Revista de Engenharias da Faculdade Salesiana
n. 11 (2020) pp. 8-14

http://www.fsma.edu.br/RESA

Estudo do Comportamento Eletroquímico do Complexo Ferro-TEA e a Concentração de Ferro na Macroalga Marinha *Ulva lactuca*

Emily Augusto da Conceição[1], Michael Douglas Peçanha De Souza [2], Rodrigo de Siqueira Melo[2], Cristina Aparecida Gomes Nassar[1]

1. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental – PEA/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2. Universidade Federal do Rio de Janeiro – Campus Macaé;

Resumo — As macroalgas são importantes organismos bioindicadores da qualidade da água. A espécie de macroalga marinha *Ulva lactuca* é cosmopolita e muito abundante em regiões costeiras brasileiras. A Baia do Espírito Santo (BES) foi durante décadas o local de lançamento de efluentes de usinas de pelotização de minério de ferro, o que acarretou o acúmulo desse minério no sedimento e nos organismos presentes na região. Estudos sobre complexo de $Fe^{(II/III)}$ têm sido objetivo de aplicações técnicas e monitoramento ambiental. Este estudo teve como objetivo quantificar o ferro bioacumulado na alga *Ulva lactuca* da localidade de BES bem como determinar a concentração de ferro no complexo de trietanolamina (TEA) utilizando técnicas eletroanalíticas para avaliar quantitativamente o ferro bioacumulado em uma espécie de macroalga na Baía do Espírito Santo. Parâmetros de frequência, amplitude e número de step foram estabelecidos para otimização das análises eletroanalíticas. Identificou-se Fe^{II} acima do limite da legislação em 10 amostras de algas, do total das 12 analisadas. O comportamento eletroquímico do complexo $Fe^{(II/III)}$-TEA, avaliado por voltametria de onda quadrada, apresentou uma correlação linear de R^2 = 0,9946 e potencial de pico do Fe^{II} = -1,07 V e TEA = + 0,50V. Testes estatísticos do complexo Fe-TEA indicam que esse método é preciso, pois foi obtido um limite de quantificação de ferro com 0,151 $mg.L^{-1}$ e limite de detecção igual a 0,045 $mg.L^{-1}$.

Palavras- chave: *Ulva lactuca*, minério de ferro, voltametria de onda quadrada.

Abstract — **Macroalgae are important organisms that are bioindicators of water quality. The species of marine macroalga Ulva lactuca is cosmopolitan and very abundant in Brazilian coastal regions. Baia do Espírito Santo (BES) was, for decades, the place of discharge of effluents from iron ore pelletizing plants, which resulted in the accumulation of this ore in the sediment and organisms present in the region. Studies about $Fe^{(II/III)}$complex have been for the subject of several technical applications and environmental monitoring. This study aimed to quantify the bioaccumulated iron in the Ulva lactuca alga from BES and to determine the concentration of iron in the triethanolamine complex (TEA) with Fe using electroanalytical techniques to quantitatively assess bioaccumulated iron in a species of macroalgae in the Bay of Espírito Santo. The parameters of frequency, amplitude and step number were established to optimize the analysis. Fe II was identified above the Legislation limit in 10 algae samples out of the 12 analyzed. The Electrochemical behavior of the $Fe^{(II/III)}$-TEA complex, assessed by square wave voltammetry, showed a linear correlation of R^2=0,9946 and peak potential of Fe II =-1,07 V e TEA= Ep=+0,50V. Statistical tests of the Fe-TEA complex indicate that this method is accurate, as it has been quantified with 0.151 $mg.L^{-1}$ and detected with 0,045 $mg.L^{-1}$.**

Keywords: *Ulva lactuca*, iron ore, square wave voltammetry.

I. Introdução

Devido ao crescimento demográfico, tecnológico e industrial as águas de ambientes costeiros têm sofrido constantes modificações por atividades antrópicas. Esta contaminação é resultante de lançamentos de efluentes industriais e sanitários sem tratamento, águas contaminadas de drenagem urbana, rejeitos industriais e derramamento de produtos tóxicos. Consequentemente, os organismos presentes nessas regiões são, com frequência, expostos a contaminação por metais pesados (Lee & Wang, 2001).

Os metais pesados em ambientes aquáticos podem ter origem em diversos tipos de indústrias (papel, têxtil, plástico, fabricação de cerâmica e cimento, mineração e revestimento de eletrônicos). Métodos de tratamento como floculação e adsorção têm sido aplicados para remoção de metais tóxicos da água. Os rejeitos oriundos principalmente das indústrias não são tratados devido seus altos custos operacionais,

permitindo assim acúmulo de materiais, entre eles o minério de ferro (Zhao *et al*., 2011).

