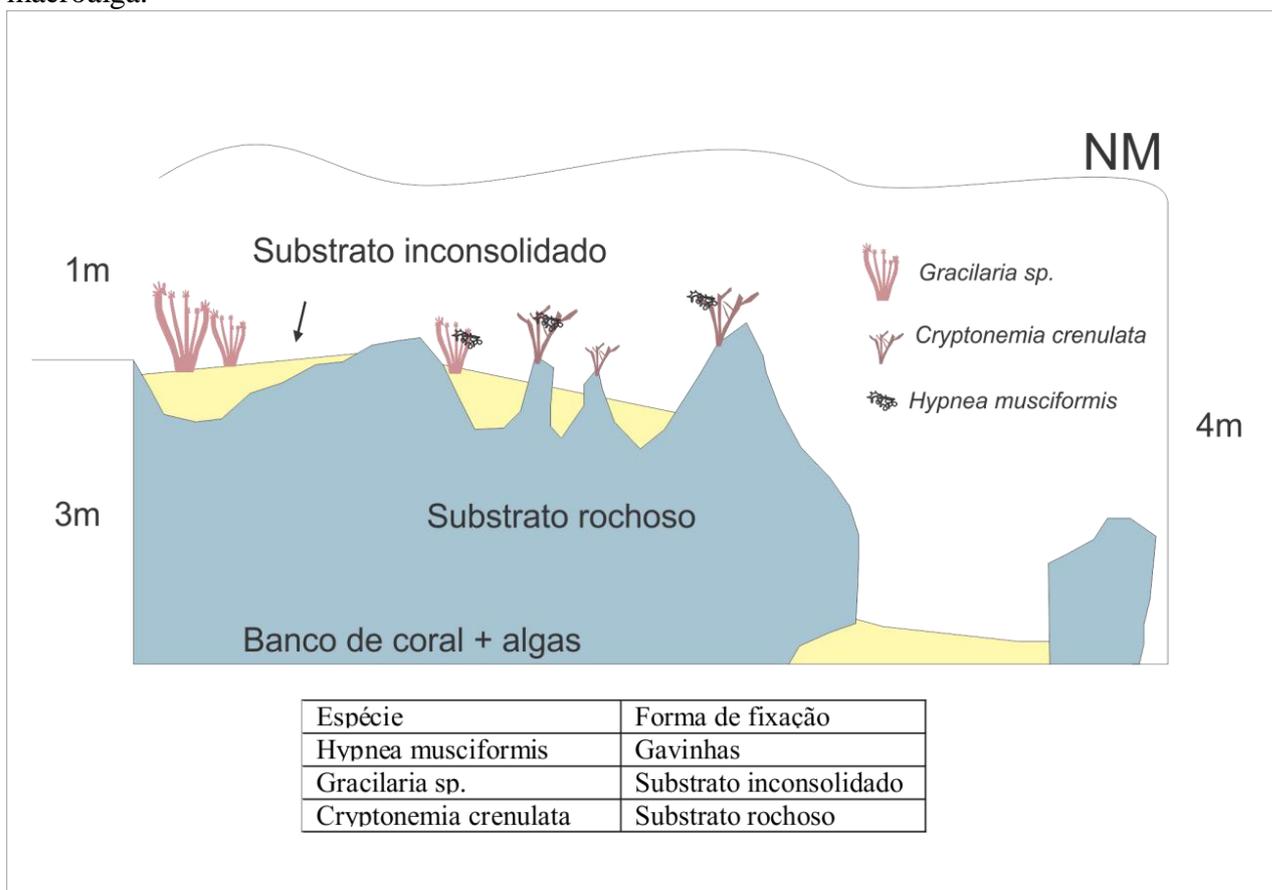


Figura 5 A, B e C - Algas rodófitas presentes no banco da praia dos Coqueiros, CE.

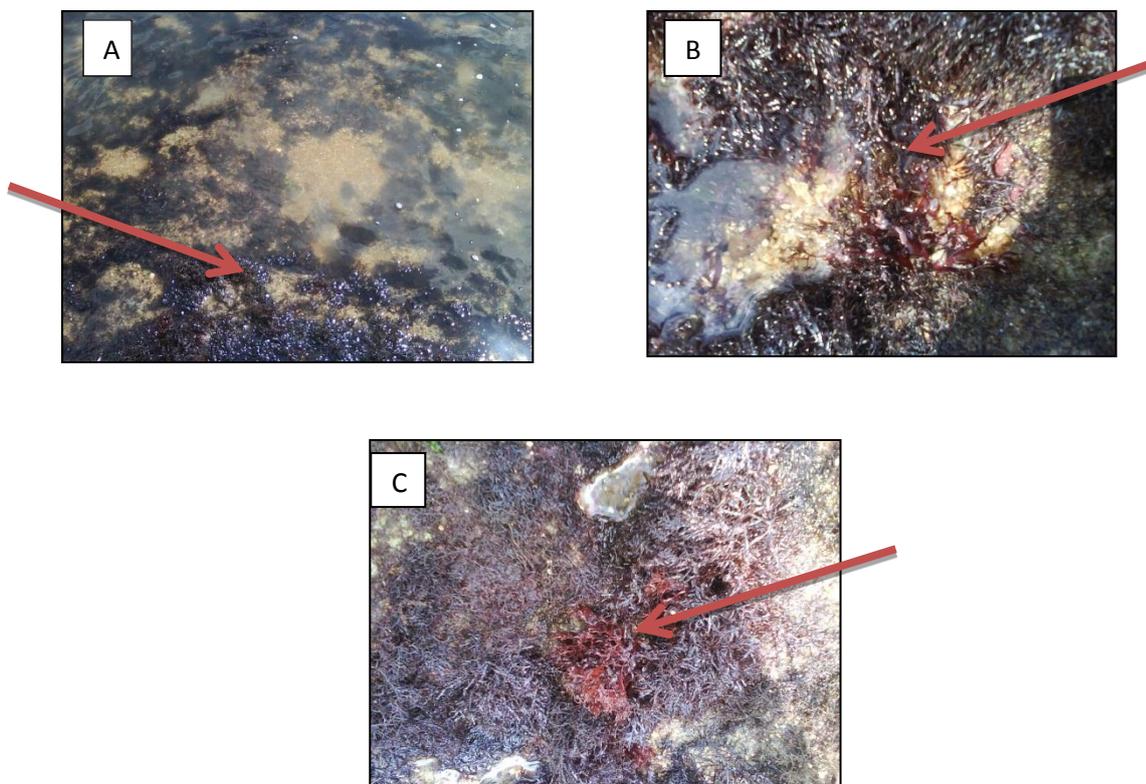
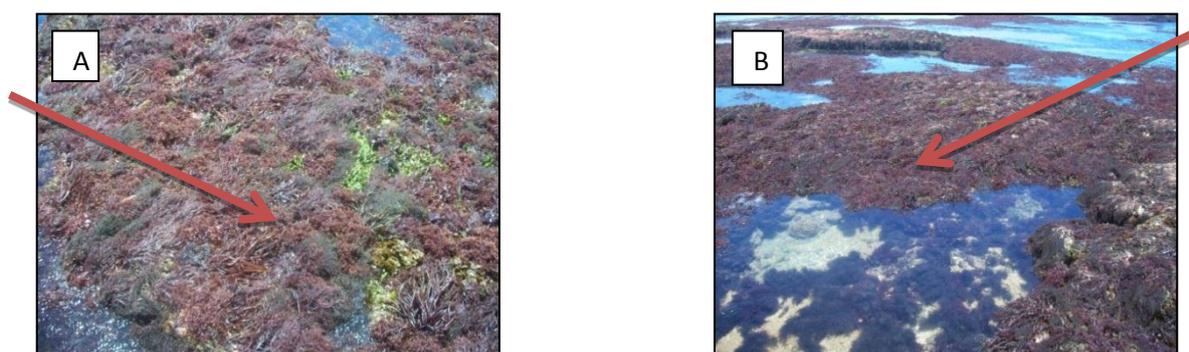


Figura 6 A e B- Algas presentes no banco da praia de Flecheiras, CE.



2 ARTIGO CIENTÍFICO

Parte dos resultados obtidos durante o trabalho experimental dessa Dissertação é apresentado no artigo intitulado **“Geoquímica de sedimentos e dos substratos rochosos das praias dos Coqueiros e de Flecheiras, Ceará”** aceito na Revista de Geologia (UFC), vol.25, nº01, ano 2012.

Geoquímica de sedimentos e dos substratos rochosos das praias dos Coqueiros e de Flecheiras, Ceará

Queilane L.S.G.Chaves^a, Christiano Magini^b, Wanilson Luiz Silva^c, Alice Bosco Santos^d

a – Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade Federal do Ceará, b – Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará, c – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, d – Doutoranda do Programa de Pós-Graduação Geociências, Universidade Estadual de Campinas

Resumo

O presente estudo avaliou a geoquímica de sedimentos e do substrato rochoso em dois trechos de praias localizadas no estado do Ceará, os quais são importantes ambientes para bancos de macroalgas explorados economicamente neste estado. Os trechos investigados representam duas situações distintas a praia dos Coqueiros próxima de fontes poluentes, urbana e industrial, e praia Flecheiras longe de centros urbanos e indústrias. A amostragem ocorreu em março de 2011 e os materiais foram analisados quanto a óxidos maiores e menores e elementos-traço via ICP-MS, após fusão das amostras com metaborato de lítio e posterior digestão com HNO₂. Em adição, os níveis de C_{total} e S_{total} foram quantificados por analisador elementar. Os resultados obtidos nessa pesquisa mostraram valores altos de bário e zircônio em relação à média crustal, este último com valores médios semelhantes em ambos os locais de estudo (837 ± 499 mg kg⁻¹). Os níveis de Ba foram maiores especialmente nos sedimentos da praia dos coqueiros (1799 a 38680 mg kg⁻¹) e em menor nível nos sedimentos da praia de Flecheiras (1034 a 2148 mg kg⁻¹). Os níveis de Ba no substrato rochoso foi menor mas variou entre 387 e 1048 mg kg⁻¹ na praia dos Coqueiros contra 214 a 524 mg kg⁻¹ na praia de Flecheiras. Embora a proximidade de fontes antrópicas como indústrias e centros urbanos possa exercer pressão sobre os níveis especialmente de bário encontrados, origens naturais das anomalias de bário e zircônio não podem ser descartadas. Por exemplo, a forte correlação de Ba com C_{total} e S_{total} nos materiais investigados sugere sua associação com fases carbonatadas e sulfatadas. O bário é considerado um elemento tóxico e relatos sobre sua distribuição na fauna e flora marinhas locais ainda são inexistentes, especialmente nas macroalgas e são necessários estudos adicionais para avaliar o equilíbrio da biota local e o potencial risco para o consumo humano.

Palavras-Chaves: Metais traço, Sedimentos marinhos, Toxicidade, Brasil

Abstract

The present study evaluated the geochemistry of sediments and of the rocky substrate in two stretches of beaches located in the state of Ceara, which are important environments for macroalgal banks, exploited economically in this state. The investigated sections represent two different situations: the beach of Coqueiros, near sources of pollution, urban and industrial, and the Flecheiras beach, far from urban centers and industries. Sampling occurred during March of 2011 and the materials were analyzed for major and minor oxides and trace elements by ICP-MS, after fusion of the samples with lithium metaborate and subsequent digestion with HNO₂. In addition, levels of C_{total} and S_{total} were quantified by elemental analysis. The results obtained in this study showed high levels of barium and zirconium compared to the crustal average. Zr had similar values in both study sites (837 ± 499 mg kg⁻¹). Ba levels were higher especially in the beach sediments of Coqueiros (1799-38680 mg kg⁻¹) and lower in the beach sediments of Flecheiras (1034 to 2148 mg kg⁻¹). The levels of Ba in the rocky substrate were lower but varied between 387 and 1048 mg kg⁻¹ at the beach of Coqueiros against the 214-524 mg kg⁻¹ at the Flecheiras beach. Although proximity to anthropogenic sources such as industrial and urban centers could put pressure on the found levels of barium, natural sources of anomalies of barium and zirconium cannot be ruled out. For example, the strong correlation of Ba with C_{total} and S_{total} in the investigated materials suggests its association with sulfated and carbonated phases. Barium is considered a toxic element and reports on its distribution in the local marine fauna and flora are still lacking, especially in macroalgae and additional studies are needed to assess the balance of the local biota and the potential risk for human consumption.

Keywords: Trace metals, Marine sediments, Toxicity, Brazil

1. Introdução

A intervenção humana pode ser considerada como a maior responsável pela magnitude e frequência da disposição dos metais, uma vez que a sua geração e utilização como subproduto nas atividades industriais ocorre em escala exponencial, gerando diversos impactos em níveis local e global levando a um estresse contínuo na natureza e, conseqüentemente, a efeitos agudos ou crônicos à saúde dos ecossistemas e do homem (Brayner, 1998; Crossland *et al.*, 2005), entretanto as fontes naturais também fazem parte da disposição dos metais e em sua grande maioria não são consideradas em estudos geoquímicos. O presente estudo avaliou a geoquímica de sedimentos e do substrato rochoso em dois trechos de praias localizadas no estado do Ceará, buscando informações sobre fontes naturais e/ ou antrópicas que nem sempre são de fácil diferenciação, vários produtos dentre eles, metais traço, têm se concentrado em ambientes marinhos (Wood, 1974; Esteves, 2011), muitos destes elementos considerados tóxicos, dados sobre a distribuição/concentração ainda são inexistentes em relatos de fauna e flora marinha da região.

De acordo com Calado (2004) os metais são introduzidos na água do mar pelas descargas fluviais, ventos, fontes hidrotermais, intemperismo das rochas e atividades antropogênicas. Os rios representam a maior fonte de metais particulados e dissolvidos, que são mobilizados durante o intemperismo das rochas. Alguns dos metais traço estão presentes, como cátions adsorvidos às superfícies das argilas. Quando a água do rio

encontra a do mar, ocorre um aumento da força iônica, que leva a dessorção de alguns metais. Por outro lado, o aumento da força iônica e do pH também causa a ressolubilização dos metais, os quais podem precipitar na forma de oxihidróxidos ou colóides organometálicos. Mesmo pequenos aportes podem ser extremamente negativos (Abessa, 2002; Bard, 2002). Sedimentos têm sido utilizados como indicadores ambientais devido sua capacidade de incorporar e acumular elementos contaminantes. A análise de sedimentos em uma região de interesse serve para rastrear contaminantes e monitorar ambientes (Cotta *et al.*, 2006; Calado, 2004; Jesus *et al.*, 2004; Andrade & Pfeiffer, 2000). Utilizando sedimentos superficiais é possível analisar o aumento ou o decréscimo das concentrações de metais traço no ambiente, uma vez que incorporam simultaneamente os metais oriundos de fontes naturais quanto os de origem antrópicas devido a sua maior densidade (Santos *et al.*, 2006).

Metais traço representam problemas particulares para o ambiente marinho, visto que apresenta ao mesmo tempo toxicidade, persistência e podem bioacumular na cadeia alimentar, tornando-se obstáculo para o uso sustentável dos oceanos (Marins *et al.*, 2006; Lacerda, 2002). Estudando a geoquímica de sedimentos marinhos em determinadas áreas possibilitará juntamente com as macroalgas que são bioacumuladoras (organismos marinhos, comparados com sedimentos exibem maior sensibilidade espacial e uma maior habilidade para concentrar metais (Calado, 2004) Baird, 2002; Zagatto & Bertolotti, 2006) e estão presentes nesses substratos. Rastrear os contaminantes em diferentes compartimentos apresentará vantagens na identificação e quantificação desses metais. Sedimentos marinhos costeiros são importantes substratos para avaliação das influências de descargas antrópicas para o ambiente. Ao estudar esses substratos e relacioná-los à biota pode-se testar a bioacumulação no meio aquático marinho.

O presente estudo tem o escopo principal avaliar duas diferentes situações ambientais, de dois trechos localizados no estado do Ceará. Uma praia (Coqueiros) próxima de fontes poluentes, centros potencialmente urbanizados e industrializados, outra praia (Flecheiras) longe de centros potencialmente urbanizados e de fontes potenciais em poluição (indústrias) representando um ambiente *in natura*, ambas com bancos de macroalgas, que habitam estes substratos e serão trabalhados no segundo momento da presente pesquisa.

2. Área de estudo

A área de estudo compreende os bancos de algas das praias; dos Coqueiros e de Flecheiras, situadas em setores diferentes respectivamente setor II e Setor III do litoral cearense (Figura 1).

A praia dos Coqueiros está situada no município de Caucaia, litoral oeste do estado Ceará, a 10 km da capital Fortaleza, e tem uma área de 1.227,90 km², (IPECE, 2009). Geologicamente, as litologias da região incluem gnaisses e migmatitos do Pré-Cambriano, e vulcânicas alcalinas do Terciário/Quaternário. Os sedimentos quaternários presentes na região são areno-argilosos com níveis conglomeráticos e sedimentos arenosos inconsolidados das dunas e aluviões. Segundo Lima & Souza (2000), sedimentos ocorrem ao longo da linha de costa, na forma de falésias e plataforma de abrasão. A Formação Barreiras típica do litoral brasileiro, não aflora na praia, apenas faz parte das falésias. As praias são do tipo abertas com perfil retilíneo ou suavemente

côncavo e recebem o impacto direto do conjunto de ondas que se propagam em direção à costa.

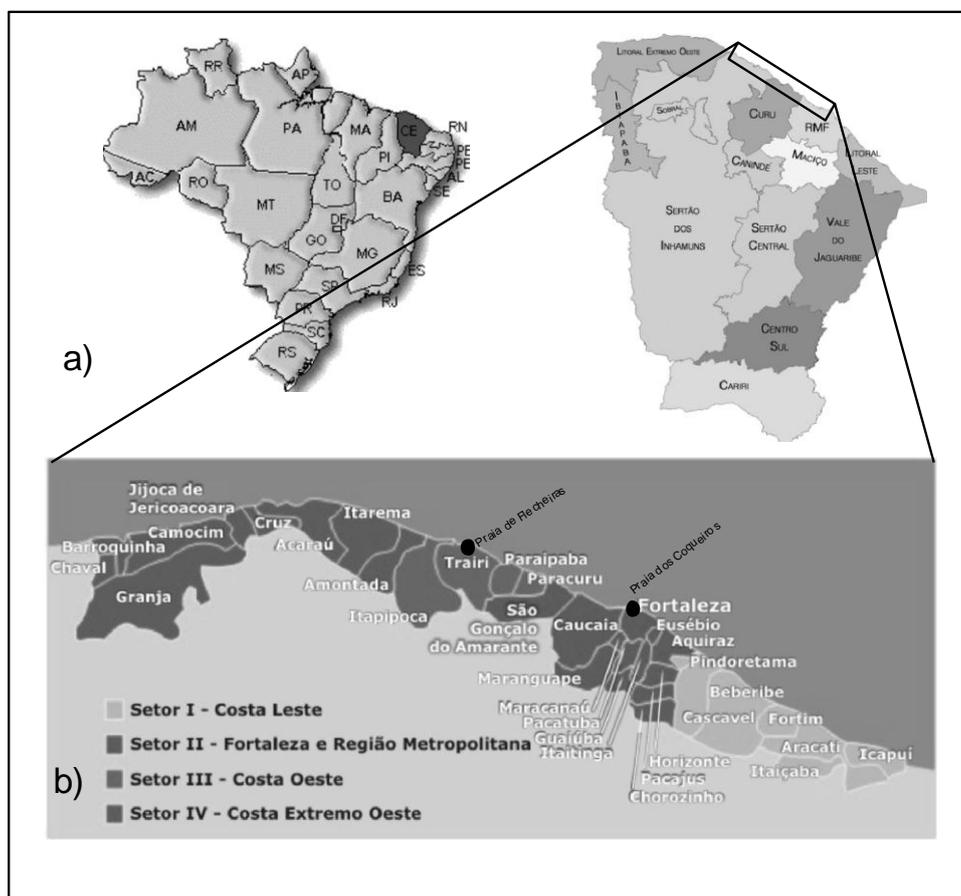


Figura 1 – a) Mapa de localização do estado do Ceará no Brasil; b) e mapa de localização das praias dos Coqueiros e Flecheiras no litoral do estado do Ceará.

