

CAROLINE SCHMITZ

COMPOSTOS FOTOPROTETORES QUE ABSORVEM RADIAÇÃO
UV-VIS EM ALGAS PARDAS (PHAEOPHYCEAE) DA COSTA DO
BRASIL

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Biologia de Fungos,
Algas e Plantas da Universidade Federal
de Santa Catarina para a obtenção do
Grau de Mestre em Biologia de Fungos,
Algas e Plantas.

Orientador: Prof. Dr. José Bonomi Baruffi

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Maraschin

Florianópolis
2017

Schmitz, Caroline
COMPOSTOS FOTOPROTETORES QUE ABSORVEM RADIAÇÃO
UV-VIS EM ALGAS PARDAS (PHAEOPHYCEAE) DA COSTA DO
BRASIL / Caroline Schmitz ; orientador, José
Bonomi-Barufi, coorientador, Marcelo Maraschin,
2017.

94 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro de Ciências Biológicas,
Programa de Pós-Graduação em Biologia de Fungos,
Algas e Plantas, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Biologia de Fungos, Algas e Plantas. 2.
Ficologia. 3. Algas pardas. 4. Fotoproteção. 5.
Bioquímica. I. Bonomi-Barufi, José . II. Maraschin,
Marcelo. III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Biologia de
Fungos, Algas e Plantas. IV. Título.

**“COMPOSTOS FOTOPROTETORES QUE ABSORVEM
RADIÇÃO UV-VIS EM ALGAS PARDAS (PHAEOPHYCEAE)
DA COSTA DO BRASIL”**

por

Caroline Schmitz

Esta Dissertação foi julgada adequada
para obtenção do Título de Mestre e
aprovada em sua forma final pelo
Programa de Pós-Graduação em Biologia
de Fungos, Algas e Plantas.

Banca Examinadora:

Dr. José Bonomi-Barufi (Presidente-UFSC)

Dr. Carlos Frederico D. Gurgel (BOT/CCB/UFSC)

Dr.^a Nadine Schubert (CFH/OCE/UFSC)

Dr. João Silva (CCMAR)

Dr. Elisandro Ricardo Drechsler dos Santos
(Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Biologia de Fungos,
Algas e Plantas).

Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis, 29 de Maio de 2017.

*Dedico este trabalho a Luiz
Felipe Schmitz. Levarei-te para
sempre no meu coração e
pensamento, te amo!*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Dr. José Bonomi-Barufi, por acreditar e confiar em mim. Agradeço de coração a amizade, conselhos e discussões que além de me ajudarem a concretizar esse grande sonho, também me formou como uma pesquisadora melhor. Seus ensinamentos serão sempre levados comigo. Obrigada por tudo.

Ao Prof. Dr. Marcelo Maraschin (Centro de Ciências Agrárias – Universidade Federal de Santa Catarina) por ter aceitado esta coorientação. Foi um privilégio poder ter seus conselhos no desenvolvimento de meu trabalho. Obrigada pela orientação segura durante esses dois anos. Serei sempre grata pela acolhida em seu laboratório, que essa parceria perdure.

À querida Dra. Fernanda Ramlov, que foi meu porto seguro em diversas vezes durante o mestrado, a minha orientadora de coração. É engraçado como a vida nos presenteia com pessoas incríveis nos momentos certos. Obrigada pela amizade, carinho, paciência e orientação.

Ao Prof. Dr. Paulo Horta, que além de um pesquisador brilhante, ainda é uma pessoa incrível. Tu realmente és uma pessoa inspiradora para teus alunos. Gratidão por fazer parte do teu grupo de pesquisa.

À Universidade Federal de Santa Catarina, em especial, ao Laboratório de Ficologia (LAFIC) no qual sempre me senti em casa e grata por tantas pessoas incríveis que ele me proporcionou. Em especial

a grandes amigos e colegas que levarei sempre no coração, vocês são demais. Obrigada Thaís Massocato, Vanessa Freire, Letícia Peres, Manuela Batista, Eduardo Bastos, Cintia Martins, Lidiane Gouvea Giulia Burle e Ellie Bergstrom que fizeram parte do meu dia-a-dia, alegrando esta jornada.

A todos os coautores que realizaram as coletas com muito esmero e zelo. Sem a parceria de vocês este trabalho não seria possível.

Ao Laboratório de Morfogênese e Bioquímica Vegetal (LMBV) pela infraestrutura e suporte oferecidos para o desenvolvimento deste trabalho e os amigos que me trouxe.

Ao Dr. Virgílio Uarrota e Dr. Eduardo Giehl pela paciência em me auxiliar nas análises estatísticas. A ajuda de vocês foi fundamental para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Felix Lopez Figueroa, por todo o auxílio desde a concepção do projeto até o momento da escrita dos manuscritos. Foi uma honra poder contar com a sua ajuda.

À Capes, pelo auxílio financeiro sob forma de concessão de bolsa por meio do PPG de Fungos, Algas e Plantas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq), pelo auxílio financeiro sob forma de financiamento do Projeto Universal intitulado “Efeito da latitude na concentração e diversidade de compostos fotoprotetores de algas marinhas do Brasil”.

Aos professores do programa PPGFAP, que me disponibilizaram um esclarecimento científico importantíssimo para trilhar novos caminhos.

Aos meus colegas de mestrado PPGFAP/ 2015, que coloriram com todas as cores esta etapa importantíssima da nossa vida, vocês foram incríveis. Obrigada de coração por tudo!

Às minhas amigas que mesmo longe sempre se fizeram presentes. Julie, Carol, Yasmin e Maika, obrigada pela amizade de sempre. Sinto-me segura em cada passo que dou, pois sei que vocês sempre estarão ao meu lado me apoiando. Amo vocês!

Ao meu segundo pai, Elibio Finkler, que sempre se faz presente em todas as situações da minha vida, obrigada por ser quem tu és. Se não fosse por ti, nunca teria chegado até aqui, obrigada por todo o carinho e paciência que sempre tens comigo.

Às minhas verdadeiras inspirações para sempre ser uma pessoa melhor, meus amados irmãos Alexandra, André e Luiz Felipe. Tudo que sou ou planejo ser só consigo pois sinto a força do amor de vocês que me alimenta.

E por fim, mas não com menor importância, ao meu amado companheiro de vida. Dhioser, tu és minha inspiração, alegria e porto seguro. Obrigada por ser meu maior incentivador, por aguentar meus momentos de angústia e sempre, de forma incondicional, estar ao meu lado. Cada gota de suor deste trabalho é tua também. Obrigada pelo

x

amor e parceria que tens me dado no decorrer destes anos. Te amo por ser exatamente quem tu és!

RESUMO

Os efeitos da radiação solar nos processos químicos e biológicos nos ambientes marinhos dependem principalmente da intensidade e do comprimento de onda. Os ambientes costeiros sempre estiveram sujeitos às altas radiações, porém a redução da camada de ozônio e o aumento do fluxo de UVR incidente são prejudiciais para organismos marinhos, principalmente aos fotossintetizantes. Para se protegerem desta variação, macroalgas adaptaram mecanismos de fotoproteção que são relacionados com a síntese de compostos que absorvem radiação UV/PAR atenuando estes efeitos deletérios. Atualmente, a busca por compostos bioativos naturais provenientes do ambiente marinho vem crescendo. Algas pardas são reconhecidas por sintetizar metabólitos secundários com potencial biotecnológico. O Brasil é rico em recursos aquáticos e apresenta uma costa com uma alta biodiversidade de espécies. Isso acarreta em um elevado potencial de espécies com compostos bioativos. O presente estudo teve como enfoque a prospecção de compostos que absorvem radiação UV/PAR com potencial biotecnológico, atrelando sua variação aos fatores abióticos. As algas foram coletadas na costa brasileira em vinte e três locais, provenientes de três regiões do Brasil. Todas as amostras foram condicionadas em sílica-gel. Foi obtido um extrato em metanol:clorofórmio dessas espécies e feita uma varredura de sua capacidade de absorver radiação UV-VIS, correlacionando esse aspecto aos fatores abióticos. As espécies de Phaeophyceae apresentaram um perfil característico do grupo com sete regiões principais de absorbância. As substâncias com maior interesse no grupo são os florotaninos e cumarinas absorvendo na região UV e carotenoides e clorofila

absorvendo na região PAR. Foi identificada a região 1 (Nordeste) com os maiores índices de compostos que absorvem radiação UV/PAR. Nesta avaliação, observou-se que temperatura, nebulosidade e nitrato estão diretamente correlacionadas aos compostos que absorvem a radiação UV/PAR. Como uma continuação do trabalho, recomenda-se que as substâncias fotoprotetoras, como fenólicos ou carotenoides, sejam extraídas e separadas / purificadas para maior detalhamento das moléculas e suas potencialidades.

Palavras-chave: Fotoproteção - Algas pardas – Radiação -Compostos que absorvem UV-PAR; Espectrofotômetro.

ABSTRACT

The effects of solar radiation on chemical and biological processes in marine environments depend mainly on intensities and wavelengths. Coastal environments have always been subject to high radiation, but the loss of the ozone layer and the increased flux of incident UVR are detrimental to marine organisms, especially photosynthesizers. To protect them from this variation, macroalgae adapted photoprotection mechanisms including the synthesis of UV / PAR absorbing compounds, attenuating these deleterious effects. Currently, the search for natural bioactive compounds from the marine environment has been growing. Brown algae are recognized for synthesizing secondary metabolites with biotechnological potential. Brazil is rich in aquatic resources and presents a coast with a high biodiversity of species. This leads to a high potential of finding species with bioactive compounds. The present study focused on the prospection of compounds that absorb UV/PAR radiation with biotechnological potential, linking its variation to abiotic factors. The algae were collected on the Brazilian coast in twenty-three sites, from three regions of Brazil. The samples were conditioned on silica gel. An extract was obtained in methanol: chloroform from these species and a scan of its capacity to absorb UV-VIS radiation, correlating this aspect with the abiotic factors. The silica gel method is not the most recommended for analysis of the metabolomics, and the percentage of degradation could compromise the significance of analyzes. The species of Phaeophyceae presented a characteristic profile of the group with seven main regions of absorbance. The substances of greatest interest in the group are the phlorotannins and coumarins absorbing in the UV region and carotenoids and chlorophyll absorbing

in the PAR region. Region 1 (Northeast) was identified with the highest indexes of UV / PAR absorbing compounds. In this evaluation, it was observed that temperature, cloudiness and nitrate are directly correlated to these compounds variability. As a continuation of the work, it is recommended that photoprotective substances, such as phenolics or carotenoids, could be extracted and separated / purified for further detailing of the molecules and their potentialities.

Keywords: Photoprotection - Brown algae – Radiation -UV/PAR absorbing compounds - Spectrophotometer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro de radiação solar com a frequência por comprimento de onda. Original Horst Frank, com algumas modificações de Jailbird. Disponível em <https://commons.wikimedia.org>.

Figura 2. Distribuição do Índice de radiação UV (IUV) no Brasil, para o dia 21 de maio de 2013. Fonte: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Disponível em <http://satellite.cptec.inpe.br/acervo/imgacervo.jspidProd=400>.

Figura 3. Esquema dos efeitos do stress oxidativo no Fotossistema II e I. Imagem retirada do artigo de Ozakca, 2013. Effect of abiotic stress on photosystem I-related gene transcription in photosynthetic organisms. Disponível em: [https:// DOI: 10.5772/55350](https://doi.org/10.5772/55350).

Figura 4. Mapa da costa do Brasil com vinte e três pontos de coleta. As cores correspondem a três regiões para o resultado de agrupamento dos fatores abióticos dos locais (B). **B)** A análise de agrupamento com os dados abióticos foi realizada e separaram a costa brasileira em três regiões. Essas regiões foram consideradas como um fator para explicar as variações das respostas biológicas de algas marinhas da costa brasileira.

Figura 5. Perfil espectral UV-Vis ($\lambda = 200-700\text{nm}$) da média das absorbâncias ($n=5$) dos extratos em clorofórmio-metanol (1: 1 v/v) de macroalgas pardas da costa do Brasil coletadas no verão de 2015 ($n = 530$). Oito zonas (A, B, C, D, E, F, G e H) foram selecionadas para realizar o HCA (análise hierárquica em cluster).

Figura 6. Análise hierárquica em cluster dos extratos em clorofórmio-metanol das algas pardas coletadas na costa do Brasil no verão de 2015 (n=530). Foram consideradas oito zonas de absorção: Zona A (240-249 nm), Zona B (250-280 nm), Zona C (305-347 nm), Zona D (358-377 nm), Zona E (400-425 nm), Zona F (440-455 nm), Zona G (456-480 nm), e Zona H (650-670 nm) (mais detalhes, observe a figura 5).

Figura 7. Variação dos índices UV_{Ci} , UV_{B+Ai} e PAR_i em nove espécies de macroalgas pardas em diferentes regiões da costa brasileira (n=415). Diferentes letras indicam diferenças significativas entre os locais (ANOVA univariada). Foi realizado o post hoc Newman Keuls test onde o valor de $P < 0.05$). Quatro espécies (*L. variegata*, *C. cervicornis*, *S. schroederii* e *D. plagiogramma*) exibiram valores constantes independentemente da região, sem efeitos estatísticos do fator "região", portanto, esses dados não são mostrados.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados abióticos proveniente dos bancos de dados Bio Oracle e INPE. Estes dados foram utilizados na análise estatística que resultou a divisão da Costa Brasileira em 3 regiões e nas análises de GLM dos índices propostos.

Tabela2. Dados abióticos proveniente dos bancos de dados Bio Oracle e INPE. Estes dados foram utilizados na análise estatística que resultou a divisão da Costa Brasileira em 3 regiões e nas análises de GLM dos índices propostos.

Table 3. Espécies de algas pardas coletadas no verão de 2015 (janeiro-março) na costa brasileira, considerando 23 localidades (ver códigos de números associativos aos lugares da Tabela 1), separadas em três regiões, de acordo com a análise de agrupamento de parâmetros abióticos.

Tabela 4. Resultados de ANOVA univariada fatorial para efeitos das regiões brasileiras (três níveis, sendo regiões 1, 2 e 3) sobre UV_{Ci} , UV_{B+Ai} e PAR_i de onze espécies de algas marinhas da costa do Brasil ($n=5$). Em negrito, valores nos quais foram encontradas respostas significativas ($p < 0,05$).

Tabela 5. Modelo linear generalizado (GLM): intervalo do UV_{Ci} quantificado a partir de amostras ($n=490$) de extratos de clorofórmio-metanol de algas marinhas da costa brasileira coletadas no verão de 2015. Foram utilizadas onze variáveis abióticas no modelo (índices propostos, IUV, phos, dissox, nebulosidade, nitrato, pH e silicato). Em

negrito, valores nos quais foram encontradas respostas significativas ($p < 0,05$ e $GVIF < 5$).

Tabela 6. Modelo linear generalizado (GLM) (Gamma/log): intervalo do UV_{B+A} quantificado a partir de amostras ($n=490$) de extratos de clorofórmio-metanol de algas marinhas da costa brasileira coletadas no verão de 2015. Foram utilizadas onze variáveis abióticas no modelo (índices propostos, IUV, phos, dissox, nebulosidade, nitrato, pH e silicato). Em negrito, valores nos quais foram encontradas respostas significativas ($p < 0,05$ e $GVIF < 5$).

Tabela 7. Modelo linear generalizado (GLM) (Gamma/log): intervalo do UV_{B+A} quantificado a partir de amostras ($n=490$) de extratos de clorofórmio-metanol de algas marinhas da costa brasileira coletadas no verão de 2015. Foram utilizadas onze variáveis abióticas no modelo (índices propostos, IUV, phos, dissox, nebulosidade, nitrato, pH e silicato). Em negrito, valores nos quais foram encontradas respostas significativas ($p < 0,05$ e $GVIF < 5$).

