



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

**LAUREN LIMA RAMOS**

**DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM CAMARÃO DO ESTADO DO CEARÁ POR  
ANÁLISE DIRETA EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA  
POR AMALGAMAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA**

**FORTALEZA**

**2022**

LAUREN LIMA RAMOS

DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM CAMARÃO DO ESTADO DO CEARÁ POR  
ANÁLISE DIRETA EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR  
AMALGAMAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Química Industrial do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharelado em Química Industrial.

Orientadora: Prof. Dra. Wladiana Oliveira Matos.

Coorientador: Prof. Dr. Ari Clecius Alves de Lima.

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

R144d Ramos, Lauren Lima.  
Determinação de mercúrio em camarão do estado do Ceará por análise direta empregando espectrometria de absorção atômica por amalgamação de decomposição térmica / Lauren Lima Ramos. – 2022.  
43 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2022.

Orientação: Profa. Dra. Wladiana Oliveira Matos.

Coorientação: Prof. Dr. Ari Clecius Alves de Lima.

1. Camarão. 2. Mercúrio. 3. Análise Direta de Mercúrio. 4. Aquacultura. 5. TDA-AAS. I. Título.

CDD 540

---

LAUREN LIMA RAMOS

DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM CAMARÃO DO ESTADO DO CEARÁ POR  
ANÁLISE DIRETA EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR  
AMALGAMAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Curso de Graduação em Química Industrial  
do Centro de Ciências da Universidade Federal  
do Ceará, como requisito parcial à obtenção do  
grau de Bacharelado em Química Industrial.

Aprovada em: xx/xx/xxxx.

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Prof. Dr. Ari Clecius Alves de Lima (Orientador  
Profissional)  
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará  
(NUTEC)

---

Ma. Jane Kelly Sousa de Brito  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À meus pais, Dilma e José Roberto, por acreditarem e investirem em mim, à minha irmã, Brenda, pelos incentivos, à meus professores, pelos ensinamentos, aos meus amigos e colegas pelos momentos de descontração, e a todos que de alguma forma fizeram parte da minha trajetória.



## AGRADECIMENTOS

A prof. Dr. Wladiana Oliveira Matos e ao prof. Dr. Ari Clecius Alves de Lima por me orientarem em minha tese de conclusão de curso.

À Mestra Jane Kelly Sousa de Brito por aceitar fazer parte da minha banca, pelo tempo, pelas colaborações e sugestões.

A prof. Dr. Wladiana Oliveira Matos e a prof. Dr. Gisele Simone Lopes por me orientarem durante meus anos como aluna de iniciação científica.

À Luan, Pedro, Eduardo, Renato, Tamyris, Débora, Paulo, David, Jane, Nandressa por me acolherem no Laboratório de Estudos em Química Aplicada (LEQA), serem meus professores nas horas vagas e me inspirarem.

Ao prof. Dr. Ari Clecius Alves de Lima, prof. Dr. Ronaldo, Geisa, Patricia, Erilandia, e a todos do Laboratório de Resíduos Sólidos e Efluentes (LARSE) por me acolherem.

À profa. Dra. Pablyana Leila Rodrigues da Cunha, Ao prof. Dr. Antoninho Valentini, à prof. Dr. Maria das Graças Gomes, ao prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola, à profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa, ao prof. Dr. Edilberto Rocha Silveira, e a todos os professores que alimentaram meu amor a Química e a Universidade.

A minha dupla de laboratório Leonardo, e à Matheus, Wendell, Jaderson, Guilherme, Tairone, Daniel, Sabrina, Michel, Iago, Alessandra, Beatriz, Andreza, Aurélio e aos meus amigos e colegas da graduação Química e da Universidade.

A minha família e meu amigo Albert.

À Daniel, Vitor, Antônio, Ionara, Humberto, Thiago, Bruna, Aninha, Mello, Sangi, Roni e a todos meus amigos do Rio que mesmo distante se fizeram presente.

"As grandes conquistas da humanidade foram obtidas conversando, e as grandes falhas pela falta de diálogo" (Stephen Hawking)

## RESUMO

O mercúrio (Hg) é um metal não essencial altamente teratogênico e carcinogênico, classificado como poluente prioritário. O Hg está presente no meio ambiente tanto naturalmente como por origem antropogênica. A preocupação com a poluição ambiental pelo Hg intensificou a busca por métodos analíticos que exijam o mínimo de preparo de amostras e forneçam boa sensibilidade analítica. A característica bentônica e detritívora do camarão o torna um possível bioacumulador de mercúrio e um biomarcador de contaminação ambiental. É importante analisar o Hg, um elemento tóxico, que em geral está em baixa concentração nesse tipo de matriz, o que exige um método analítico sensível para determinação de traços de mercúrio. Os métodos analíticos mais comuns para análise de Hg são a espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CV AAS) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), contudo essas técnicas exigem a preparação da amostra antes da análise, implicando em maior manipulação da amostra, o que aumenta a possibilidade de ocorrência de erros analíticos, perda de analito, e também requer um tempo mais longo de análise. Dessa forma, a análise direta é uma alternativa a essas técnicas, porque dispensa a etapa de preparo de amostra, reduz a geração de resíduos perigosos, reduz a possibilidade de erros analíticos, além de ter menor tempo de análise (em média 8 minutos por amostra). O objetivo deste trabalho foi determinar Hg em amostras de camarão usando espectrometria de absorção atômica por amalgamação de decomposição térmica (TDA-AAS) pelo método de análise direta. Neste trabalho foram estudados os camarões selvagens (*Farfantepenaeus brasiliensis*) e de criação (*Litopenaeus vannamei*) comprados no mercado do nordeste do Brasil. O método de análise aplicado foi U.S. EPA Method 7473 e é descrito em outros trabalhos na literatura como uma alternativa comprovada a essas técnicas que requerem preparo de amostra por via úmida. O tecido do camarão selvagem apresentou  $75,47 \mu\text{g kg}^{-1}$  Hg e foi a maior concentração de Hg apresentada no trabalho enquanto que a menor concentração de Hg no trabalho foi do exoesqueleto do camarão de carcinicultura que apresentou uma concentração de  $3,71 \mu\text{g kg}^{-1}$  Hg. Entretanto fazendo um comparativo geral entre todas as amostras de camarão, as amostras de camarão selvagem sempre apresentaram maior concentração de Hg quando comparadas as amostras de camarão de carcinicultura. O método se mostrou apropriado de acordo com a análise de Hg atingindo os limites de quantificação apropriados para as exigências da legislação brasileira.