A praia de Flecheiras situada no município de Trairi tem uma área de *ca.* 924,56 km² e está situado na mesorregião do norte cearense, microrregião de Itapipoca, litoral oeste do estado do Ceará, a 124 km da capital Fortaleza (IPECE, 2009). A geologia da área é composta por rochas da Formação Barreiras de idade Miocênica e Pliocênica, caracterizada por arenitos grossos e conglomerados, níveis areno-argiloso, além de crostas lateríticas. Sedimentos do Quaternário recobrem esta unidade mais antiga. Estes são arenosos inconsolidados e estão presentes em dunas e leito de rio. A planície litorânea composta pela faixa de praia é um cordão de dunas em toda a extensão do litoral com uma largura média de 4 km. E a região onde se concentra o maior fluxo turístico do estado do Ceará. A vegetação característica da região é a dos tabuleiros, dos mangues e das dunas esta última protegida pela demarcação das áreas de proteção permanente e encontra-se relativamente bem preservadas (Aspectos Ambientais, 2012). O relevo do município de Trairi é caracterizado por tabuleiros pré-litorâneos e planície litorânea. O complexo vegetacional é característico da zona litorânea com manchas de

floresta perenifolia paludosa marítima, e a bacia hidrográfica dominante na região é a do rio Curu (IPECE, 2009).

Na área de estudo praia dos Coqueiros, o banco de algas situa-se na porção noroeste da praia, com espessura de 2 m e ocupa uma área de *ca.* 3.000 m². As espécies de algas pertencentes à divisão Rodophyta, Phaeophyta e Chlorophyta estão fixas a substratos tanto inconsolidados quanto em substratos rochosos. Algas epífitas estão também presentes.

As algas atuam como “espécies pioneiras” sendo organismos resistentes por sua pequena exigência nutricionais. Incorporam energia solar em biomassa e possuem a capacidade de realizar fotossíntese e aproveitar o nitrogênio atmosférico (Vidotti & Rollemberg, 2004). Na área estudada uma diversificação de espécies foi observada juntamente com animais herbívoros e onívoros.

Já na área de estudo praia de Flecheiras, o banco de algas forma uma linha paralela à costa e possui uma área de *ca.* 6.000 m². Este banco de algas é povoado por espécies pertencentes à divisão Rodophyta, Phaeophyta e Chlorophyta. Esse padrão de diversidades e desenvolvimento das algas nesse ambiente é maior que aquele da praia de Coqueiros. As algas vivem fixas a substratos inconsolidados e principalmente em substratos rochosos. Algas epífitas também são marcantes e a riqueza de espécies estão presentes em poças de marés mantendo o equilíbrio ecológico do bioma, incluindo manutenção do pH, salinidade e consumo do CO₂ (Falcão, 2006).

Os sedimentos inconsolidados, arenoso + bioclástico serve de fixação e desenvolvimento, principalmente da espécie *Gracilaria Sp.* sendo imprescindível na produção primária e ciclagem de nutrientes, essa macroalga rhodophyta muito abundante, ecologicamente importante, são exploradas como alimentos *in natura* ou processados na forma de Agar-agar e Carragenina, ambos utilizados nas indústrias alimentícias e farmacêuticas. Já o substrato rochoso é favorável para fixação e desenvolvimento das espécies de macroalgas principalmente a *Cryptonemia Crenulata*, esse tipo de substrato associado ao emaranhado de talos pluricelulares desempenha um importante papel como habitat ideal para alguns peixes recifais, invertebrados e áreas de refúgios para larvas e juvenis de inúmeros organismos.

3. Materiais e Métodos

Foram realizadas amostragens de sedimentos superficiais em seis pontos, três localizados na praia dos Coqueiros e três localizados na praia de Flecheiras (Fig. 2 e 3). Os substratos amostrados foram selecionados de acordo com as espécies de macroalgas presentes nas duas áreas estudadas, nas quais a espécie *Gracilaria sp.* encontrava-se fixa ao substrato inconsolidado e a espécie *Cryptonemia crenulata* ao substrato rochoso, (Fig. 4). Estas espécies geralmente são utilizadas como bioindicadoras de ambientes marinhos contaminados por metais traço.

Em cada ponto foram coletadas três amostras de sedimentos inconsolidados e três de substrato rochoso. As coletas foram realizadas em março de 2011 na baixa mar, na zona de mesolitoral que é a região sujeita as flutuações da maré. As amostras continham aproximadamente 0,25 kg de sedimento e foram coletadas em locais rasos de

sedimentação contínua. As coletas foram realizadas com as mãos, protegidas por luvas plásticas, e os sedimentos acondicionados em sacos plásticos devidamente etiquetados.

Em laboratório, o material sedimentar foi secado em estufa a 55°C e pulverizado em moinho de ágata e alíquotas selecionadas por quarteamento manual foram analisadas por *Acme Analytical Laboratories Ltd* (Vancouver, Canadá) para óxidos maiores, elementos- traço, carbono total e enxofre total. As concentrações dos óxidos maiores (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, MnO, Na₂O, K₂O) e menores (P₂O₅, CR₂O₃, TiO₂) e elementos- traço (Ba, Ce, Co, Cu, Nb, Ni, Sc, Sr, Y, Zn e Zr) foram determinadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), após fusão de 0,2 g de amostra com LiBO₂ para transformar todos os silicatos em vidro e então digeridas em ácido nítrico na razão 3:1. Enxofre total foi determinado por um analisador CS-244 LECO pelo método ASTM D4239 (ASTM, 2001). O carbono total foi determinado por um analisador CS-244 LECO após transformar todas as espécies de carbono presentes nas amostras em CO₂ por combustão em forno com 2000 °C. Em todas as amostras foi calculada a perda ao fogo em mufla a 1000°C. O controle de qualidade analítica foi realizado por meio de amostras em duplicata, amostras branco e materiais de referência (padrão interno SO-18, no caso dos óxidos maiores e elementos- traço, e GSC, GS910-4, OREAS76A no caso do C e S totais). A reprodutibilidade das concentrações esperadas para os materiais de referência foram entre 96,99 e 100,96% para os óxidos maiores e menores e entre 85,78 e 110,76% para os metais traço. Carbono e S totais mostraram reprodutibilidade entre 93,75 e 103,40% nestes materiais de referência.

Para os cálculos da média relacionada aos valores <0,01% adotou-se o valor médio da classe, ficando 0,005%, relacionada aos valores <0,002% adotou-se o valor médio da classe, ficando 0,001%, valores <5ppm adotou-se o valor médio da classe 2,5ppm, valores <20ppm adotou-se o valor médio da classe 10ppm, valores <30ppm adotou-se o valor médio da classe 15ppm.

4. Resultados

A Tabela 1 mostra as análises químicas com seus respectivos elementos, praias escolhidas para referida pesquisa (Coqueiros e Flecheiras), tipos de substratos (inconsolidados e rochoso) e seus pontos amostrais.

4.1. Caracterização física dos sedimentos

Os sedimentos inconsolidados possuem granulometria areia média de acordo com a classificação intuitiva (Wentworth, 1922) com baixíssima contribuição de argila sendo, exclusivamente areia e uma variação de bioclastos, os quais podem ser notados nas análises químicas devido ao teor mais elevado de CaO, a exemplo as amostras SP1, SF2 (Tabela 1).

Os substratos rochosos possuem um grau de compactação elevada, a coloração é branca, apresentam-se como rocha litificada com médio a alto grau diagenético mostrando coesão entre as partículas.

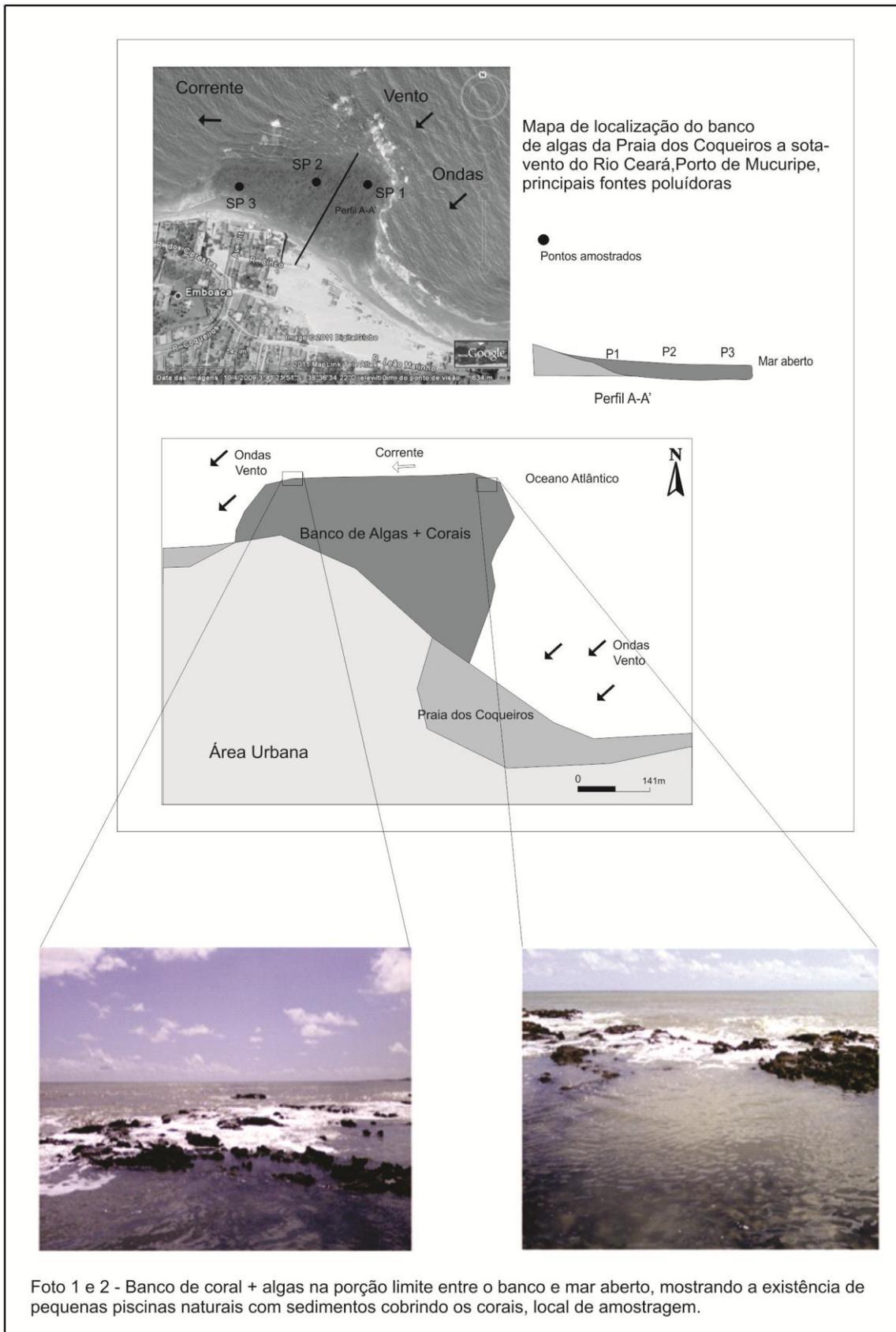


Figura 2 - Imagem de satélite e figura esquemática mostrando a morfologia do banco de coral, direção da corrente, vento e ondas todos de leste para oeste. Fotos exibem local de amostragem dos sedimentos pontos SP, 1, 2, 3.

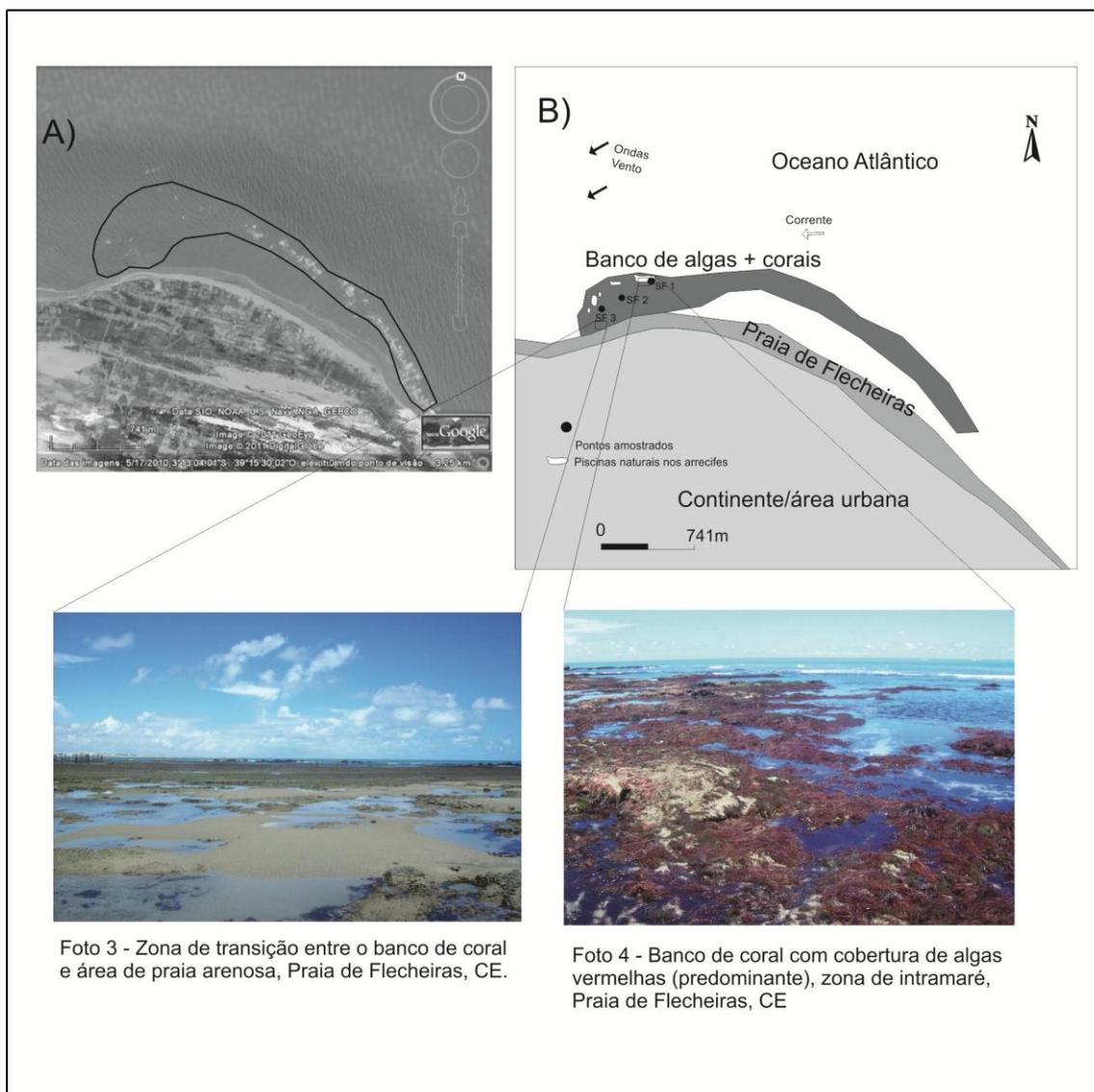


Figura 3 - Mapa de localização do banco de coral + algas, da praia de Flecheiras, morfologia alongada paralela à praia, formando uma área rasa e mais quente entre o banco e a praia.

Oxidos maiores e menores em sedimentos inconsolidados nas praias dos Coqueiros e de Flecheiras

Os sedimentos mostram geoquimicamente as seguintes médias em óxidos

Na praia dos Coqueiros o substrato possui Al_2O_3 (4,71%), CaO (1,87%), Cr_2O_3 (0,006%), Fe_2O_3 (3,63%), SiO_2 (80,33%) e K_2O (1,95%), estes valores representam material silicoso como representado no gráfico da Figura 4, ambiental mente isto mostra que a areia possui pouca contribuição de material carbonático (bioclóstos). Os outros elementos variam da seguinte forma: MgO (0,29%), MnO (0,05%), Na_2O (1,04%), P_2O_5 (0,033%), TiO_2 (0,53%).

Já as médias das concentrações na praia de Flecheiras tiveram os seguintes valores: Al_2O_3 (5,30%), CaO (15,25%), Cr_2O_3 (0,007%), Fe_2O_3 (1,63%), SiO_2 (56,75%), K_2O (1,84%), os maiores teores apresentados encontra-se na praia de Flecheiras, condizente as quantidades de bioclóstos presentes nesse ambiente. Os outros elementos variam da

seguinte forma: MgO (1,91%), MnO (0,043%), Na₂O (1,29%), P₂O₅ (0,063%), TiO₂ (0,17%).

Elementos-traço em sedimentos inconsolidados nas praias dos Coqueiros e de Flecheiras

Os sedimentos apresentam geoquimicamente os seguintes valores para os elementos menores ou traço

Os valores médios para os teores de: Ba (23427,33ppm), é observado que os pontos de amostragem da praia dos Coqueiros possuem os maiores teores de Ba se comparados aos teores de Ba em Flecheiras, podendo chegar há ordem de 100 vezes mais (pico de 38680ppm). O Cu (9,6ppm) presente nesta praia é inexistente na praia de Flecheiras. Outros valores são Sc (66ppm), Sr (376,66ppm) este acompanhando a afinidade geoquímica com o CaO em todos os pontos amostrados, Y (9ppm), Zn (7,66ppm), Zr (1241,66ppm). É observado que os pontos de amostragem da praia dos Coqueiros possuem os maiores teores de Zr se comparados aos teores de Zr em Flecheiras. As concentrações de Ce, Co, Nb, Ni estiveram abaixo do limite de detecção analítico em todas as amostras analisadas. Os valores médios na praia de Flecheiras foram: Ba (682,33ppm), Sc (1,66ppm), Sr (740ppm), Y (12,33ppm), Zr (359,66ppm). Já as concentrações de Ce, Co, Cu, Nb, Ni estiveram abaixo do limite de detecção analítico em todas as amostras analisadas.

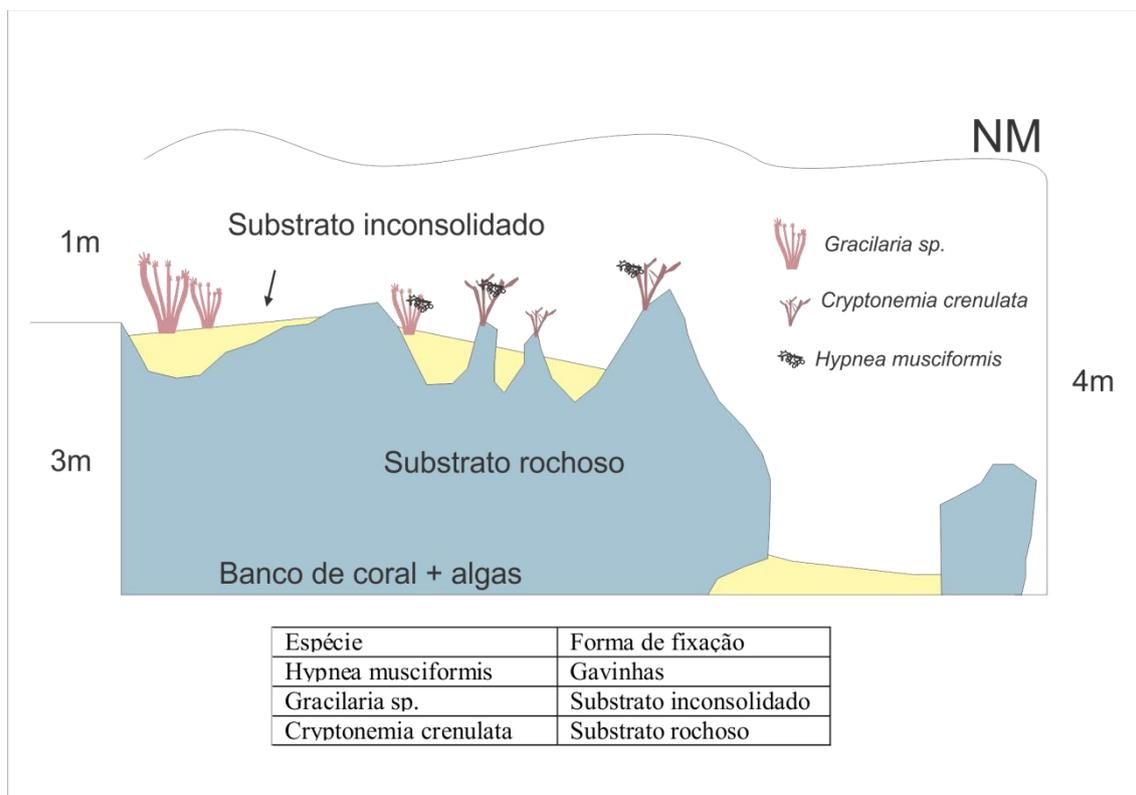


Figura 4- Ilustração do microambiente nos bancos de corais + algas, das Praias dos Coqueiros e Flecheiras, enfatizando os diferentes substratos para cada tipo de macroalga.