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FSII: fotossistema II

ROS: espécies reativas a oxigênio

PC: compostos fenólicos

UV: ultravioleta

UVR: radiação ultravioleta

PAR: radiação fotossinteticamente ativa

VIS: radiação de luz visível

UV_Ci: índice proposto da região ultravioleta C

UV_{B+A}i: índice proposto da região ultravioleta B+A

PARi: índice proposto da região de radiação fotossinteticamente ativa

IUV: índice de radiação ultravioleta dos locais de coleta

UV-A: banda de absorção de 320 a 400 nm

UV-B: banda de absorção de 280 a 320 nm

UV-C: banda de absorção de 100 a 280 nm

CFC's: clorofluorcarbonetos

NPQ: Non-photochemical quenching/ dissipação não fotoquímica

QA: plastoquinona

xx

chl_a: clorofila

da: temperatura diária do ar

dissox: oxigênio dissolvido

phos: fosfato

SST: temperatura superficial dos oceanos

MAAs: amino-ácidos tipo micosporinas

GLM: modelos lineares generalizados

HCA: análise hierárquica de agrupamento

IV: infravermelho

SUMÁRIO

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 1. | INTRODUÇÃO | 23 |
| 1.1 | Radiação solar..... | 23 |
| 1.2 | Radiação no ambiente marinho..... | 26 |
| 1.3 | Algas pardas (Phaeophyceae)..... | 29 |
| 1.4 | Fotoproteção..... | 31 |
| 1.5 | Prospecção biotecnológica..... | 35 |
| 2. | OBJETIVOS..... | 39 |
| 2.1 | Objetivos gerais..... | 39 |
| 2.2 | Objetivos específicos..... | 39 |
| 3. | MATERIAL E MÉTODOS..... | 40 |
| 3.1 | Material e locais de estudo..... | 40 |
| 3.2 | Dados ambientais..... | 44 |
| 3.3 | Extração de pigmentos e leitura UV-VIS no espectrofotômetro..... | 44 |
| 3.4 | Quantificação de índices de UV/PAR..... | 45 |
| 3.5 | Análises estatísticas..... | 48 |
| 4. | RESULTADOS..... | 50 |
| 5. | DISCUSSÃO..... | 63 |
| 6. | CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 77 |
| 7. | REFERÊNCIAS..... | 82 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 Radiação solar

A radiação solar é imprescindível a todos os organismos vivos, mas seus efeitos são diferentes em cada espécie. Eles variam de acordo com suas características individuais, intensidade, frequência e tempo de exposição, localização geográfica, estação do ano, período do dia e condição climática (GLEASON, 1993).

A gama espectral da radiação solar engloba tanto os curtos raios cósmicos, até as longas ondas de rádio. Ela pode ser dividida em ultravioleta (UV), com comprimento de onda entre $\lambda=280-400$ nm, luz visível ou fotossinteticamente ativa (PAR), de $\lambda=400-700$ nm, e a infravermelha, de $\lambda=700-1700$ nm (Figura 1). Essa radiação proveniente do sol afeta os seres vivos de diferentes formas. A radiação infravermelha (IV) é percebida sob a forma de calor, a radiação visível (VIS) por meio das diferentes cores detectadas pelo sistema óptico e a radiação ultravioleta (UV) por meio de reações fotoquímicas (EPSTEIN, 1990).

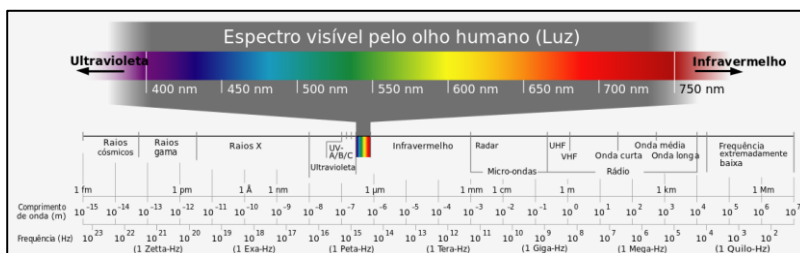


Figura 1. Espectro de radiação solar com a frequência por comprimento de onda. Original Horst Frank, com algumas modificações de Jailbird. Disponível em <https://commons.wikimedia.org>.

A energia da radiação solar é inversamente proporcional ao comprimento de onda. A radiação UV de menor comprimento de onda possui mais energia, o que lhe confere a característica de induzir reações fotoquímicas (FLOR; DAVOLOS; CORREA, 2007). Outra característica relevante é a capacidade desta radiação permear a estrutura da pele e, ao atingir a derme, é responsável pelo fotoenvelhecimento (OSTERWALDER et al., 2000). De toda a radiação incidente na terra, a UV representa cerca de 6% da energia total e ela pode ser dividida em três partes: UV-A ($\lambda=320$ a 400 nm), UV-B ($\lambda=280$ a 320 nm) e UV-C ($\lambda=100$ a 280 nm) (STREILEIN et al., 1994). Esta última qualidade de radiação pouco atinge a superfície terrestre (THAZABADEH, 2000). A luz visível corresponde a gama de absorção da atividade fotossinteticamente ativa (PAR) Porém, altas intensidades de PAR podem causar fotoinibição da fotossíntese associada amecanismos do Fotossistema II (FSII) (ARO et al., 1993). Cerca de 40% da radiação incidente no planeta terra é constituída de PAR.

Por causa da posição do sol em relação ao planeta terra, a radiação é mais intensa em zonas tropicais do que em zonas temperadas ou polares (GUEYMARD; MYERS, 2008), muito embora a existência do buraco da camada de ozônio na região sul da América do Sul e parte da Antártida tenha alterado um pouco a perspectiva da proporção entre os diferentes tipos de radiação UV que atinge os diversos organismos nessas regiões. Entretanto, num exemplo de amostragem de intensidade do índice de UV (que é calculado a partir do espectro de ação de eritema, associado principalmente à radiação UV-B), nota-se a

existência de faixas bem determinadas de um gradiente desse parâmetro na costa brasileira, variando de acordo com a latitude (Figura 2).

A diminuição da camada de ozônio por origem antropogênica pela emissão de poluentes atmosféricos como clorofluorcarbonos (CFC's) trouxe como consequência um aumento no fluxo das radiações para a superfície da Terra (TABAZADEH et al., 2000). A previsão de variação da radiação em zonas tropicais e subtropicais do planeta (KIRCHHOFF et al., 2000) acarreta na necessidade de se conhecer como os organismos desses ambientes respondem à sua presença no ambiente natural.

1.2 Radiação no ambiente marinho

As superfícies dos oceanos em baixas latitudes representam alguns dos locais com os mais altos níveis de radiação encontrados em todo o mundo devido à finura relativa da camada de ozônio perto do Equador e o baixo ângulo zênite do sol (BAKER et al., 1980). Os efeitos da radiação solar nos processos químicos e biológicos nos ambientes marinhos dependem da intensidade e do comprimento de onda. A atenuação da radiação solar se inicia no momento em que ela penetra a coluna d'água. No entanto, esta atenuação é considerada baixa. O coeficiente de absorção de radiação na coluna d'água é fortemente correlacionado com a matéria orgânica dissolvida na água (SMITH; BAKER, 1979).

Os ambientes costeiros sempre estiveram sujeitos às altas radiações, porém a perda da camada de ozônio e o aumento do fluxo de UVR incidente são prejudiciais para organismos marinhos, principalmente aos fotossintetizantes. A alta incidência de radiação pode

vir a causar danos no DNA, induzir a produção de espécies reativas a oxigênio (ROS) e alterar a fisiologia e estrutura das células (KARSTEN et al., 2008). Os diversos danos causados pelo excesso de radiação, principalmente a UV, por mecanismos diretos ou indiretos, podem levar a uma diminuição da biomassa fotossintetizante que pode ser refletida em toda a cadeia trófica. Isso poderia resultar em uma diminuição da biodiversidade aquática, na captação de dióxido de carbono da atmosfera (TAKAHASHI et al., 1997), trazendo como consequência um desequilíbrio na composição e integridade dos ecossistemas (REZANKA et al., 2004).

Os organismos aquáticos desenvolveram diversas estratégias adaptativas para atenuar os efeitos maléficos da radiação, tais como movimentação vertical na coluna de água (SMITH et al., 1992), reparo no dano por foto-reativação (BRITT, 1995) e síntese e acúmulo de compostos que absorvem a UVR e PAR.

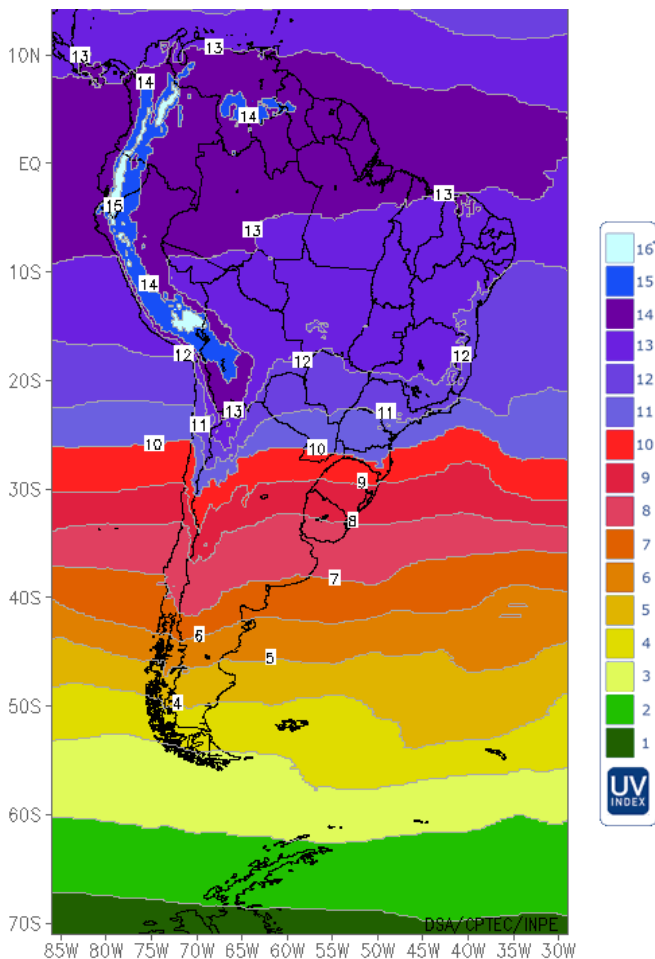


Figura 2. Distribuição do Índice de radiação UV (IUV) no Brasil, para o mês de fevereiro de 2015. Fonte: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) (<http://satellite.cptec.inpe.br/acervo/acervo.formulario.logic?idProd=4000>).

1.3 Algas pardas (Phaeophyceae)

Na costa brasileira, já foram citadas 3.497 espécies conhecidas de algas sendo 1.451 marinhas e 52 endêmicas (BICUDO; MENEZES, 2010). Cabe a estes organismos a estabilidade dos ecossistemas naturais com o papel fundamental como produtores primários. As macroalgas marinhas recebem diferentes intensidades de radiação solar dependendo do seu habitat. Com esta grande costa brasileira, é intrínseco que haja um maior número de espécies equivalentes funcionalmente, mas com diferentes capacidades de tolerância aos inúmeros fatores ambientais, dentre eles, a radiação UV (VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2004). Macroalgas marinhas são divididas tradicionalmente em três grupos: Chlorophyta (verdes), Rhodophyta (vermelhas) e Phaeophyceae (pardas). Estas últimas são o alvo deste trabalho.

A classe Phaeophyceae possui espécies predominantemente marinhas, localizadas desde a zona supralitoral até a zona infralitoral. São abundantes na zona de entre-marés e na parte superior da zona infralitoral. As algas dessa classe ocorrem desde as regiões equatoriais e tropicais até as regiões subpolares, mas é nas regiões frias que se observa sua maior diversidade, tanto em número de espécies como em variedades de tipos morfológicos (FRANCESCHINI et al., 2010).

Phaeophyceae, assim como as outras macroalgas, produzem metabólitos para se protegerem de fatores externos e as auxiliar na fotossíntese. Algas pardas são caracterizadas por possuírem clorofila *a* como principal pigmento fotossintetizante, mas também possuem clorofila *c* e carotenoides, que são metabólitos característicos do grupo (TEIXEIRA et al., 2014). Entre estes pigmentos característicos, os carotenoides estão entre os mais estudados do grupo, sendo a

fucoxantina o tipo majoritário. Além da função de pigmentos acessório (RAVEN et al., 2007), os carotenoides desempenham também funções fotoprotetoras e antioxidantes (HAUGAN, 1994). Algas pardas são particularmente ricas em bioativos fotoprotetores e antioxidantes, como por exemplo: compostos fenólicos, ácido ascórbico, tocoferóis e carotenoides.

Os compostos fenólicos são um grupo de metabólitos secundários com grande interesse biotecnológico no grupo de algas pardas. Eles participam em diversos processos biológicos e na célula são encontrados dentro de vesículas conhecidas como fisóides. Desempenham um papel estrutural em diferentes tecidos de suporte ou e também são considerados fotoprotetores contra radiação UV (OSÓRIO, 2014). O grupo possui mais de 8.000 variações dos compostos, e isso sugere a sua utilização como prováveis marcadores taxonômicos da classe Phaeophyceae, podendo fornecer importantes contribuições para a elucidação dos limites de separação das algas deste grupo (PEREIRA, 1989).

1.4 Fotoproteção

O ambiente natural para macroalgas marinhas é muito diversificado. Ocorrem oscilações na disponibilidade de temperatura, nutrientes e radiação solar. Para conseguirem sobreviver às mudanças bruscas de irradiância e outros fatores abióticos, que podem causar danos fotooxidativos e fotoinibição, a taxa de absorção de luz pelas algas deve ser regulada para suprir as demandas celulares (GEIDER et al., 1998).

Para se protegerem do excesso de radiação, as algas se utilizam de diferentes mecanismos fotoprotetores. O grupo de algas pardas responde ao excesso de radiação por meio de dois mecanismos: (i) fotoproteção não-fotoquímica, onde ocorre a dissipação de calor por fluorescência e des-epoxidação de violaxantina, sem diminuição da taxa de fotossíntese líquida, isto é, nenhum dano evidente ao FSII; e (ii), fotoinibição, durante o qual há a desativação do FSII, com uma consequente diminuição da taxa de fotossíntese líquida. O primeiro mecanismo é realizado pelos ciclos das xantofilas, prevenindo o desligamento do FSII que poderia ser prejudicial. Nas algas pardas, isso permite uma maior dissipação da absorção excessiva de energia detectável como NPQ (HARKER et al., 2010). A dissipação de energia absorvida excessivamente é de grande importância para impedir a ocorrência de fotoinibição presente no FSII (Figura 3), quando eles são superexcitados por excesso de radiação. O FSII é um complexo de proteína/pigmento que fica nos tilacóides de organismos fotossintetizantes e catalisa a transferência de elétrons para a plastoquinona (QA). O centro deste complexo é formado por proteínas (D1 e D2), que são as mais afetadas pelo excesso de radiação. Alguns estudos sugerem que a radiação pode afetar e provocar o desligamento funcional do FSII (HASLER et al., 1997). É importante ressaltar que a degradação das proteínas D1 e D2 e a inativação do FSII são processos ocasionados por comprimentos de onda distintos (JANSEN et al., 1996).

Entretanto, além dos momentos em que são expostos ao excesso de radiação, os organismos fotossintetizantes naturalmente produzem espécies reativas a oxigênio (ROS) em algumas vias metabólicas como a fotossíntese e respiração (ASSADA, 1999). Quando

a produção de ROS é excessiva, ocorre o stress oxidativo, que é quando os ROS reagem e oxidam biomoléculas fundamentais. O processo de fotooxidação é irreversível e envolve diretamente os pigmentos receptores de radiação. Esses receptores absorvem muita energia, ficando muito tempo excitados e interagem com o O₂ produzindo ROS como superóxido (O²⁻), podendo destruir os pigmentos, levar a quebra da cadeia polipeptídica, mudanças estruturais ou inativação de enzimas (WILSON et al., 2005).