Entre as décadas de 60 e 80 uma usina de pelotização de minério de ferro (sistema de produção de pequenas esferas) operava e lançava os rejeitos na Praia de Camburi, localizada na Baia do Espírito Santo, na Cidade de Vitória (ES). O minério de ferro não é tóxico quando presente na água do mar, porém afeta a absorção de calor, a realização de fotossíntese e o crescimento das macroalgas (Nassar & Yoneshigue-Valentin.,2005;2006) e o comportamento dos organismos aquáticos (Mac Lachlan., 1977; Erasmus & De Villiers., 1982). Sem o tratamento adequado da água contaminada, este minério pode se acumular nesses organismos e comprometer a biota marinha.

As macroalgas marinhas são boas indicadoras de contaminação da água por metais pesados, devido à sua capacidade de bioacumulação. A macroalga do gênero *Ulva sp.*, possui uma alta capacidade de indicar e acumular metais pesados nas zonas costeiras. Esses organismos são utilizados no monitoramento ambiental uma vez que seu crescimento pode ser inibido quando em contato com partículas de minério de ferro, bem como diferentes metais pesados (Sá & Nassar 2015; Lobban & Harrison 1997).

Segundo Wang (2006), as técnicas eletroanalíticas estão relacionadas com as medições de quantidades elétricas, como corrente ou potencial e sua relação com parâmetros químicos. Esta técnica consiste em um conjunto de métodos analíticos qualitativos e quantitativos relacionado com propriedades elétricas de uma solução que contêm um analito de interesse. As principais vantagens destas técnicas são o baixo custo, curto tempo para realização das análises, sensibilidade e facilidade na manutenção das amostras. Além dessas características, essa técnica oferece informações sobre o comportamento redox do sistema, bem como o número de elétrons envolvidos na transferência eletrônica, presença de adsorção de produtos ou reagentes (Cabral *et al*., 2003). Desta forma, esta técnica é adequada para quantificar o ferro bioacumulado na alga *Ulva lactuca* da localidade de BES. A Concentração de ferro bioacumulado na alga será quantificado indiretamente através da quantificação via voltametria de onda quadrada do complexo $Fe^{(II/III)}$-TEA.

Para tanto, este trabalho está organizado da seguinte forma: Na seção II são apresentados materiais e métodos referente às macroalgas e parâmetros analíticos. O item III apresenta resultados e discussão do complexo Fe- TEA e item IV conclusão referente ao assunto abordado.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção vamos descrever o processo utilizado na extração química de metais da alga, o estudo da interação entre a amina e o ferro e por fim o estudo dos parâmetros analíticos melhores adequados á estas análises.

A. Ensaio Biológico

Neste trabalho foi utilizada a macroalga *Ulva lactuca* devido a sua alta capacidade de indicar e acumular metais pesados nas zonas costeiras (Lee & Wang, 2001). Esta alga está presente na região litorânea do Estado do Espírito Santo nas praias Ilha do Boi, Ilha do Frade, Camburi Pier e Carapebus, entre os municípios de Vila Velha, Vitória e Serra (Figura 01). Os pontos onde foram coletadas as amostras na Ilha do Boi, do Frade e Carapebus possuem costões rochosos naturais formados por gnaisse, diferente da praia de Camburi que apresenta superfície descontínua e irregular, com a presença predominante de rochas lateríticas, típicas da Formação Barreiras. Com a exceção de Carapebus, os demais pontos possuem influência do minério de ferro, abundante na BES.

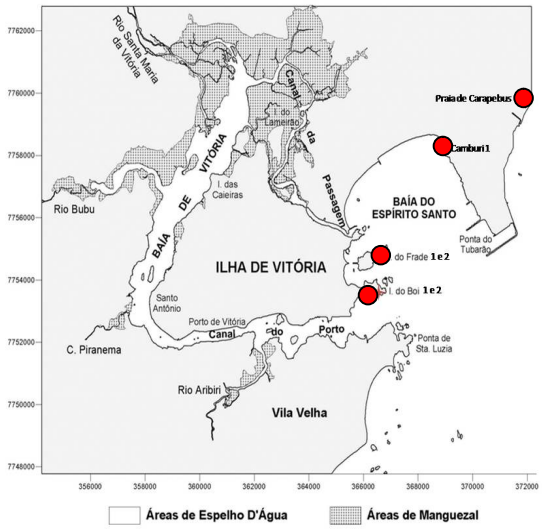

Figura 1. Baía do Espírito Santo. Os pontos em vermelho indicam os pontos de coleta.