**Palavras-chave:** Camarão; Mercúrio; Análise Direta de Mercúrio; Aquacultura; TDA-AAS.

## ABSTRACT

Mercury (Hg) is a highly teratogenic and carcinogenic non-essential metal, classified as a priority pollutant. Hg is present in the environment both naturally and by anthropogenic origin. Concern about environmental pollution by Hg has intensified the search for analytical methods that require minimal sample preparation and provide good analytical sensitivity. The benthic and detritivorous characteristic of shrimp makes it a possible mercury bioaccumulator and a biomarker of environmental contamination. It is important to analyze Hg, a toxic element, which is generally in low concentration in this type of matrix, which requires a sensitive analytical method for the determination of traces of mercury. The most common analytical methods for Hg analysis are cold vapor atomic absorption spectrometry (CV AAS) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), however these techniques require sample preparation before analysis, implying in greater sample handling, which increases the possibility of analytical errors, analyte loss, and also requires a longer analysis time. Thus, direct analysis is an alternative to these techniques, because it eliminates the sample preparation step, reduces the generation of hazardous waste, reduces the possibility of analytical errors, in addition to having less analysis time (on average 8 minutes per sample ). The objective of this work was to determine Hg in shrimp samples using thermal decomposition amalgamation atomic absorption spectrometry (TDA-AAS) by the direct analysis method. In this work, wild (*Farfantepenaeus brasiliensis*) and farmed (*Litopenaeus vannamei*) shrimp purchased in the market in northeastern Brazil were studied. The method of analysis applied was U.S. EPA Method 7473 and is described in other works in the literature as a proven alternative to these techniques that require wet sample preparation. The tissue of wild shrimp showed  $75.47 \mu\text{g kg}^{-1}$  Hg and was the highest concentration of Hg presented in the work, while the lowest concentration of Hg in the work was from the exoskeleton of farm shrimp, which presented a concentration of  $3.71 \mu\text{g kg}^{-1}$  Hg. However, making a general comparison between all shrimp samples, wild shrimp samples always showed higher concentration of Hg when compared to farm shrimp samples. The method proved to be appropriate according to the Hg analysis, reaching the appropriate quantification limits for the requirements of Brazilian legislation.

**Keywords:** Shrimp; Mercury; Mercury Direct Analysis; Aquaculture; TDA-AAS.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Analisador Direto de Mercúrio DMA-80 EVO . . . . .	23
Figura 2 – Diagrama esquemático do DMA-80 evo de feixe duplo . . . . .	23
Figura 3 – Curva de calibração da célula 1 para Hg obtida via TDA-AAS . . . . .	26
Figura 4 – Curva de calibração da célula 2 para Hg obtida via TDA-AAS . . . . .	26
Figura 5 – Dados obtidos por meio da análise de mercúrio total . . . . .	27
Figura 6 – Gráfico camarão selvagem inteiro . . . . .	28
Figura 7 – Gráfico camarão de carcinicultura inteiro . . . . .	29
Figura 8 – Gráfico tecido do camarão selvagem . . . . .	30
Figura 9 – Gráfico tecido do camarão de carcinicultura . . . . .	31
Figura 10 – Gráfico exoesqueleto do camarão de carcinicultura . . . . .	32
Figura 11 – Gráfico exoesqueleto do camarão selvagem . . . . .	32

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados obtidos pela construção da curva de calibração . . . . .	25
Tabela 2 – Dados obtidos por pesagem das amostras antes e depois da liofilização. . . .	33
Tabela 3 – Concentração de mercúrio em amostras de camarão, matéria seca, por TDA-AAS. (média $\pm$ s, n=3) . . . . .	33
Tabela 4 – Concentração de mercúrio em amostras de camarão, por TDA-AAS. . . . .	34

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b>	<b>15</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b>	<b>15</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivo específico</b>	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>16</b>
<b>3.1</b>	<b>Mercúrio</b>	<b>16</b>
<b>3.2</b>	<b>Consumo de mariscos</b>	<b>17</b>
<b>3.3</b>	<b>Legislação</b>	<b>20</b>
<b>3.4</b>	<b>Análise de mercúrio</b>	<b>20</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>22</b>
<b>4.1</b>	<b>Amostras e Reagentes</b>	<b>22</b>
<b>4.2</b>	<b>Equipamento</b>	<b>22</b>
<b>4.3</b>	<b>Determinação de Hg por TDA-AAS</b>	<b>23</b>
<b>4.4</b>	<b>Curva de calibração</b>	<b>24</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>25</b>
<b>5.1</b>	<b>Curva de Calibração</b>	<b>25</b>
<b>5.2</b>	<b>Determinação de Hg em amostras de camarão por TDA-AAS</b>	<b>27</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>36</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>37</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O mercúrio (Hg) é um metal não essencial altamente teratogênico e carcinogênico, classificado como poluente prioritário (EPA, 2022). Este elemento está presente no meio ambiente tanto naturalmente quanto por origem antropogênica (LEÓN-CAÑEDO *et al.*, 2019).

Desde o final do século 19 as concentrações de Hg na atmosfera e nas águas superficiais dos oceanos aumentaram 300-500 e 200%, respectivamente, devido à intensificação das atividades antropogênicas (MASON *et al.*, 1994) (OUTRIDGE *et al.*, 2018). Organismos aquáticos são suscetíveis a experimentar os efeitos tóxicos do Hg, porque a maioria dos metais mobilizados por fontes antropogênicas são transportados via atmosfera e escoam para os ecossistemas costeiros onde eles podem se acumular (LUOMA *et al.*, 2008). Portanto, estes ecossistemas podem ser potenciais para o desenvolvimento de organismos aquáticos vulneráveis a este metal (RAMÍREZ-ROCHÍN *et al.*, 2021).

Nas últimas décadas, o consumo mundial per capita de frutos do mar praticamente dobrou. A produção mundial de frutos do mar em 2016 foi de 17,1 milhões de toneladas de moluscos e 7,9 milhões de toneladas de crustáceos, representando 21,4% e 9,8% de toda a aquicultura, respectivamente (FAO, 2018). Uma dieta rica em peixes e mariscos é benéfica para a saúde (COBB; ERNST, 2006) (LUND, 2013). Esses animais apresentam uma composição de aminoácidos bem equilibrada e fornecem níveis significativos de vários outros componentes potencialmente protetores, incluindo vitaminas D e B12, selênio, iodo e colina (COBB; ERNST, 2006) (SMITH; GUENTZEL, 2010) (LUND, 2013) (MAULVAULT *et al.*, 2013) (VICKERS, 2017) (JACOBS *et al.*, 2017) (RALSTON *et al.*, 2019). No entanto, o valor nutricional dos mariscos pode ser comprometido pela capacidade desses organismos de bioacumular alguns elementos tóxicos, como Hg.

O consumo brasileiro de frutos do mar é em torno de 14,4 kg per capita por ano, excedendo a recomendação (12 kg per capita por ano) da Organização Mundial da Saúde (OMS) (Organização Mundial da Saúde – OMS, 2010)). Na costa brasileira, a pesca de camarão é uma atividade tradicional, realizada por nativos na pesca artesanal, empregando, direto ou indiretamente, cerca de 100.000 pessoas na região Nordeste, o maior produtor de camarão no Brasil. Além disso, o Brasil é um dos maiores produtores de camarão no mundo, com produção anual próxima a 65.000 toneladas (CARVALHO *et al.*, 2020).

A espécie *Farfantepenaeus brasiliensis* é a espécie de camarão selvagem mais comum no norte e nordeste do Brasil, tendo grande importância comercial para pesca regional

(FRANÇA *et al.*, 2019). Enquanto que a espécie *Litopenaeus vannamei* é relevante para diferentes países da América do Norte e do Sul, e Ásia onde a carcinicultura é praticada, o que a torna a principal espécie utilizada na carcinicultura no mundo (FAO, 2022a).