Tabela 1- Concentrações de óxidos maiores e menores e elementos-traço em sedimentos e substratos rochosos das praias dos Coqueiros e de Flecheiras.

ELEMENTOS	Praia dos Coqueiros						Praia de Flecheiras					
	Sedimento			Rocha			Sedimento			Rocha		
	SP1	SP2	SP3	SP1.1	SP2.2	SP3.3	SF1	SF2	SF3	SF1.1	SF2.2	SF3.3
Al ₂ O ₃ (%)	5,09	4,83	4,21	9,33	11,08	9,90	8,59	3,81	3,51	5,64	8,95	3,06
CaO (%)	2,48	1,09	2,05	1,04	1,28	0,78	5,45	20,50	19,82	20,82	12,47	32,21
Cr ₂ O ₃ (%)	0,003	0,004	0,011	<0,002	0,002	<0,002	0,003	<0,002	0,017	0,004	0,003	<0,002
Fe ₂ O ₃ (%)	3,85	2,69	4,38	2,67	4,01	2,77	1,88	1,92	1,11	2,53	3,68	1,47
K ₂ O (%)	2,28	1,98	1,61	2,64	2,27	3,05	2,88	1,33	1,31	0,74	0,74	0,77
MgO (%)	0,33	0,21	0,34	0,47	0,56	0,33	0,88	2,47	2,38	2,46	2,17	3,59
MnO (%)	0,05	0,03	0,07	0,02	0,02	0,02	0,04	0,05	0,04	0,09	0,10	0,05
Na ₂ O (%)	1,12	1,09	0,92	1,09	1,66	1,50	1,90	1,01	0,96	0,86	0,54	1,27
P ₂ O ₅ (%)	0,03	0,04	0,03	0,04	<0,01	0,03	0,05	0,07	0,07	0,10	0,07	0,14
SiO ₂ (%)	81,56	81,73	77,72	76,64	70,92	76,80	72,12	46,49	51,65	40,50	53,14	20,82
TiO ₂ (%)	0,24	0,25	1,11	0,38	0,45	0,32	0,29	0,13	0,10	0,45	0,52	0,28
Ba(ppm)	1799	29803	38680	1034	2148	1621	1048	612	387	524	279	214
Ce (ppm)	43	-	-	<30	32	35	54	36	-	75	100	97
Co (ppm)	-	-	-	<20	<20	<20	-	-	-	<20	<20	<20
Cu (ppm)	13	8	8	<5	<5	<5	-	-	-	5	<5	<5
Nb (ppm)	-	-	9	11	12	12	-	-	-	9	12	12
Ni (ppm)	-	-	-	<20	<20	38	-	-	-	<20	<20	<20
Sc (ppm)	1	2	2	4	4	3	3	1	1	3	4	3
Sr (ppm)	285	409	436	241	357	303	443	909	868	1224	577	1952
Y (ppm)	10	6	11	10	9	11	15	10	12	27	30	34
Zn (ppm)	7	6	10	5	16	9	12	11	-	<5	12	6
Zr (ppm)	646	1239	1840	684	335	685	581	264	234	1471	1069	997

Legendas: SP1, SP2 e SP3= sedimentos e SP1.1, SP2.2 e SP3.3= substrato rochoso da praia dos Coqueiros com as respectivas coordenadas UTM: 543480S/ 9592366W, 53408S/ 9592444W, 543273S/ 9592088W: SF1, SF2 e SF3 sedimento e SF1.1, SF2.2 e SF3.3= substrato rochoso da praia de Flecheiras com as respectivas coordenadas UTM 470291S/ 9644356W, 470192S/ 9644510W, 470064S/ 9644316W.

4.2- Substrato rochoso

Óxidos maiores e menores em substrato rochoso das praias dos Coqueiros e de Flecheiras

Os sedimentos mostram geoquimicamente as seguintes médias em óxidos:

Al₂O₃ (10,10%), CaO (1,03%), Cr₂O₃ (0,0013%), Fe₂O₃ (3,15%), K₂O (2,65%), SiO₂ (74,78%), mostrando que também no substrato rochoso possui uma característica mais silicosa e aluminosa, podendo ser o reflexo da maior contribuição de material arenoso. O acréscimo de CaO deve-se a precipitação de calcita da bioconstrução que é mais elevado ainda na praia de Flecheiras. Outros valores MgO (0,45%), MnO (0,002%), Na₂O (1,41%), P₂O₅ (0,025%), TiO₂ (0,38%). Já as médias das concentrações na praia de Flecheiras tiveram os seguintes valores: Al₂O₃ (5,88%), CaO (21,83%), Cr₂O₃ (0,0026%). Outros valores foram: Fe₂O₃ (2,56%), K₂O (0,75%), MgO (2,74%), os maiores teores apresentados encontram-se nessa área, MnO (0,08%), Na₂O (0,89%), P₂O₅ (0,10%), SiO₂ (38,15%), TiO₂ (0,41%).

Elementos-traço em substrato rochoso praia dos Coqueiros e praia de Flecheiras

A análise dos sedimentos mostrou os seguintes valores para os elementos menores ou traço

Na praia dos Coqueiros os valores médios de Ba (1601ppm) são mais altos também que na praia de Flecheiras, sendo até 4 vezes mais alto, comportamento este observado também nos sedimentos inconsolidados. O Ce (32,33ppm), Co apresenta em todos os pontos amostrais <20ppm, Cu apresenta em todos os pontos amostrais <5ppm, Nb (11,66ppm), Ni (19,33ppm), Sc (3,66ppm), Sr (300,33ppm), Y (10ppm), Zn (10ppm), Zr (568ppm). Os valores médios na praia de Flecheiras foram: Ba (339ppm), Ce (90,66ppm), Cu (3,33ppm), o Nb (11ppm), Sc (3,33ppm), Sr (1251ppm), Y (30,33ppm), Zn (6,83ppm), Zr (1179ppm), Co e Ni apresenta em todos os pontos amostrais <20ppm. Os maiores teores de Sr, Y, Zr encontra-se na praia de Flecheiras se comparados aos teores dos mesmos elementos da praia dos Coqueiros.

5. Discussão

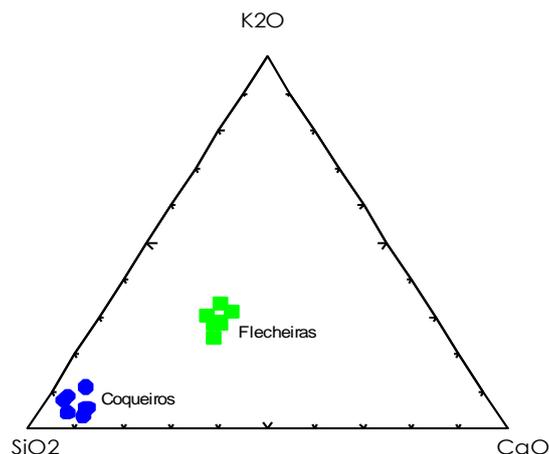
Os resultados obtidos para as duas situações ambientais (praia dos Coqueiros e de Flecheiras) mostram-se diferenciáveis principalmente nos teores de metais (maiores e traços). Foram observados valores anômalos de Ba e Zr na praia dos Coqueiros em relação a praia de Flecheiras.

Porém como explicar a fonte destes metais situados na zona costeira? O pressuposto é que podem ser provenientes de fontes posicionadas a leste, pois a corrente e os ventos, quase que constantes de leste para oeste, carregam estes metais mais densos nesta direção. Sendo inconsequente atribuir uma fonte específica, pois na zona costeira temos o aporte de sedimentos provenientes de vários locais em potencial, a saber: Porto do Mucuripe, Rio Ceará, emissários de Iracema e da Leste-Oeste. Salienta-se o fato de que alguns desses metais apresentam valores altos na praia dos Coqueiros a exemplo do bário na amostra SP3 (38680ppm), já em Flecheiras o maior teor foi na amostra SF1(1048ppm). O Fe na praia dos Coqueiros apresentou uma variação de 4,3 a 2,67% (sedimento e substrato rochoso) em relação a Flecheiras que variou de 3,68 a 1,11% (sedimento e substrato rochoso), o Cu presente nos Coqueiros (13 a <5ppm, em sedimento e substrato rochoso) é inexistente em Flecheiras. O Y possui afinidade com os minerais de fosfato e apresenta-se homogêneo em valores tanto nos Coqueiros (11 a 6ppm) como em Flecheiras (34 a 10ppm), para o Zr temos valores também diferenciados com relação à praia dos Coqueiros onde teores variaram de 1840 a 335ppm se comparados à praia de Flecheiras (1471 a 234ppm).

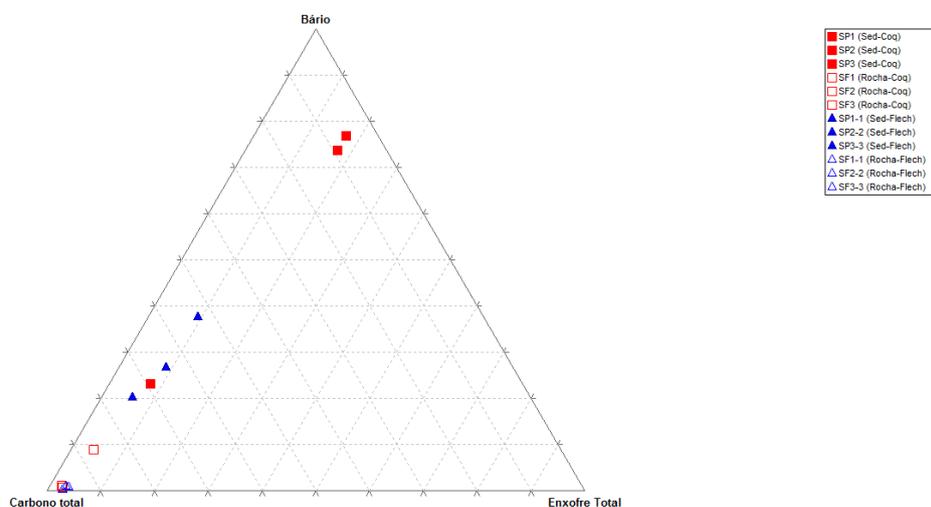
Os valores mais altos e anômalos são de Ba variando de 38680 a 387ppm nos sedimentos inconsolidados e de 2148 a 214ppm no substrato rochoso, o bário é um elemento de densidade elevada e de fácil decantação. O Ba não é um elemento essencial ao ser humano. A toxicidade desse metal é produzida pelo cátion livre e os compostos muito solúveis são mais tóxicos que os insolúveis, como o sulfato de bário. A ingestão de pequenas quantidades de bário em curtos períodos de tempo pode provocar vômito, cólica estomacal, diarreia, dificuldade respiratória, alteração da pressão sanguínea, adormecimento da face e debilidade muscular, já a ingestão de altas quantidades de compostos de bário solúveis em água ou no conteúdo estomacal pode causar alterações no ritmo cardíaco e paralisia, e levar a óbito se não houver tratamento. O sulfato de bário é usado nas clínicas médicas como contraste em radiografias (CETESB, 2012). Indústrias de tinta e sistemas de tratamento de água utilizam respectivamente este elemento na sua composição e operação de tratamento da água, sendo fontes potenciais.

Na praia de Flecheiras o Mg foi quantificado como 4x mais alto que na praia dos Coqueiros, os valores obtidos nos sedimentos inconsolidado como no substrato rochoso necessitam de mais estudos.

Outro comportamento não propriamente tóxico ou anômalo, é o teor de CaO no substrato rochoso das duas praias. Nos Coqueiros os valores de CaO nos substrato rochoso são bem mais baixos que no substrato rochoso da praia de Flecheiras. Isto pode refletir o grau de precipitação diferente em cada local, uma vez que a praia de Flecheiras é mais rasa com proteção de arrecifes no *offshore* (próximo) aumentando a temperatura do mar e propiciando uma maior precipitação carbonática.



a)



b)

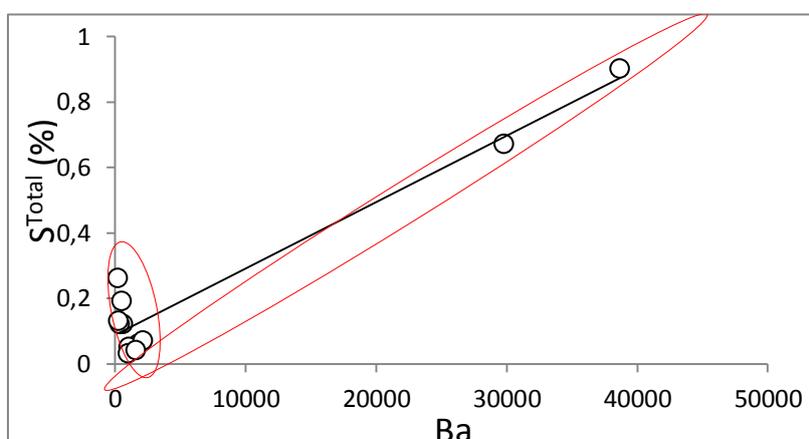
Figura 5- a) Diagrama ternário (Si, K e Ca) mostrando que as amostras dos sedimentos da praia dos Coqueiros são mais silicosas e da praia de Flecheiras mais carbonáticas; b) Diagrama ternário bário, carbono, enxofre, mostrando que as amostras possuem uma maior tendência de carbono no substrato rochoso, formando carbonatos.

Em diagrama ternário notamos que os bancos de algas da praia dos Coqueiros é mais silicoso e o banco de algas da praia de Flecheiras é mais carbonático (Fig. 5a). O

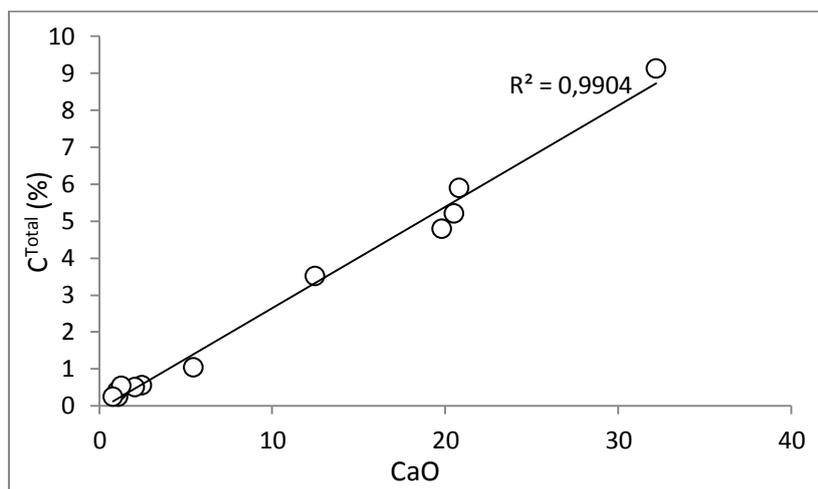
fosfato acompanha este mesmo comportamento observado no cálcio, levando a um acréscimo de Y devido à afinidade química, pois o mesmo acompanha o fósforo.

O carbono total e o enxofre podem servir de controle da fonte de bário uma vez que os dois podem formar minerais como barita (carbonato) e whiterita (sulfato). Os valores obtidos nas amostras revelam que ocorrem no substrato rochoso um predomínio de carbonatos sobre o possível mineral de enxofre (Fig. 5b). Contudo embora ocorram carbonatos os teores de bário nestes minerais é 25 vezes menor que o encontrado nos sedimentos inconsolidados na praia dos Coqueiros.

A correlação positiva/negativa entre enxofre e bário é positiva entre carbono e bário, mostra que as fases sólidas no substrato rochoso possui uma contribuição maior de carbonatos do que sulfatos (Fig. 6 a e b).



a)



b)

Figura 6 – a) Gráfico binário de correlação entre bário vs. enxofre, mostrando correlação positiva e negativa; b) gráfico binário de correlação entre cálcio vs. carbono mostrando correlação positiva. Na comparação entre as tendências químicas temos uma maior contribuição de carbono proveniente dos carbonatos do substrato rochoso.

Relatos de toxicidade com o bário na flora ou fauna marinha são inexistentes face ao contexto, entretanto ítrio e zircônio não sendo comprovadamente tóxicos os resultados aqui apresentados podem contribuir para alertar a presença desses elementos nesses ambientes marinhos.

6. Conclusão

O trabalho investigado mostrou elevadas concentrações de Ba e Zr. Investigamos se a origem dos mesmos poderia estar ligada a processos naturais através de aprisionamento nos minerais do substrato rochoso. Valores de em torno de 1000ppm de bário foram encontrados neste substrato, porém os picos ocorrem nos sedimentos inconsolidados com valores de 38000ppm.

Esses valores podem estar relacionados a fontes: Ba usado como contrastes em radiografias nas clínicas médicas, na indústria de tinta e sistema de tratamento de água que utilizam respectivamente este elemento na sua composição e operação de tratamento da água. Além destas fontes reconhecidamente contaminadoras, a origem natural não pode ser descartada, pois o bário é comum em sequências evaporíticas, como na presença dos carbonatos nos dois bancos de algas formando o substrato rochoso.

As concentrações de Zr com média de 568ppm na praia dos Coqueiros e 1179ppm na praia de Flecheiras, todos em substratos rochosos. Nos sedimentos inconsolidados a média foi de 1241,66ppm na praia dos Coqueiros e de 359,66ppm na praia de Flecheiras. Não foi possível determinar se os valores elevados podem ter sua origem em fontes naturais, como minerais que possam aprisionar o Zr, ou fontes antrópicas das mais diversas possíveis.

As concentrações de bário e zircônio encontradas podem contribuir para alertar a presença desses elementos no ambiente estudado, podendo colocar em risco potencial a flora e fauna local. Porém não se conhece a toxicidade do zircônio.

Os testes químicos que estão sendo realizados com as macroalgas devido a sua capacidade de concentrar e tolerar altos níveis de metais poderão revelar o grau de acumulação e sua participação na cadeia trófica e seu potencial de bioacumulação. São necessários estudos adicionais para avaliar o equilíbrio da biota local e o potencial risco para o consumo humano.

Referências Bibliográficas

Abessa, D.M.S., 2002. Avaliação da qualidade de sedimentos do Sistema Estuarino de Santos. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, p. 290.

Andrade, L.& Pfeiffer, W.C., 2000. Metais pesados- Características e interações com o Meio Ambiente, Caderno Didático da UFRJ, 46p.

Aspectos ambientais – Disponível em: <http://www.bnb.gov.br>. Acesso jun. 2012.