Segundo Sá (2011), nos locais de retirada das amostras são identificados sob influência de alguns fatores, tais como: (i) exposição às ondas (batido e protegido); (ii) localização dentro e fora da BES; (iii) presença de minério de ferro no sedimento; (iv) estrutura do substrato e tipo de substrato (costões rochosos, formação barreiras e matacões sobrepostos).

Para o preparo dos concentrados de alga a serem analisados em triplicata via VOQ, foram pesadas 1,0 g de alga seca de cada amostra (Ilha do Boi 1 e 2, Ilha do Frade 1 e 2, Camburi 1 e Praia de Carapebus) e liofilizada para realização da digestão química por micro-ondas (Provecto Analítica DGT 100 plus) contendo 3,0 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3- 65% m/m) e 1,0 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2-30% v/v). A mistura foi então submetida a um programa de aquecimento: 250 W durante 1 min, 0 W durante 2 min, 250 W durante 5 min, 400 W durante 5 min, e 600 W durante 5 min, até digestão total das amostras (Costa, 2015).

B. Comportamento Eletroquímico do Ferro

O ambiente exposto ao minério de ferro, apresentou variações no pH, temperatura e salinidade. As algas foram coletadas em locais com influência de minério de ferro em diferentes sazonalidades (inverno e verão).

A análise voltamétrica foi realizada com o auxílio de um potenciostato PGSTAT-128N (AUTOLAB). Para determinação do perfil eletroquímico (curva de calibração e

testes voltamétricos) foi utilizada solução padrão de Fe^{2+}, preparada a partir do sal sulfato de ferro II heptahidratado ($FeSO_4$. 7 H_2O), 500 µL de ácido nítrico (HNO_3 65%) e completou-se o balão volumétrico com água deionizada a um volume final de 50 mL. A solução do agente de complexação trietanolamina (TEA) (20%), foi preparada a partir da adição de 20 mL da solução orgânica concentrada em um balão volumétrico (100 mL) e avolumado com água deionizada. A solução eletroanalítica utilizada foi eleborada com NaOH 2,0 mol.L^{-1}, NaCl 0,8 mol.L^{-1} e pH 13,7.

A solução eletrolítica foi adicionada na célula eletrolítica e desaerada com argônio por 5 minutos. A curva de calibração foi elaborada com dez adições sucessivas de 50 µL padrão de Fe^{II} (1000 mg.L^{-1}) juntamente com a solução eletrolítica e 200 µL da solução de TEA. As adições foram realizadas em triplicatas e individualmente. A sensibilidade foi calculada pelo coeficiente angular da curva de calibração (Figura 2).

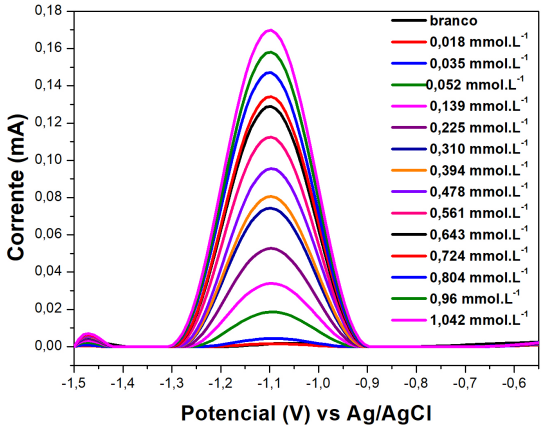

Figura 2 . Curva de Calibração do $Fe^{(II/III)}$-TEA com 0,035 mmol.L^{-1} em solução eletrolítica .Esw: 75 mV; ΔE: 10 mV