À medida que a crescente demanda global por frutos do mar aumenta, no entanto, o uso da aquicultura está se expandindo drasticamente, inclusive no nordeste do Brasil, tornando-se uma alternativa aos produtos da pesca em mar aberto (GREALIS *et al.*, 2017).

Recentemente, Hg, Cu e Zn têm sido associados à aquicultura de camarão (LEÓN-CAÑEDO *et al.*, 2019). Na carcinicultura intensiva, esses metais também podem se originar da adição de ração (Hg como impurezas) (TACON; FORSTER, 2003) (LACERDA *et al.*, ) (TACON; HASAN, 2007).

Informações escassas estão disponíveis sobre mercúrio em camarões e mexilhões (COSTA *et al.*, 2021). A característica bentônica e detritívora do camarão o torna um possível bioacumulador de mercúrio e um biomarcador de contaminação ambiental (KAYA; TURKOGLU, 2017).

O teor de Hg permitido em crustáceos pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), limite máximo tolerado (LMT), é de  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  de Hg (ANVISA, 2021).

Além dos dados de Hg presente em organismos marinhos, a avaliação de como esse elemento está distribuído no organismo também é importante para compreender o risco à saúde da exposição ao Hg para consumidores de frutos do mar (MATOS *et al.*, 2022).

O monitoramento do mercúrio em tecidos animais é de particular interesse devido ao consumo de alimentos de origem animal. Esse controle depende diretamente de testes laboratoriais utilizando métodos analíticos precisos e confiáveis para o controle oficial de contaminantes em alimentos.

A quantidade de mercúrio mobilizada e liberada no meio ambiente sofre uma sequência de transformações e ciclos complexos entre terra, atmosfera e oceano (CLARKSON, 2002) (DUARTE *et al.*, 2009). Através desta redistribuição, o Hg acumula-se nos tecidos animais e nos peixes e, eventualmente, é absorvido pelos seres humanos através da cadeia alimentar. A preocupação com a poluição ambiental pelo Hg intensificou a busca por métodos analíticos que exijam o mínimo de preparo de amostras e forneçam boa sensibilidade analítica (RIBEIRO; GERMANO, 2015). Assim, os produtores de carne e a indústria devem garantir que seus produtos alimentícios não sejam contaminados com mercúrio e que os níveis dessa substância estejam abaixo dos limites máximos de resíduos (LMR) (RIBEIRO; GERMANO, 2015).

Usualmente, métodos analíticos sensíveis são necessários para a determinação de traços de Hg em alimentos, uma vez que sua concentração é muito baixa (RIBEIRO; GERMANO, 2015). Os métodos analíticos mais comuns são a espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CVAAS) (NETO *et al.*, 2012) (WILLIE *et al.*, 1998) (KRISHNA *et al.*, 2005) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (MIEKELEY; AMATO, 1997) (WILLIE *et al.*, 1997) (RODRIGUES *et al.*, 2009) (D'ILIO *et al.*, 2010), embora exijam a preparação da amostra antes da análise. Essas técnicas são trabalhosas, caras e também exigem um longo tempo de resposta (RIBEIRO; GERMANO, 2015). A espectrometria de absorção atômica por amalgamação de decomposição térmica (TDA/AAS), também conhecida como análise direta de mercúrio (DMA) é um espectrômetro de absorção atômica de propósito único para a determinação de traços de mercúrio em amostras sólidas e líquidas sem pré-tratamento ou pré-concentração (TORRES *et al.*, 2012) (EPA, 2007) (MAGGI *et al.*, 2009) (NORTJE, 2008). Este sistema é descrito no U.S. EPA Method 7473 (EPA, 2007) e em outros trabalhos na literatura como uma alternativa comprovada a essas técnicas de química que requerem preparo de amostra por via úmida (SILVA, 2022) (TORRES *et al.*, 2012) (EPA, 2007) (MAGGI *et al.*, 2009) (NORTJE, 2008) (CARBONELL *et al.*, 2009).

Neste trabalho, aplicou-se um método de análise direta de Hg em amostras de camarões selvagens (*Farfantepenaeus brasiliensis*) e de criação (*Litopenaeus vannamei*) comprados no mercado do nordeste do Brasil.

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Objetivo Geral**

Estudar método de análise direta de Hg para análise de amostras de camarão.

### **2.2 Objetivo específico**

- Determinar Hg em amostras de camarão selvagem (*Farfantepenaeus brasiliensis*) e de criação (*Litopenaeus vannamei*) por espectrometria de absorção atômica por amalgamação de decomposição térmica (TDA/AAS);
- Estudar a distribuição de Hg nos tecidos de camarão selvagem e de cativeiro.
- Verificar se as amostras de camarão estão de acordo a legislação vigente;

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Mercúrio

O mercúrio (Hg) é um metal não essencial, altamente teratogênico e carcinogênico, classificado como poluente prioritário (EPA, 2022). Este elemento está presente no meio ambiente naturalmente, por emissões vulcânicas, incêndios florestais e intemperismo da crosta terrestre. Como também por origem antropogênica, incluindo associação com processos de alta temperatura (fusão, combustão de carvão e incineração) combinados com usos comerciais do Hg (pilhas e termômetros), descarte de resíduos carregados de Hg (por exemplo, operações de mineração) que são convertidos em formas voláteis no meio ambiente (LEÓN-CAÑEDO *et al.*, 2019).

O Hg ocorre no ambiente de três formas: mercúrio elementar, inorgânico e orgânico. Todas as formas de Hg induzem efeitos tóxicos em espécies de mamíferos (CLARKSON *et al.*, 2003) (WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO, 2007). Cada forma química do Hg tem um perfil toxicológico único e difere nos mecanismos de transporte e disposição no corpo e destino metabólico (ATSDR, 1999) (PATRICK, 2002) (CLARKSON *et al.*, 2007).

O Hg é um elemento altamente tóxico e persistente, sendo as formas orgânicas, principalmente metilmercúrio (MeHg), as mais relevantes devido à sua capacidade de bioacumulação e bioconcentração nos tecidos do organismo (CARRASCO *et al.*, 2011) (COELHO *et al.*, 2013). A exposição humana ao Hg ocorre principalmente através do consumo de peixe (ATSDR, 1999). O MeHg se acumula em peixes e mariscos e tem a maior biodisponibilidade em comparação com as outras formas de Hg. As exposições não ocupacionais de humanos e animais selvagens ao MeHg ocorrem predominantemente pelo consumo de peixes e frutos do mar contaminados com MeHg (DRISCOLL *et al.*, 2013).

É claro que a exposição ao Hg elementar, inorgânico e orgânico de alto nível resulta em desenvolvimento grave e efeitos neurológicos, dependendo da duração e da dose de exposição. No entanto, a exposição crônica ao MeHg através da ingestão de frutos do mar representa um risco para a vida selvagem e para a saúde humana (YANG *et al.*, 2020).

Várias linhas de evidência apoiam que altos níveis de Hg inorgânico e orgânico podem causar apoptose celular, morte embrionária ou fetal e sequelas neurológicas, como paralisia cerebral grave, surdez e deficiência visual (BAKIR *et al.*, 1973) (HARADA, 1978) (HARADA, 1995) (HARADA *et al.*, 2001). Sinais clínicos de distúrbios sensoriais, constrição

do campo visual, surdez, ataxia e disartria estão bem correlacionados com a doença de Minamata (GRANDJEAN; HERZ, 2011).