- Azevedo J.; Silva Filho, Ev.; Damasceno, RN; Lima, Mw., 2006. Metais pesados nos compostos de lixo urbano da usina de Irajá. Município do Rio de Janeiro. Rede Jornal do meio ambiente.
- Baird, C. 2002. Química Ambiental. 2ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 622 p.
- Bard, A. J.; Zoski, C. G. , 2002. Voltammetric Retrospective, *Anal. Chem*, **72**, 364 A.
- Brayner, F. M. M., 1998. Determinação de taxas de retenção de metais-traço por sedimentos orgânicos em um viveiro de piscicultura em área estuarina e urbana. São Carlos. 103p. Tese (Doutorado) – Escola de engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.
- Calado S.C.S., 2004. Níveis de concentração de metais pesados em macroalgas e em sedimentos marinhos do Estado de Pernambuco- Brasil. Tese de doutorado UFPE, Recife.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental- CETESB, 2012. Ficha de Informação Toxicológica (FIT). Disponível em: [http:// www.cetesb.gov.br](http://www.cetesb.gov.br). Acesso jul. 2012.
- Cota J.A.; Rezende M.O.O.; Piovani M.R., 2006. Avaliação do teor de metais em sedimentos do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira- Peta, São Paulo, Brasil. *Química Nova*, vol. **29**, p.40-45.
- Crossland, C. J.; Kremer, H.H.; Lindeboom, H.J.; Marshall- Crossland, J.I.; Lêtessier, M.D.A., 2005. Coastal fluxes in the anthropocene. Springer Verlag, Berlin.
- Esteves, F.A., 2011. Fundamentos de limnologia- Rio de Janeiro: Interciências.
- Falcão, V.R. Aspectos moleculares de nitrato redutase da macroalga marinha *Gracilaria tenuis stipitata* (Rhodophyta): sequenciamento do gene e estudo da expressão do RNA mensageiro, São Paulo, Brasil, 132 folhas (Tese de Doutorado). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2006.
- Instituto de Pesquisa Estratégica do Ceará (IPECE). Secretaria do planejamento e das finanças. Perfil do seu Município, 2009. Disponível em: [http:// www.ipece.gov.br](http://www.ipece.gov.br). Acesso jun. 2012.
- Jesus H.C.; Costa E.A.; Mendonça A.S.F.; Zandonade E., 2004. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema esturino na Ilha de Vitória- ES. *Química Nova*, vol. **27**, p. 378-386.
- Lacerda, L.D. & Marins, R.V., 2006. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na Plataforma Continental Nordeste Oriental do Brasil. *Geochimica Brasiliensis* **20**, p. 123-135.
- Lima e Souza, Ana Cristina de., 2000. Análise Geoambiental da região litorânea do município de Caucaia-CE. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Geografia) – Universidade Estadual do Ceará.
- Pereira, R.C.; Soares- Gomes, A., 2002. Biologia marinha. Rio de Janeiro. Editora Interciência, p. 69-332.
- Santos D.M.; Bossini J.A.T.; Preussler K.H.; Vasconcelos E.C.; Carvalho-Neto F.S. & Carvalho-Filho M.A.S., 2006. Avaliação de metais pesados na Baía de Paranaguá, PR, Brasil, sob influência das atividades antrópicas. *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.*, vol. **1**, p.157-160.
- C. K. Wentworth, 1927. J. Alverinho Dias, 2004. A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos, Uma Introdução a Oceanografia Geológica.
- Wood, J.M., 1974. Biological cycles for toxic elements in the environment. *Science*, v. **183**, p.1049-1052.
- Zagatto, P. A., Bertoletti, E., 2006. Ecotoxicologia aquática – princípios e aplicações. São Carlos: Rima, 478 p.

3 MANUSCRITO

Parte dos resultados obtidos durante o trabalho experimental dessa Dissertação será apresentada no artigo intitulado “**Macroalgas como bioindicadoras de metais traço em dois trechos do litoral oeste do Ceará**” (manuscrito) que após reestruturado será submetido ao *The Journal of Phycology*.

3.1 Introdução e Conceituação Teórica

3.1.1 Utilizando bioindicadores

Rainbow (2006) relatou que o primeiro uso de bioindicadores para avaliar a biodisponibilidade ambiental de metais, num habitat costeiro, é atribuído a Geoff Bryan e seus colaboradores nas décadas 70 e 80 do século passado. O objeto de estudo foram os sedimentos ricos em metais dos estuários do sudoeste inglês, nos quais existiu uma grande exploração mineira no século XIX. Após diversos estudos sobre o potencial de vários organismos estuarinos, como bioindicadores dos níveis metálicos do habitat, Geoff Bryan concluiu que um programa de biomonitorização devia envolver a análise de várias espécies, ou seja, uma cadeia trófica de organismos bioindicadores. Esta cadeia devia incluir um organismo que se alimentasse a partir da solução, dando como exemplo a macroalga (*Fucus vesiculosus*), um organismo que se alimentasse de partículas suspensas, outro que se alimentasse de detritos e ainda um carnívoro que se alimentasse destes. Os seus preciosos estudos permitiram compreender as correlações das concentrações de metais entre biomonitores diferentes, ajudando a definir qual a fonte de metal que estava a ser refletida por cada organismo biomonitorizado (BRYAN *et al.*, 1983 *apud* RAINBOW, 2006).

De acordo com Barbour *et al.* (1999), as vantagens do uso de bioindicadores incidem no fato das comunidades biológicas refletirem a integridade ecológica do ecossistema, integrarem os efeitos de diferentes tipos de perturbação e serem relativamente econômicos, particularmente quando comparados aos custos de testes toxicológicos.

O fato de diferentes espécimes reagirem diferentemente quando expostos as mesmas concentrações de metais apresenta por um lado vantagens em estudos de poluição, mas também representam limites no uso desses organismos para monitoramento. Portanto, o conhecimento da biologia dos organismos utilizados e o estabelecimento de métodos analíticos otimizados podem auxiliar e/ou minimizar erros na interpretação dos resultados (KENNISH, 1992). O uso de biomonitores tem proporcionado avanços significativos no conhecimento dos processos que envolvem a gênese e o fluxo dos metais no ecossistema assim como os impactos provocados pelas atividades antrópicas (BRUNO, 2009).

3.1.2 O que são macroalgas?

De acordo com Valentin (2010) as algas são organismos fotossintetizantes bentônicos relacionados entre outros à ciclagem de nutrientes. São produtores primários atuando como base da cadeia trófica desempenhando um papel fundamental na estrutura, funcionamento e equilíbrio ecológico.

Conforme Vidotti e Rollemberg (2004) as algas são consideradas em três diferentes reinos: monera, protista e plantae. Estão divididas em macroalgas e microalgas. As algas são organismos capazes de ocupar todos os meios que lhes ofereçam luz e umidade suficientes, temporárias ou permanentes; assim, são encontradas em águas doces, na água do mar, sobre os solos úmidos ou mesmo sobre a neve. Quer seja uni ou pluricelulares, as algas retiram todos os nutrientes que precisam do meio onde estão solução ou umidade e, por tanto são organismos fundamentalmente aquáticos.

Assim como os outros vegetais aquáticos e terrestres, pouco ou muito evoluídos, as algas necessitam de água, luz, gás carbônico e minerais para o crescimento e a manutenção da vida. Cada organismo possui um modo especial de atender às suas necessidades, mas, apesar da grande variação de cor, tamanho, forma e tipo de reprodução, todas as algas têm em comum o fato de produzirem seu próprio alimento através da fotossíntese, pois todas possuem clorofila. As algas retiram do meio o que necessitam através de toda a superfície do “corpo” e, portanto, não necessitam de tecidos especiais para transporte dos nutrientes no interior das suas células (VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2004).

Nos sistemas aquáticos as algas incorporam energia solar em biomassa, produzem o oxigênio que é dissolvido na água e usado pelos demais organismos aquáticos, atuam na mineralização e no ciclo dos elementos químicos, e servem como alimento para animais herbívoros e onívoros. Ao morrerem, seus constituintes químicos sofrem transformações nos sedimentos, são solubilizados e reciclados na água. Estas diferentes “funções” desempenhadas pelas algas nos sistemas aquáticos dependem da temperatura, da intensidade da radiação solar, da concentração de nutrientes na água e da alimentação dos animais presentes no sistema (VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2004).

As alterações naturais ou antropogênicas no sistema aquático podem alterar o balanço destes fatores controladores, e causar mudanças na composição da comunidade de algas, nas taxas de produtividade, na biomassa e na química da água. É importante perceber que, tanto a inibição como a estimulação do crescimento dos organismos, são igualmente indesejáveis, pois qualquer alteração na produtividade das algas ou na composição da comunidade, em relação ao usual para aquele sistema em particular, pode ameaçar todo o equilíbrio do ecossistema (BLANCK *et al.*, 1984).

3.1.3 Macroalgas como bioindicadores

As macroalgas são importantes biomonitores por estar na base da cadeia alimentar, apresentarem elevada tolerância às altas concentrações de metais e serem capazes de acumulá-los em seus talos, uma vez que tem capacidade de biomagnificação que é a acumulação de uma substância na biota em toda a extensão da cadeia alimentar através da alimentação. As macroalgas pela importância ambiental e econômica têm sido utilizadas com frequência em estudos de avaliação dos efeitos dos poluentes em ambientes marinhos (NASSAR *et al.*, 1989; RIVERS; PECKOL, 1995). A redução da diversidade algácea em ambientes impactados tem sido amplamente citada, sendo muitas espécies já sugeridas como potenciais indicadoras de poluição (TEIXEIRA; JORGE, 2001).

Na qualidade das algas várias espécies têm capacidade de captar e acumular íons metálicos através da superfície das células. Na parede celular encontram-se os principais sítios de captação que incluem amina, amida, imidazol, hidróxido, carboxilato, fosfato, tiol, tioéter, dentre outros (CRIST *et al.*, 1981; CID *et al.*, 1995). Entretanto, captar e acumular íons metálicos depende do organismo propriamente dito e das espécies metálicas consideradas; todavia, é importante observar que as superfícies das células das algas apresentam, em geral, grande afinidade pelos íons metálicos, mesmo na presença de quantidades bem maiores de íons cálcio ou magnésio – espécies estas bastante comuns em águas naturais. O desempenho das algas como solventes biológicos depende da quantidade de biomassa da espécie; do pH da água e da cinética da reação; e da competição pelos sítios de ligação (GODLEWSKA-ZYLKLEWICZ, 2001 *apud* VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2004).

Conforme Williams (1983 *apud* ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006), as algas interagem com os íons metálicos dissolvidos na água e no sedimento através de processos que compreendem duas etapas: 1^a Etapa: processo passivo que envolve adsorção ou troca iônica na superfície celular e ocorre pouco tempo depois do contato entre o organismo e o íon metálico; 2^a Etapa: processo ativo, lento e relacionado à atividade metabólica. Em consequência, as algas sofrem bioconcentração a partir dos componentes ambientais a que os metais estão associados, apresentando usualmente concentração de metais traço superiores às encontradas no sedimento e na água.

A bioacumulação por algas desempenha três funções de importância ecológica significativa: 1) Nos organismos, a bioacumulação reflete-se na alteração da concentração do contaminante no seu sítio de ação. Assim, a extensão com que ocorre a bioacumulação em um organismo (avaliada por meio da determinação do nível do contaminante no organismo) pode ser utilizada como um parâmetro útil em uma avaliação ecotoxicológica dos sistemas naturais. 2) A bioacumulação de uma substância potencialmente tóxica pode torná-la, ao menos temporariamente, indisponível para outros organismos; ao ocorrer a acumulação de uma espécie contaminante por um determinado organismo (p. ex. algas), este contaminante torna-se presente no sistema aquático em menor concentração; portanto, para os demais organismos (p. ex. peixes, invertebrados) a ocorrência da bioacumulação pelas algas implica em maior resistência ao impacto tóxico. Nesta ótica, as algas podem ser consideradas “espécies protetoras” no ambiente aquático, pois contribuem para diminuir a fração do contaminante “disponível” para os demais organismos. É importante observar que a toxicidade de uma substância está relacionada a vários fatores, como organismos expostos, concentração da substância no meio e tempo de exposição; assim, uma substância tóxica em determinadas condições, pode não ser em condições distintas e, por esta razão, fala-se de substância potencialmente tóxica. 3) A bioacumulação de compostos orgânicos persistentes ou de metais pode ser um fator importante no transporte físico da substância potencialmente tóxica e na acumulação na cadeia alimentar pelos organismos consumidores superiores onde inclui-se o homem (MAHAM *et al.*, 1989).

3.1.4 Interação das macroalgas

A interação das macroalgas com substâncias orgânicas: compostos organoclorados agem diretamente sobre as algas inibindo a fotossíntese; compostos

organofosforados são ainda mais tóxicos na inibição da fotossíntese das algas, mas, sendo menos persistentes no ambiente, não representam uma ameaça crônica para as comunidades de algas, a menos que continuamente introduzidos no sistema aquático. Herbicidas diminuem a biossíntese de lipídeos nas algas, lipídeos são elementos estruturais da membrana celular e de várias organelas, controlando o movimento de substâncias para o interior das células (ITO; HORI, 1989).

A interação macroalgas com íons metálicos: íons de metais divalentes (Cu, Cd, Hg, Pb, Zn,...) podem reduzir a fotossíntese causando dano estrutural aos cloroplastos; quantidades traços de cobre, por exemplo, acima da capacidade de complexação do meio, inibem por completo a fixação de N, reduzindo o processo de eutrofização. Entretanto, este processo torna-se favorecido devido ao aumento do consumo de oxigênio decorrente da biodegradação das algas mortas (VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2004).

Estas interações, que variam entre espécies diferentes, podem resultar em mudanças nas espécies dominantes de algas em um sistema aquático particular, afetando todo o ecossistema. Experimentando essa íntima interação com o ambiente que lhes mantém a vida e no qual exercem funções decisivas, as algas surgem como elementos-chaves nos estudos ambientais. A diversidade de organismos em um sistema aquático está relacionada à diversidade das comunidades de algas, a qual favorece a estabilidade do ecossistema já que um maior número de espécies funcionalmente equivalentes, mas com capacidades de tolerância a fatores ambientais diferentes, resistem melhor às alterações do meio, inclusive aquelas causadas pela atividade humana (CHAPIN *et al.*, 1997).

3.1.5 Importância das macroalgas

Sendo o primeiro elo da cadeia alimentar, possuindo um papel fundamental na manutenção da vida marinha as algas possuem importância tanto do ponto de vista econômico, como ambiental e social para humanidade. O interesse nutricional está baseado em seu reduzido valor calórico e elevado teor de vitaminas, minerais e fibras dietárias (ITO; HORI, 1989).

A alga pode realizar a manutenção do equilíbrio biológico nos ambientes aquáticos, ocasionando a continuidade da fauna existente. No Brasil, a região costeira

compreendida entre o estado do Ceará e o norte do estado do Rio de Janeiro abriga a flora algal mais diversificada do país. No tocante à exploração de espécies com fins comerciais, a atividade de maior porte corresponde à coleta de algas vermelhas (*Gracilaria* e *Hypnea*) no litoral do nordeste, principalmente na costa entre os estados do Ceará e da Paraíba. A coleta da *Gracilaria* vem sendo feita desde a década de 60, por arrancamento manual ou através de mergulho livre, para fins de exportação e também para processamento no próprio país, na produção do Agar (VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2004).

O ágar é uma substância que pode ser extraída da parede celular de macroalgas desse gênero. Sua principal característica é a capacidade de formar um gel conhecido genericamente como ficocolóide. Este composto ao ser purificado pode ser utilizado em uma grande diversidade de produtos industriais, como no ramo alimentício, medicinal, cosmético, químico, farmacêutico, têxtil. Utilizado também na fabricação de gomas, laxantes, meio de cultura para bactérias, dentre outras (PLASTINO; COSTA, 1999; LÉPEZ *et al.*, 2004). Já a *Hypnea* tem sido exportada como matéria prima ou já processada para a indústria de Carragenana, um hidrocolóide usado na produção de alimentos, principalmente nas indústrias de laticínios (iogurtes, flans, sorvetes, achocolatados) e embutidos (salsichas, presuntos), na fabricação de gelatinas e geleias, e como espessante em sopas e molhos. A Carragenana é usada, também, como emulsificante e estabilizante; sua aplicação substitui o amido e a gordura na preparação de certos produtos alimentícios, com a vantagem de não ser energética, não ter cheiro, cor nem sabor. Também são encontradas diversas aplicações em indústrias não alimentícias (tintas, têxteis, perfumes) e farmacêuticas (anticoagulante, antitrombótica, antiviral, antitumoral antinociceptiva e antiinflamatório) (ARMISEN, 1995; DUARTE *et al.*, 2004; POMIN; MOURÃO, 2008; FONSECA *et al.*, 2008; ASSREUY *et al.*, 2008; LINS *et al.*, 2009; ANANTHI *et al.*, 2010).

3.1.6 Macroalgas da divisão Rhodophyta

As algas dessa divisão apresentam em especial maior riqueza de táxons de valor econômico, principalmente os gêneros *Digenia*, *Gracilaria*, *Gelidiella*, *Gelidium*, *Hypnea* e *Pterocladella* (MARINHO-SORIANO, 1999). A macroalga *Gracilaria* é o gênero melhor representado de algas vermelhas, com mais de 100 espécies reconhecidas e se distribuem na maior parte dos mares tropicais e temperados do mundo

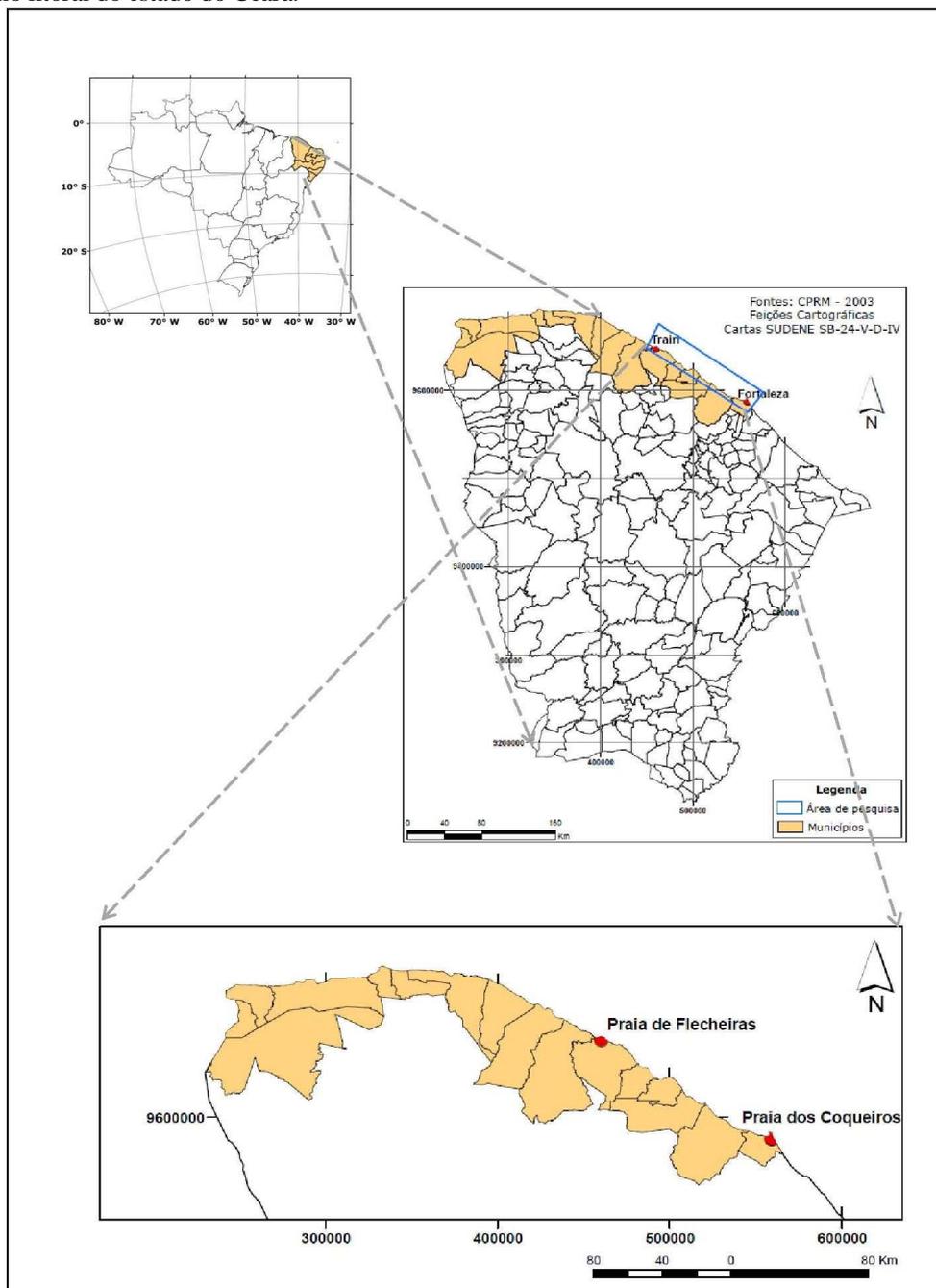
(OLIVEIRA; PLASTINO, 1994). Dessa forma, esse gênero destaca-se por ser a principal fonte de ágar (OLIVEIRA; AVEAL, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2000; (PLASTINO; COSTA, 1999).