Na Figura 3 é identificado linearidade no voltamograma do complexo Fe $^{(II/III)}$ – TEA, com R^2= 0,9946 tornando o pico viável para análises quantitativas. A equação 8 apresenta a equação linear de acordo com a curva de calibração:

$$Y = 1{,}7\ x10^{-4}X - 1{,}4x\ 10^{-8} \qquad \text{(Equação 3)}$$

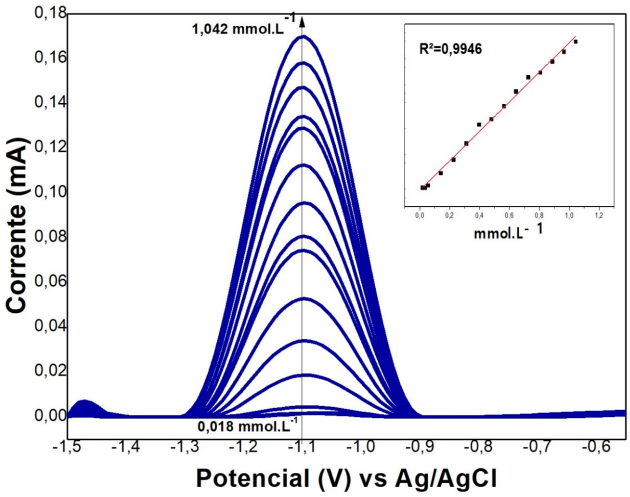

Figura 3: Gráfico de correlação linear.

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) são dois parâmetros fundamentais da validação de um método analítico, definindo as limitações quantitativas do procedimento. O LD representa a menor concentração detectada pelo respectivo método e pode ser calculada através da Equação 1.

$$LD = \frac{3.s}{S} \qquad \text{(Equação 1)}$$

Onde: s = desvio padrão da resposta
S = coeficiente angular da curva de calibração

O LQ indica a menor concentração do analito que pode ser quantificada na amostra pelo respectivo método e pode ser calculada pela Equação 2.

$$LQ = \frac{10.s}{S} \qquad \text{(Equação 2)}$$

Onde: s = desvio padrão do sinal analítico (resposta)
S = coeficiente angular da curva de calibração

C. Parâmetros Voltamétricos

Para definir as melhores condições de detecção de análises, é necessário definir os parâmetros voltamétricos ideais. Os estudos de voltametria de onda quadrada foram realizados com a variação de parâmetros de potencial de deposição, tempo de deposição, frequência (*f*), amplitude de pulso aplicado e step, testados de forma univariada e em triplicata.

A faixa de variação dos parâmetros voltamétricos utilizados foram: frequência de 10 a 90 Hz, amplitude de potencial de 10 a 200 mV e potencial de step de 1 a 10 mV. A célula eletrolítica foi composta por uma solução suporte com 10 mL solução eletrolítica, 200 µL de solução de Fe(II) (1000 mg.L^{-1}) e 200 µL da TEA. A escolha dessa solução suporte se deu

através de estudos preliminares para diminuição de ruídos, efeitos eletroquímicos de fundo e aumento da condutividade.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste estudo os eletrólitos de suporte utilizados foram hidróxido de sódio (NaOH) e cloreto de sódio (NaCl). Esta solução eletrolítica foi escolhida principalmente devido ao seu pH alcalino, a amina (TEA) foi trabalhada neste pH para manter-se desprotonada durante toda a quantificação e assim deixar o oxigênio livre para efetuar complexação com centros metálicos. (Figura 4) Estudos anteriores como o de Wen *et al* (2006) relatavam esta mesma relação entre o pH e a efetividade na complexação das aminas.

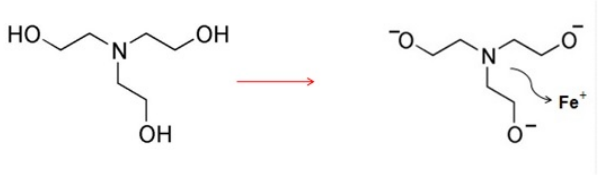

Figura 4. Esquema representativo da formação do Complexo Fe-TEA

Para verificação de interferências e ruídos referente a solução suporte foram utilizados os parâmetros voltamétricos constantes apresentados na Tabela 1, resultados das análises descritas na seção IIC. Como comparação foram utilizados os parâmetros pré-fixados pelo próprio potenciostato para então, variar os parâmetros voltamétricos descritos na seção IIC.

Tabela 1: Parâmetros voltamétricos para análise das soluções suporte

Parâmetros Voltamétricos	
Potencial Inicial (V)	-1,5
Potencial Final (V)	+1,5
Amplitude de Pulso (mV)	60
Frequência (Hz)	75
Potencial Step (mV)	5
Tempo de Purga (s)	300

Podemos observar na Figura 5 a voltametria de onda quadrada na faixa de potencial de oxirredução de -1,5V a 0V não há a presença de nenhum ruído ou sinal de fundo que possa se sobrepor ou mascarar o sinal do complexo Fe-TEA, visto que este deve se apresentar perto do potencial de pico de -1,1V.