Desde o final do século 19, as concentrações de Hg na atmosfera e nas águas superficiais dos oceanos aumentaram 300-500 e 200%, respectivamente, devido à intensificação das atividades antropogênicas (MASON *et al.*, 1994) (OUTRIDGE *et al.*, 2018). Organismos aquáticos são suscetíveis aos efeitos tóxicos do Hg, porque a maioria dos metais mobilizados por fontes antropogênicas são transportados via atmosfera e escoam para os ecossistemas costeiros onde eles podem se acumular (LUOMA *et al.*, 2008). Por exemplo, concentrações de Hg de até 4,0 – 10,2  $\mu\text{g L}^{-1}$  têm sido encontradas em águas de estuários e lagoas costeiras localizadas no norte do Golfo da Califórnia, México (PÁEZ-OSUNA *et al.*, 2017). Tais valores excedem o Critério de Concentração Contínua de Hg (CCC) (0,9  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) para a vida aquática marinha (EPA, 2022). Por esta razão, peixes e outros produtos marinhos, como o camarão, constituem as principais fontes de Hg na dieta dos seres humanos.

### 3.2 Consumo de mariscos

A população global atual atingiu 7,2 bilhões e deve chegar a 9,7 bilhões em 2050 (FAO, 2016). Isso levará a um aumento de 6% na demanda global de alimentos (LEÓN-CAÑEDO *et al.*, 2019). A produção de pescado (pesca e aquicultura) contribuiu com 177,8 milhões de toneladas em 2020, das quais a aquicultura representou 49,2% da produção total para manter a segurança alimentar (FAO, 2022b).

Nas últimas décadas, o consumo mundial per capita de frutos do mar praticamente dobrou. A produção mundial de frutos do mar em 2016 foi de 17,7 milhões de toneladas de moluscos e 11,2 milhões de toneladas de crustáceos, representando 20,2% e 12,8% de toda a aquicultura, respectivamente (FAO, 2022b). De fato, os mariscos são valorizados hoje, pois agregam resiliência ao sistema alimentar global (SUPLICY, 2020).

Uma dieta rica em peixes e mariscos é benéfica para a saúde (COBB; ERNST, 2006) (LUND, 2013). Frutos do mar, incluindo camarões e mexilhões, são ricos em ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 que estão associados a um risco reduzido de doenças cardiovasculares, derrame e diabetes (SMITH; GUENTZEL, 2010) (VICKERS, 2017). Eles também têm uma composição de aminoácidos bem equilibrada e fornecem níveis significativos de vários outros componentes potencialmente protetores, incluindo vitaminas D e B12, selênio, iodo e colina (COBB; ERNST, 2006) (SMITH; GUENTZEL, 2010) (LUND, 2013) (MAULVAULT *et al.*,

2013) (VICKERS, 2017) (JACOBS *et al.*, 2017) (RALSTON *et al.*, 2019). No entanto, seu valor nutricional pode ser comprometido pela presença de elementos tóxicos, como o Hg (SMITH; GUENTZEL, 2010).

Em contraste com o risco do mercúrio, o camarão pode ser boa fonte de selênio (KEHRIG *et al.*, 2013) (SILVA *et al.*, 2016). De fato, além de apresentar forte atividade antioxidante, o selênio é necessário para as atividades de selenoenzimas com papéis críticos no desenvolvimento do cérebro fetal, crescimento e metabolismo dos hormônios tireoidianos (LUND, 2013) (MONASTERO *et al.*, 2016) (RALSTON; RAYMOND, 2018). No entanto a toxicidade do metilmercúrio (MeHg) ocorre principalmente através da interrupção do metabolismo cerebral do selênio, que pode ser prevenida em excesso de selênio (razão molar Se:Hg acima de 1) (BJØRKLUND *et al.*, 2017) (RALSTON; RAYMOND, 2018) (SPILLER, 2018).

De acordo com o Painel Científico da EFSA sobre Contaminantes na Cadeia Alimentar para exposição dietética ao mercúrio inorgânico, 20% do mercúrio total em peixes, 50% em frutos do mar que não peixes e 100% em outros alimentos estão na forma de mercúrio inorgânico (EFSA, 2012). Além disso, a contribuição do metilmercúrio para o mercúrio total é tipicamente de 80 a 100% em peixes e 50 a 80% em frutos do mar, exceto peixes. Em outros alimentos, presume-se que o mercúrio esteja presente como mercúrio inorgânico (EFSA, 2012). Produtos químicos destinados à agricultura podem ser introduzidos nas cadeias alimentares de diversas origens e uma exposição inadequada dos animais à contaminação ambiental, ou a metais pesados como mercúrio, antibióticos, medicamentos veterinários, dioxinas e pesticidas podem levar ao acúmulo de resíduos nos tecidos comestíveis (RIBEIRO; GERMANO, 2015). Além disso, os animais podem ser expostos ao mercúrio no ar e a partículas depositadas em solos e plantas que podem contaminar a água ou os alimentos (BAEYENS, 1992) (CLARKSON, 2002) (FANG *et al.*, 2009). A exposição inadequada dos animais ao Hg pode levar ao acúmulo desse contaminante nos tecidos animais destinados ao consumo (RIBEIRO; GERMANO, 2015) (SZKODA *et al.*, 2013). Assim, os produtores de carne e a indústria devem garantir que seus produtos alimentícios não sejam contaminados com mercúrio e que os níveis dessa substância estejam abaixo dos limites máximos de resíduos (LMR) (RIBEIRO; GERMANO, 2015).

O consumo brasileiro de frutos do mar é em torno de 14,4 kg per capita por ano, excedendo a recomendação (12 kg per capita por ano) da Organização Mundial da Saúde (OMS) (WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO, 2010). Na costa brasileira, a pesca de camarão é uma atividade tradicional, realizada por nativos na pesca artesanal, empregando, direto ou

indiretamente, cerca de 100.000 pessoas na região Nordeste, o maior produtor de camarão no Brasil. Além disso, o Brasil é um dos maiores produtores de camarão no mundo, com produção anual próxima a 65.000 toneladas (CARVALHO *et al.*, 2020) (CARVALHO *et al.*, 2020).

A espécie *Farfantepenaeus brasiliensis* é a espécie de camarão selvagem mais comum no norte e nordeste do Brasil, tendo grande importância comercial para pesca regional (FRANÇA *et al.*, 2019). Enquanto que a espécie *Litopenaeus vannamei* é relevante para diferentes países da América do Norte e do Sul, e Ásia onde a carcinicultura é praticada, o que a torna a principal espécie de carcinicultura globalmente (FAO, 2022a). O camarão-branco (*Litopenaeus vannamei*), é um importante marisco comercial no Brasil (MPA, 2012). E sua produção no Brasil concentra-se principalmente no litoral nordestino (KUBTIZA, 2015).

À medida que a crescente demanda global por frutos do mar aumenta, no entanto, o uso da aquicultura está se expandindo drasticamente nesta região brasileira, tornando-se uma alternativa aos produtos da pesca em mar aberto (GREALIS *et al.*, 2017).