Segundo Lopes (2008), as principais características estão em: as células reprodutivas das rodofíceas são simples, protoplastos esféricos, os quais são desprovidos de flagelos. Reproduzem-se por esporulação e gametogênese; cada cloroplasto é circulado apenas por uma membrana dupla; os tilacóides não são empilhados (diferente de outras plantas eucarióticas fotossintetizantes). Um ou, às vezes, dois tilacóides estão presentes na periferia dos cloroplastos, se movimentando paralelo ao envoltório dos mesmos; apresentam apenas clorofila a, clorofila b e c ausentes; a coloração verde da clorofila é mascarada por um pigmento acessório vermelho denominado ficoeritrina; o pigmento de cor azul denominado ficocianina também é encontrado nos cloroplastos das rodofíceas; o produto de armazenagem mais importante são os polissacarídeos. Grânulos deste material são formados no citoplasma, próximo ao envoltório dos cloroplastos, diferente dos grânulos de clorofíceas, os quais estão suspensos no interior dos cloroplastos; as algas vermelhas são predominantemente marinhas com raras exceções.

3.2 Área de Estudo

A área de estudo compreende os bancos de algas das praias; dos Coqueiros e de Flecheiras, situadas no litoral oeste cearense (Figura 1).

Figura 1 – Mapas de localização do estado do Ceará no Brasil e localização das praias dos Coqueiros e Flecheiras no litoral do estado do Ceará.



A praia dos Coqueiros está situada no município de Caucaia, litoral oeste do estado Ceará, a 10 km da capital Fortaleza, esse município tem uma área de 1.227,90 km², (IPECE, 2009). O banco de algas situa-se na porção noroeste da praia, com espessura de 2 m e ocupa uma área de 3.000 m². As espécies de algas pertencentes à

divisão Rodophyta, Phaeophyta e Chlorophyta estão fixas a substratos tanto inconsolidados quanto em substratos rochosos. Algas epífitas estão também presentes. Na área estudada uma diversificação de espécies foi observada juntamente com animais herbívoros e onívoros.

A praia de Flecheiras situada no município de Trairi, esse município tem uma área de 924,56 km² e está situado na mesorregião do norte cearense, microrregião de Itapipoca, litoral oeste do estado do Ceará, a 124 km da capital Fortaleza (IPECE, 2009). O banco de algas forma uma linha paralela à costa e possui uma área de ca. 6.000 m². Este banco de algas é povoado por espécies pertencentes à divisão Rodophyta, Phaeophyta e Chlorophyta. Esse padrão de diversidades e desenvolvimento das algas nesse ambiente é maior que aquele da praia de Coqueiros. As algas vivem fixas a substratos inconsolidados e principalmente em substratos rochosos. Algas epífitas também são marcantes.

As espécies *Gracilaria sp.* e *Hypnea musciformis* muito abundante, ecologicamente importante, são exploradas como alimentos *in natura* (*Gracilaria*) ou processados na forma de Agar-agar e Carragenina (*Gracilaria* e *Hypnea*), ambos utilizados nas indústrias alimentícias e farmacêuticas. Já o substrato rochoso é favorável para fixação e desenvolvimento das espécies de macroalgas principalmente a *Cryptonemia Crenulata*, esse tipo de substrato associado ao emaranhado de talos pluricelulares desempenha um importante papel como habitat ideal para alguns peixes recifais, invertebrados e áreas de refúgios para larvas e juvenis de inúmeros organismos.

3.3 Metais Traço nas Macroalgas: Metodologia e Resultados

As algas foram coletadas em março de 2011 na baixa mar, na zona de mesolitoral que é a região sujeita as flutuações da maré, em seis pontos amostrais, três na Praia dos Coqueiros e três na Praia de Flecheiras, as espécies foram identificadas de acordo com Taylor (1960), das espécies *Gracilaria sp.*, *Hypnea musciformis* e *Cryptonemia crenulata* foram coletadas uma amostra de cada espécie por ponto, totalizando 18 amostras em ambas as praias. As amostras de macroalgas foram coletadas com as mãos protegidas por luvas plásticas, acondicionadas em sacos plásticos devidamente etiquetados e emersas em banho de gelo em caixas de isopor, onde permaneceram sob essas condições por todo o traslado. As análises químicas

foram realizadas no Laboratório de Geoquímica Analítica da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Em laboratório as amostras foram submetidas a uma rigorosa limpeza para retirada de outras espécies de algas, substratos e areias, posteriormente congeladas para armazenamento até o momento de preparação dos extratos. Na preparação as macroalgas foram liofilizadas e cerca de 150mg das amostras de macroalgas foram dissolvidas utilizando uma mistura de ácidos nítrico e fluorídrico. Todas as soluções foram preparadas com água ultra-pura (18,2M Ω .cm), obtida por sistema Mili-Q. O ácido nítrico (HNO₃) foi purificado por sub-ebulição. Os frascos utilizados para as diluições foram previamente limpos com HNO₃ 5% e enxaguados com água ultra-pura. As medições foram realizadas em ICP-MS XseriesII (Thermo) equipado com CCT (Collision Cell Technology). A calibração do instrumento foi efetuada com soluções multielementares preparadas gravimetricamente a partir de soluções-padrão monoelementares de 10mg/L (High Purity Standards). O limite de detecção (LD) foi determinado como sendo a média (\bar{x}) mais 3 desvios-padrão (s) de dez medidas do branco (LD= $\bar{x}+3s$). No controle de qualidade o material de referência Apple Leaves (SEM 1515) foi preparado e analisado conjuntamente com as amostras.

3.3.1 *Análise estatística*

A estatística descritiva das variáveis estudadas, concentração de elementos-traço nas macroalgas e fator de bioacumulação, compreendeu o cálculo da média e desvio padrão. Para cada espécie de macroalga estudada, comparações entre as praias de Coqueiros e Flecheiras no que se refere à concentração e ao fator de bioacumulação dos elementos-traço foram realizadas mediante o uso do teste t para amostras independentes. Em todas as análises, estabeleceu-se o nível de significância em 0,05 (5%), sendo considerado como estatisticamente significativo um valor P menor que 0,05. O software SPSS® versão 19.0 para Windows® (Statistical Package for the Social Sciences, SPSS Inc., Chicago, Illinois, USA, 2010, www.spss.com) foi utilizado para a realização de todos os procedimentos estatísticos.

Tabela 1 – Concentrações de elementos-traço (mg.kg⁻¹) na macroalga *Gracilaria sp.* verificadas nas praias de Coqueiros e Flecheiras. Os dados correspondem às medições efetuadas em três locais distintos de cada praia.

Elemento	Flecheiras		Coqueiros		Valor P ¹
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	
Ag	0,32	0,07	0,25	0,08	0,308
Al	941,67	362,02	9632,67	666,87	<0,001
As	4,36	0,86	2,77	0,21	0,036
B	617,67	66,27	348,67	92,31	0,015
Ba	4,79	3,87	296,33	106,37	0,009
Be	0,03	0,01	0,25	0,06	0,003
Bi	0,00	0,01	0,01	0,00	0,116
Ca	8156,33	3057,15	60689,33	27556,90	0,030
Cd	0,46	0,12	0,11	0,05	0,008
Ce	2,80	1,28	15,88	8,83	0,064
Co	0,62	0,08	1,14	0,08	0,001
Cr	1,48	0,58	4,63	0,56	0,002
Cs	0,08	0,02	0,28	0,04	0,002
Cu	1,62	0,11	2,92	0,47	0,010
Dy	0,14	0,05	0,67	0,30	0,040
Er	0,07	0,02	0,28	0,11	0,030
Eu	0,05	0,01	0,21	0,09	0,037
Fe	689,67	240,12	2136,33	398,02	0,006
Ga	0,31	0,12	2,79	0,05	<0,001
Gd	0,19	0,08	0,92	0,48	0,059
Ge	0,04	0,01	0,37	0,04	<0,001
Hf	0,04	0,02	0,42	0,21	0,034
Ho	0,02	0,01	0,10	0,04	0,022
K	40674,33	16058,90	26893,33	4641,70	0,227
La	1,44	0,67	8,50	4,82	0,066
Li	1,16	0,26	2,25	0,07	0,002
Lu	0,01	0,00	0,04	0,02	0,039
Mg	2069,00	628,51	3358,00	1231,30	0,182
Mn	39,20	1,06	118,10	25,85	0,006
Mo	0,32	0,05	0,76	0,17	0,011
Na	8373,33	2817,90	8892,00	608,31	0,771
Nb	0,20	0,07	1,73	1,26	0,103
Nd	1,26	0,60	7,20	4,16	0,070
Ni	1,54	1,62	2,58	0,16	0,329
Pb	0,66	0,06	8,37	3,37	0,017
Pr	0,34	0,16	1,96	1,14	0,071
Rb	27,20	9,40	46,80	5,29	0,035
Sb	0,02	0,01	0,03	0,01	0,519
Sc	0,24	0,09	0,61	0,11	0,010
Se	0,00	0,00	0,47	0,41	0,116
Sm	0,22	0,11	1,24	0,70	0,068
Sn	0,00	0,00	0,08	0,01	<0,001
Sr	54,23	16,16	622,33	170,04	0,005
Ta	0,05	0,02	1,75	2,65	0,330
Tb	0,03	0,01	0,12	0,06	0,045
Th	0,31	0,22	2,26	1,44	0,082
Ti	59,83	37,99	384,00	101,15	0,007
Tl	0,01	0,01	0,13	0,02	0,001
Tm	0,01	0,00	0,04	0,02	0,039
U	0,39	0,06	0,82	0,25	0,046
V	2,22	0,32	6,00	1,51	0,013
Y	0,75	0,21	3,54	1,51	0,033
Yb	0,04	0,02	0,22	0,08	0,017
Zn	11,09	4,01	19,47	5,52	0,101
Zr	1,13	0,63	14,76	7,77	0,039

¹Teste t para amostras independentes (Flecheiras *versus* Coqueiros).

Tabela 2 – Concentrações de elementos-traço (mg.kg^{-1}) na macroalga *Hypnea musciformis* verificadas nas praias de Coqueiros e Flecheiras. Os dados correspondem às medições efetuadas em três locais distintos de cada praia.

Elemento	Flecheiras		Coqueiros		Valor P ¹
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	
Ag	0,49	0,22	0,42	0,04	0,600
Al	4002,33	3003,41	4998,33	3276,63	0,718
As	7,09	0,79	4,57	0,20	0,006
B	360,33	27,39	286,00	23,52	0,023
Ba	17,98	14,87	185,00	59,15	0,009
Be	0,13	0,09	0,11	0,05	0,780
Bi	0,01	0,01	0,01	0,00	1,000
Ca	10253,33	4651,41	23454,00	10076,67	0,108
Cd	0,54	0,03	0,22	0,05	0,001
Ce	5,72	3,54	4,62	0,60	0,624
Co	1,00	0,36	0,88	0,04	0,579
Cr	5,14	3,02	3,49	0,61	0,405
Cs	0,25	0,15	0,23	0,12	0,818
Cu	3,14	0,87	3,81	0,72	0,360
Dy	0,30	0,19	0,26	0,02	0,741
Er	0,13	0,09	0,12	0,02	0,855
Eu	0,09	0,05	0,10	0,03	0,705
Fe	2500,67	1616,61	1693,33	309,20	0,443
Ga	1,21	0,77	1,41	0,72	0,751
Gd	0,35	0,22	0,31	0,03	0,789
Ge	0,13	0,09	0,13	0,06	0,960
Hf	0,09	0,08	0,14	0,07	0,481
Ho	0,05	0,03	0,04	0,01	0,862
K	22877,00	17576,26	17179,33	4782,55	0,617
La	2,96	1,81	2,59	0,31	0,743
Li	4,69	2,96	3,06	0,20	0,395
Lu	0,02	0,01	0,01	0,01	0,678
Mg	3078,33	1556,68	4489,67	777,69	0,233
Mn	66,97	28,40	51,17	7,50	0,404
Mo	0,53	0,06	0,70	0,04	0,013
Na	16643,33	9681,28	26335,67	10386,98	0,303
Nb	0,58	0,36	0,38	0,07	0,387
Nd	2,51	1,59	2,18	0,23	0,742
Ni	2,62	1,53	4,51	1,32	0,179
Pb	1,56	0,65	3,49	2,12	0,205
Pr	0,69	0,44	0,59	0,08	0,716
Rb	20,87	9,12	25,70	19,91	0,722
Sb	0,02	0,01	0,02	0,01	0,643
Sc	0,82	0,50	0,51	0,12	0,355
Se	0,12	0,21	0,00	0,00	0,374
Sm	0,44	0,29	0,37	0,04	0,697
Sn	0,13	0,13	0,11	0,07	0,851
Sr	79,87	34,30	197,33	54,28	0,034
Ta	0,13	0,08	0,09	0,01	0,409
Tb	0,05	0,04	0,04	0,01	0,768
Th	0,71	0,50	0,48	0,06	0,458
Ti	200,67	152,27	138,67	27,93	0,526
Tl	0,04	0,01	0,06	0,05	0,490
Tm	0,02	0,01	0,02	0,01	1,000
U	0,65	0,20	0,53	0,06	0,407
V	6,47	3,08	3,86	0,64	0,224
Y	1,42	0,81	1,39	0,06	0,952
Yb	0,11	0,07	0,09	0,02	0,752
Zn	13,42	4,12	14,17	2,80	0,809
Zr	2,84	2,42	4,74	2,36	0,385

¹Teste t para amostras independentes (Flecheiras versus Coqueiros).

Tabela 3 – Concentrações de elementos-traço (mg.kg⁻¹) na macroalga *Cryptonemia crenulata* verificadas nas praias de Coqueiros e Flecheiras. Os dados correspondem às medições efetuadas em três locais distintos de cada praia.

Elemento	Flecheiras		Coqueiros		Valor P ¹
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	
Ag	0,13	0,09	0,28	0,05	0,062
Al	2856,33	896,76	2623,00	1429,76	0,823
As	3,94	1,14	5,08	1,72	0,393
B	76,00	36,21	266,00	28,35	0,002
Ba	36,55	25,52	98,17	63,77	0,195
Be	0,09	0,01	0,07	0,05	0,597
Bi	0,02	0,01	0,01	0,00	0,116
Ca	24514,33	16491,98	41674,67	41459,55	0,542
Cd	0,35	0,17	0,23	0,04	0,289
Ce	16,95	16,68	7,66	5,70	0,413
Co	3,15	0,65	1,35	0,79	0,037
Cr	4,50	1,11	2,56	1,10	0,098
Cs	0,17	0,04	0,12	0,05	0,243
Cu	4,55	1,11	4,02	1,77	0,681
Dy	0,65	0,58	0,32	0,23	0,421
Er	0,29	0,21	0,14	0,09	0,321
Eu	0,16	0,12	0,11	0,06	0,528
Fe	2155,00	573,21	1224,00	632,99	0,132
Ga	0,97	0,26	0,79	0,40	0,554
Gd	0,97	1,00	0,47	0,36	0,455
Ge	0,20	0,17	0,13	0,06	0,527
Hf	0,53	0,73	0,14	0,12	0,413
Ho	0,10	0,08	0,05	0,03	0,385
K	14486,00	10597,96	21527,00	9218,78	0,434
La	8,31	8,58	4,00	3,13	0,460
Li	2,68	0,41	1,67	0,77	0,117
Lu	0,03	0,03	0,02	0,01	0,356
Mg	4602,67	842,49	3822,33	1507,75	0,478
Mn	225,67	32,33	152,47	75,58	0,198
Mo	1,18	0,32	4,17	4,97	0,357
Na	12439,00	10260,56	10552,00	5384,59	0,792
Nb	0,98	0,80	0,45	0,31	0,349
Nd	7,37	7,66	3,43	2,60	0,447
Ni	5,84	2,59	2,99	2,37	0,232
Pb	2,31	0,72	2,16	0,46	0,765
Pr	1,98	2,09	0,91	0,74	0,451
Rb	13,44	4,58	19,30	10,79	0,436
Sb	0,02	0,01	0,03	0,01	0,519
Sc	0,82	0,33	0,42	0,24	0,159
Se	0,57	0,55	0,48	0,55	0,861
Sm	1,29	1,34	0,61	0,45	0,453
Sn	0,13	0,04	0,07	0,07	0,301
Sr	264,00	154,05	378,00	310,48	0,599
Ta	0,23	0,21	0,10	0,05	0,350
Tb	0,13	0,12	0,06	0,04	0,429
Th	3,08	2,97	0,93	0,87	0,294
Ti	452,33	450,23	185,40	145,86	0,384
Tl	0,03	0,01	0,03	0,02	0,795
Tm	0,03	0,03	0,02	0,01	0,356
U	0,62	0,50	0,43	0,17	0,572
V	6,98	2,96	3,77	1,33	0,162
Y	3,03	2,47	1,67	1,12	0,435
Yb	0,23	0,17	0,11	0,06	0,319
Zn	23,23	9,82	25,40	13,95	0,837
Zr	17,92	24,84	4,91	4,19	0,422

¹Teste t para amostras independentes (Flecheiras *versus* Coqueiros).

Tabela 4 – Fatores de bioacumulação dos elementos-traço (mg.kg^{-1}) na macroalga *Gracilaria sp.* verificados nas praias de Coqueiros e Flecheiras. Os dados correspondem às medições efetuadas em três locais distintos de cada praia.

Elemento	Flecheiras		Coqueiros		Valor P ¹
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	
Ba	0,007	0,002	0,070	0,107	0,362
Ce	0,068	0,016	0,140	0,000	0,168
Sc	0,163	0,061	0,393	0,115	0,038
Sr	0,075	0,013	1,740	0,744	0,018
Y	0,060	0,005	0,429	0,241	0,057
Zn	1,073	0,332	2,537	0,108	0,005
Zr	0,003	0,001	0,012	0,003	0,007

¹Teste *t* para amostras independentes (Flecheiras *versus* Coqueiros).

Tabela 5 – Fatores de bioacumulação dos elementos-traço (mg.kg^{-1}) na macroalga *Cryptonemia crenulata* verificados nas praias de Coqueiros e Flecheiras. Os dados correspondem às medições efetuadas em três locais distintos de cada praia.

Elemento	Flecheiras		Coqueiros		Valor P ¹
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	
Ba	0,101	0,054	0,071	0,048	0,504
Ce	0,210	0,234	0,246	0,200	0,847
Co	0,159	0,032	0,068	0,039	0,037
Cu	0,925	0,233	0,824	0,356	0,702
Nb	0,099	0,096	0,040	0,029	0,365
Ni	0,294	0,130	0,142	0,130	0,225
Sc	0,250	0,111	0,111	0,053	0,123
Sr	0,265	0,165	1,427	1,412	0,230
Y	0,107	0,096	0,167	0,112	0,515
Zn	3,349	1,784	2,807	1,442	0,704
Zr	0,013	0,016	0,008	0,005	0,663

¹Teste *t* para amostras independentes (Flecheiras *versus* Coqueiros).

3.4 Discussão

Segundo Estevez *et al.* (2002) algas vermelhas possuem grupos polissacarídeos, como as carragenanas, ligados à parede celular. Conforme Wahber (1985) os compostos citados possuem elevada afinidade por elementos metálicos em função de suas cargas e pela estabilidade de ligação com os metais traço. Sob o ponto de vista da toxicidade alguns dos metais traço podem ser classificados como não críticos (Fe, Rb, Sr, Al); tóxicos mais muito insolúveis ou raros (Ti, Ga, Hf, La) e muito tóxicos e relativamente disponíveis (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Y, Zn) (GUEDES, 2007).

Com relação aos elementos As, Cd, Pb, de acordo com Siqueira (2003), não existem naturalmente em nenhum organismo, nem desempenham funções nutricionais ou bioquímicas em microorganismos, plantas ou animais. Portanto a presença destes elementos em organismos vivos é prejudicial em qualquer teor. Entre os metais considerados mais tóxicos o cádmio e o chumbo não são biodegradáveis, e por isso acumulam-se no meio ambiente e nos seres vivos (SEMMLER, 2007).

Na praia dos Coqueiros ambiente com fontes difusas de poluição apresentou na espécie *Cryptonemia crenulata* uma média de arsênio ($5,08 \text{ mg.kg}^{-1}$) se comparado a mesma espécie em Flecheiras, longe dessas fontes, apresentou ($3,94 \text{ mg.kg}^{-1}$), já as espécies *Gracilaria sp.* apresentou ($2,77 \text{ mg.kg}^{-1}$) e a *Hypnea musciformis* ($4,57 \text{ mg.kg}^{-1}$) na praia dos Coqueiros e na praia de Flecheiras as mesmas espécies apresentaram o valor ($4,36 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $7,09 \text{ mg.kg}^{-1}$). O maior pico registrado desse elemento em ambiente tropical foi na alga *Sargassum spp.* ($29,5 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$) (BRITO, 2012).