Portanto, o excesso de radiação é extremamente prejudicial para organismos fotossintetizantes, pois inibe a fotossíntese e reduz a produtividade do ambiente. O potencial de fotoproteção em um ambiente é visto como um traço funcional de diversidade. A distribuição da radiação de acordo com a profundidade dentro da coluna de água é importante para zonação de espécies de algas que não podem sobreviver em condições ambientais desfavoráveis (WIENCKE et al., 2000). Assim, o crescimento de espécies de algas em diferentes profundidades abaixo da superfície está associado à sua capacidade de aclimação às condições de iluminação. Para se protegerem, macroalgas marinhas produzem um vasto espectro de metabólitos secundários. Elas sintetizam compostos fotoprotetores e antioxidantes (ex., florotaninos, fosfolípidos, ácido ascórbico, carotenoides, bromofenóis, catequinas, aminoácidos tipo micosporina e polissacarídeos) como mecanismos de defesa (ABDALA-DÍAZ et al., 2006; KORBEE et al., 2006).

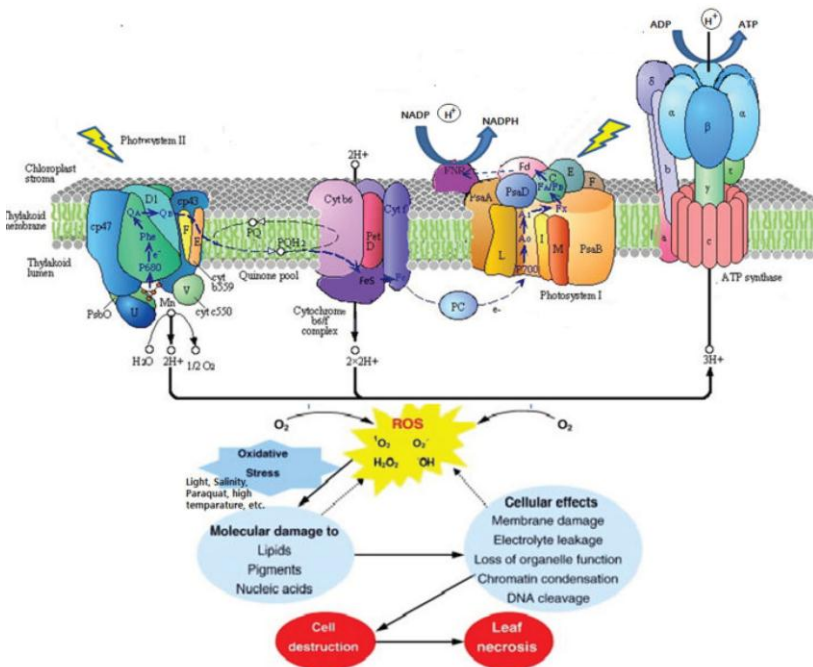


Figura 3. Esquema dos efeitos do stress oxidativo no Fossistema II e I. Imagem retirada do artigo de OZAKCA, 2013. Effect of abiotic stress on photosystem I-related gene transcription in photosynthetic organisms. Disponível em: [https:// DOI: 10.5772/55350](https://doi.org/10.5772/55350).

1.5 Prospecção biotecnológica

A prospecção por produtos naturais que possam ter serventia para a biotecnologia passa pela análise de organismos diretamente em seus ambientes naturais (KIURU et al., 2014). As algas produzem uma grande quantidade de metabólitos secundários fundamentais para a sua proteção que podem ser utilizados pela sociedade como compostos naturais. Estes bioativos são utilizados por cerca de 30% dos agentes terapêuticos atualmente prescritos em clínicas (YANG et al., 2008). O uso de compostos sintéticos é mais explorado por serem mais estáveis comparando aos compostos naturais retirados das algas. Normalmente, elas possuem uma mistura complexa de moléculas mais ou menos ativas, que diferem muito na sua concentração (BOBIN et al., 1994). Essa concentração de metabólitos secundários nos tecidos de algas pode variar ao longo do ano, sazonalmente e diariamente dependendo da espécie (RAGAN; JENSEN, 1978).

O Brasil é um país rico em recursos aquáticos e apresenta uma costa com 7.367 km de extensão (IBGE, 2013) com uma alta biodiversidade de espécies. Isso acarreta num elevado potencial de espécies com compostos bioativos. A possibilidade de encontrar compostos naturais que atendam às exigências biotecnológicas para produtos poderia acarretar em barateamento dos mesmos e torná-los mais acessíveis à sociedade. Isso também implica em valorização da biodiversidade brasileira com a geração de patentes de compostos para o país. É necessária inicialmente uma análise de prospecção associada com a possível variação latitudinal dos compostos de fotoproteção para se conhecer como os organismos se defendem da radiação solar no ambiente natural, enriquecendo assim as pesquisas com estes bioativos.

Diversos autores têm se dedicado à investigação dos carotenoides e compostos fenólicos que desempenham, fisiologicamente, um papel essencial na fotoproteção das algas pardas (ZUBIA et al., 2009; RAMLOV, 2011). Fujimoto e Kaneda (1984) pesquisaram a atividade antioxidante de 36 espécies de algas bentônicas e, como Al-Amoudie e seus colaboradores (2009), constataram que as algas pardas apresentavam uma taxa maior de antioxidantes que algas verdes e vermelhas. Ruberto e colaboradores (2001) analisaram talos frescos de *Hizikia fusiformes* e a substância com maior atividade antioxidante foi isolada do extrato acetônico, sendo identificada como fucoxantina.

Compostos fenólicos, ou polifenóis, podem ser classificados em diferentes grupos, onde os ácidos fenólicos, os bromofenóis e os taninos são os mais estudados no grupo das algas pardas. Biologicamente, estes compostos agem nos mecanismos de fotoproteção para estes organismos e protegem contra a herbivoria. São compostos que absorvem no intervalo de radiação UV e suas respostas a estressores ambientais estão sendo muito estudadas recentemente (CONNAN et al., 2007).

Compostos fenólicos são de grande potencial farmacológico e cosmético e, dependendo da espécie, correspondem a até 5-12% do peso seco da biomassa total (RAGAN; GLOMBITZA, 1986). O conhecimento, a extração e o isolamento destes compostos possibilitam o seu uso na biotecnologia, como por exemplo, bioativos de ações inibitórias de enzimas, como a hialuronidase (FERRERES et al., 2012), antioxidantes (HEO; JEON, 2009), anti-inflamatórios (SHAKIBAEI; JOHN; SEIFARTH, 2007) e antialérgicos (SHIN et al., 2010). As

análises destes metabólitos, principalmente com objetivos ecológicos possuem uma série de limitações, especialmente quanto à preservação de amostras. Essas limitações estão relacionadas com a alta reatividade destes compostos.

Os carotenoides funcionam como pigmentos antenas e são abundantes em algas pardas, absorvendo a energia espectral no comprimento de onda que as clorofilas não conseguem fazê-lo. Além das funções biológicas de fotoproteção, estes pigmentos são utilizados também nos estudos para caracterizar e descrever a biologia, distribuição e abundância de populações de algas (GOUVEA et al., 2017). Devido a sua ação na prevenção de doenças degenerativas e propriedades antioxidantes (RÖMER et al., 2002), eles são muito utilizados na alimentação. Além disso, já estão sendo relatados também efeitos benéficos dos carotenoides contra cânceres (GOMES, 2007), doenças de coração (MACHLIN, 1995) e degeneração muscular (LEUNG, 2008).

Considerando a riqueza de espécies de algas marinhas no Brasil, é possível inferir que há um potencial biotecnológico ainda inexplorado, no que se refere às moléculas protetoras das mesmas. É necessário se descobrir novas moléculas biologicamente ativas e compreender sua variação entre as espécies relacionando as mesmas aos fatores abióticos, uma vez que a taxa de descoberta de novos compostos a partir de fontes tradicionais tem diminuído (DIONISI et al., 2012). Quando as pesquisas por novos produtos naturais se voltaram para o mar, um novo incremento de descobertas surgiu (DIONISI et al., 2012). Assim, a investigação sobre o efeito positivo das macroalgas na saúde humana e outros benefícios está ganhando força. Há um interesse

mundial atual em encontrar novos e seguros compostos bioativos provenientes de fontes naturais (SENTHILKUMAR; KIM, 2013).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Este trabalho pretendeu prospectar a presença de compostos fotoprotetores em algas pardas da costa do Brasil, relacionando sua abundância às variações de diferentes fatores abióticos.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar o perfil de absorção de amostras de algas pardas, por meio de espectrofotometria, com ênfase na região de absorção de radiação UV/PAR.

- Avaliar o efeito de fatores abióticos na amplitude de absorção de possíveis compostos fotoprotetores das espécies de algas pardas.

- Analisar a variação de índices de UV/PAR em diferentes algas pardas da costa do Brasil.

- Apontar as espécies de algas pardas mais promissoras (com maior teor de possíveis compostos fotoprotetores) para ensaios biotecnológicos futuros.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material e locais de estudo

As algas marinhas foram coletadas no verão de 2015 (entre os meses de janeiro e março) em vinte e três pontos, localizados em três regiões do Brasil (Nordeste, Sudeste e Sul). No nordeste foram coletadas amostras no estado do Ceará (latitude 4,6); Rio Grande do Norte (latitude ente 6,3 e 6,2); Paraíba (latitude entre 7,2 e 7,1); Pernambuco (latitude 8,7); Alagoas (latitude 9) e da Bahia (latitudes 12,8, 12,9 e 16,4). Duas ilhas oceânicas também foram contempladas, com a coleta de amostras, sendo elas o Atol das Rocas, estado do Rio Grande do Norte e o Arquipélago de Fernando de Noronha, estado de Pernambuco (latitude 3,8). No Sudeste, foram feitas coletas nos estados do Espírito Santo (latitude 20); Rio de Janeiro (latitude 22); e São Paulo (latitude 24). No Sul, as amostras foram obtidas no estado de Santa Catarina (latitude 26 e 28). As regiões citadas encontram-se na figura abaixo (Figura 4). Os pontos são numerados conforme códigos apresentados na Tabela 1.

Os locais acima foram previamente selecionados para evitar comparações entre locais sob diferentes condições de urbanização e variáveis associadas (como concentração de compostos nitrogenados na água) que podem afetar a composição e diversidade de compostos fotoprotetores de radiação UV-Vis.

Analisaram-se as espécies dominantes de algas pardas, representadas por pelo menos três espécies para cada localidade. Foram avaliadas as algas que ocorram na região entremarés. Para cada amostra, foram registradas informações conforme a Tabela 1. As coletas

apresentaram variação nos horários de coleta em função de oscilações de marés, para permitir acessibilidade à zona de mesolitoral. O material coletado para proceder às análises bioquímicas foi inserido em sílica-gel. Cinco réplicas de cada alga foram coletadas em cada local e direcionadas para cada análise descrita nos itens a seguir.

As identificações de todas as amostras de algas pardas foram confirmadas com o uso de chaves dicotômicas e literatura apropriada para tal, disponíveis no Laboratório de Ficologia da UFSC (CASTRO-NUNES; PAULA, 2004; CASTRO-NUNES; PAULA, 2006; PAULA; CASTRO-NUNES, 2001; OURIQUES; CORDEIRO-MARINO, 2004; PEDRINI, 2013; NUNES; PAULA, 2000). Material adicional de cada espécie foi coletado para ser incluído no acervo do Herbário do Departamento de Botânica da Universidade Federal de Santa Catarina (FLOR).

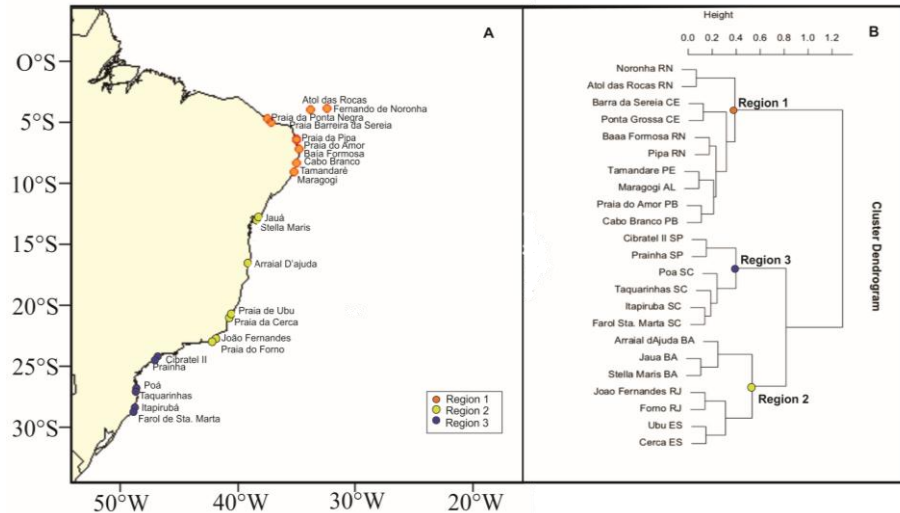


Figura 4. **A)** Mapa da costa do Brasil com vinte e três pontos de coleta. As cores correspondem a três regiões para o resultado de agrupamento dos fatores abióticos dos locais (**B**). **B)** A análise de agrupamento com os dados abióticos foi realizada e separaram a costa brasileira em três regiões. Essas regiões foram consideradas como um fator para explicar as variações das respostas biológicas de algas marinhas da costa brasileira.

Tabela 1. Diferentes locais onde as algas marinhas foram amostradas na costa brasileira entre janeiro e março de 2015. São apresentadas praias localizadas em diferentes cidades e estados com respectiva latitude, com o tipo de substrato onde foram encontradas amostras.

| # | Local (praia) | Cidade | UF | Latitude | Longitude | Substrato |
|----|----------------------|-----------------|----|---------------|---------------|------------------|
| 1 | Atol das Rocas | Natal | RN | 3°51'24.79"S | 33°48'15.36"N | Platô recifal |
| 2 | F. de Noronha | F. de Noronha | PE | 3°48'52.96"S | 32°23'12.78"N | Platô recifal |
| 3 | Barreira da Sereia | Icapuí | CE | 4°57'1.27"S | 37° 8'56.22"N | Recife arenítico |
| 4 | Ponta Grossa | Icapuí | CE | 4°37'48.83"S | 37°29'48.42"N | Recife arenítico |
| 5 | Baía Formosa | Baía Formosa | RN | 6°22'7.81"S | 35° 0'21.47"N | Recife arenítico |
| 6 | Praia da Pipa | Timbau do Sul | RN | 6°13'36.49"S | 35° 2'42.09"N | Recife arenítico |
| 7 | Praia do Amor | Timbau do Sul | PB | 6°13'59.32"S | 35° 2'29.28"N | Recife vulcânico |
| 8 | Cabo Branco | João Pessoa | PB | 7° 7'46.78"S | 34°49'18.78"N | Recife arenítico |
| 9 | Praia de Tamandaré | Tamandaré | PE | 8°16'19.22"S | 35° 0'43.89"N | Recife coralíneo |
| 10 | Praia de Maragogi | Maragogi | AL | 8°59'14.91"S | 35°11'37.56"N | Recife coralíneo |
| 11 | Praia de Jauá | Camaçari | BA | 12°49'35.77"S | 38°13'21.47"N | Costão rochoso |
| 12 | Stella Maris | Salvador | BA | 12°56'55.74"S | 38°20'27.95"N | Costão rochoso |
| 13 | Arraial d'Ájuda | Porto Seguro | BA | 16°29'29.44"S | 39° 4'4.66"N | Recife coralíneo |
| 14 | Praia de Ubu | Anchieta | ES | 20°48'6.34"S | 40°35'37.76"N | Costão rochoso |
| 15 | Praia da Cerca | Guarapari | ES | 20°39'11.76"S | 40°28'20.60"N | Costão rochoso |
| 16 | Praia do Fernando | Arraial do Cabo | RJ | 22°58'18.91"S | 42° 1'12.47"N | Costão rochoso |
| 17 | Praia do Forno | Arm. Búzios | RJ | 22°45'40.20"S | 41°52'31.31"N | Costão rochoso |
| 18 | Praia de Cibratel II | Itanhaém | SP | 24°10'1.49"S | 46°45'3.96"N | Costão rochoso |
| 19 | Prainha | Peruibe | SP | 24°20'58.26"S | 47° 0'4.06"N | Costão rochoso |
| 20 | Praia do Poá | Penha | SC | 26°47'2.20"S | 48°35'43.57"N | Costão rochoso |
| 21 | Taquarinhas | B. Camboriú | SC | 26°59'50.50"S | 48°34'58.55"N | Costão rochoso |
| 22 | Itapirubá | Imbituba | SC | 28°20'15.30"S | 48°42'16.59"N | Costão rochoso |
| 23 | Farol de Sta. Marta | Laguna | SC | 28°36'21.41"S | 48°48'56.81"N | Costão rochoso |

3.2 Dados ambientais

Os dados ambientais foram obtidos da plataforma bio-Oracle (TYBERGHEIN et al., 2012; <https://www.oracle.ugent.be/>), disponíveis no formato ESRI ascii (Tabela 2). Inicialmente foram realizadas análises exploratórias com 23 variáveis ambientais. Além disso, dados de radiação (índice UV) foram obtidos do banco de dados do Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE).