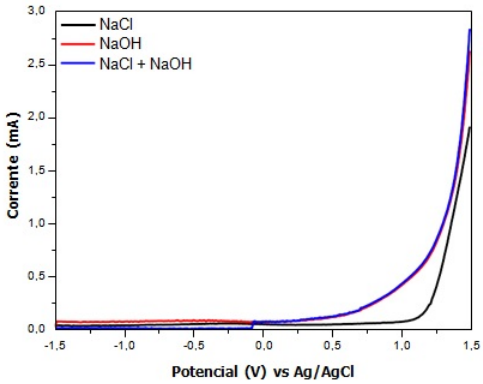

Figura 5. TEA (3,0 mmol.L^{-1}); E_i: -1,5 V; E_f: 1,5 V; f: 60 Hz; Amplitude: 75 mV; Step: 5 mV.

A figura 6 apresenta o pico de oxidação referente ao TEA (E_p= + 0,50). A amina TEA pode ser classificada como satisfatória para o estudo por não apresentar pico na faixa negativa para análise do ferro. Este pico pode ser atribuído as reações de oxirredução da TEA.

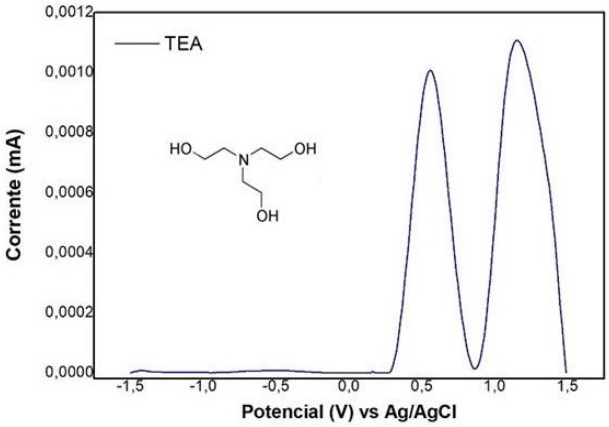

Figura 6: Perfil voltamétrico da amina TEA (trietanolamina)

Visto que tanto a solução suporte quanto a amina não apresentam picos redox na região de predominância do ferro, realizou-se a adição de uma alíquota de ferro padrão (200 µL) a fim de verificar o perfil voltamétrico do sistema completo, como mostra a Figura 7 abaixo.

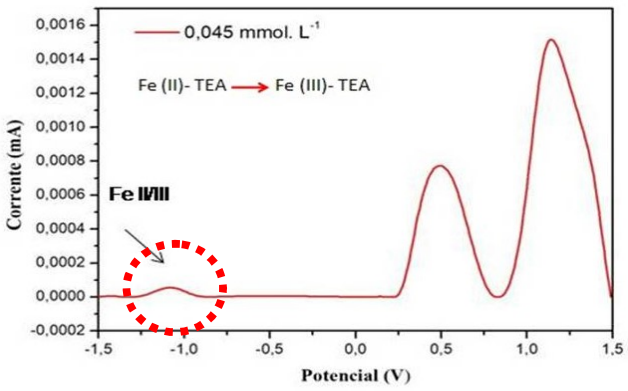

Figura 7: Perfil voltamétrico do complexo Fe $^{(II)/(III)}$-TEA..

A freqüência analisada no complexo $Fe^{(II)/(III)}$-TEA de melhor resposta foi de 60 Hz, de acordo com a Figura 8, onde observa-se maior corrente de pico e menor sinal de ruídos.

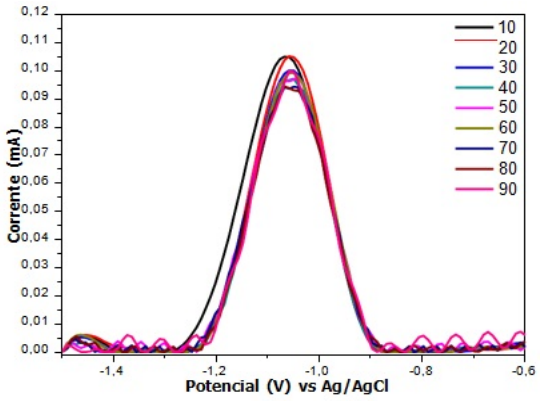

Figura 8: Análise voltamétrica da variação da freqüência de 10 a 90 Hz do complexo Fe $^{(II)/(III)}$-TEA, com amplitude: 75 mV; Step: 5 mV

A amplitude de 75 mV foi selecionada como a mais eficiente, pois sua corrente aumentou consideravelmente (Figura ~~6~~ 9). O aumento da amplitude de pulso é diretamente relacionada com o aumento da corrente de pico. A variação do potencial step ocorreu de 1 a 10 mV. O valor de step escolhido para esse trabalho foi de 10 mV, por obter maior corrente de pico (Figura ~~7~~ 10).