O arsênio é um elemento de grande importância para o meio ambiente, pois assim como o chumbo e o cádmio apresentam efeitos danosos à saúde quando absorvidos pelo homem. O efeito tóxico desse elemento depende da forma em que ele se encontra. Os compostos orgânicos são reconhecidamente menos tóxicos que os inorgânicos e neste último caso os compostos trivalentes são os mais tóxicos (SEMMLER, 2007). Altas doses de arsênio causam envenenamento agudo e em alguns casos pode ser fatal. Exposições crônicas são causas de doenças na pele, câncer, desordens nervosas, problemas respiratórios, e outros efeitos patológicos (WHO, 1981).

Com relação ao cádmio a espécie *Cryptonemia crenulata* apresentou valores de ($0,23 \text{ mg.kg}^{-1}$) na praia dos Coqueiros e ($0,35 \text{ mg.kg}^{-1}$) na praia de Flecheiras. As

espécies *Gracilaria sp.* (0,11 mg.kg⁻¹) e a *Hypnea musciformis* (0,22 mg.kg⁻¹) em Coqueiros. Já em Flecheiras as espécies *Gracilaria sp.* apresentou (0,46 mg.kg⁻¹) e a *Hypnea musciformis* (0,54 mg.kg⁻¹). O maior valor registrado desse elemento em ambiente tropical foi na alga *Padina spp.* com 6,13 µg.g⁻¹ (BRITO, 2012).

O cádmio é encontrado em baixas concentrações na crosta terrestre, em torno de 0,1 a 0,2 µg.g⁻¹ (SEMMLER, 2007). O Cd possui a capacidade de se acumular nos ossos, pulmão e fígado (GUEDES, 2007). A mineração de metais não ferrosos representa a maior fonte de cádmio para o ambiente aquático, sendo os resíduos de lixo municipais os mais importantes pelo fato de não existir coleta eficiente de baterias de Ni-Cd (SEMMLER, 2007).

A respeito do chumbo a espécie *Gracilaria sp.* apresentou o valor de (8,37 mg.kg⁻¹) na praia dos Coqueiros se comparada a mesma espécie em Flecheiras que apresentou (0,66 mg.kg⁻¹). A espécie *Hypnea musciformis* (3,49 mg.kg⁻¹) e a *Cryptonemia crenulata* (2,16 mg.kg⁻¹) na praia dos Coqueiros e em Flecheiras a *Hypnea musciformis* (1,56 mg.kg⁻¹) e a *Cryptonemia crenulata* (2,31 mg.kg⁻¹). O maior valor registrado desse elemento em ambiente tropical foi na alga *Bostrychia montagnei* (8,27 µg.g⁻¹) (BRITO, 2012).

O chumbo não tem funções nutricionais, bioquímicas ou fisiológicas conhecidas, tornando-se assim tóxico para a maioria dos organismos vivos (SEMMLER, 2007). O Pb provoca alteração no sistema nervoso central, no fígado e interferem em diversas reações enzimáticas envolvendo o ATP e em reações redox envolvendo síntese de proteínas, causando danos aos ossos, pulmões, fígado e sistema nervoso central, podendo levar à morte (GUEDES, 2007). Esse metal é largamente utilizado na fabricação de acumuladores de chumbo como catalisadores na fabricação de espumas de poliuretano, pinturas navais com o objetivo de inibir a incrustação nos cascos, inibidores da corrosão do aço e blindagem contra radiação (SEMMLER, 2007).

O Fe na praia dos Coqueiros apresentou os teores na *Gracilaria sp.* (2136,33 mg.kg⁻¹), já na *Hypnea musciformis* (1693,33 mg.kg⁻¹) e na *Cryptonemia crenulata* (1224 mg.kg⁻¹), com relação a praia de Flecheiras os teores de Fe na *Hypnea musciformis* foi o mais significativo (2500,67 mg.kg⁻¹), na *Cryptonemia crenulata* (2155 mg.kg⁻¹) e na *Gracilaria sp.* (689,67 mg.kg⁻¹). Segundo Storelli (2001), as macroalgas necessitam acumular ferro para seu crescimento normal, tendo ainda a

capacidade de bioacumular este elemento a partir do meio, principalmente quando sua abundância no meio é elevada.

Para os elementos Co, Cr, Cu, Mn, Ni, V, Zn as concentrações (mg.kg^{-1}) desses metais traço são apresentados na tabela 6 em comparação com diferentes espécies em diversas áreas geográficas:

Tabela 6 - Concentrações de metais traço (mg.kg^{-1}) em diferentes espécies e diversas áreas geográficas.

Área	Macroalga	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	V	Zn	Referências
Costa da China	<i>Sargassum ssp.</i>	2,07	6,05	-	124	-	-	38,7	Hout and Yan (1998)
Costa da Espanha	<i>Ulva ssp.</i>	-	-	14,6	-	6,24	-	40,1	Villares <i>et al</i> (2002)
Costa do Egito	<i>Padina pavonica</i>	6,6	7,4	5,9	10,7	40,9	-	78,4	Abdallah <i>et al</i> (2005)
Sudeste da Índia	<i>Ulva lactuca</i>	-	45,7	-	-	-	-	-	Kamala-Kannan <i>et al</i> (2008)
Baía de todos os Santos-Brasil	<i>Padina gymnospora</i>	-	7,2	32,4	709,1	11,7	-	54,3	Amado filho <i>et al</i> (2008)
Mar negro	<i>Ulva lactuca</i>	32,9	1,04	9,52	17,2	2,72	-	19,1	Tuzen <i>et al</i> (2009)
Costa Aegean	<i>Padina pavonica</i>	-	3,19	8,22	-	-	-	75,1	Akcali & Kucuksezgin (2011)
Baía de todos os Santos-Brasil	<i>Padina spp.</i>	372	8,63	103	640	17,2	17,6	56,5	Brito <i>et al</i> (2012)
Praia dos Coqueiros-CE-BR	<i>Gracilaria sp.</i>	1,14	4,63	2,92	118,1	2,58	6,00	19,47	Presente estudo
Praia dos Coqueiros-CE-BR	<i>Hypnea musciformis</i>	0,88	3,49	3,81	51,17	4,51	3,86	14,17	Presente estudo
Praia dos Coqueiros-CE-BR	<i>Cryptonemia crenulata</i>	1,35	2,56	4,02	152,47	2,99	3,77	25,4	Presente estudo
Praia de Flecheiras-CE-BR	<i>Gracilaria sp.</i>	0,62	1,48	1,62	39,2	1,54	2,22	11,09	Presente estudo
Praia de Flecheiras-CE-BR	<i>Hypnea musciformis</i>	1,00	5,14	3,14	66,97	2,62	6,47	13,42	Presente estudo
Praia de Flecheiras-CE-BR	<i>Cryptonemia crenulata</i>	3,15	4,50	4,55	225,67	5,84	6,98	23,23	Presente estudo

Na tabela 6 observa-se que a contaminação dos metais Co, Cr, Cu, Mn, V, Zn, podem ocorrer em espécies diversas de algas, sendo o Mn e o Zn os elementos que mais se destacaram nas praias Coqueiros e Flecheiras quando comparados com outras áreas geográficas.

Metais traço como Fe, Cu, Zn são também micronutrientes essenciais para o crescimento e reprodução das algas, participando diretamente de reações enzimáticas (GUEDES, 2007). A abundância relativa para os elementos bio-essenciais encontrados tanto na praia dos Coqueiros como na praia de Flecheiras para *Gracilaria sp.*, *Hypnea musciformis* e *Cryptonemia crenulata* foi $Fe > Mn > Zn > Cu$, o que sugere que essas espécies possam ter um maior número de ligantes na parede celular, para esses elementos, na ordem citada. O que difere da ordem citada por Guedes (2007) onde a espécie *Gracilaria lameneiformes* e *Hypnea musciformis* foi $Fe > Zn > Mn > Cu$. Entretanto observa-se a maior preferência por ferro e a menor por cobre em ambos os estudos.

3.4.1 Análise estatística

Para as três espécies de algas, foram feitas comparações entre as duas praias no que se refere à concentração dos 55 elementos.

As amostras da macroalga *Gracilaria sp.* provenientes das praias de Coqueiros e Flecheiras foram comparadas em relação à concentração de elementos-traço nos indivíduos. Constatou-se que, para os elementos Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Ge, Hf, Ho, Li, Lu, Mn, Mo, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Tb, Ti, Tl, Tm, U, V, Y, Yb e Zn, a concentração verificada nos indivíduos oriundos de Coqueiros foi significativamente maior que a observada nos espécimes de Flecheiras. Tal diferença foi extremamente significativa ($P < 0,001$) para os elementos Al, Ga, Ge e Sn, muito significativa ($P < 0,01$) para os elementos Ba, Be, Co, Cr, Cs, Fe, Li, Mn, Sr, Ti e Tl e significativa ($P < 0,05$) para os demais elementos químicos. Por outro lado, a concentração dos elementos As ($P < 0,05$), B ($P < 0,05$) e Cd ($P < 0,01$) foi significativamente maior na Praia de Flecheiras.

As amostras da macroalga *Hypnea musciformis* oriundas das praias de Coqueiros e Flecheiras foram comparadas em relação à concentração de elementos-traço nos indivíduos. Constatou-se que, a concentração verificada nos indivíduos originários de Coqueiros foi significativamente maior que a observada nos espécimes de Flecheiras para o elemento Mo e Sr ($P < 0,05$) e, sobretudo, para Ba ($P < 0,01$). Contrariamente, a concentração relativa às amostras de Flecheiras foi significativamente maior que a referente aos indivíduos de Coqueiros para os elementos As, B, Cd. Tal

diferença foi muito significativa ($P < 0,01$) para os elementos As e Cd e significativa ($P < 0,05$) para B.

As amostras da macroalga *Cryptonemia crenulata* provenientes das praias de Coqueiros e Flecheiras foram comparadas em relação à concentração de elementos-traço nos indivíduos. Diferenças estatisticamente significantes entre as duas praias em relação à concentração de elementos-traço foram constatadas apenas para B e Co. A concentração de B nos indivíduos de Coqueiros significativamente maior ($P < 0,01$) que a verificada nos espécimes de Flecheiras. Inversamente, a concentração de Co nas amostras de Flecheiras foi significativamente maior que a observada nos indivíduos de Coqueiros.

Fator de Bioacumulação (FBA) dos elementos Ba, Ce, Co, Cu, Nb, Ni, Sc, Sr, Y, Zn, Zr nas espécies *Gracilaria sp.* e *Cryptonemia crenulata*:

As amostras da macroalga *Gracilaria sp.* provenientes das praias de Coqueiros e Flecheiras foram comparadas em relação aos valores do fator de bioacumulação (quociente entre a concentração do elemento-traço na macroalga e no sedimento) referentes aos diversos elementos-traço. Constatou-se que o fator de bioacumulação verificado nos indivíduos originários de Coqueiros foi significativamente maior que o observado nos espécimes de Flecheiras para os elementos-traço Sc ($P = 0,038$), Sr ($P = 0,018$) e, sobretudo, Zn ($P = 0,005$) e Zr ($P = 0,007$). A diferença foi marginalmente significativa para o elemento-traço Y ($P = 0,057$). Não foi possível analisar os elementos Co, Cu, Nb e Ni, uma vez que eles não foram quantificados ($<LD$) em nenhum dos locais de uma ou das duas praias.

As amostras da macroalga *Cryptonemia crenulata* provenientes das praias de Coqueiros e Flecheiras foram comparadas em relação aos valores do fator de bioacumulação (quociente entre a concentração do elemento-traço na macroalga e no sedimento) referentes aos diversos elementos-traço. Constatou-se que o fator de bioacumulação verificado nos indivíduos originários de Flecheiras foi significativamente maior que o observado nos espécimes de Coqueiros apenas para o elemento-traço Co ($P = 0,037$).

3.5 Conclusões

A abundância relativa para os elementos bio-essenciais encontrados tanto na praia dos Coqueiros como na praia de Flecheiras para *Gracilaria sp.*, *Hypnea musciformis* e *Cryptonemia crenulata* foi $Fe > Mn > Zn > Cu$, o que sugere que essas espécies possam ter um maior número de ligantes na parede celular, para esses elementos, na ordem citada.

Na espécie *Gracilaria sp.* os elementos Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Ge, Hf, Ho, Li, Lu, Mn, Mo, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Tb, Ti, Tl, Tm, U, V, Y, Yb e Zn, a concentração verificada nos indivíduos oriundos de Coqueiros foi significativamente maior que a observada nos espécimes de Flecheiras. Entretanto a concentração dos elementos As ($P < 0,05$), B ($P < 0,05$) e Cd ($P < 0,01$) foi significativamente maior na Praia de Flecheiras.

Na espécie *Hypnea musciformis* a concentração dos elementos Mo e Sr ($P < 0,05$) e, sobretudo, para Ba ($P < 0,01$), na praia dos Coqueiros foi significante maior que a observada nos espécimes da praia de Flecheiras. Contudo para os elementos As, B, Cd, a concentração relativa às amostras de Flecheiras foi significativamente maior que a referente aos indivíduos de Coqueiros, tal diferença foi muito significante ($P < 0,01$) para os elementos As e Cd.

Em relação à concentração de elementos-traço na espécie *Cryptonemia crenulata* foram constatadas apenas para B e Co. A concentração de B nos indivíduos de Coqueiros significativamente maior ($P < 0,01$) que a verificada nos espécimes de Flecheiras. E o elemento Co foi significativamente maior nas amostras de Flecheiras do que a observada nos espécimes de Coqueiros.

Referente ao fator de bioacumulação (quociente entre a concentração do elemento-traço na macroalga e no sedimento), verificado para amostras da macroalga *Gracilaria sp.* originários de Coqueiros foi significativamente maior que o observado nos espécimes de Flecheiras para os elementos-traço Sc ($P = 0,038$), Sr ($P = 0,018$) e, sobretudo, Zn ($P = 0,005$) e Zr ($P = 0,007$). A diferença foi marginalmente significante para o elemento-traço Y ($P = 0,057$).

Nas amostras da macroalga *Crytonemia crenulata* o fator de bioacumulação (quociente entre a concentração do elemento-traço na macroalga e no sedimento), verificado nos indivíduos originários de Flecheiras foi significativamente maior que o observado nos espécimes de Coqueiros apenas para o elemento-traço Co ($P = 0,037$).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Anterior à etapa de coleta dos sedimentos e macroalgas ocorreu uma dragagem no Porto do Mucuripe em Fortaleza-CE, iniciando em setembro de 2010 e finalizando a primeira etapa em novembro do mesmo ano, procedimento que causa um revolvimento nos sedimentos disponibilizando material carregado e em suspensão. Este fato ocorreu nas áreas de atracação e canal de acesso ao porto do Mucuripe área em potencial fonte de elementos traço. Não podemos afirmar que os valores dos elementos químicos encontrados nos sedimentos e nas algas são decorrentes desta atividade, porém é uma área fonte dos mesmos.

A avaliação da geoquímica entre os dois setores do litoral cearense revelou elementos com elevados teores a exemplo o Ba e Zr. O bário é considerado um elemento tóxico e relatos sobre sua distribuição na fauna e flora marinhas locais ainda são inexistentes.

Especialmente nas macroalgas a análise dos metais traço revelou que as espécies *Gracilaria sp.* e *Hypnea musciformis* concentraram esse elemento, constatando que a concentração nos espécimes de Coqueiros foi significativamente maior que a observada nos espécimes de Flecheiras, certificando que tanto o sedimento quanto o bioindicador macroalga possuem o metal traço bário presente na praia dos Coqueiros.

As análises químicas revelaram também que os elementos Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Ge, Hf, Ho, Li, Lu, Mn, Mo, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Tb, Ti, Tl, Tm, U, V, Y, Yb e Zn, estão efetivamente presentes na espécie *Gracilaria sp.* oriunda da praia dos Coqueiros.

As amostras da macroalga *Gracilaria sp.* provenientes das praias de Coqueiros e Flecheiras foram comparadas em relação aos valores do fator de bioacumulação (quociente entre a concentração do elemento-traço na macroalga e no sedimento) referentes aos diversos elementos-traço. Constatou-se que o fator de bioacumulação

verificado nos indivíduos originários de Coqueiros foi significativamente maior que o observado nos espécimes de Flecheiras para os elementos-traço Sc ($P = 0,038$), Sr ($P = 0,018$) e, sobretudo, Zn ($P = 0,005$) e Zr ($P = 0,007$). A diferença foi marginalmente significativa para o elemento-traço Y ($P = 0,057$). Entretanto nas amostras da macroalga *Cryptonemia crenulata* o fator de bioacumulação verificado nos indivíduos originários de Flecheiras foi significativamente maior que o observado nos espécimes de Coqueiros apenas para o elemento-traço Co ($P = 0,037$).

No tocante ao consumo da *Gracilaria sp. in natura* foi observado que os elementos As, Cd, tiveram suas concentrações significativamente maiores na praia de Flecheiras tanto para essa espécie como para *Hypnea musciformis*, sendo essa última servida *in natura* como uma das macroalgas que compõe as saladas nas barracas dessa praia cotidianamente e a *Gracilaria sp.* em algumas ocasiões.

Portanto a presença destes elementos em organismos vivos é prejudicial em qualquer teor. E sendo totalmente não biodegradáveis, e por isso acumulam-se no meio ambiente e nos seres vivos, somente os estudos com os metais traço não tornam-se suficientes para ser determinado seu grau de toxicidade no ser humano, sendo para tal necessários testes toxicológicos em organismos mamíferos como por exemplo o rato.

Na praia de Flecheiras elementos considerados de alta toxicidade a exemplo o As, Cd foram detectados nas espécies *Gracilaria sp.* e *Hypnea musciformis*, tal fato mostrou que ambientes considerados pouco contaminados por estarem localizados longes de focos de poluição, não estão livres dos contaminantes presentes na coluna d'água.

Os bioindicadores mais eficientes na determinação dos metais é a espécie *Gracilaria sp.* uma bioindicadora ideal e sendo os bioindicadores ferramentas essenciais no controle e monitoramento de metais traço em ambientes costeiros ambas as praias revelaram-se contaminadas por diferentes elementos entre muito tóxicos a mais tóxicos.

Sendo pertinente estudos utilizando a espécie *Gracilaria sp.* para avaliação de metais traço na costa nordestina.

5 REFERÊNCIAS

ABESSA, D.M.S. **Avaliação da qualidade de sedimentos do Sistema Estuarino de Santos**. Tese (Doutorado em Oceanografia) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, p. 290, 2002.

AB'SABER A.N. **Províncias Geológicas e domínios morfoclimáticos no Brasil**. Geomorfologia n.20, 1970.

ABDALLAH, A. M. A.; ABDALLAH, M. A.; BELGATY, A. L. Content of heavy metals in marine seaweeds from the Egyptian coast of the red sea. **Chemistry and Ecology** 21 (5), p. 399-411, 2005.

AKCALI, I. & F. KUCUKSERGIN. A biomonitoring study: heavy metals in macroalgae from eastern Aegean coastal areas. **Marine Pollution Bulletin** 62 (3), p. 637-645, 2011.

AMADO FILHO, G. M.; SALGADO, L. T.; REBELO, M. F.; REZENDE, C. E.; KAREZ, C. S., PFEIFFER, W. C. Heavy metals in benthic organisms from Todos os Santos Bay, Brazil. **Brazilian journal of Biology** 68 (1), p. 95-100, 2008.

AMBIENTAL CONSULTORIA E PROJETOS, **Central eólica Trairi LTDA**. Diagnóstico Ambiental (RIMA), 2008.

ANANTHI, S.; BALAJI, H. R.; SUNIL, A. G.; GAYATHRI, V.; RAMAKRISHNAN, G.; VASANTHI, H. R. In vitro antioxidant and in vivo anti-inflammatory potential of crude polysaccharide from *Turbinaria ornata* Marine Brown Alga. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 1, p. 187-192, 2010.

ANDRADE, L.; PFEIFFER, W.C. Metais pesados- Características e interações com o Meio Ambiente, **Caderno Didático da UFRJ**, 46p. 2000.

ARMISEN R. World- Wide use and importance of *Gracilaria*. **J. App. Phycol.** v.7, p. 231-243, 1995.

ASSREUY, A. M. S.; GOMES, D. M.; SILVA, M. S. J.; TORRES, V. M.; SIQUEIRA, R. C. L.; PIRES, A. F.; CRIDDLE, D. N.; ALENCAR, N. M. N. CAVADA, B. S.; SAMPAIO, A. H.; FARIAS, W. R. L. Biological effects of a sulfated-polysaccharide

isolated from the marine red algae *Champia feldmannii*. **Biological & Pharmaceutical Bulletin**, v.31, n.4, p.691-695, 2008.