3.3 Extração e varredura de compostos que absorvem UV-VIS no espectrofotômetro

O extrato para quantificação destes compostos foi preparado a partir de 0,02 g (massa seca macerada) para 4 mL de solvente extrator em ausência de luz por 1 hora. Os solventes para as extrações utilizados foram clorofórmio (CHCl_3) e metanol (MeOH) na proporção de 1:1 segundo Popova et. al. (2004), com modificações no tempo de extração. A absorbância específica foi determinada através do espectrofotômetro (Gold Spectrum lab 53 UV-Vis spectrophotometer, BEL photonics, Brasil) usando a janela espectral de 200 a 700 nm com leituras a cada 1 nm. As extrações foram realizadas no Laboratório de Morfogênese e Bioquímica Vegetal (Itacorubi-Florianópolis) do Centro de Ciências Agrárias (CCA), Universidade Federal de Santa Catarina com amostras em quintuplicatas.

3.4 Quantificação de índices de UV e PAR

A partir dos espectros de absorção obtidos conforme o item 3.3, foram calculados os índices associados com a capacidade das algas de absorver radiação PAR e UV. Esse tipo de índice associado com a

radiação UV foi anteriormente testado para as comunidades de algas e culturas puras (NAVARRO et al., 2007). Em resumo, a proporção relativa de absorvância de UV/PAR e Clorofila *a* (Chl*a*) foi calculada a partir da razão entre a somatória das absorvâncias ao longo do intervalo de UV-PAR pela absorvância de clorofila *a* em 665 nm. Assim, três intervalos foram considerados: de $\lambda=225$ a 280 nm (índice associado à absorção de UVC, UV_Ci), entre 280 a 400 nm (índice associado com a absorção de UVA e UVB, UV_{B+A}i) e $\lambda=400-700$ nm (índice associado com a capacidade de absorver comprimentos de onda atrelados ao PAR, PARi).

Tabela 2. Dados abióticos proveniente dos bancos de dados Bio Oracle e INPE. Estes dados foram utilizados na análise estatística que resultou a divisão da Costa Brasileira em 3 regiões e nas análises de GLM dos índices propostos.

| Local | IUV | calcite | Chlo max | Chlo mean | Chlo min | Chlo range | Cloud max | Cloud mean | Cloud min | Da max | Da Mean | da min | dissox | nitrate | Par max | Par mean | ph | phos | salinity | silicate | Sst max | Sst mean | sstmin | sstrange |
|----------------|-----|---------|----------|-----------|----------|------------|-----------|------------|-----------|--------|---------|--------|--------|---------|---------|----------|------|------|----------|----------|---------|----------|--------|----------|
| Atol das Rocas | 2,2 | 0,01 | 0,25 | 0,15 | 0,08 | 0,16 | 0,74 | 0,60 | 0,43 | 0,05 | 0,03 | 0,02 | 4,59 | 0,86 | 53,94 | 48,46 | 8,20 | 0,12 | 36,13 | 2,06 | 28,98 | 27,59 | 26,43 | 2,55 |
| F.de Noronha | 11 | 0,00 | 0,16 | 0,11 | 0,09 | 0,08 | 0,72 | 0,58 | 0,48 | 0,04 | 0,03 | 0,03 | 4,59 | 0,87 | 54,18 | 48,74 | 8,22 | 0,12 | 36,13 | 2,01 | 28,80 | 27,53 | 26,47 | 2,34 |
| Icapuí | 0,3 | 0,03 | 4,44 | 3,03 | 2,02 | 2,42 | 0,68 | 0,46 | 0,24 | 0,25 | 0,21 | 0,17 | 4,65 | 0,87 | 56,62 | 51,02 | 8,14 | 0,14 | 36,35 | 2,54 | 30,22 | 28,58 | 27,00 | 3,22 |
| Icapuí | 1,2 | 0,02 | 5,54 | 3,37 | 1,38 | 4,16 | 0,70 | 0,46 | 0,22 | 0,28 | 0,22 | 0,14 | 4,65 | 0,87 | 56,21 | 49,87 | 8,14 | 0,14 | 36,34 | 2,55 | 29,88 | 28,39 | 26,92 | 2,96 |
| Baía Formosa | 3,6 | 0,00 | 1,53 | 0,53 | 0,24 | 1,29 | 0,71 | 0,62 | 0,53 | 0,14 | 0,08 | 0,05 | 4,62 | 0,99 | 55,50 | 48,22 | 8,17 | 0,13 | 36,49 | 2,28 | 29,51 | 27,89 | 26,33 | 3,18 |
| Tibau do Sul | 1,2 | 0,01 | 3,08 | 1,52 | 0,55 | 2,54 | 0,74 | 0,64 | 0,54 | 0,22 | 0,15 | 0,09 | 4,62 | 0,98 | 55,34 | 48,22 | 8,17 | 0,13 | 36,48 | 2,28 | 29,75 | 28,08 | 26,39 | 3,36 |
| Conde | 0 | 0,02 | 4,39 | 2,00 | 0,56 | 3,83 | 0,79 | 0,69 | 0,59 | 0,26 | 0,17 | 0,09 | 4,62 | 1,02 | 55,58 | 48,33 | 8,16 | 0,13 | 36,62 | 2,28 | 29,73 | 28,13 | 26,40 | 3,33 |
| João Pessoa | 0 | 0,01 | 3,95 | 1,59 | 0,50 | 3,45 | 0,74 | 0,64 | 0,54 | 0,24 | 0,15 | 0,08 | 4,62 | 1,02 | 54,35 | 47,52 | 8,16 | 0,13 | 36,59 | 2,28 | 29,74 | 28,08 | 26,41 | 3,33 |
| Tamandaré | 1 | 0,00 | 2,78 | 0,94 | 0,37 | 2,42 | 0,75 | 0,67 | 0,57 | 0,20 | 0,11 | 0,06 | 4,62 | 1,03 | 56,60 | 48,22 | 8,14 | 0,13 | 36,82 | 2,26 | 29,45 | 27,93 | 26,49 | 2,96 |
| Maragogi | 5,8 | 0,01 | 3,32 | 1,12 | 0,46 | 2,86 | 0,78 | 0,70 | 0,64 | 0,23 | 0,12 | 0,07 | 4,62 | 1,02 | 56,38 | 47,56 | 8,13 | 0,13 | 36,85 | 2,27 | 29,43 | 27,86 | 26,51 | 2,92 |
| Camaçari | 0,5 | 0,00 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,00 | 0,80 | 0,75 | 0,67 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 4,72 | 0,79 | 57,09 | 47,84 | 8,08 | 0,14 | 37,08 | 2,52 | 29,10 | 27,15 | 25,63 | 3,47 |
| Salvador | 2,3 | 0,00 | 0,86 | 0,62 | 0,34 | 0,52 | 0,79 | 0,74 | 0,66 | 0,10 | 0,09 | 0,07 | 4,74 | 0,77 | 56,01 | 45,53 | 8,08 | 0,14 | 37,10 | 2,50 | 29,00 | 27,04 | 25,52 | 3,48 |
| Porto Seguro | 1,9 | 0,01 | 2,76 | 1,74 | 0,73 | 2,03 | 0,79 | 0,69 | 0,57 | 0,20 | 0,16 | 0,10 | 4,82 | 0,85 | 57,10 | 43,75 | 8,07 | 0,16 | 37,12 | 2,67 | 28,27 | 26,51 | 25,02 | 3,25 |

Tabela 2 (continuação). Dados abióticos proveniente dos bancos de dados Bio Oracle e INPE. Estes dados foram utilizados na análise estatística que resultou a divisão da Costa Brasileira em 3 regiões e nas análises de GLM dos índices propostos.

| Local | IUV | calcite | Chlo max | Chlo mean | Chlo min | Chlo range | Cloud max | Cloud mean | Cloud min | Da max | Da Mean | da min | dissox | nitrate | Par max | Par mean | ph | phos | salinity | silicate | Sst max | Sst mean | sstmin | sstrange |
|-----------------|-----|---------|----------|-----------|----------|------------|-----------|------------|-----------|--------|---------|--------|--------|---------|---------|----------|------|------|----------|----------|---------|----------|--------|----------|
| Anchieta | 0,6 | 0,01 | 4,30 | 3,19 | 1,58 | 2,72 | 0,81 | 0,58 | 0,42 | 0,24 | 0,21 | 0,14 | 4,95 | 1,32 | 54,46 | 41,03 | 8,05 | 0,23 | 36,17 | 3,25 | 27,40 | 25,43 | 23,49 | 3,91 |
| Guarapari | 0,4 | 0,01 | 5,09 | 2,99 | 0,92 | 4,17 | 0,78 | 0,56 | 0,41 | 0,27 | 0,20 | 0,11 | 4,93 | 1,29 | 55,29 | 41,92 | 8,05 | 0,22 | 36,29 | 3,19 | 26,27 | 24,30 | 22,93 | 3,34 |
| A. de Búzios | 0,4 | 0,00 | 1,79 | 1,17 | 0,60 | 1,19 | 0,70 | 0,50 | 0,34 | 0,15 | 0,12 | 0,09 | 5,15 | 1,57 | 54,17 | 40,83 | 8,13 | 0,26 | 35,55 | 3,74 | 26,19 | 23,87 | 21,78 | 4,41 |
| Arraial do Cabo | 0,3 | 0,00 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,00 | 0,71 | 0,51 | 0,36 | 0,13 | 0,11 | 0,09 | 5,16 | 1,60 | 53,55 | 40,61 | 8,14 | 0,25 | 35,67 | 3,79 | 25,87 | 23,79 | 21,64 | 4,24 |
| Itanhaém | 3,8 | 0,01 | 5,87 | 4,28 | 3,23 | 2,64 | 0,86 | 0,64 | 0,44 | 0,28 | 0,25 | 0,22 | 5,15 | 1,60 | 48,69 | 36,22 | 8,06 | 0,28 | 35,29 | 5,70 | 27,89 | 24,53 | 21,47 | 6,41 |
| Peruíbe | 7,1 | 0,01 | 4,64 | 3,91 | 3,42 | 1,23 | 0,85 | 0,64 | 0,45 | 0,26 | 0,24 | 0,22 | 5,15 | 1,58 | 46,94 | 35,68 | 8,06 | 0,28 | 35,29 | 5,75 | 27,91 | 24,32 | 21,18 | 6,73 |
| Penha | 6,9 | 0,01 | 16,99 | 6,64 | 2,55 | 14,44 | 0,79 | 0,67 | 0,54 | 0,46 | 0,29 | 0,20 | 5,31 | 1,22 | 51,89 | 36,72 | 8,06 | 0,31 | 34,95 | 5,82 | 27,48 | 23,36 | 19,34 | 8,14 |
| B. Camboriu | 0 | 0,00 | 4,43 | 2,92 | 1,69 | 2,73 | 0,76 | 0,64 | 0,53 | 0,23 | 0,19 | 0,15 | 5,32 | 1,20 | 53,76 | 37,47 | 8,06 | 0,30 | 35,03 | 5,70 | 26,90 | 22,94 | 19,09 | 7,81 |
| Imbituba | 1 | 0,01 | 4,39 | 2,56 | 1,20 | 3,20 | 0,70 | 0,58 | 0,46 | 0,24 | 0,19 | 0,12 | 5,29 | 1,02 | 53,10 | 37,35 | 8,08 | 0,29 | 35,10 | 5,23 | 25,27 | 21,39 | 17,76 | 7,51 |
| Laguna | 0 | 0,01 | 4,91 | 2,26 | 1,14 | 3,77 | 0,68 | 0,57 | 0,48 | 0,24 | 0,18 | 0,12 | 5,27 | 0,99 | 55,28 | 37,80 | 8,07 | 0,29 | 35,08 | 5,18 | 25,26 | 21,26 | 17,63 | 7,63 |

3.5 Análises estatísticas

O conjunto de dados UV-Vis do extrato de algas foi processado considerando a definição da janela espectral de interesse (200-800 nm), e correção de linha de base a 700 nm. Os dados dos diferentes parâmetros medidos foram analisados por análise de variância unifatorial (ANOVA), considerando a influência das regiões costeiras brasileiras (como variáveis independentes) na variação de UV_{vis} e PARI. O teste de Newman-Keuls *a posteriori* foi realizado com diferença significativa em $p < 0,05$. Além disso, a matriz de dados foi exportada para a planilha de dados do Excel® como um arquivo de formato .csv e sujeita a análise estatística multivariada, usando análise hierárquica de agrupamento (HCA) e modelos lineares generalizado (GLM). As análises de HCA podem ajudar a extrair características relevantes de um determinado conjunto de dados, minimizando as informações redundantes e caracterizando a relação entre as variáveis estudadas. Para isso, os scripts foram escritos em linguagem R (v 3.1.1). A HCA foi realizada para determinar a relação entre as eventuais principais regiões selecionadas de absorbância (GOTELLI; ELLISON, 2011) e as espécies por localização. A distância euclidiana entre duas amostras usando a média aritmética (UPGMA) foi utilizada para determinar as semelhanças entre as regiões espectrais comparadas. Um modelo linear generalizado (GLM) foi desenvolvido utilizando a função de distribuição gama e logarítmica para avaliar a relação entre UV_i ou

PARi e as condições ambientais de cada local. O problema da multicolinearidade foi abordado pela primeira seleção de variáveis que reduziram o fator de inflação de variância (VIF), o qual indica quanto da variância ou desvio padrão estimado em um coeficiente estimado aumentou por causa de sua correlação com outras variáveis no modelo (FOX, 2008). Apenas variáveis com $VIF \leq 2$ foram mantidas, o que indica que o desvio padrão estimado foi inflado por menos de duas vezes o valor esperado na ausência de colinearidade. Em seguida, aplicou-se um procedimento de seleção de modelo inverso com base no critério de informação Akaike (AIC). Após encontrar modelos com os valores mais baixos de AIC, foram consideradas etapas adicionais de simplificação do modelo enquanto $DAIC < 4$ (BOLKER, 2008). Para a validação do modelo, os resíduos foram inspecionados graficamente tanto para os pressupostos de normalidade quanto para a variância igual, e para a autocorrelação temporal residual com base no teste de Durbin-Watson (FOX, 2008). Os procedimentos de modelagem foram computados em R (R Core Team, 2016), utilizando o pacote para análises VIF e inspeção residual (FOX; WEISBERG, 2011) e pacote MASS para seleção de modelos com base em AIC (VENABLES; RIPLEY, 2002).

4. RESULTADOS

Entre as 18 espécies de algas pardas de mais abundantes na costa brasileira, os organismos mais comuns foram *Padina gymnospora* encontrada em 18 locais; *Sargassum* spp. encontrado em 16 lugares; *Dictyopteris delicatula* encontrada em 14 lugares, e *Dictyota ciliolata* em 9 lugares (Tabela 3). *P. gymnospora*, *Sargassum* spp., *Colpomenia*

sinuosa e *D. delicatula* foram as únicas espécies que ocorreram nas três regiões do litoral do Brasil (ver Figura 4).