Recentemente, Hg, Cu e Zn têm sido associados à aquicultura de camarão (LEÓN-CAÑEDO *et al.*, 2019). (LACERDA *et al.*, ) (LACERDA *et al.*, 2011) e (LEÓN-CAÑEDO *et al.*, 2017) mostraram que esses três metais e o Mn estão associados ao enriquecimento de sedimentos e águas de fazendas de camarão; que se deve ao uso de produtos químicos (compostos de tratamento de solo e água, fertilizantes, aditivos para rações (sulfato de cobre, sulfato de manganês, sulfato de zinco, óxido de zinco) e fungicidas (sulfato de cobre)) que são amplamente utilizados.

Na carcinicultura intensiva, esses metais também podem se originar da adição de ração (Hg como impurezas), seguido pela entrada de água, enquanto o lodo orgânico e a água de saída são as principais vias de remoção (TACON; FORSTER, 2003) (LACERDA *et al.*, ) (TACON; HASAN, 2007).

Os peixes são amplamente investigados para mercúrio total e metilmercúrio; sendo esta última a forma mais tóxica; entretanto, informações escassas estão disponíveis sobre mercúrio em camarões e mexilhões (COSTA *et al.*, 2021). A característica bentônica e detritívora do camarão o torna um possível bioacumulador de mercúrio e um biomarcador de contaminação ambiental (KAYA; TURKOGLU, 2017).

### 3.3 Legislação

O teor de Hg permitido em crustáceos tem legislações diferentes ao redor do mundo. Por exemplo, a ANVISA estabelece como limite máximo tolerado (LMT)  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  de Hg (ANVISA, 2021). O mesmo valor recomendado pela Comissão Europeia desse elemento em crustáceos, com exceção da carne escura do caranguejo e da carne da cabeça e do tórax da lagosta e de grandes crustáceos similares (Nephropidae e Palinuridae), com teor máximo de  $0,50 \text{ mg kg}^{-1}$  de peso fresco. Diferentemente, a legislação chinesa esclarece que para animais aquáticos e seus produtos, o mercúrio total poderia ser testado primeiro; se o nível total de mercúrio for inferior ao limite de metilmercúrio, não é necessário testar o metilmercúrio; caso contrário, o metilmercúrio deve ser testado. O limite de metilmercúrio na China é  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  em animais aquáticos e seus produtos, excluindo peixes carnívoros e seus produtos ( $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (CFDA, 2017).

Ainda no que se refere ao mercúrio, a Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (AESA) adotou, em 24 de Fevereiro de 2004, um parecer relacionado com o mercúrio e o metilmercúrio nos alimentos e adotou a dose semanal admissível provisória de  $1,6 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  de peso corporal. O metilmercúrio é a forma química mais preocupante e pode constituir mais de 90% do mercúrio total presente no peixe e no marisco. (Comissão Europeia, 2006).

### 3.4 Análise de mercúrio

As autoridades governamentais na maioria dos países monitoram a ingestão de metais tóxicos nos alimentos devido a possíveis efeitos à saúde. O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) é responsável pelo desenvolvimento e execução do Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC) em alimentos de origem animal e vegetal (MAURICIO *et al.*, 2009). Esse programa é importante para a exportação de produtos agropecuários brasileiros para a União Europeia, Rússia, Estados Unidos, China, Canadá e outros mercados internacionais. O monitoramento do mercúrio em tecidos animais é de particular interesse devido ao consumo de alimentos de origem animal. Esse controle depende diretamente de testes laboratoriais utilizando métodos analíticos precisos e confiáveis para o controle oficial de contaminantes em alimentos. Os requisitos que os métodos analíticos de controle oficial têm de cumprir estão estabelecidos na Comissão Europeia (CE) n.º 333/2007 alterada pela Comissão Europeia (UE) n.º 836/2011. Os níveis máximos (NMs) de Hg ainda não foram definidos

pela Comissão Europeia (CE, Regulamento n.º 1881/2006 alterado pela UE, Regulamento n.º 420/2011) (COMMISSION, 2006) (COMMISSION, 2011).

Usualmente, métodos analíticos sensíveis são necessários para a determinação de traços de mercúrio em alimentos, uma vez que sua concentração é muito baixa (RIBEIRO; GERMANO, 2015). Os métodos analíticos mais comuns são a espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CVAAS) (NETO *et al.*, 2012) (WILLIE *et al.*, 1998) (KRISHNA *et al.*, 2005) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (MIEKELEY; AMATO, 1997) (WILLIE *et al.*, 1997) (RODRIGUES *et al.*, 2009) (D'ILIO *et al.*, 2010), embora exijam a preparação da amostra antes da análise. Essas técnicas requerem que as amostras estejam na forma líquida e o Hg disponível em solução para quantificação. Para isso, a maioria das amostras precisam ser digeridas ou passarem por um processo de extração para disponibilizar o Hg em solução. Esses procedimentos de preparo de amostras, em geral, são demorados; aumentam a manipulação da amostra, o que pode provocar perda do analito ou contaminação; e representam maior custo para a análise e geração de resíduos químicos. Desta maneira, métodos de análise que dispensem a etapa de preparo de amostra, análise direta de sólidos, são muito bem-vindos (COZZOLINO, 2020).

A espectrometria de absorção atômica por amalgamação de decomposição térmica (TDA/AAS), também conhecida como análise direta de mercúrio (DMA) é um espectrômetro de absorção atômica de propósito único para a determinação de traços de mercúrio em amostras sólidas e líquidas sem pré-tratamento ou pré-concentração (TORRES *et al.*, 2012) (EPA, 2007) (MAGGI *et al.*, 2009) (NORTJE, 2008). Este sistema é descrito no U.S. EPA Method 7473 (EPA, 2007) e em outros trabalhos na literatura como uma boa alternativa às técnicas que requerem preparo de amostras (SILVA, 2022) (TORRES *et al.*, 2012) (EPA, 2007) (MAGGI *et al.*, 2009) (NORTJE, 2008) (CARBONELL *et al.*, 2009). A análise direta de mercúrio oferece outros benefícios, incluindo nenhuma preparação de amostra, é fácil de usar, reduz a geração de resíduos perigosos, menor número de erros analíticos, é relativamente mais barato, é eficiente em termos de tempo (em média 8 min por amostra) e oferece economia geral de custos (RIBEIRO; GERMANO, 2015). O princípio do analisador DMA-80 é baseado na secagem da amostra e posterior decomposição térmica, amalgamação, atomização eletrotérmica de mercúrio seguida de detecção por espectrometria atômica. Um amalgamador de ouro retém seletivamente e pré-concentra o mercúrio do fluxo de produtos de decomposição. Finalmente o mercúrio aprisionado é liberado pela temperatura e detectado por absorção atômica em 253,65 nm (EPA, 2007).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Amostras e Reagentes

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Resíduos Sólidos e Efluentes (LARSE) do Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC).