A variação do potencial step ocorreu de 1 a 10 mV. O valor de step escolhido para este trabalho foi de 10 mV, por obter maior corrente de pico, visto que quanto maior o valor do step (mV), maior a corrente em todos os picos. Para análise de Ferro das amostras, foi utilizado o método de adição padrão. Para identificação dos resultados de Ferro foi utilizado a (equação 1) e substituído na corrente de pico da amostra.

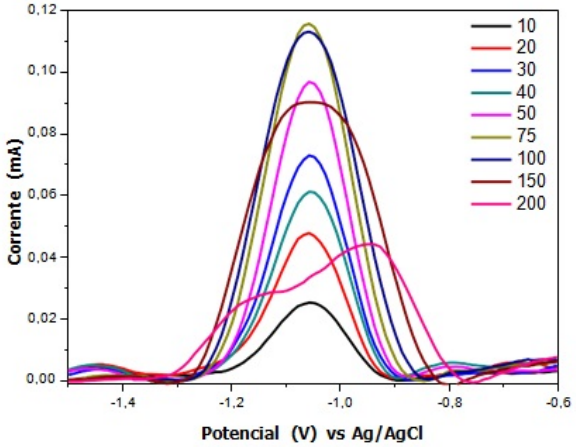

Figura 9: Variação da amplitude de 10 a 90 mV do complexo Fe(II/III)- TEA. *f*: 60 Hz; Amplitude: 10-200 mV; Step: 5 mV.

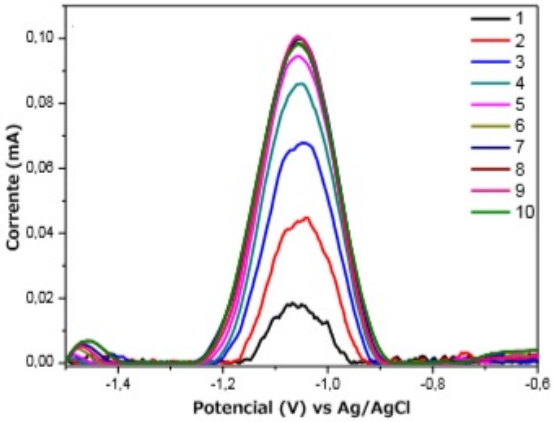

Figura 10: Variação do Potencial step, do potencial do complexo Fe (II/III)- TEA. *f*: 60 Hz; Amplitude: 75 mV; Step: 1-10 mV.

Segundo o CONAMA, Resolução 357 (alterada pela resolução CONAMA n° 274/2000) a quantidade máxima permitida para lançamento de efluentes é de 0,0054 mmol.L $^{-1}$. Uma vez que a Resolução do CONAMA n°20, de 18 de Junho de 1986 - classificação e enquadramento de corpos d'água segundo critérios e análises químicas; no Art 8° item j o teor máximo de ferro é 0,0054 mmol.L^{-1}

As concentrações de ferro (Tabela 2) foram maiores na Ilha do Boi 1, do que na Ilha do Boi 2, sendo que nas amostras do verão a concentração de ferro nesse local foi maior. Segundo Sá (2015) a salinidade da água na Ilha do Boi 1 se mantém a mesma de 35 ppm, já na ilha do Boi 2 no verão a salinidade chega a 38 ppm. No trabalho de Sá (2011), o acúmulo de ferro foi maior quando a salinidade era mais baixa, embora não deve ser analisado apenas a salinidade como parâmetro de medida.

Tabela 2: Quantificação de Ferro em amostras de *Ulva lactuca* coletadas na BES.

LOCAIS	INVERNO	VERÃO
ILHA DO BOI 1	0,8278 mmol.L^{-1}	4,8635 mmol.L^{-1}
ILHA DO BOI 2	0,7514 mmol.L^{-1}	3,95 mmol.L^{-1}
ILHA DO FRADE 1	79,17 mmol.L^{-1}	0,11 mmol.L^{-1}
ILHA DO FRADE 2	< LD	1,6785 mmol.L^{-1}
CAMBURI PIER 1	0,3212 mmol.L^{-1}	6,79 mmol.L^{-1}
CARAPEBUS	< LD	1,75 mmol.L^{-1}

Segundo Nassar e Yoneshigue-Valentin (2005) na BES, parte do fundo do mar é coberto uma camada de minério de ferro que pode ser suspensa por atividades naturais como movimento das marés, tempestades entre outros, o que pode afetar os organismos bentônicos existentes, sendo que as algas podem absorver grandes quantidades ferro, mesmo depois de algumas horas suspensas na água.