As espécies de Phaeophyceae mostraram perfis de absorção semelhantes para o grupo taxonômico com a detecção de oito zonas principais de absorbâncias UV-Vis. Contudo, foram observadas intensidades de picos diferentes nos extractos de organossolventes, independentemente dos locais de coleta. A Figura 5 mostra médias representativas dos espectros UV-Vis para as espécies de macroalgas marinhas investigadas. Considerando as gamas espectrais de UV e as substâncias de absorção putativas, foram selecionadas oito zonas e designadas como Zona A (240-249 nm), Zona B (250-280 nm), Zona C (305-347 nm) e Zona D (358- 377 nm). No caso de espectros PAR, foram também consideradas quatro zonas principais como se segue: Zona E (400-425 nm), Zona F (440-455 nm), Zona G (456-480 nm) e Zona H (650-670 nm).

Tabela 3. Espécies de algas pardas coletadas no verão de 2015 (janeiro-março) na costa brasileira, considerando 23 localidades (ver códigos de números associativos aos lugares da Tabela 1), separadas em três regiões, de acordo com a análise de agrupamento de parâmetros abióticos.

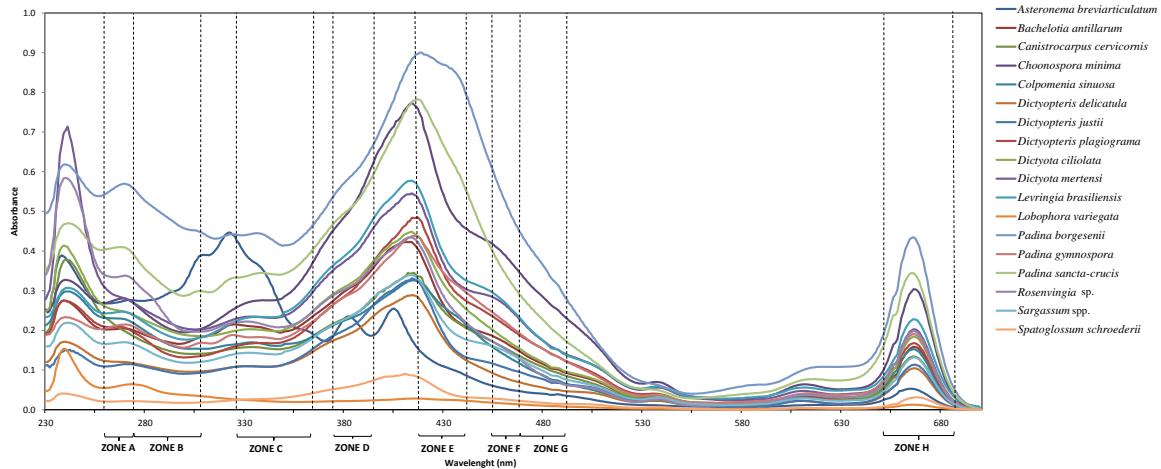


Figura 5. Perfil espectral UV-Vis ($\lambda = 200\text{-}700\text{nm}$) da média das absorvâncias ($n=5$) dos extratos em clorofórmio-metanol (1: 1 v/v) de macroalgas pardas da costa do Brasil coletadas no verão de 2015 ($n = 530$). Oito zonas (A, B, C, D, E, F, G e H) foram selecionadas para realizar o HCA (análise hierárquica em cluster).

A fim de se obter informações sobre possíveis semelhanças de composição química entre as algas pardas, foi aplicada análise de agrupamento hierárquico (HCA) aos dados UV-Vis de todas as localidades, considerando as oito zonas de absorção de interesse (A-H) (Figura 6). Essas zonas foram agrupadas em grupos distintos, sendo o grupo mais homogêneo relacionado à Zona H. Os picos nessa área apresentaram menor variabilidade de dados entre as espécies e locais. A região de maior variação de dados foi a Zona E, inversamente relacionada com as zonas A e B (ou seja, os dados com baixa variabilidade nas Zonas A e B apresentaram alta variância na Zona E, e vice-versa). Foram também levados em consideração espécies e locais de coleta para a produção do clado, permitindo a observação do agrupamento em um único ramo de todas as amostras de *Lobophora variegata* e *Spatoglossum schroederi*, juntamente com algumas amostras de *Padina gymnospora* e *Sargassum* spp. *L. variegata* ainda mostrou a Zona C com maior variação entre os locais de coleta (Figura 6).

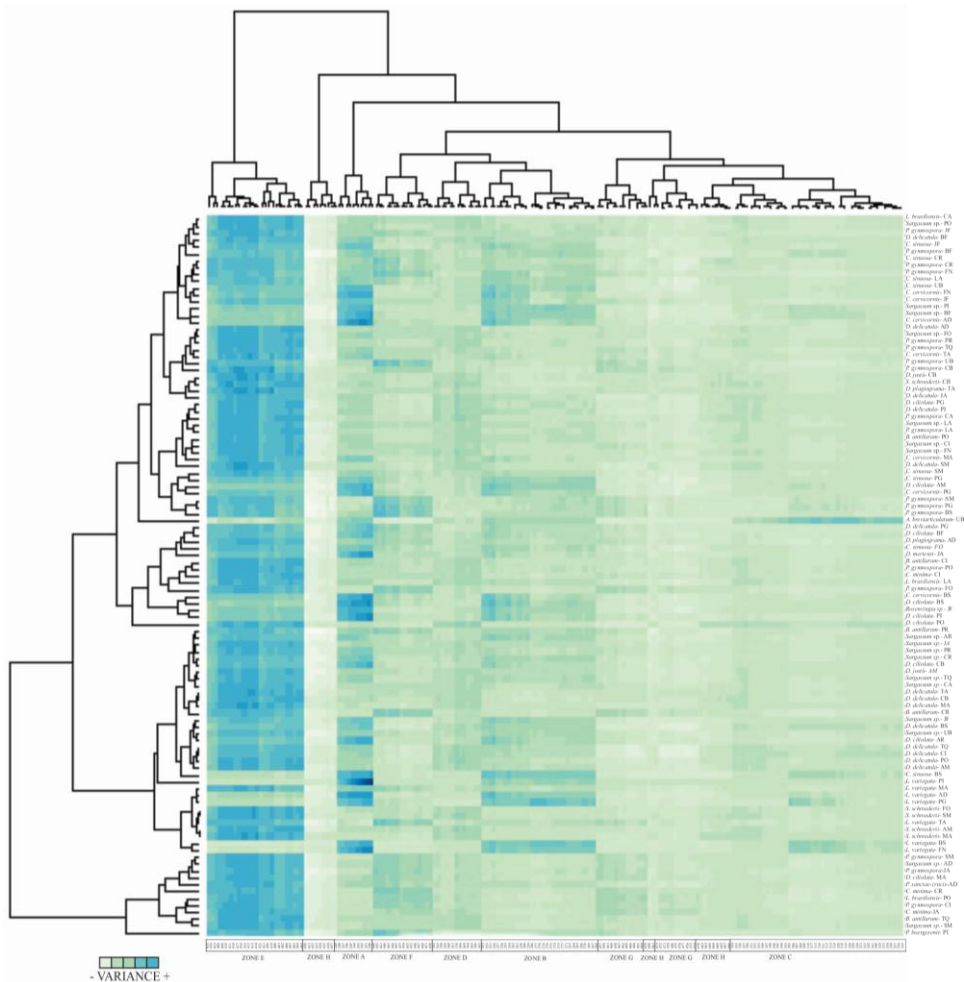


Figura 6. Análise Hierárquica em cluster de extratos em clorofórmio-metanol de algas pardas coletadas na costa do Brasil no verão de 2015 (n=5). Foram consideradas oito regiões espectrais de interesse: Zona A (240-249 nm), Zona B (250-280 nm), Zona C (305-347 nm), Zona D (358-377 nm), Zona E (400-425 nm), Zona F (440-455 nm), Zona G (456-480 nm), e Zona H (650-670 nm) (ver Figura 5).

A região de coleta de amostras influenciou significativamente as respostas de UV_{Ci} , UV_{B+Ai} e $PARi$ de sete espécies (Tabela 4). No caso de *D. delicatula* e *Sargassum* spp., somente $PARi$ variou nas regiões amostradas, enquanto *B. antillarum* mudou sua resposta para UV_{B+Ai} e $PARi$. *P. gymnospora* apresentou seu índice com diferenças significativas no UV_{Ci} , enquanto que *C. minima* apresentou diferenças no índice UV_{B+Ai} . *C. sinuosa* apresentou índices de UV distintos de acordo com o local de coleta, enquanto *D. plagiograma*, *C. cervicornis*, *S. schroederii* e *L. variegata* não variaram significativamente nos seus espectros de absorção nos locais amostrados.

UV_{Ci} e UV_{B+Ai} permaneceram constantes nas seguintes espécies: *L. variegata*, *D. plagiogramma*, *S. Schoederii* e *Sargassum* spp. (Tabela 4). O outro índice ($PARi$) foi constante apenas para *P. gymnospora*, *S. schoederii*, *L. variegata* e *C. minima*. *D. ciliolata*, *P. gymnospora* e *C. sinuosa* coletadas na Região 1 apresentaram maiores valores de UV_{Ci} do que amostras de outras áreas. Situação semelhante foi detectada para esta última espécie eo parâmetro UV_{A+B} . No caso da espécie filamentosa *B. antillarum*, as amostras coletadas mais ao sul mostraram valores mais elevados destes dois índices UV em comparação com indivíduos de regiões do norte. Considerando as espécies com $PARi$ de variações significativas, foi possível determinar o $PARi$ mais alto para as áreas localizadas no norte (Figura 7).

O modelo linear geral para o índice UV_{Ci} (Tabela 5) mostrou associação positiva das variáveis UV_{B+A} , pH, nebulosidade e temperatura diária. A associação negativa ocorreu com o nitrato. O modelo linear geral para UV_{B+A} (Tabela 6) mostrou associação positiva das variáveis UV_{Ci} e $PARi$. A associação negativa ocorreu com

nebulosidade. Os dados de PAR_i avaliados com GLM mostraram associação positiva com as variáveis nitrato e UV_{B+A}_i. As associações negativas foram detectadas com UV_C_i, IUV e temperatura diária (Tabela 7).

Tabela 4. Resultados de ANOVA univariada fatorial para efeitos das regiões brasileiras (três níveis, sendo regiões 1, 2 e 3) sobre UV_{Ci} , UV_{B+Ai} e $PARI$ de onze espécies de algas marinhas da costa do Brasil ($n = 5$). Em negrito, valores nos quais foram encontradas respostas significativas ($p < 0,05$).

| Species | df | UV_{Ci} | | | | UV_{B+Ai} | | | | $PARI$ | | | |
|-----------------------|----|-----------|---------|---------|--------------|-------------|---------|---------|------------------|--------|--------|---------|------------------|
| | | SS | MS | F value | Pr(>F) | SS | MS | F value | Pr(>F) | SS | MS | F value | Pr(>F) |
| <i>B. antillarum</i> | 1 | 117.34 | 117.34 | 1.5236 | 0.252 | 1684.5 | 1684.5 | 61.572 | <0.001 | 2597.7 | 2597.7 | 111.50 | <0.001 |
| <i>C. cervicornis</i> | 1 | 698.7 | 698.7 | 0.04581 | 0.831 | 7297 | 7297 | 0.19697 | 0.660 | 35 | 35 | 0.084 | 0.773 |
| <i>C. minima</i> | 1 | 51.48 | 51.48 | 0.09479 | 0.763 | 2215.5 | 2215.5 | 19.081 | <0.001 | 114.6 | 114.6 | 0.315 | 0.584 |
| <i>C. sinuosa</i> | 2 | 68913 | 34456.7 | 6.61778 | 0.003 | 83243.5 | 41621.7 | 4.81942 | 0.013 | 776.8 | 388.4 | 2.566 | 0.090 |
| <i>D. delicatula</i> | 2 | 63504 | 31751.9 | 0.85317 | 0.430 | 15104 | 7552 | 1.0902 | 0.342 | 10960 | 5480 | 13.976 | <0.001 |
| <i>D. plagiograma</i> | 1 | 8366.3 | 8366.3 | 1.4837 | 0.257 | 1191.2 | 1191.2 | 2.2127 | 0.175 | 2.8 | 2.8 | 0.019 | 0.894 |
| <i>D. ciliolata</i> | 1 | 78760 | 78760 | 4.4182 | 0.041 | 51760 | 51760 | 1.8797 | 0.177 | 29243 | 29243 | 117.118 | <0.001 |
| <i>L. variegata</i> | 1 | 43699 | 436997 | 1.8257 | 0.185 | 12907 | 12907 | 0.057 | 0.812 | 7.0 | 7.0 | 0.013 | 0.908 |
| <i>P. gymnospora</i> | 2 | 69517 | 34758 | 7.3024 | 0.001 | 29905 | 14953 | 2.6362 | 0.077 | 1894 | 947 | 1.746 | 0.180 |
| <i>Sargassum</i> spp. | 2 | 8524.7 | 4262.4 | 1.7607 | 0.178 | 10754 | 5377 | 2.501 | 0.088 | 3399 | 1699 | 9.25 | <0.001 |
| <i>S. schroederii</i> | 1 | 1650.2 | 1650.2 | 1.2150 | 0.281 | 954.0 | 954.0 | 2.4206 | 0.133 | 48.1 | 48.1 | 0.096 | 0.759 |

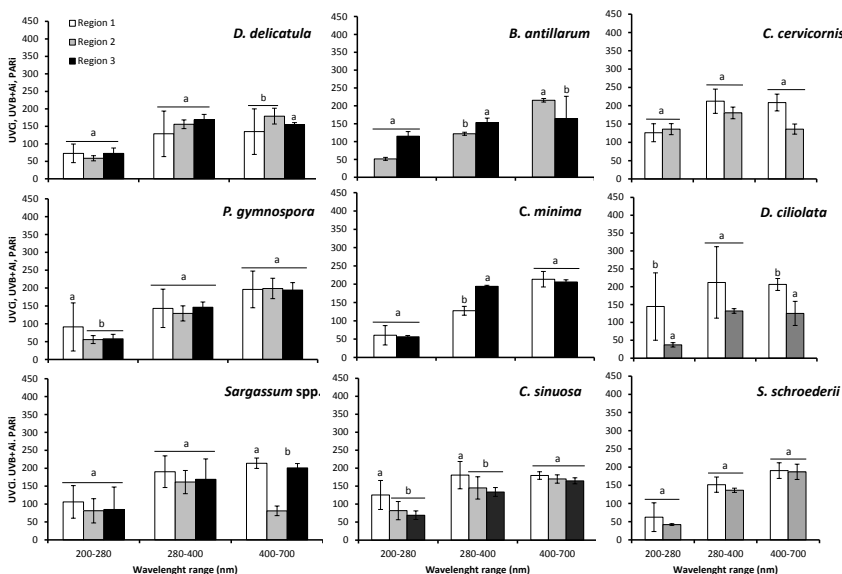


Figura 7. Variação dos índices UV_Ci, UV_{B+A}i e PARI em nove espécies de macroalgas pardas em diferentes regiões da costa brasileira (n=415). Diferentes letras indicam diferenças significativas entre os locais (ANOVA univariada). Foi realizado o post hoc Newman Keuls test onde o valor de P <0.05). Quatro espécies (*L. variegata*, *C. cervicornis*, *S. Schroederii* e *D. plagiogramma*) exibiram valores constantes independentemente da região, sem efeitos estatísticos do fator "região", portanto, esses dados não são mostrados.