Cerca de 50 camarões selvagens (*Farfantepenaeus brasiliensis*) e 50 de criação (*Litopenaeus vannamei*) foram adquiridos em mercado local em Fortaleza, Ceará, Brasil em abril de 2019. Isso resultou em cerca de 2 kg de cada espécie de camarão. Metade foi mantida como comprada enquanto a outra metade foi dissecada em subamostras: tecido muscular, carapaça (exoesqueleto + cabeça) e vísceras (neste trabalho não foi utilizado as vísceras). Os camarões apresentaram tamanho médio de 10,4 cm e 8,8 cm para espécies selvagens e de criação, respectivamente. Todas as amostras foram liofilizadas (Liobras L 108, São Carlos, SP, Brasil), moídas em moedor de café com lâminas de aço inoxidável, homogeneizadas e armazenadas em sacos a  $-20^{\circ}\text{C}$ . A porcentagem de umidade nos camarões frescos foi de cerca de 70%, avaliada durante o processo de liofilização.

Para a realização das análises foram utilizadas espátulas e barcas de quartzo, as quais foram lavadas previamente com detergente diluído e enxaguadas com água destilada. As barcas de quartzo posteriormente foram secas em mufla a  $650^{\circ}\text{C}$  durante 20 minutos e esfriadas à temperatura ambiente.

As soluções utilizadas na curva de calibração foram preparadas a partir da diluição adequada de solução padrão estoque de mercúrio  $1000\text{ mg L}^{-1}$  de Hg (Sigma-Aldrich, Alemanha).

### 4.2 Equipamento

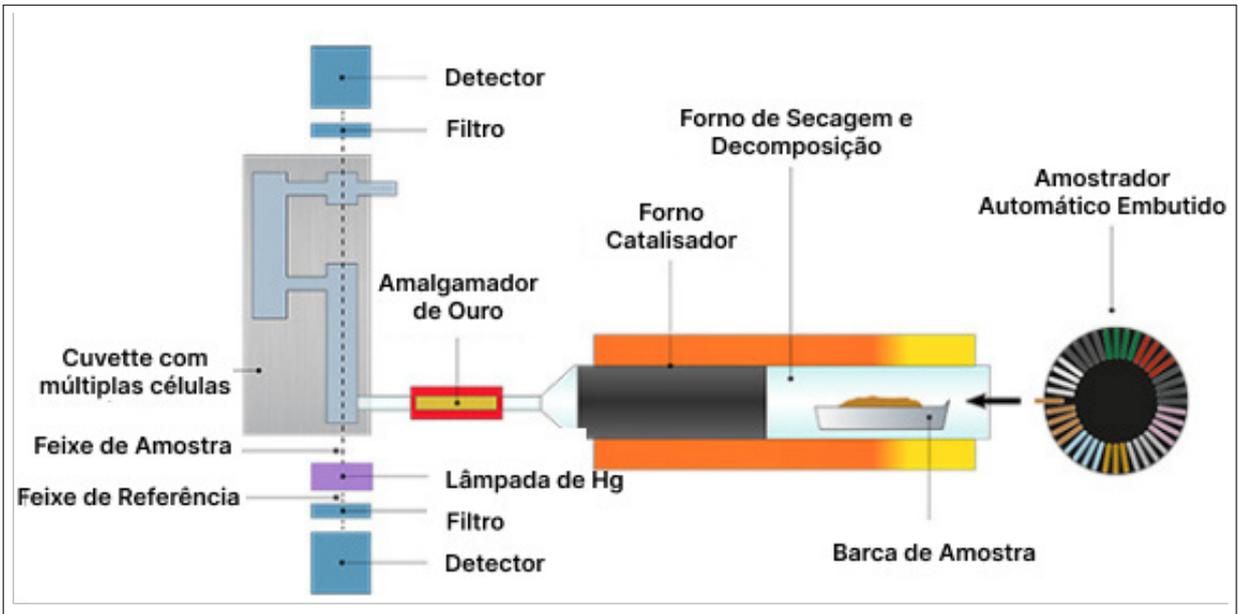
O equipamento utilizado nas análises de TDA-AAS foi o DMA-80 EVO, modelo Dual-cell Double beam (Milestone, BG, Italy), que é apresentado na Figura 1. O equipamento realiza a quantificação em um comprimento de onda de 253,65 nm com uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão como fonte de radiação, e caminho óptico composto por duas celas como é mostrado na Figura 2. Com limite de detecção de 0,01 ng de Hg, limite de quantificação de  $0,2\text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$  e possui faixa de trabalho entre 0,01 a 1500 ng de Hg. Com precisão típica de 1% na faixa de 5 ng de Hg. O gás de arraste utilizado foi o ar comprimido.

Figura 1 – Analisador Direto de Mercúrio DMA-80 EVO



Fonte: (MILESTONE, 2019)

Figura 2 – Diagrama esquemático do DMA-80 evo de feixe duplo



Fonte: Adaptado de (MILESTONE, 2021) pelo autor

### 4.3 Determinação de Hg por TDA-AAS

O sistema DMA-80 EVO requer aproximadamente 10 a 15 minutos de tempo de pré-aquecimento antes que a medição possa ser iniciada. Certifica-se que a pressão de saída esteja em cerca de 4 bar. Quando o sistema está pronto para iniciar as medições, é realizada a análise do branco (a barca de quartzo sem amostra) a fim de certificar-se de que o sistema estava livre de contaminação por Hg.

Para análise das amostras, empregou-se o protocolo “Method 7473: Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry” da US Environmental Protection Agency (EPA, 2007). Não há etapa de preparo de amostra, dessa forma as amostras sólidas secas, moídas e homogêneas foram

pesadas nas barcas de quartzo. Adicionou-se os dados de massa das amostras no software do equipamento, e as barcas de quartzo foram posicionadas no amostrador automático. A seguir, a amostra é introduzida no equipamento onde é submetida à uma rampa de aquecimento: (1); até a temperatura de 200°C a fim de eliminar possíveis interferências; (2); a temperatura é elevada até 650 °C para a decomposição da amostra e completa evaporação do mercúrio. As temperaturas do forno de catalisação e das celas de detecção foram de 565 e 125 °C, respectivamente, no amalgamador a temperatura foi de 850 °C durante 12 segundos para a liberação de Hg. A absorvância foi medida como a altura do pico do sinal analítico.

Foram estudadas a introdução de diferentes massas de amostra (100, 125 e 150 mg), todas em triplicata.

#### **4.4 Curva de calibração**

A curva de calibração foi construída com soluções de 1 mg L<sup>-1</sup> Hg e 1 µg L<sup>-1</sup> Hg, preparadas a partir da diluição apropriada da solução padrão 1000 mg L<sup>-1</sup> de Hg. A partir dessas soluções, foram analisadas alíquotas de volumes diferentes de forma a obter as massas de 1 ng; 2 ng; 3 ng; 5 ng; 10 ng; 15 ng; 20 ng; 25 ng; 50 ng; 150 ng; 400 ng e 1000 ng de Hg. O coeficiente de determinação R<sup>2</sup> indica a relação entre as variáveis, sendo que o valor do coeficiente precisa estar o mais próximo possível de 1 para a curva ser considerada linear.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Curva de Calibração

A curva de calibração obtida apresentou os dados dispostos na Tabela 1, a absorbância e desvio padrão obtidos de cada ponto.