A maior concentração de ferro foi observada na Ilha do Frade I, porém no ponto da Ilha do Frade 2 não foi identificado minério de ferro. Camburi 1 teve uma quantidade de minério maior no verão. A estimativa é que em Camburi a quantidade de Ferro seja mais elevada em comparação a outros pontos de coleta, já que são expostos a minério de ferro no fundo da BES devido ao despejo realizado pelas indústrias de mineração, visto que é um local com influência de zonas industriais localizado no Norte da Praia de Camburi. O minério acumulado no fundo da BES ocupa também boa parte dessa baía. Na praia de Carapebus apenas no verão houve detecção de ferro.

Em todas as amostras que foram detectadas ferro, tiveram uma quantidade acima do permitido pelo CONAMA. Entende-se que essas amostras de macroalgas são influenciadas por indústrias e efluentes urbanos.

A contaminação dos ambientes marinhos com minério de ferro também tem relação com influências de outras áreas, como crescimento de plantas aquáticas e escoamento superficial. Segundo Nassar et al (2003), as partículas de minério de ferro reduzem o crescimento de macroalgas marinhas. Houve diferença entre a concentração de Fe II das coletas inverno e verão. Segundo Chakraborty et al (2014), existem vários fatores que podem afetar o acúmulo de metais nas espécies, entre eles, vida útil, superfície de contato, taxa de crescimento e afinidade específica para metais seletivos por espécie.

Foi realizado um comparativo com os resultados de algumas amostras das mesmas algas referente ao trabalho de Sá 2015 (Tabela 3).

A técnica utilizada por Sá (2015), para análise de suas amostras, foi o método de absorção atômica de chama com acetileno-ar. As concentrações de ferro apresentaram-se maiores em Camburi Pier 1 no inverno com 36,39 mmol.L^{-1}, valor maior que encontrado nesse estudo com 0,3212 mmol.L^{-1}. Além disso, no trabalho de Sá (2015), foi detectado ferro acima do máximo permitido pela Legislação em todas as amostras. Na Ilha do Frade I, a amostra do inverno e verão com concentrações de 0,378 mmol.L^{-1} e 2,69 mmol.L^{-1} respectivamente; e concentração no inverno menor do foi que encontrado nesse estudo com valor de 79,17 mmol.L^{-1}. No trabalho de Sá (2015), na praia de Carapebus a concentração de ferro foi detectada nas duas sazonalidades com diferenças não significativas, já neste estudo somente no verão foi detectado ferro com concentração de 1,75 mmol.L^{-1}.

Tabela 3: Valor médio de ferro nas amostras da macroalga *Ulva lactuca* na BES obtidos por Sá (2015).

LOCAIS	INVERNO	VERÃO
Ilha do Boi 2	3,08 mmol.L^{-1}	0,804 mmol.L^{-1}
Ilha do Frade 1	0,378 mmol.L^{-1}	2,69 mmol.L^{-1}
Camburi Pier 1	36,39 mmol.L^{-1}	4,662 mmol.L^{-1}
Carapebus	1,25 mmol.L^{-1}	0,752 mmol.L^{-1}

Na tabela 4 foi realizado um comparativo das concentrações de ferro de algumas amostras das macroalgas com análises realizadas em 2009/2010 e 2020.

Tabela 4: Comparativo amostras de macroalga seca de 2020 e 2009/2010

Local	2009/2010	2020
Ilha do Boi Inverno	✓	
Ilha do Boi 2 Verão		✓
Ilha do Frade 1 (inverno)		✓
Ilha do Frade 2 (verão)	✓	
Camburi Pier 1 (inverno)	✓	
Camburi Pier 2 (verão)		✓
Carapebus (inverno)	✓	
Carapebus (verão)		✓

A técnica de absorção atômica com chama comparada com as técnicas voltamétricas, é uma técnica menos sensível, visto que nas técnicas eletroanalíticas existe uma baixa influência dos interferentes.

IV. CONCLUSÃO

O método voltamétrico de onda quadrada é eficaz junto com o complexo Fe II- TEA, com limite de detecção de 0,045 mg. L^{-1} e de quantificação de 0,151 mg.L^{-1}, mostrando ser uma técnica simples, de baixo custo, rápido e seletivo para análises de metais pesados. É possível determinar as concentrações de Fe (II) por voltametria através de parâmetros definidos de step, amplitude e frequência.