Tabela 5. Modelo linear generalizado (GLM): intervalo do UV_{Ci} quantificado a partir de amostras (n = 490) de extratos de clorofórmio-metanol de algas marinhas da costa brasileira coletadas no verão de 2015. Foram utilizadas onze variáveis abióticas no modelo (índices propostos, IUV, phos, dissox, nebulosidade, nitrato, pH e silicato). Em negrito, valores nos quais foram encontradas respostas significativas (p <0,05 e GVIF <5).

| Variável | Estimativa | SD | t valor | Pr(> t) | GVIF ^{1/(2*Df)} |
|--------------------------|-----------------|-----------------|---------------|------------------|--------------------------|
| Intercept | 40.51 | 14.29 | 2.835 | 0.004782 | |
| UV_{B+A}i | 0.002074 | 0.000147 | 14.1 | 4.778e-38 | 1.116038 |
| cloud | 0.8187 | 0.5149 | 1.59 | 0.1125 | 2.261064 |
| da | 3.557 | 0.96 | 3.706 | 0.0002353 | 4.827918 |
| nitrate | -0.4848 | 0.2233 | -2.172 | 0.03038 | 3.945880 |
| pH | 7.126 | 1.168 | 6.099 | 2.195e-09 | 3.902052 |
| phos | 10.39 | 4.607 | 2.254 | 0.02463 | 124.507897 |
| silicate | -0.3172 | 0.1174 | -2.702 | 0.007142 | 31.160438 |
| sst | 0.109 | 0.0745 | 1.464 | 0.144 | 33.912766 |

Tabela 6. Modelo linear generalizado (GLM) (Gamma/log): intervalo do $UV_{B+A}i$ quantificado a partir de amostras ($n = 490$) de extratos de clorofórmio-metanol de algas marinhas da costa brasileira coletadas no verão de 2015. Foram utilizadas onze variáveis abióticas no modelo (índices propostos, IUV, phos, dissox, nebulosidade, nitrato, pH e silicato). Em negrito, valores nos quais foram encontradas respostas significativas ($p < 0,05$ e $GVIF < 5$).

| Variável | Estimativa | SD | t valor | Pr(> t) | GVIF ^{1/(2*Df)} |
|------------------------|-----------------|------------------|---------------|------------------|--------------------------|
| Intercept | 40.51 | 14.29 | 2.835 | 0.004782 | |
| UV_Ci | 0.001104 | 7.363e-05 | 14.99 | 6.105e-42 | 1.131989 |
| PARi | 0.002844 | 0.0006687 | 4.253 | 2.533e-05 | 1.185202 |
| chlomean | -0.07194 | 0.04633 | -1.553 | 0.1212 | 20.143561 |
| cloud | -0.9873 | 0.2818 | -3.503 | 0.0005029 | 1.975939 |
| da | 2.122 | 1.106 | 1.92 | 0.0555 | 18.678818 |
| dissox | 2.414 | 0.644 | 3.749 | 0.0001996 | 105.784727 |
| pH | -3.681 | 1.266 | -2.907 | 0.003815 | 13.365812 |
| phos | -13.6 | 3.295 | -4.127 | 4.342e-05 | 185.754949 |
| salinity | -0.4749 | 0.1383 | -3.435 | 0.0006449 | 33.622346 |
| sst | 0.08449 | 0.0345 | 2.449 | 0.01468 | 21.216076 |

Tabela 7. Modelo linear generalizado (GLM) (Gamma/log): intervalo do UV_{B+A_i} quantificado a partir de amostras ($n = 490$) de extratos de clorofórmio-metanol de algas marinhas da costa brasileira coletadas no verão de 2015. Foram utilizadas onze variáveis abióticas no modelo (índices propostos, IUV, phos, dissox, nebulosidade, nitrato, pH e silicato). Em negrito, valores nos quais foram encontradas respostas significativas ($p < 0,05$ e $GVIF < 5$).

| Variável | Estimativa | SD | t valor | Pr(> t) | GVIF ^{^(1/(2*Df))} |
|--------------------------------|------------------|------------------|---------------|------------------|-----------------------------|
| Intercept | -1.064 | 5.482 | -0.1941 | 0.8462 | |
| UV_{B+A_i} | 0.0001607 | 4.859e-05 | 3.307 | 0.001013 | 2.663115 |
| UV_{C_i} | -6.94e-05 | 4.19e-05 | -1.656 | 0.09828 | 2.746327 |
| IUV | -0.004748 | 0.002605 | -1.823 | 0.06896 | 1.373005 |
| da | -0.4142 | 0.2005 | -2.066 | 0.03935 | 4.600968 |
| nitrato | 0.1326 | 0.03324 | 3.99 | 7.635e-05 | 1.911813 |
| pH | 0.8385 | 0.4724 | 1.775 | 0.07657 | 13.943861 |
| dissox | -0.7043 | 0.1498 | -4.702 | 3.367e-06 | 42.862155 |
| salinity | 0.1014 | 0.04957 | 2.046 | 0.04128 | 32.382986 |
| silicate | 0.1065 | 0.02625 | 4.055 | 5.849e-05 | 34.041367 |
| sst | -0.04424 | 0.01409 | -3.14 | 0.001796 | 26.520690 |

5. DISCUSSÃO

As macroalgas marinhas da costa brasileira mostraram, em geral, variação de quantidades de compostos absorventes para radiação UV e PAR. Este é o primeiro estudo que analisa uma enorme quantidade de amostras (n = 530 extratos) de algas pardas sob esta perspectiva. A variabilidade dos compostos absorventes de UV-Vis foi relacionada à quantidade e qualidade da radiação no ambiente marinho, associada a alguns parâmetros abióticos adicionais, como temperatura diária e nitrato.

Sete picos principais foram detectados no espectro absorvente de extratos de algas marinhas (ver figura 5). Eles seguiram o mesmo padrão de extratos metanólicos de algas pardas típicos (SUGAWARA et al., 2012; SALGADO et al., 2007). As Phaeophyceae são caracterizadas por apresentarem altas concentrações de compostos fenólicos na região UV do seu espectro de absorção, com até 30% do seu peso seco (TARGETT et al., 1995). SLOVEHENKO E MERLZLYAK (2007) consideraram que o espectro de absorção de florotaninos apresentou duas bandas, sendo uma delas localizada na faixa entre 240-280 nm, que cobre a Zona A e a Zona B dos espectros de algas pardas brasileiras. Em outros grupos algais, a gama de absorção de comprimento de onda da Zona C é caracterizada por atividade de aminoácidos tipo micosporina, MAAs (KORBEE et al., 2006). No entanto, estes compostos não foram reconhecidos como abundantes em algas pardas (KARSTEN et al.,

1998, GRÖNIGER et al., 2000), sendo registados em pequenas quantidades apenas para três espécies tropicais (*Sargassum oligocystum*, *Dictyota bartayresii* e *Hydroclathrus clatratus*) e mais 9 espécies temperadas ou polares (GRÖNIGER et al., 2000). A zona D (358-377 nm) é caracterizada em macroalgas pela presença de cumarinas (PÉREZ-RODRÍGUEZ et al., 2002), outra família de compostos fenólicos.

Para as algas pardas, os principais compostos fenólicos reconhecidos como fotoprotetores contra a radiação UV são os florotaninos (PAVIA et al., 1997; SWANSON E DRUEHL, 2002). Embora essas substâncias não tenham sido isoladas e purificadas em nosso estudo, os picos observados em nossos extratos sugerem sua presença em espécies de algas pardas brasileiras. Além disso, apesar de serem reconhecidos como substâncias fotoprotetoras UV, a sua presença não significa necessariamente um papel fotoprotetor ativo (NAVARRO et al., 2007). Outros estudos também relacionam o incremento de compostos fenólicos com respostas contra herbivoria (STEINBERG 1985, 1988). Steinberg (1986) associou os compostos fotoprotetores de algas pardas à sua predominância em uma determinada área. Isso significa, por exemplo, que as espécies de algas tropicais tendem a usar seus fenólicos como fotoprotetores, enquanto que aquelas em áreas temperadas (como espécies de algas marinhas) sintetizam esses metabólitos secundários contra herbivoria. Assim, além de detectar e especificar o tipo de composto em cada extrato, a herbivoria também poderia ser considerada como um fator de influência para as espécies marinhas do Brasil, embora a triagem da costa brasileira incluísse áreas subtropicais e tropicais.

A segunda área (400-700 nm) com um grupo de picos predominantes e evidentes foi separada nas zonas E, F e G. Esta seção de absorção pode ser caracterizada por um consórcio do pico de absorção azul de clorofilas (zona E) e carotenoides, nas Zonas F e G) (SUGAWARA et al., 2002, SLOVEHENKO E MERLZLYAK, 2007), mostrando os maiores valores de absorbância, de acordo com DRING (1982) e HEGAZI (2002). Estes picos mais elevados na Zona E podem também estar relacionados com a reabsorção da fluorescência azul-verde por pigmentos fotossintéticos, tais como as clorofilas, cujos espectros de absorbância mostram uma predominância de comprimentos de onda verde-azul e um pico na luz vermelha na Zona H (LICHTENTHALER E MIEHE, 1997, BUSCHMANN E LICHTENTHALER, 1998).

Os picos das zonas A e E foram proporcionais e inversamente relacionados para extratos de algas marinhas do Brasil. Este aspecto complementar foi observado na análise de HCA e pode ser explicado porque compostos fenólicos (compostos principais putativos na zona A) e carotenoides (principais compostos putativos na zona E) são metabólitos secundários que compartilham partes da mesma via bioquímica, dependendo da disponibilidade de acetil-CoA (CARDOZO et al., 2007). O pool celular interno desta substância pode ser derivado para sintetizar uma substância ou a outra, assim onde carotenoides são elevados nós podemos encontrar quantidades mais baixas de compostos fenólicos e vice-versa.

A zona H mostrou poucas variações entre diferentes espécies de algas pardas brasileiras. Isto pode ser associado ao pico de absorção vermelho da clorofila, e está presente em todas as espécies (HARRIS E ZSCHEILE, 1943; ROLEDA et al., 2006). Curiosamente, o comportamento conservador deste pico em todas as espécies mostra a capacidade de sua preservação da substância causadora na sílica, embora seja possível que as quantidades de clorofilas nos tecidos de algas pardas fossem muito menores em comparação com amostras com análises de processo instantâneos ou congelado a -20 ou -80 ° C.

As espécies *C. cervicornis*, *L. variegata* e *S. schroederii* apresentaram constantes UV_{Ci} , UV_{B+A_i} e PAR_i em qualquer local de coleta. Essas espécies podem ser encontradas em costões rochosos rasos e também em águas intertidais profundas (LITTLER E LITTLER, 2000). Provavelmente, isso se deve a menores níveis de diferenças intra e interespecíficas entre essas espécies (PEDRINI, 2013), influenciando o agrupamento homogêneo de *S. schroederii* e *L. variegata* em um clado do cluster HCA. Os dados UVindexes também foram homogêneos. Isso indica que essas espécies podem ser muito tolerantes a mudanças nos parâmetros reguladores ambientais. Suas substâncias fotoprotetoras podem estar interagindo com outros componentes celulares, como o alginato localizado em suas paredes celulares (SALGADO et al., 2007), permitindo a estabilidade das propriedades de absorção.

Para algas pardas, a biodiversidade geográfica na costa brasileira tem sido considerada paralela à diferenciação química (VALLIN et al., 2005). STEINBERG (1986) mostrou uma situação semelhante, onde as algas pardas apresentaram maiores níveis de compostos fenólicos em zonas temperadas em comparação com as zonas tropicais para a mesma

espécie. Isso indica que os níveis de substâncias fenólicas e fotoprotetoras não seguem um nível estável, e estão relacionados tanto com uma espécie como com fatores abióticos. A costa brasileira foi separada em três regiões, de acordo com a variação dos vinte e três parâmetros abióticos disponíveis, e foram agrupados, isto é, houve evidências de condições heterogêneas na costa brasileira. A primeira região mostrou a maior proporção de absorvância de UV_{Ci} , UV_{B+Ai} e $PARI$. Esta área está localizada na parte nordeste do Brasil e é influenciada pela corrente brasileira, com águas tropicais com maior temperatura e radiação, já que está mais próxima do Equador. Uma explicação está relacionada com a posição do Sol em relação ao planeta, permitindo uma maior intensidade de radiação UV-Vis em áreas tropicais, em comparação com as radiações polares ou temperadas, o que poderia causar um incremento de compostos absorvedores de radiação, substâncias fotoprotetoras, diminuindo os danos potenciais excessivos causados por radiação elevada (PAVIA et al., 1997).

Os efeitos de estresse de temperatura na produção de metabólitos e os efeitos interativos com radiação UV e nutrientes também foram considerados (STENGEL et al., 2011). O estresse da temperatura, em comum com outras respostas ao estresse, envolve espécies reativas de oxigênio (ROS), que podem desencadear um aumento de florotanos (DRING, 2006). Entretanto, o enriquecimento de nutrientes resultou numa diminuição no valor total dos compostos fenólicos (ARNOLD et

al., 1995). Esse padrão de incremento de compostos em áreas tropicais (região 1) já foi detectado em outros estudos (STEINBERG, 1989), mostrando pressões adicionais de predação ou herbivoria.

No entanto, PAVIA et al. (1997) estudaram a indução de florotaninos pela herbivoria e aumento da radiação UV-B. Este estudo demonstrou que o aumento destes compostos está correlacionado com o aumento da radiação UV-B. A explicação mais aceita para isso no nível intraespecífico foi a relação carbono / nutriente (C: N) (BRYANT et al., 1983). De acordo com o modelo de balanço C: N, a produção de polifenóis e outros metabólitos secundários baseados em C são regulados pela oferta relativa de carbono (via fotossíntese) e nutrientes essenciais. Consequentemente, a produção de polifenóis deve aumentar sob condições de alta irradiância e baixa disponibilidade de nutrientes.

A espécie filamentosa *B. antillarum* apresentou maior UV_{Ci} e UV_{B+A_i} na região 3 localizada ao sul. A morfologia filamentosa é menos defensiva contra a radiação UV do que outros tipos de talos, uma vez que tem maior razão superfície / volume (ROSENBERG E RAMUS, 1984) e justifica a maior presença destes compostos absorventes UV_{Ci} e UV_{B+A_i} nesta espécie. A região 3 é influenciada pelo encontro de Maldivas e Correntes Brasileiras, criando uma área denominada Convergência Subtropical com altos gradientes térmicos (PEREIRA et al., 2008). A temperatura da superfície do mar mostrou a maior amplitude de variação entre todas as variáveis analisadas. No verão, esta área apresenta temperaturas de 22 ° C, menores em comparação com outras áreas. Como as espécies filamentosas são pequenas e ocorrem em áreas com suposta menor disponibilidade de radiação, sua capacidade de aumento dos índices UV indica que essas algas são candidatas a estudos

mais detalhados para isolamento e identificação de substâncias fotoprotetoras. Além disso, eles estavam localizados na parte superior do costão rochoso na zona intertidal, por vezes dentro de piscinas, que contêm condições abióticas específicas e diversas, por exemplo, temperatura e radiação mais altas do que as zonas inferiores no intertidal, além de uma enorme variação de salinidade.

Os compósitos absorventes de UV (UV_{Ci} e $UV_{B + Ai}$) foram positivamente associados à temperatura e nebulosidade, e negativamente relacionados à disponibilidade de nitratos na água. WU et al. (2010) mostraram aumentos fotossintéticos associados com compostos absorventes de UV quando *Gracilaria lemaneiformis* foi cultivada no crepúsculo ou coberta por nuvens densas. Da mesma forma, compostos fenólicos, os florotaninos com plasticidade fenotípica, responderam à disponibilidade de nitratos e luz (TARGETT E ARNOLD, 1998; AMSLER E FAIRHEAD, 2006). Esses autores também consideram o nitrogênio como influenciador da síntese de florotaninos. Foram relatados os efeitos interativos da radiação solar UV e nitrato sobre o acúmulo de polifenóis na macroalga *Cystoseira tamariscifolia* (CELIS-PLÁ et al., 2016). O enriquecimento de nitrato e o CO_2 elevado nas aberturas vulcânicas nas águas costeiras da Ilha do Vulcão aumentam o nível de polifenóis ea capacidade antioxidante das macroalgas pardas *Cystoseria compressa* e *Padina pavonica* (CELIS-PLÁ et al., 2015). Nesse sentido, o metabolismo do nitrogênio pode ser regulado pela

radiação UV, uma vez que algumas atividades enzimáticas foram reguladas por UV em *Desmarestia ligulata* (HUOVINEN et al., 2007).