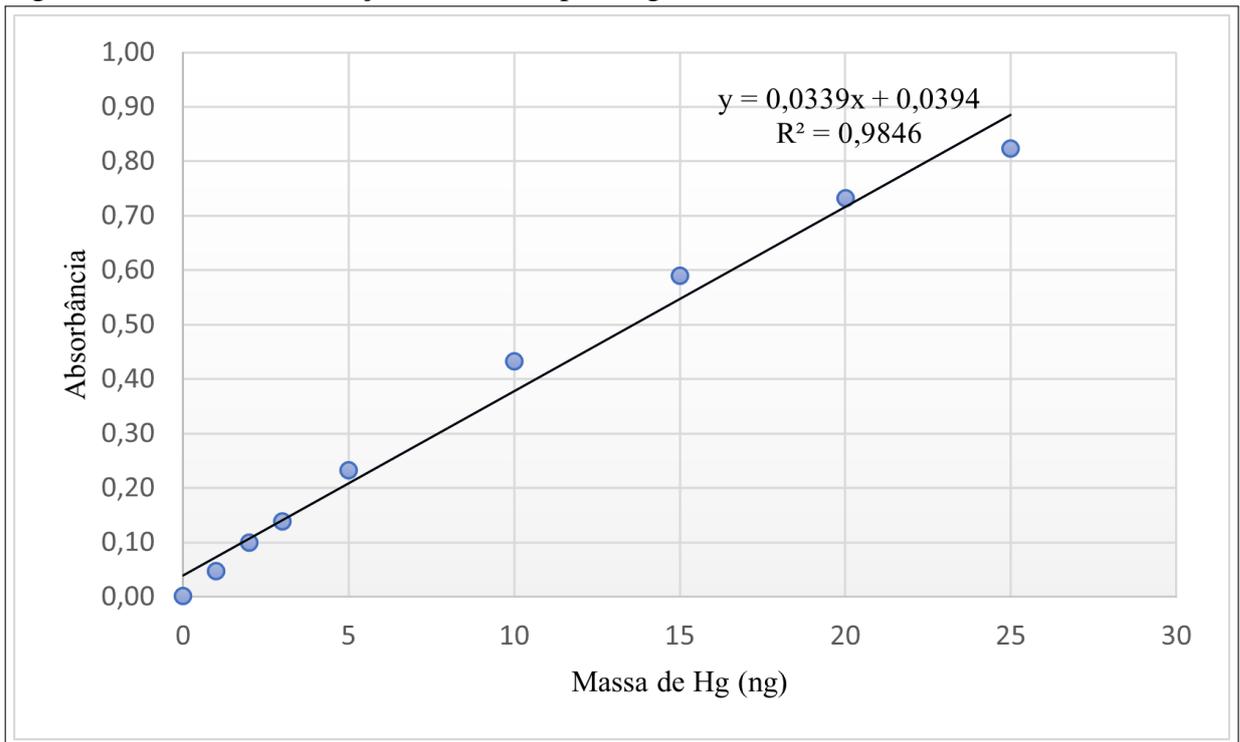
Tabela 1 – Resultados obtidos pela construção da curva de calibração

Hg (ng)	Absorbância média
0	0,00090
1	0,04700
2	0,09985
3	0,13855
5	0,23265
10	0,43325
15	0,58980
20	0,73150
25	0,82300
50	0,04820
150	0,14360
400	0,34800
1000	0,76070

Fonte: Elaborado pelo autor.

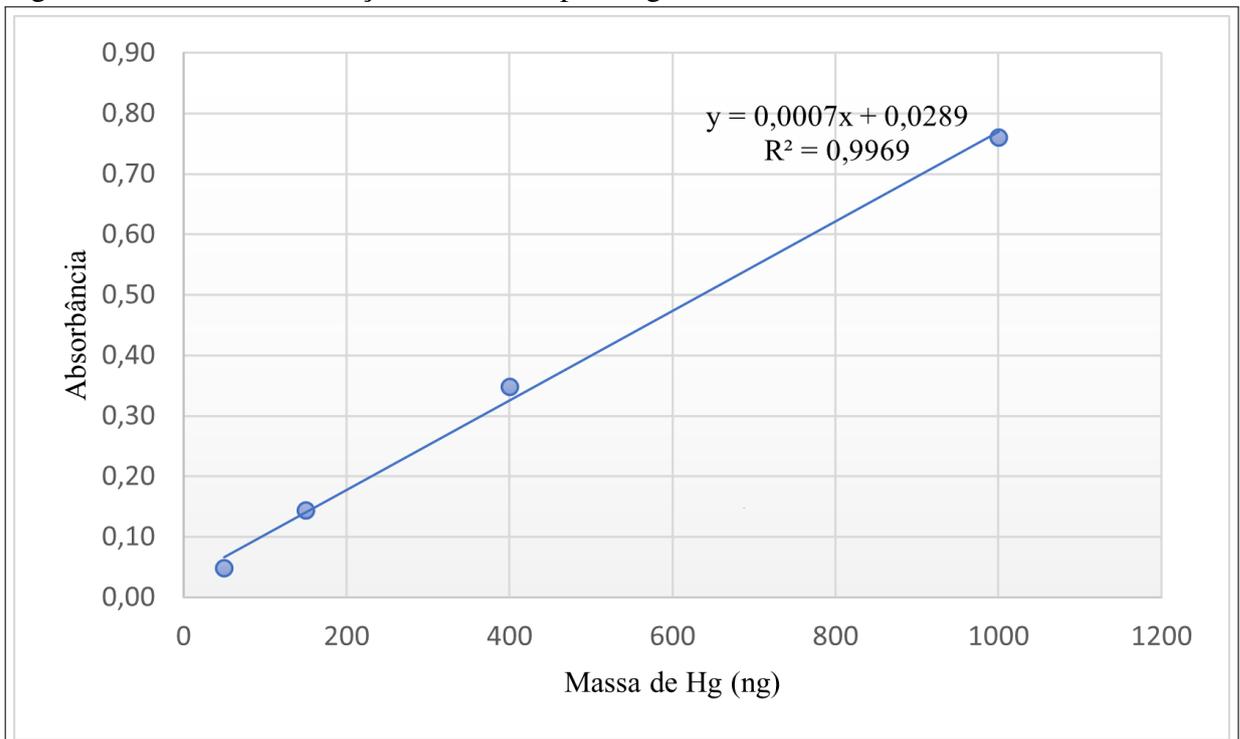
A curva de calibração foi construída por regressão linear dos valores obtidos, com equação da reta  $y = 0,0339x + 0,0394$  e o valor de  $R^2 = 0,9846$  para a curva de calibração da célula 1 e equação da reta  $y = 0,0007x + 0,0289$  e o valor de  $R^2 = 0,9969$  para a curva de calibração da célula 2, ou seja, a segunda curva atingindo o critério exigido de um coeficiente de determinação superior a 0,995 no trabalho de (TORRES *et al.*, 2015). As curvas de calibração informam que o método empregado segue a Lei de Beer e estão representadas nos gráficos abaixo:

Figura 3 – Curva de calibração da célula 1 para Hg obtida via TDA-AAS



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4 – Curva de calibração da célula 2 para Hg obtida via TDA-AAS