BARBOUR, M.T.; GERRISTEN, I.; GERRISTEN, J.; SNYDER, B. D. & STRIBLING, J. B. Rapid bioassessment protocols for in stream and wadeable rivers periphyton benthic macroinvertebrates and fish. 2 ed. EPA- **Environmental**. Vol. 374. pp. 379-387, 1999.

BIGARELLA, J.J. The barreiras Group in Northeast Brasil. **Anais Acad. Bras. Ci.**, Rio de Janeiro, 47 (Sup.), 1975 p.365-393.

BLANCK, H.; WALLIN G.; WANGBERG, S. **Ecotoxicol Environ.** Safety 8, 339, 1984.

BRITO, G. B.; THAIS, L.DE SOUSA; FERNANDA, C.B.; CARLOS, W. N. M.; MARIA G. A. K. Levels and spatial distribution of trace elements in macroalgae species from the Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. **Marine Pollution Bulletin** xxx, p.xxx-xxx, 2012.

BRUNO H. **Macroalgas como biomonitorizadores de poluição metálica: um estudo no estuário do Tejo**. Dissertação (Mestrado em Biologia celular e Biotecnologia) - Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 2009.

BRYAN, G. W.; GIBBS, P. E. Heavy metals in the Fal Estuary, Cornwall: a study of long-term contamination by mining waste and its effects on estuarine organisms. Occasional Publications. **Marine Biological Association of the United Kingdom**. Vol.2, p. 1-112, 1983.

CALADO S.C.S. **Níveis de concentração de metais pesados em macroalgas e em sedimentos marinhos do Estado de Pernambuco- Brasil**. Tese (Oceanografia) – Departamento de Oceanografia, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.

CEARÁ, Secretaria de Recursos Hídricos- SRH. **Plano estadual de recursos hídricos** Fortaleza, 2008.

CHAPIN III, F. S.; WALTER, B. H.; HOBBS, R. J.; HOOPER, D. U.;LAWTON, J.H.; SALA, O.E.;TILMAN, D. **Science**, 277,500, 1997.

CID, A.; HERRERO, C.; ENRIQUE, T.; ABALDE, J. **Aquat. Toxicol.**, 31, 165, 1995.

CRIST, R. H.; OBERHOLSER, K.; SHANK, N.; NGUYEN, M. **Environ. Sci. Technol.** 15, 1212, 1981.

CROSSLAND, C. J.; KREMER, H.H.; LINDEBOOM, H.J.; MARSHALL-CROSSLAND, J.I.; LÊTESSIER, M.D.A. Coastal fluxes in the anthropocene. **Springer Verlag, Berlin**, 2005.

DERISIO, J. C. Introdução ao controle de poluição ambiental. 1 ed. Cap.2, p. 23-106. São Paulo: **CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental**, 1992.

DUARTE, M. E. R.; CAUDURO, J. P.; NOSEDA, D. G.; NOSEDA, M. D.; GONÇALVES, A. G.; PUJOL, C. A.; DAMONTE, E. B.; CEREZO, A. S. The structure of the agaran sulfate from *Acanthophora spicifera* Rhodomelaceae, Ceramiales and its antiviral activity. Relation between structure and antiviral activity in agarans. **Carbohydr. Res.**, v. 339, p. 335-347, 2004.

ESTEVEZ, J. M.; CIANCIA, M.; CEREZO, A. S. Carrageenans biosynthesized by carposporophytes of red seaweeds *Gigardina skottsdergii* (Gigartinacea) and *Gymnogongrus torulosus* (Phylloporacea). **J. Phycol.** V. 38, p. 344-350, 2002.

ESTEVES, F.A. **Fundamentos de limnologia**- Rio de Janeiro: Interciências, 2011.

FIGUEIREDO, M. A. A cobertura vegetal do Ceará (Unidades Fitoecológicas) In: Ceará (ed.). Atlas do Ceará. Fortaleza, IPLANCE, 1997.

FONSECA, R. J. C.; OLIVEIRA, S. N. M. C. G.; MELO, F. R.; PEREIRA, M. G.; BENEVIDES, N. M. B.; MOURÃO, P. A. S. Slight differences in sulfatation of algal galactans account for differences in their anticoagulant and venous antithrombotic activities. **Thrombosis and Haemostasis**, v. 99, n. 3, p. 539-545, 2008.

GODLEWSKA-ZYLKIEWIEZ, B. **Rev. Anal. Chem.** 31, 175, 2001.

GUEDES, R. C. C. **Uso das macroalgas vermelhas (*Gracilaria lemaneiformes* e *Hypnea musciformes*) como espécies bioindicadoras da poluição por metais pesados**. Dissertação (Mestrado em Bioquímica), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

HOLANDA, J.L.R., VASCONCELOS, S.M.S., MAIA, L.P. Aspectos hidrogeológicos da região costeira do município de Caucaia-Ceará. **Revista de geologia**, vol.16 (1) p. 7-18, 2003.

HOU, X.; YAN, X. Study on the concentration and seasonal variation of inorganic elements in 35 species of marine algae. **The Science of the Total Environment** 222 (3), p.147-156, 1998.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). PNAD, 2002 e 2010. Disponível em <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em jun. 2012.

INSTITUTO DE PESQUISA ESTRATÉGICA DO CEARÁ (IPECE). Secretaria do planejamento e das finanças. Perfil do seu Município, 2009. Disponível em: <http://www.ipece.gov.br>. Acesso jun. 2012.

INSTITUTO DE PESQUISA ESTRATÉGICA DO CEARÁ (IPECE). Secretaria do planejamento e das finanças. Perfil do seu Município, 2011. Disponível em: <http://www.ipece.gov.br>. Acesso julh. 2012.

ITO, K.; K. Seaweed: Chemical composition and potential food uses. **Food Rev. Intern.**, v. 5, n° 1, p. 101-144, 1989.

KAMALA-KANNAN, S.; BATVARI, B. P. D.; LEE, K. J. KANNAN, N.; KRISHNAMOORTHY, R.; SHANTHI, K.; JAYAPRAKASH, M. Assesment of heavy metals (Cd, Cr and Pb) in water, sediment and seaweed (*Ulva lactuca*) in the Pulicat Lake, South East India. **Chemosphere** 71 (7), p. 1233-1240, 2008.

KENNISH, M. J. Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects. **CRC Press**. 494p. 1992.

LACERDA, L. D. **Metais no sedimento**. Capítulo 15, In: 1º Relatório Ambiental integrado no Programa de monitoramento Ambiental da Bacia Potiguar. PETROBRAS, Natal. 2002. 15p. CD Room.

LACERDA, L. D.; MARINS, R. V. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 20, p. 123-135, 2006.

LACERDA, L.D. **A zona costeira: O domínio das interações. Instituto Milênio Estuários.** 2007. http://www.institutomilenioestuarios.com.br/zona_costeira.html acessado em 27 de abril de 2012.

LÉPEZ, I.; WERLINGER, CAMILO; KLEMPAU, A.; SOBARZO, G. Acuicultura: Cultivo y producción de organismos acuáticos. **Werlinger, C.** (ed.). *Biología Marina y Oceanografía: Conceptos y Procesos.* Concepción. Universidad de Concepción. Trama Impresores S. A., Chile. Tomo II, p. 559-585, 2004.

LIMA, L.C.; SOUZA, M. J. N. *Compartimentação Territorial e Gestão Regional do Ceará,* Fortaleza, FUNECE, 2000.

LINS, K. O. A. L.; BEZERRA, D. P.; ALVES, A. P. N. N.; NYLANE M. N. ALENCAR, N. M. N.; LIMA, M. W.; TORRES, V. M.; FARIAS, W. R. L.; PESSOA, C.; MORAES, M. O.; COSTA-LOTUFO, L. V. Antitumor properties of a sulfated polysaccharide from the red seaweed *Champia feldmannii* Diaz-Pifferer. **J. Appl. Toxicol.**; v. 29: p. 20-26, 2009.

LOPEZ, P. H. M. **Estudos de cultura de tecidos, In Vitro, de macroalgas marinhas da espécie *Gracilaria birdiae*.** Dissertação (Engenharia de Pesca) - Departamento de Engenharia de Pesca, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

LUOMA, S.N. Processes affecting metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments. In *heavy metals in the Marine Environment* (**R.W. Furness & P.S. Rainbow, eds**), pp. 51-66 CRC Press, Boca Raton, Fl. 1990.

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

MAHAN, C.A.; MAJIDI, V.; HOLCOMBE, **J. A. Anal Chem.** 61, 624, 1989.

MARINHO-SORIANO, E. Species composition of seaweeds in Buzios beach, Rio Grande do Norte, Brasil. **Seaweed Res. Util.**, v. 21, p. 9-13, 1999.

MARINS, r. v. ; PAULA FILHO, F. J.; LACERDA, L. D.; RODRIGUES, S. R.; MARQUES, W. S. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. **Química Nova** v. 27, p. 763-770, 2004.

MORAIS, L.F.S. **Para onde sopram os ventos de Cumbuco? Impactos do turismo no litoral de Caucaia, Ceará-Fortaleza.** Dissertação (Mestrado Acadêmico em Geografia), Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2010.

MOREIRA, M.M.A. & GATTO, L.C.S. **Geomorfologia. In BRASIL. Ministério das Minas e Energia.** Secretaria Geral. Projeto RADAMBRASIL folha 24.Salvador/fortaleza. Rio de Janeiro (Levantamento de Recursos Naturais, 21), 1981.

NASSAR, C. A. G.;YONESHIQUE-VALENTIN, Y.; MAURAT, M. C. S.; FALCÃO, C.; MITCHELL,G. T. P. Feofíceas do litoral norte do Estado do Espírito Santo. **Insula**, 19 (Supl.): 143-168, 1989.

OLIVEIRA, E. C. & PLASTINO, E. M. **Gracilariaceae.** In: AKATSUKA, I.(ed.). *Biology of economic seaweeds.* **SPB Academic Publishing.** Netherlands. P.185-226, 1994.

OLIVEIRA, E. C.; ALVEA, K. & ANDERSON, R. Mariculture of the agar producing Gracilarioid red algae. **Reviews in Fisheries Science** 8(4): 345-378, 2000.

PLASTINO, E.M. & COSTA, V.L. Ultrastructure of vegetative branches of the red macroalgae Gracilaria sp. (Gracilariales). **Acta Microscopica** 8:793-794, 1999.

PERALTA, VIDEA, J. R.; LOPEZ, M. L., MARAYAM, M.; SAUPE, G.; GARDEA-TORRESDEY, I. The biochemistry of environmentaluptake by plants: Implications for the food chain. **The International Journal of Biochemistry & Cell Biology**, 2009.

PEREIRA, R.C.; SOARES- GOMES, A. **Biologia marinha.** Rio de Janeiro. Editora Interciência, p. 69-332, 2002.

PHILLIPS, D. J. H. & RAINBOW, P. S. **Biomonitoring of trace aquatic contaminants.** Chapman and Hall, London. 2 ed., 371p. 1994.

PHILLIPS, D.J.H. & RAINBOW P.S. *Biomonitoring of Trace Aquatic Contaminants.* **Applied Science Publishers, Barking**, 1993.

POMIN, V. H.; MOURÃO, P. A. S. Structure, biology, evolution, and medical importance of sulfated fucans and galactans. **Glycobiology**, v. 18 n. 12, p. 1016–1027, 2008.

RADAMBRASI, Folhas SB. 24/25. Jaguaribe/ Natal. Projeto RADAMBRASIL, Rio de Janeiro, série Levantamento de Recursos Naturais, v. 23, 1981.

RAINBOW, P.S. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**. Vol. 31. Pp. 183-92, 1995.

RAINBOW, P.S. Biomonitoring of trace metals in estuarine and marine environments. **Australian journal of ecotoxicology**. Vol. 12. Pp. 107-122, 2006.

RIVERS, J. S. & PECKOL, P. Summer decline of *Ulva lactuca* (Chlorophyta) in a eutrophic embayment: Interactive effects of temperature and nitrogen availability. **J. Phycol.** 31: p. 223-228, 1995.

SALOMONS, W. & FORSTNER, V. Metals in the hydrocycle. **Springer- Verlag, Berlin**, 349p. 1984.

SCHINTU, M.; MARRAS, B.; DUARTE, L.; MELONI, P.; CONTU, A. Macroalgae and DGT as indicators of available trace metals in marine coastal waters near a lead-zinc smelter. **Environmental monitoring assessment** 167 (1-4), p. 653-661, 2010.

SEMMELE, M. G. M. C. **Biomonitoração de Hg, Cd, Pb, e outros elementos em áreas costeiras do Estado de São Paulo por meio do mexilhão transplantado *Perna perna* (Linnaeus, 1758)**. Tese (Tecnologia Nuclear) - Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2007.

SIQUEIRA, G. W. **Estudos dos teores de metais pesados e outros elementos em sedimentos superficiais do sistema estuarino de Santos (Baixada, Santista-São Paulo) e da plataforma continental do Amazonas (Margem Continental Norte). São Paulo**. Tese (Instituto Oceanográfico) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

STORELLI, M. M.; STORELLI, A.; MARCO TRIGIANO, G. O. Heavy metals in the aquatic environment of the Southern Adriatic Sea, Italy macroalgae, sediments and benthic species. **Environ Inter** V. 26, p. 505-509, 2001.

S. TOPAROGLU, S.; K. C. GUVEN, N. BALKIS; C. KIRBASOGLU. Heavy metal monitoring of marine algae from the Turkish Coast of the Black sea, 1998-2000. **Chemosphere** 52, p. 1683-1688, 2003.

TAYLOR, W. R. **Marine algae of the eastern tropical and subtropical coast of the Americas**. The University of Michigan Press, Ann Harbor, 870p. 1960.

TEIXEIRA, V. L. & JORGE, M. R. **A estratégia de dominância da clorofícea *Ulva fasciata delile* na baía de Guanabara**. In: Moraes *et al.* (eds). Efeitos de poluentes em organismos marinhos. São Paulo, Arte e Ciências Villipress, P.65-87, 2001.

TOPCUOGLU, S.; ERGUL, H. A.; BAYSAL, A.; OLMEZ, E.; KUT, D. Determination of radionuclides and heavy metal concentration in biota and sediment samples from Pazar and Rize station in the eastern Black Sea. **Frenesius Environmental Bulletin** 12 (7), p. 695-699, 2003.

TORRES, R.F. **Disponibilidade dos metais cobre e chumbo em um canal de maré receptor de efluentes de carcinicultura**. Dissertação, Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências Marinhas Tropicais, do Instituto de Ciências do Mar – LABOMAR, 2009.

TURETTA, A.P. D. Panorama socioambiental do entorno da Central Geradora Termelétrica Fortaleza (CGTF), Município e Caucaia - CE /- Dados eletrônicos. — Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2007.

TUZEN, M.; VEREP, B.; OGRET MEN, A. O.; SOYLAK, M. Trace element content in marine algae species from the Black Sea. **Turkey Environment Monitoring Assessment** 151 (1-4), p. 363-368, 2009.

VALENTIN, Y.Y. Macroalgas marinhas e biotecnologia, companheiras inseparáveis. **Anais da 62ª Reunião Anual da SBPC**- Natal, RN, julho, 2010.

VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. C. E. Algas: Da Economia nos Ambientes Aquáticos à Biorremediação e à Química Analítica. **Química Nova**, vol 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** 119 (1), p. 79-90, 2002.

VILLARES, R. REAL, C., FERNÁNDEZ, J. A., ABOAL, J., CARBALLEIA, A. Use of na enviromental specimen bank for evaluating the impacto f the prestige oil spill on the

levels of trace elements in two species of Fucus on the coast of Galicia (NW Spain). **Science of the Total Environment**. Vol.374, p. 379-387, 2007.

WAHBEB, M. I. Concentrations of Zn, Mn, Cu, Cd, Mg e Fe in the species of algae and seawater from aqaba Jordan. **Mar. Environ. Res.**, N° 16, p. 95-102, 1985.

WILLIAMS J. P. **Pure appl. Chem.** V.55, p.35, 1983.

WHO - World Health Organization. Environmental Health Criteria 18: Arsenic, Geneva, 1981.

WOOD, J.M. Biological cycles for toxic elements in the environment. **Science**, v.183, p.1049-1052, 1974.

ZAGATTO, P. A., BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática – princípios e aplicações**. São Carlos: Rima, 478 p. 2006.

APÊNDICES

6 APÊNDICE 01

Tabela 7A – Elementos-traço nas macroalgas dos três pontos de coleta da praia dos Coqueiros.

Elementos		Praia dos Coqueiros								
		<i>Gracilaria sp</i>			<i>Hypnea musciformis</i>			<i>Cryptonemia crenulata</i>		
		GP1	GP2	GP3	HP1	HP2	HP3	P1	P2	P3
Ag	mg.kg ⁻¹	0,15	0,29	0,3	0,38	0,43	0,45	0,33	0,25	0,25
Al	mg.kg ⁻¹	10360	9488	9050	3177	8781	3037	4255	1591	2023
As	mg.kg ⁻¹	2,81	2,54	2,96	4,8	4,46	4,45	5,18	6,75	3,31
B	mg.kg ⁻¹	261	340	445	262	309	287	256	298	244
Ba	mg.kg ⁻¹	348	367	174	207	230	118	100	33,5	161
Be	mg.kg ⁻¹	0,24	0,31	0,19	0,07	0,16	0,11	0,13	0,05	0,04
Bi	mg.kg ⁻¹	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ca	mg.kg ⁻¹	52292	38308	91468	20002	15557	34803	88942	11465	24617
Cd	mg.kg ⁻¹	0,07	0,11	0,16	0,27	0,18	0,2	0,19	0,26	0,23
Ce	mg.kg ⁻¹	6,03	18,5	23,1	3,95	4,78	5,12	14,23	4,62	4,12
Co	mg.kg ⁻¹	1,08	1,23	1,11	0,83	0,9	0,9	1,33	2,14	0,57
Cr	mg.kg ⁻¹	3,99	4,97	4,94	2,9	3,45	4,12	3,83	2	1,86
Cs	mg.kg ⁻¹	0,27	0,24	0,32	0,13	0,36	0,19	0,18	0,09	0,09
Cu	mg.kg ⁻¹	2,46	2,9	3,4	3,29	3,51	4,64	4,25	5,66	2,15
Dy	mg.kg ⁻¹	0,34	0,75	0,93	0,24	0,25	0,28	0,59	0,18	0,2
Er	mg.kg ⁻¹	0,16	0,31	0,38	0,11	0,12	0,14	0,24	0,09	0,09
Eu	mg.kg ⁻¹	0,11	0,24	0,29	0,08	0,13	0,09	0,18	0,07	0,07
Fe	mg.kg ⁻¹	1715	2506	2188	1359	1752	1969	1944	973	755
Ga	mg.kg ⁻¹	2,84	2,74	2,8	0,95	2,24	1,05	1,25	0,55	0,58
Gd	mg.kg ⁻¹	0,4	1,04	1,33	0,28	0,32	0,33	0,88	0,26	0,26
Ge	mg.kg ⁻¹	0,32	0,39	0,39	0,09	0,2	0,1	0,19	0,07	0,12
Hf	mg.kg ⁻¹	0,18	0,52	0,56	0,06	0,17	0,2	0,27	0,05	0,1
Ho	mg.kg ⁻¹	0,06	0,11	0,13	0,04	0,04	0,05	0,09	0,03	0,03
K	mg.kg ⁻¹	31441	22163	27076	19966	19915	11657	32150	15624	16807
La	mg.kg ⁻¹	3,11	10,03	12,37	2,23	2,72	2,81	7,62	2,07	2,32
Li	mg.kg ⁻¹	2,31	2,18	2,26	2,96	2,92	3,29	2,54	1,42	1,06
Lu	mg.kg ⁻¹	0,02	0,04	0,05	0,01	0,01	0,02	0,03	0,01	0,01
Mg	mg.kg ⁻¹	2301	3063	4710	4071	4011	5387	5415	3635	2417
Mn	mg.kg ⁻¹	118	92,3	144	47,4	46,3	59,8	165	221	71,4
Mo	mg.kg ⁻¹	0,74	0,94	0,61	0,74	0,66	0,7	0,85	9,88	1,77
Na	mg.kg ⁻¹	8394	9570	8712	38154	18656	22197	10871	15770	5015
Nb	mg.kg ⁻¹	0,94	3,19	1,07	0,3	0,4	0,43	0,8	0,23	0,32
Nd	mg.kg ⁻¹	2,6	8,31	10,7	1,93	2,26	2,36	6,43	1,86	1,99
Ni	mg.kg ⁻¹	2,66	2,4	2,69	4,48	5,85	3,21	2,33	5,62	1,03
Pb	mg.kg ⁻¹	12,22	6,88	6	2,62	5,91	1,95	2,65	1,75	2,07
Pr	mg.kg ⁻¹	0,69	2,29	2,9	0,5	0,62	0,64	1,76	0,42	0,54
Rb	mg.kg ⁻¹	50,2	40,7	49,5	17,5	48,4	11,2	31,6	11,4	14,9
Sb	mg.kg ⁻¹	0,02	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02
Sc	mg.kg ⁻¹	0,52	0,59	0,73	0,4	0,49	0,63	0,69	0,32	0,24
Se	mg.kg ⁻¹	<LD	0,72	0,69	<LD	<LD	<LD	0,37	1,08	<LD
Sm	mg.kg ⁻¹	0,47	1,41	1,84	0,33	0,39	0,4	1,13	0,35	0,35
Sn	mg.kg ⁻¹	0,09	0,08	0,08	0,05	0,1	0,19	0,14	0,08	<LD
Sr	mg.kg ⁻¹	719	426	722	165	167	260	735	171	228
Ta	mg.kg ⁻¹	0,18	4,81	0,26	0,08	0,1	0,09	0,16	0,07	0,07
Tb	mg.kg ⁻¹	0,06	0,14	0,17	0,04	0,04	0,05	0,11	0,04	0,04
Th	mg.kg ⁻¹	0,76	3,64	2,38	0,41	0,49	0,53	1,93	0,4	0,45
Ti	mg.kg ⁻¹	270	419	463	114	133	169	353	87,2	116
Tl	mg.kg ⁻¹	0,15	0,11	0,12	0,03	0,12	0,03	0,05	0,02	0,02
Tm	mg.kg ⁻¹	0,02	0,04	0,05	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01
U	mg.kg ⁻¹	0,54	0,88	1,03	0,47	0,58	0,55	0,62	0,37	0,3
V	mg.kg ⁻¹	5,1	7,75	5,16	3,29	3,74	4,55	5,22	3,48	2,6
Y	mg.kg ⁻¹	1,86	4,01	4,76	1,37	1,34	1,45	2,96	0,96	1,09
Yb	mg.kg ⁻¹	0,14	0,23	0,29	0,08	0,09	0,11	0,18	0,07	0,07
Zn	mg.kg ⁻¹	16,9	15,7	25,8	12,6	12,5	17,4	21,8	40,8	13,6
Zr	mg.kg ⁻¹	5,87	18,1	20,3	2,02	6,24	5,97	9,7	1,95	3,08

7 APÊNDICE 02

Tabela 8A – Elementos-traço nas macroalgas dos três pontos de coleta da praia de Flecheiras.