As coletas realizadas em diferentes condições ambientais detectou concentração de ferro na macroalgas *Ulva sp*, mostrando que a *Ulva lactuca* é eficaz como indicadora de metais pesados, o que indica que pode ser utilizada como biomonitoramento ambiental. As áreas sem influência de minério de ferro também apresentaram concentrações do ferro na BES. É possivel que este impacto possa estar relacionado a lançamento de efluentes industriais, escoamento superficial, erosão.

REFERÊNCIAS

CABRAL, M., DE SOUZA A., MACHADO,C., MACHADO, S.A.. (2003). Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. Eclética Química. vol.28, n.2, pp.41-47.

CHAKRABORTY, P., RAGHUNADH.B, PEDDINTI, V., V, S. (2014). A study of lead and cadmium speciation in some estuarine and coastal sediments. Chemical Geology. v 294–295.p 217–225.

CONAMA, Resolução n° 357 , de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA. "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes , e dá outras províncias. ", publicada no Diário Oficial da União em 18 de março de 2005 – REVOGADA PARA N° 430 DE 13/05/2011.

COSTA, C.S.G., (2015). Caracterização Química de algas disponíveis comercialmente para consume humano . Dissertação de Mestrado

ERASMUS, T.,DE VILLIERS, A. F. (1982). Ore dust pollution and body temperature of intertidal animals. Mar. Pollut. Bull., v.13(1):30-32.

LEE, W.Y.; WANG, W.X., 2001. Metal accumulation in the green macroalga Ulva fasciata: effects of nitrate, ammonium and phosphate. The Science of the Total Environment, v. 278, p. 11-22

LOBBAN, C.S.; HARRISON, P.J., (1997). Seaweed Ecology and Physiology. 2ªed. Cambridge University Press: Cambridge, 366p.

MAC LACHLAN, A. 1977. Effects of ore dust pollution on the physical and chemical features, and on the meio fauna and microfauna, of a sandy beach. Zool. Afr., 12:73-88.

NASSAR, C.A.G.; SALGADO, L.T.; YONESHIGUE-VALENTIN, Y.; AMADO FILHO, G.M., 2003. The effect of iron-ore particles on the metal content of the brown alga Padina gymnospora (Espírito Santo Bay, Brazil). Environmental Pollution, v. 123, p. 301-305.

NASSAR, C.A.G.; YONESHIGUE-VALENTIN, Y., 2005. Retenção de minério de ferro particulado e suas influência na fotossíntese líquida das macroalgas. In: Reunião Brasileira de Ficologia, (2004). Salvador. Formação de Ficólogos: um compromisso com a sustentabilidade dos recursos aquáticos. Anais, Rio de Janeiro: Museu Nacional. Sociedade Brasileira de Ficologia (Série Livros, 10). p. 411-421.

NASSAR, C.A.G.; YONESHIGUE-VALENTIN, Y., (2006). Iron ore particles on four seaweed species from Camburi beach (Espírito Santo State, Brazil). Brazilian Journal of Oceanography, v. 54, n. 2/3, p. 155-159.

SÁ, A.;(2011). Macroalgas Bentônicas da Baía do Espírito Santo e Adjacências: Distribuição, concentração de metais pesados e influência do minério de Ferro particulado. Dissertação de Mestrado

SÁ, A., NASSAR, C.A.G. (2015). VI-224 – Cobertura de Macroalgas em Diferentes Substratos: Subsídios para estudos Ambientais. Congresso Brasileiro de Engenharia Ambiental e Sanitária

WANG, J. Analytical Electrochemistry- Third Edition, 2006.

WEN, Y. H, ZHANG, H.M., QIAN, P., ZHOU, H.T., ZHAO,P., YI, B.L., YANG, Y.S (2006). A STUDY OF THE FE (III)/FE (II)–TRIETHANOLAMINE COMPLEX REDOX COUPLE FOR REDOX FLOW BATTERY APPLICATION. ELECTROCHIMICA ACTA, V. 51, N. 18, P. 3769-3775

ZHAO, Y., FENG C., WANG, Q., YANG Y., ZHANG Z., SUGIURA N. (2011). Nitrate removal from groundwater by cooperating heterotrophic with autotrophic denitrification in a biofilm-electrode reactor. J. Hazard. Mater. V. 192. p. 1033-1039.