Como esperado, PAR_i estava diretamente relacionado à disponibilidade de radiação e nitrato. As análises de GLM mostraram que este índice aumentou em correlação aos incrementos de UVI e nitrato. Em geral, as atividades de nitrato redutase de algas pardas têm se mostrado baixas (HUOVINEN et al., 2007). No entanto, algas pardas podem lidar adequadamente bem com baixa disponibilidade de nutrientes, e ainda o teor de clorofila ser mantida constante. No entanto, pode ser aumentada quando as espécies são expostas a níveis mais elevados de nutrientes (BODERSKOV et al., 2015). Assim, o nitrato pode estar regulando a capacidade de absorção de PAR pelas macroalgas do nosso estudo também, provavelmente permitindo a manutenção de um nível suficiente de clorofila dentro das células. Os principais compostos fotoprotetores nesta região espectral são carotenoides e clorofilas (LICHTENTHALER E BUSCHMANN, 2001), e então, provavelmente, foram as substâncias reguladas pelos fatores acima mencionados. Por exemplo, o teor de clorofila já estava relacionado com a concentração de outras substâncias absorventes de UV e PAR (PAERL et al., 1983, ROZEMA et al., 2002). Vale ressaltar que a exposição crônica à radiação UV pode induzir alguns efeitos deletérios na fisiologia das algas, e os carotenóides podem diminuir esses impactos em algas localizadas nas áreas mais altas das margens rochosas, diminuindo os danos causados pela radiação solar, dissipando o excesso de radiação pelo ciclo de xantofilas (DEMMID-ADAMS e ADAMS, 1996).

Todas as espécies coletadas na costa brasileira têm picos de absorção na região de compostos fenólicos e carotenoides, sugerindo que as macroalgas tropicais podem ter desenvolvido um sistema de defesa antioxidante eficaz refletindo a adaptação à alta radiação solar. A perspectiva futura é identificar e isolar esses compostos, dando atenção especial a algumas espécies, principalmente aquelas com maior disponibilidade na costa brasileira, como *P. gymnospora* e *Sargassum* spp. Ou aquelas capazes de manter um nível constante de propriedades de absorção, como *S. schroederii* e *L. variegata*, independentemente da sua distribuição.

Em conclusão, o UV_{Ci} e o UV_{B+Ai} foram mais homogêneos, enquanto o $PARI$ oscilou mesmo entre as repetições. Este estudo mostrou que as espécies com maiores índices, tanto UV_{Ci} como UV_{B+Ai} e $PARI$, foram *C. sinuosa*, *Sargassum* sp. e *D. ciliolata*. A perspectiva de utilização das duas primeiras espécies para procedimentos de extração e purificação visando escalas crescentes é mais difícil. *C. sinuosa* tem baixa disponibilidade de biomassa e ausência de MAAs (KARSTEN et al., 1998). Esta espécie contém algum composto UV_{AC} desconhecido, porque aumentou as capacidades de absorbância UV. Sugerem-se outros estudos com foco em cumarinas e florotaninos. No caso de *Sargassum* spp., apesar de conter maior disponibilidade de biomassa entre algas marinhas brasileiras marinhas, essas espécies são difíceis de serem devidamente identificadas, devido à sua plasticidade

fenotípica (MATTIO E PAYRI, 2011). A terceira espécie, *D. ciliolata*, é a principal espécie sugerida a ser profundamente investigada com relação ao seu potencial fotoprotetor. Outra espécie do mesmo gênero, *Dictyota bartayresii* de áreas tropicais na China, mostrou muito baixa quantidade de MAAs (KARSTEN et al., 1998); Assim, é possível que *D. ciliolata* possa sintetizar MAAs, mesmo em quantidades baixas. Recomenda-se que outras substâncias fotoprotectoras, como fenólicos ou carotenoides, sejam extraídas e separadas / purificadas. O gênero já foi estudado em alta concentração de compostos bioativos, principalmente por suas atividades anticoagulantes (DURAN et al., 1997, AMSLER E FAIRHEAD, 2006). Isso nos mostra a importância de conhecer melhor nossa flora marinha, identificando os compostos desses extratos e avaliando-os para a produção de alimentos, remédios e indústria cosmética.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram coletadas dezoito espécies de algas pardas que demonstraram o mesmo perfil espectrofotométrico indicando sete principais bandas de interesse em comum. Os ensaios espectrofotométricos com um intuito de analisar de uma forma barata e ampla este grupo foram realizados com sucesso. O trabalho possibilitou a identificação de regiões de interesse que devem ter uma maior atenção em algas pardas. Na banda de absorção de radiação ultravioleta (UV), especificamente na banda de absorção ~250 nm, foi associado o maior pico de absorbância como sendo característicos dos florotaninos. As sínteses destes compostos são exclusivas do grupo de algas pardas. Os florotaninos vêm sendo associados a muitos trabalhos com grande

interesse biotecnológico, e.g. antiviral associado ao HIV. O índice UV_{Ci} está diretamente associado a este grupo de compostos e demonstrou interação positiva com o pH, nebulosidade e temperatura. Por outro lado, os aumentos da concentração de nitrato e da incidência de radiação UV afetaram negativamente o índice.

Ainda na banda de absorção UV, foi encontrado um pico em ~350 nm que pode vir a ser de cumarinas. Esta região ainda não foi bem caracterizada para o grupo de algas pardas. A extração e identificação minuciosa deste composto é necessária para maiores especulações biotecnológicas. Esta banda está associada ao índice UV_{B+A_i} que foi correlacionado positivamente com a temperatura, como o UV_{Ci} . O teor de nitrato e a salinidade foram os responsáveis por diminuição desses índices.

No intervalo que absorve radiação PAR, foi possível observar dois principais picos de absorção. O primeiro se localiza na banda ~410 nm, que é caracterizada pelo consórcio de absorção da clorofila *a* na banda azul e os carotenoides. Este foi o maior pico encontrado nas algas quando conservadas em sílica. O principal carotenoide do grupo é a fucoxantina, que possui atividade antioxidante de interesse biotecnológico. O grupo de algas pardas é responsável por 10% do total da fucoxantina produzida no ambiente natural. Isso demonstra a importância deste grupo na síntese deste composto por macroalgas. O segundo pico de absorção da região PAR está localizado em ~663 nm e

é bem caracterizado por ser de clorofila *a*, demonstrando que mesmo depois do armazenamento em sílica para o transporte até o laboratório este composto ainda está presente nas amostras. O índice PAR_i nos mostrou uma correlação positiva deste composto com a concentração de nitrato no ambiente.

Confirmando a hipótese do trabalho, as algas da região nordeste da costa brasileira apresentaram, com exceção das espécies filamentosas, os maiores índices de compostos fotoprotetores. Esta região é caracterizada por apresentar uma maior incidência de radiação UV/PAR, e conseqüentemente, uma maior temperatura. Estas condições demandam uma maior proteção química em relação ao excesso de luz e ao estresse oxidativo, diminuindo os potenciais danos.

Em conclusão, os índices foram bons descritores para as espécies de algas pardas. Porém não foram efetivos quando utilizamos para avaliar a degradação de compostos. O UV_{Ci} e o UV_{B+A}i foram mais homogêneos, enquanto o PAR_i oscilou mesmo entre as repetições. Este estudo mostrou que as espécies com maiores índices, tanto UV_{Ci} como UV_{B+A}i e PAR_i, foram *C. sinuosa*, *Sargassum* sp. e *D. ciliolata*. A perspectiva de utilização para procedimentos de extração e purificação visando escalas crescentes é mais difícil para *C. sinuosa*, pois tem baixa disponibilidade de biomassa encontrada. No caso de *Sargassum*, apesar de ser um gênero de difícil identificação de suas espécies devido à sua plasticidade fenotípica (Mattio e Payri, 2011) é clara a importância de trabalhos de prospecção biotecnológica atrelados a conservação ecológica desta família, a fim de destinar a biomassa excedente que chega arribada nos continentes para finalidades mais relevantes do que simplesmente serem removidas como lixo.

A perspectiva futura é identificar e isolar esses compostos, dando atenção especial a algumas espécies, principalmente aquelas com maior disponibilidade na costa brasileira, tais como *P. gymnospora* e *Sargassum* spp., além das que apresentaram altos índices, como a espécie *D. ciliolata*, ou até mesmo aquelas capazes de manter um nível constante de propriedades de absorção, como *S. schroederii* e *L. variegata*, independentemente da sua distribuição. É necessária uma maior atenção em *Asteronema breviarticulatum* também, pois foi observada a presença de um pico de absorção UV com altas absorbâncias que pode estar associada às cumarinas ou até mesmo a MAAs. Esta espécie contém algum composto desconhecido, que lhe conferiu aumento nas capacidades de absorbância UV.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ABDALA-DÍAZ, R. T. et al. Daily and seasonal variations of optimum quantum yield and phenolic compounds in *Cystoseira tamariscifolia* (Phaeophyta). *Marine Biology*, v. 148, n. 3, p. 459-465, 2006.

AL-AMOUDI, OA. et al. Chemical composition and antioxidant activities of Jeddah corniche algae, Saudi Arabia. *Saudi Journal of Biological Sciences*, v. 16, n. 1, p. 23-29, 2009.

AMSLER CD, FAIRHEAD VA. Defensive and sensory chemical ecology of brown algae. *Adv Bot Res*. 43: 1-91;2006.

ARNOLD, TM, TANNER, CE, AND HATCH, WI. Phenotypic variation in polyphenolic content of the tropical brown alga *Lobophora variegata* as a function of nitrogen availability. *Marine Ecology Progress Series*, 123, 177-183;1995.

ARO, EM; VIRGIN, I; ANDERSSON, B. Photoinhibition of photosystem II. Inactivation, protein damage and turnover. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) Bioenergetics*, v. 1143, n. 2, p. 113-134, 1993.

ASADA, K. The water-water cycle in chloroplasts: scavenging of active oxygens and dissipation of excess photons. *Annual Review of Plant Biology*, v. 50, n. 1, p. 601-639, 1999.

BAKER, K S.; SMITH, RC.; GREEN, A. E. S. Middle ultraviolet radiation reaching the ocean surface. *Photochemistry and Photobiology*, v. 32, n. 3, p. 367-374, 1980.

BELLASSOUED, K. et al. Antioxidant response of a common herbivorous fish species (*Sarpa salpa*): Seasonal variation Respuesta antioxidante de una especie de pez herbívora (*Sarpa salpa*): Variación estacional. *Ciencias Marinas*, v. 38, n. 1A, p. 57-71, 2012.

BOBIN, M F.; RAYMOND, M.; MARTINI, M. C. UVA/UVB absorption properties of natural products. *Cosmetics and Toiletries*, v. 109, n. 11, p. 63-70, 1994.

BODERSKOV, T, SCHMEDES, PS, BRUHN, A, RASMUSSEN, MB, NIELSEN, MM, AND PEDERSEN, MF. The effect of light and nutrient availability on growth, nitrogen, and pigment contents of *Saccharina latissima* (Phaeophyceae) grown in outdoor tanks, under natural variation of sunlight and temperature, during autumn and early winter in Denmark. *Journal of Applied Phycology*, 28(2), 1153-1165;2016.

BRITT, AB. Repair of DNA damage induced by ultraviolet radiation. *Plant Physiology*, v. 108, n. 3, p. 891, 1995.

BRYANT, JP, CHAPIN III, FS, AND KLEIN, DR. Carbon/nutrient balance of boreal plants in relation to vertebrate herbivory. *Oikos*, 357-368;1983.

BUSCHMANN, C, AND LICHTENTHALER, HK. Principles and characteristics of multi-colour fluorescence imaging of plants. *Journal of Plant Physiology*, 152(2-3), 297-314;1998.

CARDOZO, KH, GUARATINI, T, BARROS, MP., FALCÃO, VR, TONON, AP, LOPES, NP, AND PINTO, E. Metabolites from algae with economic impact. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 146(1), 60-78;2007.

CELIS PLÁ, PSM, HALL-SPENCER, JM., HORTA, P, MILAZZO, M., KORBEE, N, CORNWALL, CE, FIGUEROA, FL. Macroalga responses to ocean acidification depend on nutrient and light levels. *Frontiers in Marine Sciences* 2, art 26:1-12;2015.

CELIS-PLÁ, PSM, BOUZON ZL. HALL-SPENCER ZL, SCHMIDT EC, KORBEE N, FIGUEROA FL. Seasonal biochemical and photophysiological responses in the intertidal macroalga *Cystoseira tamariscifolia* (Ochrophyta) collected from Southern Spain. *Mar. Environm. Res* 115:89-97; (2016).

CONNAN, O. et al. Variations of ^{210}Po and ^{210}Pb in various marine organisms from Western English Channel: contribution of ^{210}Po to the radiation dose. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 97, n. 2, p. 168-188, 2007.

DE CASTRO NUNES, J. M., and DE PAULA, É. J.. O gênero *Dictyopteris* JV Lamour (Dictyotaceae-Phaeophyta) no estado da Bahia, Brasil. *Hidrobiológica*, 16(3), 251-258, 2006.

DE CASTRO NUNES, J. M., and DE PAULA, É. J..Chnoosporaceae, Scytosiphonaceae, Sporochneaceae e Sphacelariaceae (Phaeophyta) no estado da Bahia, Brasil. *Biotemas*,17(1), 7-28, 2004.

DE PAULA, EJ; CASTRO NUNES, José Marcos de. O gênero *Dictyota* Lamouroux (*Dictyotaceae-Phaeophyta*) no litoral do Estado de Bahia, Brasil. 2001.

DEMMIG-ADAMS, B, AND ADAMS, WW.The role of xanthophyll cycle carotenoids in the protection of photosynthesis.*Trends in Plant science*, 1(1), 21-26;1996.

DIONISI, H M.; LOZADA, M; OLIVERA, NL.Bioprospection of marine microorganisms: biotechnological applications and methods. *Revista Argentina de Microbiología*, v. 44, n. 1, p. 49-60, 2012.

DRING, MJ, WAGNER, A, BOESKOV, J AND LÜNING, K.Sensitivity of intertidal and subtidal red algae to UVA and UVB radiation, as monitored by chlorophyll fluorescence measurements: influence of collection depth and season, and length of irradiation. *European Journal of Phycology*, 31, 293-302; 1996.

DRING, MJ.. Photosynthesis of intertidal brown algae during and after periods of emersion: a renewed search for physiological causes of

zonation. Marine ecology progress series. Oldendorf, 8(3), 301-308, 1982.

DURAN R, ZUBIA E, ORTEGA MJ, SALVA J. New diterpenoids from the alga *Dictyota dichotoma*. Tetrahedron 53:8675–8688; 1997.

ELLISON, AM. et al. Counting ants (Hymenoptera: Formicidae): biodiversity sampling and statistical analysis for myrmecologists, 2011.

EPSTEIN, B. E. et al. Stage T1 glottic carcinoma: results of radiation therapy or laser excision. Radiology, v. 175, n. 2, p. 567-570, 1990.

FERRERES, F et al. Phlorotannin extracts from fucales characterized by HPLC-DAD-ESI-MSn: approaches to hyaluronidase inhibitory capacity and antioxidant properties. Marine Drugs, v. 10, n. 12, p. 2766-2781, 2012.

FLOR, J; DAVOLOS, MR; CORREA, M A. Protetores solares. Química Nova, v. 30, n. 1, p. 153, 2007.

FORTUNE, MA. Instituto de Pesquisas Espaciais- INPE, 2013.

FOX, J; WEISBERG, S. Multivariate linear models in R. An R companion to applied regression, 2nd edn. SAGE Publications, 2011.

FRANCESCHINI, IM et al. Algas: uma abordagem filogenética, taxonômica e ecológica. Artmed Editora, 2009.

FUJIMOTO, K; KANEDA, T. Separation of antioxygenic (antioxidant) compounds from marine algae. In: Eleventh International Seaweed Symposium. Springer Netherlands, 1984. p. 111-113.

GEIDER, RJ.; MACINTYRE, HL.; KANA, TM. A dynamic regulatory model of phytoplanktonic acclimation to light, nutrients, and temperature. *Limnology and Oceanography*, v. 43, n. 4, p. 679-694, 1998.