Praia de Flecheiras										
Elementos		<i>Gracilaria sp</i>			<i>Hypnea musciformis</i>			<i>Cryptonemia crenulata</i>		
		GF1	GF2	GF3	HF1	HF2	HF3	F1	F2	F3
Ag	mg.kg ⁻¹	0,36	0,24	0,36	0,24	0,6	0,64	0,23	0,07	0,09
Al	mg.kg ⁻¹	1292	569	964	1176	3675	7156	3231	3505	1833
As	mg.kg ⁻¹	4,6	5,07	3,4	8	6,6	6,68	3,59	5,21	3,02
B	mg.kg ⁻¹	606	558	689	336	390	355	41,9	72,1	114
Ba	mg.kg ⁻¹	9,26	2,45	2,67	10,5	8,33	35,1	59,3	41,4	8,95
Be	mg.kg ⁻¹	0,03	0,02	0,03	0,04	0,14	0,21	0,09	0,1	0,08
Bi	mg.kg ⁻¹	<LD	<LD	0,01	<LD	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01
Ca	mg.kg ⁻¹	5628	7287	11554	7517	7619	15624	42948	19437	11158
Cd	mg.kg ⁻¹	0,59	0,42	0,37	0,5	0,56	0,56	0,16	0,48	0,4
Ce	mg.kg ⁻¹	4,28	2,04	2,07	2,43	5,25	9,47	35,74	11,2	3,9
Co	mg.kg ⁻¹	0,7	0,62	0,54	0,66	0,97	1,38	2,62	3,87	2,96
Cr	mg.kg ⁻¹	2,1	0,96	1,38	1,99	5,44	8	5,14	5,13	3,22
Cs	mg.kg ⁻¹	0,1	0,06	0,07	0,11	0,25	0,4	0,16	0,21	0,14
Cu	mg.kg ⁻¹	1,7	1,49	1,67	2,37	2,97	4,08	3,48	4,49	5,69
Dy	mg.kg ⁻¹	0,2	0,1	0,13	0,13	0,25	0,51	1,3	0,45	0,19
Er	mg.kg ⁻¹	0,09	0,05	0,06	0,06	0,11	0,23	0,52	0,25	0,1
Eu	mg.kg ⁻¹	0,06	0,04	0,04	0,04	0,08	0,14	0,29	0,13	0,06
Fe	mg.kg ⁻¹	934	454	681	815	2649	4038	2565	2400	1500
Ga	mg.kg ⁻¹	0,43	0,19	0,3	0,42	1,24	1,96	1,01	1,21	0,69
Gd	mg.kg ⁻¹	0,29	0,14	0,15	0,16	0,29	0,59	2,11	0,58	0,23
Ge	mg.kg ⁻¹	0,05	0,04	0,03	0,04	0,12	0,22	0,39	0,16	0,05
Hf	mg.kg ⁻¹	0,06	0,02	0,03	0,04	0,05	0,19	1,37	0,18	0,04
Ho	mg.kg ⁻¹	0,03	0,02	0,02	0,02	0,04	0,08	0,19	0,08	0,03
K	mg.kg ⁻¹	45040	54099	22884	43170	12465	12996	4749	25774	12935
La	mg.kg ⁻¹	2,22	1,04	1,07	1,29	2,7	4,89	18,02	5,18	1,73
Li	mg.kg ⁻¹	1,34	0,87	1,28	1,51	5,18	7,37	2,51	3,15	2,38
Lu	mg.kg ⁻¹	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,06	0,03	0,01
Mg	mg.kg ⁻¹	1438	2074	2695	1577	2973	4685	3744	5428	4636
Mn	mg.kg ⁻¹	39,6	40	38	48,9	52,3	99,7	207	263	207
Mo	mg.kg ⁻¹	0,32	0,37	0,27	0,47	0,57	0,56	0,93	1,54	1,06
Na	mg.kg ⁻¹	5879	11430	7811	5829	19598	24503	4139	23911	9267
Nb	mg.kg ⁻¹	0,27	0,19	0,13	0,25	0,53	0,97	1,87	0,75	0,31
Nd	mg.kg ⁻¹	1,95	0,91	0,91	1,03	2,31	4,19	16,04	4,55	1,51
Ni	mg.kg ⁻¹	3,41	0,54	0,67	1	2,82	4,03	3,22	8,39	5,91
Pb	mg.kg ⁻¹	0,61	0,72	0,66	0,92	1,54	2,22	2,91	2,51	1,52
Pr	mg.kg ⁻¹	0,52	0,24	0,25	0,28	0,63	1,15	4,35	1,18	0,4
Rb	mg.kg ⁻¹	29,4	35,3	16,9	31,1	13,6	17,9	9,83	18,6	11,9
Sb	mg.kg ⁻¹	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02
Sc	mg.kg ⁻¹	0,33	0,15	0,23	0,31	0,83	1,31	1,12	0,88	0,47
Se	mg.kg ⁻¹	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,36	1,09	0,61	<LD
Sm	mg.kg ⁻¹	0,35	0,15	0,17	0,18	0,4	0,75	2,8	0,8	0,26
Sn	mg.kg ⁻¹	<LD	<LD	<LD	<LD	0,14	0,25	0,15	0,16	0,08
Sr	mg.kg ⁻¹	37,7	55	70	55	65,6	119	438	209	145
Ta	mg.kg ⁻¹	0,07	0,05	0,04	0,06	0,12	0,22	0,46	0,17	0,06
Tb	mg.kg ⁻¹	0,04	0,02	0,02	0,02	0,04	0,09	0,27	0,09	0,03
Th	mg.kg ⁻¹	0,56	0,17	0,2	0,32	0,55	1,27	6,26	2,61	0,38
Ti	mg.kg ⁻¹	103	31,5	45	75	157	370	961	291	105
Tl	mg.kg ⁻¹	0,02	0,01	0,01	0,03	0,03	0,05	0,04	0,04	0,02
Tm	mg.kg ⁻¹	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,06	0,03	0,01
U	mg.kg ⁻¹	0,46	0,34	0,37	0,47	0,6	0,87	1,19	0,37	0,29
V	mg.kg ⁻¹	2,58	1,98	2,09	2,92	8,09	8,4	7,37	9,72	3,84
Y	mg.kg ⁻¹	0,98	0,56	0,7	0,74	1,19	2,32	5,81	2,18	1,09
Yb	mg.kg ⁻¹	0,06	0,03	0,04	0,05	0,09	0,18	0,41	0,2	0,07
Zn	mg.kg ⁻¹	15,7	9,22	8,36	15,7	8,67	15,9	12,8	24,6	32,3
Zr	mg.kg ⁻¹	1,85	0,68	0,87	1,46	1,42	5,64	46,5	5,73	1,53

Figura 7A – Registro fotográfico praia dos Coqueiros.



Figura 8A – Registro fotográfico praia de Flecheiras.



Figura 9A – Concentração do elemento As, B, Ba, Cd, Mo e Sr na alga *Hypnea musciformis* verificada nas praias de Coqueiros e Flecheiras. Os dados correspondem à média e desvio padrão. O símbolo ** (P=0,006), * (P=0,023), ** (P=0,009), ** (P=0,001), * (P=0,013), * (P=0,034), denota diferença estatisticamente significante em relação à praia de Flecheiras.

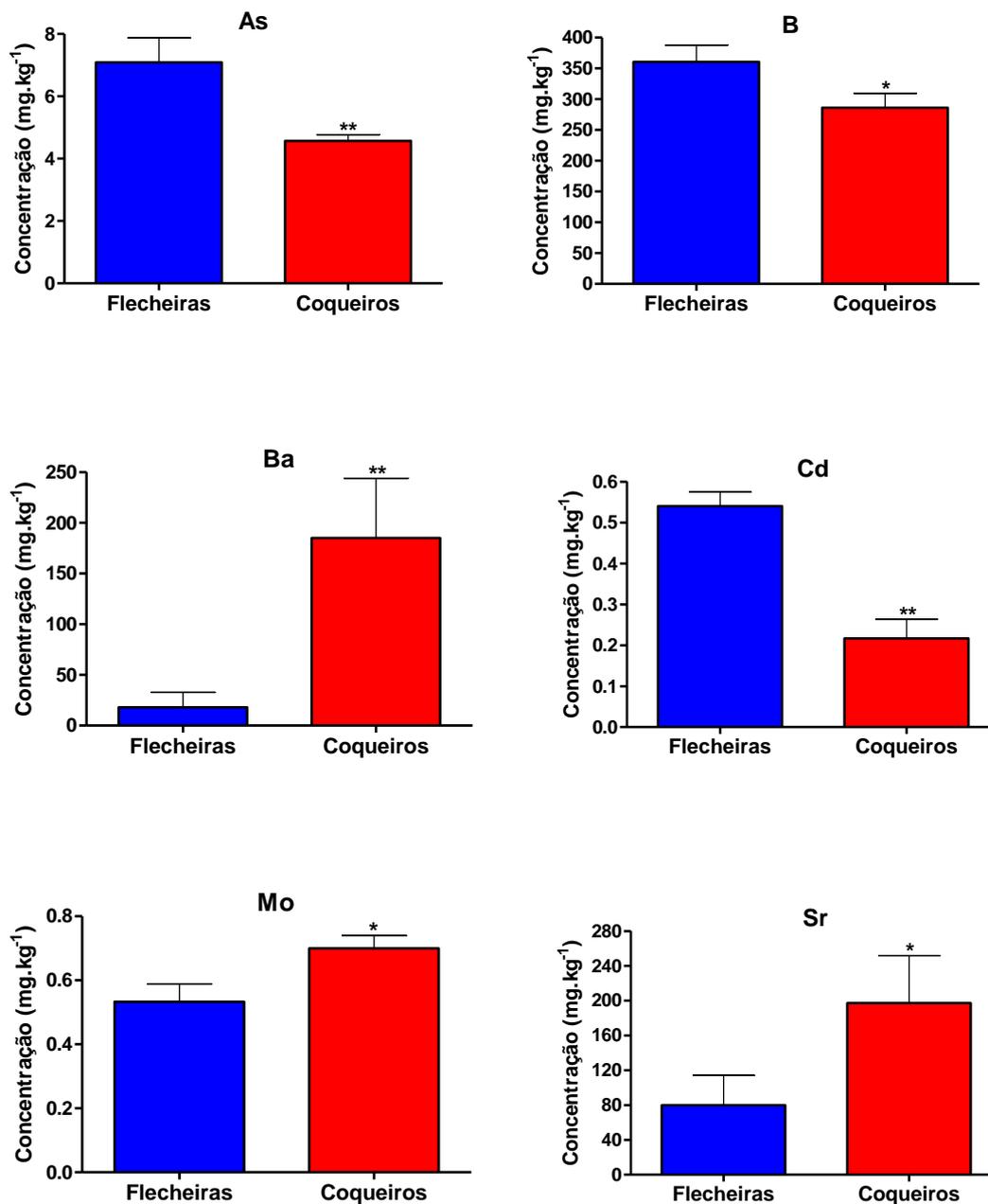


Figura 10A – Concentração do elemento B e Co na alga *Cryptonemia crenulata* verificada nas praias de Coqueiros e Flecheiras. Os dados correspondem à média e desvio padrão. O símbolo ** (P=0,002), * (P=0,037) denota diferença estatisticamente significante em relação à praia de Flecheiras.

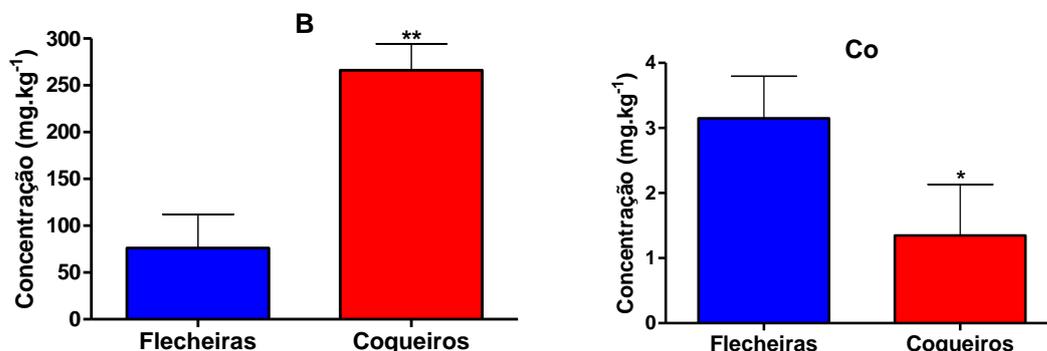


Figura 11A – Fator de bioacumulação do elemento Sc, Sr, Zn e Zr na alga *Gracilaria sp.* verificado nas praias de Coqueiros e Flecheiras. Os dados correspondem à média e desvio padrão. O símbolo * (P=0,038), * (P=0,018), ** (P=0,005), ** (P=0,007) denota diferença estatisticamente significante em relação à praia de Flecheiras.

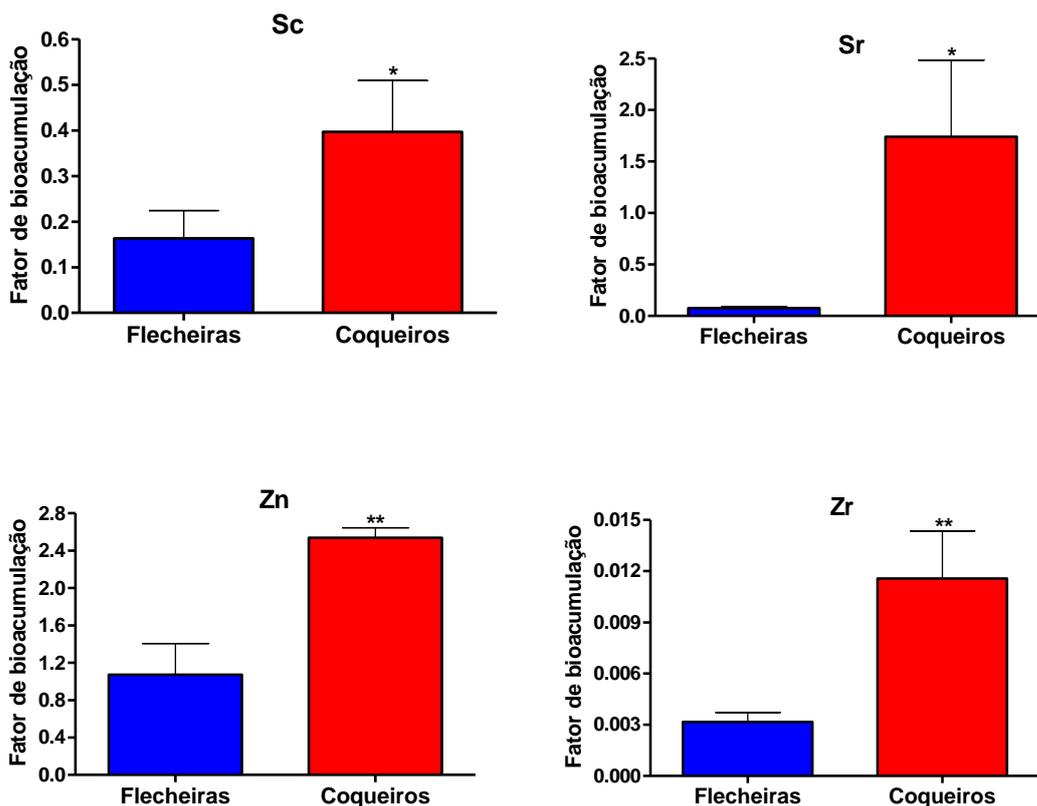
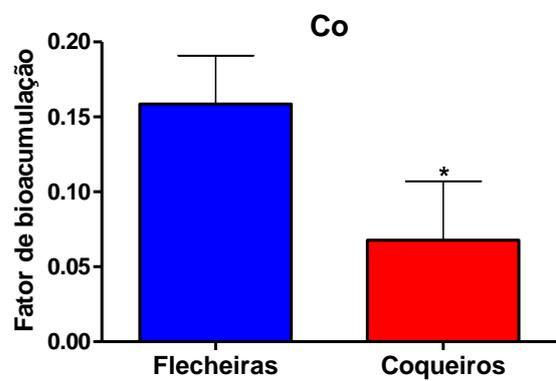


Figura 12A – Fator de bioacumulação do elemento Co na alga *Cryptonemia crenulata* verificado nas praias de Coqueiros e Flecheiras. Os dados correspondem à média e desvio padrão. O símbolo * ($P=0,037$) denota diferença estatisticamente significativa em relação à praia de Flecheiras.



ANEXOS

8 ANEXO 01



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
REVISTA DE GEOLOGIA (UFC)
www.revistadegeologia.ufc.br



CARTA DE ACEITAÇÃO

OF 22/2012

Fortaleza, 17 de agosto de 2012

Prezados autores: **Queilane L.S.G.Chaves, Christiano Magini, Wanilson Luiz Silva, Alice Bosco Santos**

Comunicamos que o Artigo Completo, intitulado “**Geoquímica de sedimentos e dos substratos rochosos das praias dos Coqueiros e de Flecheiras, Ceará**” foi aceito para a publicação no próximo volume (Vol. 25, Nº 01, ano 2012) da Revista de Geologia (UFC).

Agradecemos a submissão do referido trabalho a nossa Revista e esperamos contar com futuras contribuições de V.Sa., bem como sua divulgação nos meios científicos que lhe são comuns.

Atenciosamente,

Dr. Christiano Magini
Editor – Chefe