GLEASON, JF et al. Record low global ozone in 1992. *Science* (Washington), v. 260, n. 5107, p. 523-526, 1993.

GOUVÊA, LP; et al., (2017). Interactive effects of marine heatwaves and eutrophication on the ecophysiology of a widespread and ecologically important macroalga. *Limnology and Oceanography*.

GRÖNIGER, A, SINHA, RP, KLISCH, M, AND HÄDER, DP. Photoprotective compounds in cyanobacteria, phytoplankton and macroalgae a database. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 58(2), 115-122;2000.

GUEYMARD, CA; MYERS, DR. Solar radiation measurement: progress in radiometry for improved modeling. In: *Modeling Solar Radiation at the Earth's Surface*. Springer Berlin Heidelberg, p. 1-27; 2008.

HÄDER, DP et al.. Aquatic ecosystems: effects of solar ultraviolet radiation and interactions with other climatic change factors. *Photochemical & Photobiological Sciences*, v. 2, n. 1, p. 39-50., 2003.

HARRIS, DG, AND ZSCHEILE, FP. Effects of solvent upon absorption spectra of chlorophylls a and b; their ultraviolet absorption spectra in ether solution. *Botanical Gazette*, 515-527;1943.

HASLER, L. Structural analysis of photosystem II: comparative study of cyanobacterial and higher plant photosystem II complexes. *Journal of Structural Biology*, v. 119, n. 3, p. 273-283, 1997.

HAUGAN, J.A. et al. Algal carotenoids 54. Carotenoids of brown algae (Phaeophyceae). *Biochemical Systematics and Ecology*, v. 22, n. 1, p. 31-41, 1994.

HEGAZI, MM. Separation, identification and quantification of photosynthetic pigments from three red sea seaweeds using reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Egypt J Biol*, 4, 1-6;2002.

HEO, SJ; JEON, YJ. Protective effect of fucoxanthin isolated from *Sargassum siliquastrum* on UV-B induced cell damage. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 95, n. 2, p. 101-107, 2009.

HUOVINEN, P, GÓMEZ, I, AND OROSTEGUI, M. Patterns and UV sensitivity of carbon anhydrase and nitrate reductase activities in south Pacific macroalgae. *Marine Biology*, 151(5), 1813-1821;2007.

JANSEN, MAK et al. Low threshold levels of ultraviolet-B in a background of photosynthetically active radiation trigger rapid

degradation of the D2 protein of photosystem-II. *The Plant Journal*, v. 9, n. 5, p. 693-699, 1996.

KARSTEN, U, FRANKLIN, LA, LÜNING, K, AND WIENCKE, C. Natural ultraviolet radiation and photosynthetically active radiation induce formation of mycosporine-like amino acids in the marine macroalga *Chondrus crispus* (Rhodophyta). *Planta*, 205(2), 257-262;1998.

KARSTEN, Ulf. Defense strategies of algae and cyanobacteria against solar ultraviolet radiation. In: *Algal Chemical Ecology*. Springer Berlin Heidelberg, p. 273-296; 2008.

KIRCHHOFF, VWJH. et al. A variação sazonal da radiação ultravioleta solar biologicamente ativa. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 18, n. 1, p. 63-74, 2000.

KIURU, P et al. Exploring marine resources for bioactive compounds. *Planta medica*, v. 80, n. 14, p. 1234-1246, 2014.

KORBEE, N; FIGUEROA, FL.; AGUILERA, J. Acumulación de aminoácidos tipo micospolina (MAAs): biosíntesis, fotocontrol y funciones ecofisiológicas. *Revista Chilena de Historia Natural*, v. 79, n. 1, p. 119-132, 2006.

LEUNG, IYF. Macular pigment: new clinical methods of detection and the role of carotenoids in age-related macular degeneration. *Optometry-Journal of the American Optometric Association*, v. 79, n. 5, p. 266-272, 2008.

LICHTENTHALER, HK, AND BUSCHMANN, C. Chlorophylls and carotenoids: Measurement and characterization by UV-VIS spectroscopy. *Current protocols in food analytical chemistry*;2001.

LICHTENTHALER, HK, MIEHÉ JA. Fluorescence imaging as a diagnostic tool for plant stress. *Trends Plant Sci.* 2: 316–320; 1997.

LITTLER, DS, LITTLER, MM. Plantas do recife do Caribe. Um guia de identificação para as plantas de recife do Caribe, Bahamas, Flórida e Golfo do México. Gráficos Offshore. Inc., Washington, DC , 542;2000.

MACHLIN, LJ. Critical assessment of the epidemiological data concerning the impact of antioxidant nutrients on cancer and cardiovascular disease. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, v. 35, n. 1-2, p. 41-49, 1995.

MATTIO, L, PAYRI, CE. 190 years of *Sargassum* taxonomy, facing the advent of DNA phylogenies. *The Botanical Review*, 77(1), 31-70;2011.

MENEZES, M.; BICUDO, C. E. M. coords. Lista de espécies: algas. FORZZA, RC., org., et al. Instituto de Pesquisas Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Catálogo de plantas e fungos do Brasil online. Rio de Janeiro: Andrea Jakobsson Estúdio: Instituto de Pesquisa Jardim Botânico do Rio de Janeiro, p. 262-451, 2010.

NAVARRO, E, ROBINSON, CT, WAGNER, B, AND BEHRA, R. Influence of ultraviolet radiation on UVR-absorbing compounds in freshwater algal biofilms and *Scenedesmus vacuolatus* cultures. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 70(9), 760-767;2007.

NAVARRO, E., ROBINSON, C. T., WAGNER, B., and BEHRA, R. Influence of ultraviolet radiation on UVR-absorbing compounds in freshwater algal biofilms and *Scenedesmus vacuolatus* cultures. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 70(9), 760-767, 2007.

NUNES, JMDC., and DE PAULA, E. J. D. Estudos taxonomicos do gênero padina adanson (dictyotaceae-phaeophyta) no litoral do Estado da Bahia, Brasil, 2000.

OSORIO, LK P. Respostas bioquímicas, celulares e fisiológicas da macroalga marrom *Sargassum cymosum* submetida a diferentes tratamentos com radiação ultravioleta e gradientes de salinidade. 2014. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina.

OSTERWALDER, U. et al. Facts and Fiction on Ultraviolet Protection by Clothing. Radiation protection dosimetry, v. 91, n. 1-3, p. 255-259, 2000.

OURIQUES, LC, and CORDEIRO-MARINOL, M. Levantamento florístico das ordens Ectocarpales, Chordariales, Scytosiphonales e

Sphacelariales (Phaeophyta) do litoral do estado de Santa Catarina, Brasil. PhD Thesis available UFSC Repository, 2004.

OZAKCA, DU. Effect of abiotic stress on photosystem I-related gene transcription in photosynthetic organisms. Photosynthesis. Rijeka: InTech, 2013.

PAERL, HW, TUCKER, J, AND BLAND, PT. Carotenoid enhancement and its role in maintaining blue-green algal (*Microcystis aeruginosa*) surface blooms. *Limnol. Oceanogr.*, 28(5), 1983, 847-857; 1983.

PAVIA, H, CERVIN, G, LINDGREN, A AND AEBERG, P. Effects of UV-B radiation and simulated herbivory on phlorotannins in the brown alga *Ascophyllum nodosum*. *Marine Ecology Progress Series*, 157, 139±146; 1997.

PEDRINI, A. de G. (Org.) *Macroalgas (Ocrófitas Multicelulares) Marinhas do Brasil*. Rio de Janeiro: Technical Books, 173 p, 2013.

PEREIRA, MD, SCHETTINI, CAF, OMACHI, CY. Caracterização de feições oceanográficas na plataforma de Santa Catarina através de imagens orbitais. *Revista Brasileira de Geofísica*, 27(1), 81-93; 2009.

PEREIRA, RC et al. Os florotaninos e fenóis de algas pardas (Phaeophyceae). *INSULA Revista de Botânica*, v. 19, p. 349-371, 1989.

PÉREZ-RODRÍGUEZ, E, AGUILERA, J, AND FIGUEROA, FL. Tissue localization of coumarins in the green alga *Dasycladus*

vermicularis (Scopoli) Krasser: a photoprotective role. *Journal of Experimental Botany*, 54(384), 1093-1100;2003.

POPOVA, M P. et al. Chemical characteristics of poplar type propolis of different geographic origin. *Apidologie*, v. 38, n. 3, p. 306-311, 2007.

R CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL [https://www.R-project.org/https://www.R-project.org/.](https://www.R-project.org/), 2016.

RAGAN, MA.; GLOMBITZA, KW. Phlorotannins, brown algal polyphenols. *Progress in phycological research*, v. 4, p. 129-241, 1986.

RAGAN, MA.; JENSEN, A. Quantitative studies on brown algal phenols. II. Seasonal variation in polyphenol content of *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jol. and *Fucus vesiculosus* (L.). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, v. 34, n. 3, p. 245-258, 1978.

RAMLOV, F et al. Growth and accumulation of carotenoids and nitrogen compounds in *Gracilaria domingensis* (Kütz.) Sonder ex Dickie (Gracilariales, Rhodophyta) cultured under different irradiance and nutrient levels. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 21, n. 2, p. 255-261, 2011.

RAVEN, PH.; EVERT, R F.; EICHHORN, S E. *Biologia vegetal*. In: *Biologia vegetal*. Guanabara, 2007.

RAYMOND, J. et al. Unruptured intracranial aneurysms: their illusive natural history and why subgroup statistics cannot provide normative criteria for clinical decisions or selection criteria for a randomized trial. *Journal of neuroradiology*, v. 35, n. 4, p. 210-216, 2008.

ŘEZANKA, T. et al. Natural microbial UV radiation filters—Mycosporine-like amino acids. *Folia microbiologica*, v. 49, n. 4, p. 339-352, 2004.

ROEMER, K; MAHYAR-ROEMER, M. The basis for the chemopreventive action of resveratrol. *Drugs Today*, v. 38, n. 8, p. 571-580, 2002.

ROLEDA, MY, CLAYTON, MN, AND WIENCKE, C. Screening capacity of UV-absorbing compounds in spores of Arctic Laminariales. *Journal of experimental marine biology and ecology*, 338(1), 123-133;2006.

ROSENBERG, G, AND RAMUS, J. Uptake of inorganic nitrogen and seaweed surface area: volume ratios. *Aquatic Botany*, 19(1), 65-72;1984.

ROZEMA, J, BJÖRN, LO, BORNMAN, JF, GABERŠČIK, A, HÄDER, DP, TROŠT, T, AND LEBERT, M. The role of UV-B radiation in aquatic and terrestrial ecosystems—an experimental and functional analysis of the evolution of UV-absorbing compounds.

Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 66(1), 2-12;2002.

RUBERTO G., BARATTA M.T. BIONDI D.M. and AMICO V. Antioxidant activity of extracts of the marine algal genus *Cystoseira* in a micellar model system. *Journal of Applied Physiology* 13: 403–407 , 2001.

SALGADO, L. T., TOMAZETTO, R., CINELLI, L. P., FARINA, M., AMADO FILHO, G. M. The influence of brown algae alginates on phenolic compounds capability of ultraviolet radiation absorption in vitro. *Brazilian Journal of Oceanography*, 55(2), 145-154; 2007.

SENTHILKUMAR, K; KIM, SK. Marine invertebrate natural products for anti-inflammatory and chronic diseases. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, v. 2013, 2013.

SHAKIBAEI, Met al. Resveratrol Inhibits IL-1 β -Induced Stimulation of Caspase-3 and Cleavage of PARP in Human Articular Chondrocytes in Vitro. *Annals of the New York Academy of Sciences*, v. 1095, n. 1, p. 554-563, 2007.

SHIN, TY et al. Anti-allergic inflammatory activity of the fruit of *Prunus persica*: Role of calcium and NF- κ B. *Food and Chemical Toxicology*, v. 48, n. 10, p. 2797-2802, 2010.

SMITH, RC.; BAKER, KS. Penetration of uv-b and biologically effective dose-rates in natural waters. *Photochemistry and Photobiology*, v. 29, n. 2, p. 311-323, 1979.

STEINBERG, PD. Biogeographical variation in brown algal polyphenolics and other secondary metabolites: comparison between temperate Australasia and North America. *Oecologia*, 78(3), 373-382; 1989.

STEINBERG, PD. Chemical defenses and the susceptibility of tropical marine brown algae to herbivores. *Oecologia*, 69(4), 628-630, 1986.

STEINBERG, PD. Feeding preferences of *Tegula funebris* and chemical defenses in marine brown algae. *Ecol Monogr* 55: 333-349; 1985.

STEINBERG, PD. The effects of quantitative and qualitative variation in phenolic compounds on feeding in three species of marine invertebrate herbivores. *J Exp Mar Biol Ecol* 120:221-237; 1988.

STENGEL, DB, CONNAN, S, AND POPPER, ZA. Algal chemodiversity and bioactivity: sources of natural variability and implications for commercial application. *Biotechnology advances*, 29(5), 483-501;2011.

STREILEIN, J. W. et al. Immune surveillance and sunlight-induced skin cancer. *Immunology Today*, v. 15, n. 4, p. 174-179, 1994.

SUGAWARA, T, BASKARAN, V, TSUZUKI, W, AND NAGAO, A. Brown algae fucoxanthin is hydrolyzed to fucoxanthinol during

absorption by Caco-2 human intestinal cells and mice. *The Journal of Nutrition*, 132(5), 946-951;2002.

SWANSON, AK, AND DRUEHL, LD. Induction, exudation and the UV protective role of kelp phlorotannins. *Aquatic Botany*, 73(3), 241-253;2002.

TABAZADEH, A et al. Quantifying denitrification and its effect on ozone recovery. *Science*, v. 288, n. 5470, p. 1407-1411, 2000.

TAKAHASHI, T. et al. Global air-sea flux of CO₂: An estimate based on measurements of sea air CO₂ difference. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 94, n. 16, p. 8292-8299, 1997.

TARGETT NM, ARNOLD TM. Predicting the effects of brown algal phlorotannins on marine herbivores in tropical and temperate oceans. *J Phycol* 34: 195–205;1998.

TARGETT NM, BOETTCHER AA, TARGETT TE, VROLIJK NH. Tropical marine herbivore assimilation of phenolic-rich plants. *Oecologia* 103: 170–179;1995.

TEIXEIRA, VL. Em *Biologia Marinha*; Pereira, R. C.; Soares-Gomes, A., Eds.; Interciência: Rio de Janeiro, 2014.

TYBERGHEIN, L et al. Bio-ORACLE: a global environmental dataset for marine species distribution modelling. *Global Ecology and Biogeography*, v. 21, n. 2, p. 272-281, 2012.

VALLIM, MA, DE PAULA, JC, PEREIRA, RC, AND TEIXEIRA, VL. The diterpenes from Dictyotacean marine brown algae in the Tropical Atlantic American region. *Biochemical systematics and ecology*, 33(1), 1-16; 2005.

VENABLES, W N.; RIPLEY, BD. Random and mixed effects. In: *Modern applied statistics with S*. Springer New York, 2002. p. 271-300.

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

WIENCKE, Christian et al. Impact of UV-radiation on viability, photosynthetic characteristics and DNA of brown algal zoospores: implications for depth zonation. *Marine Ecology Progress Series*, v. 197, p. 217-229, 2000.

WILSON, GS; GIFFORD, R. Biosensors for real-time in vivo measurements. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 20, n. 12, p. 2388-2403, 2005.

WU Y, GAO K, LI G. AND HELBLING EW. Seasonal impacts of solar UV radiation on photosynthesis of phytoplankton assemblages in the coastal waters of the South China Sea. *Photochemistry and Photobiology* 86: 586–592;2010.

YANG, J; WEINBERG, R A. Epithelial-mesenchymal transition: at the crossroads of development and tumor metastasis. *Developmental Cell*, v. 14, n. 6, p. 818-829, 2008.

ZUBIA, M et al. Antioxidant and antitumoural activities of some Phaeophyta from Brittany coasts. *Food Chemistry*, v. 116, n. 3, p. 693-701, 2009.