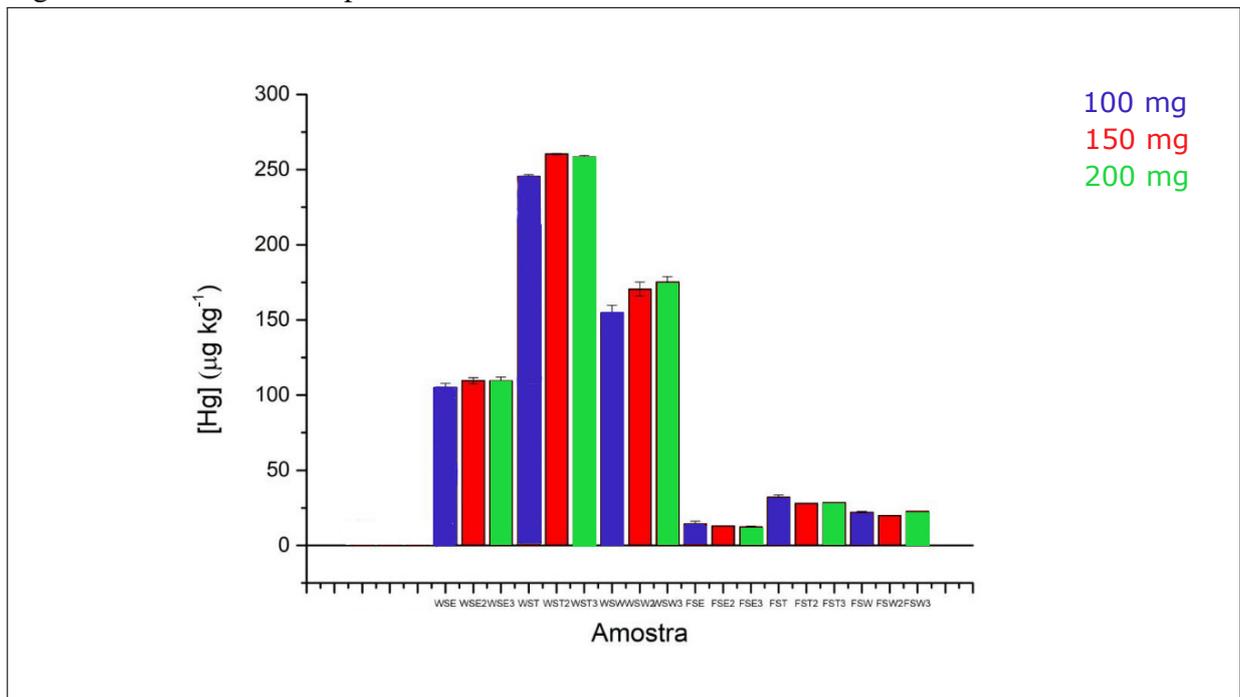


Fonte: Elaborado pelo autor

## 5.2 Determinação de Hg em amostras de camarão por TDA-AAS

Os resultados das determinações de Hg em camarão selvagem e de cativeiro, assim como as frações de tecido e exoesqueleto, estão apresentados na Figura 5. A fim de avaliar a influência da massa de amostra na determinação de Hg, estudou-se o emprego de 100, 125 e 150 mg de amostra.

Figura 5 – Dados obtidos por meio da análise de mercúrio total



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o tratamento de dados usou-se a análise de variância (ANOVA) que indica se várias médias vêm da mesma população. Esse procedimento é chamado de teste omnibus, porque testa todo o conjunto de médias de uma só vez (omnibus significa “para todos” em latim). Em um teste ANOVA omnibus, um resultado significativo indica que pelo menos dois grupos diferem um do outro, mas não identifica os grupos que diferem. Assim, uma ANOVA geralmente é seguida por uma análise cujo objetivo é identificar o padrão de diferenças nos resultados. Essa análise geralmente é realizada avaliando-se todos os pares de médias para decidir quais apresentam uma diferença significativa. Essa abordagem é chamada de comparação pareada. Um dos métodos mais comuns de comparação de pares é o teste de Tukey (ABDI; WILLIAMS, 2010).

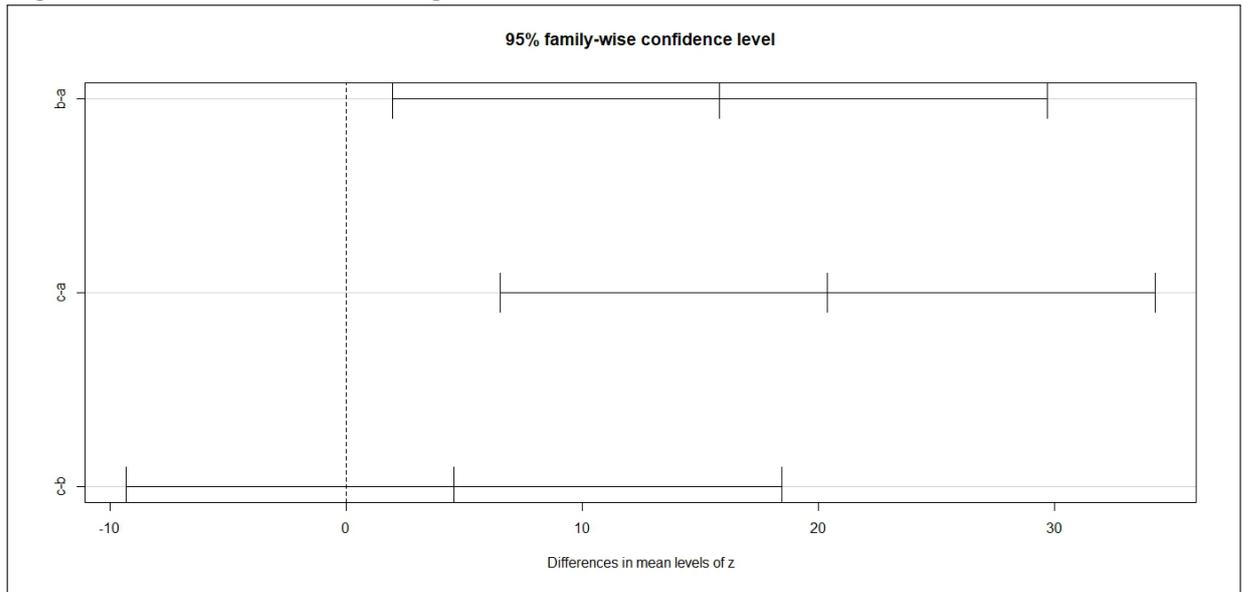
Uma vantagem do teste de Tukey é manter o nível do erro Tipo I (ou seja, encontrar uma diferença quando não existe) igual ao nível alfa escolhido (por exemplo, = 0,05 ou = 0,01). Uma vantagem adicional do teste de Tukey é permitir o cálculo de intervalos de confiança para

as diferenças entre as médias (ABDI; WILLIAMS, 2010).

Para verificar se haveria diferença significativa ou não das diferentes pesagens das amostras de camarão foram aplicados os testes de Tukey pelo (R Core Team, 2022) em todos os resultados obtidos, também foi considerado o teste da ANOVA.

Nos gráficos abaixo as letras a, b e c representam 100, 125 e 150 mg respectivamente.

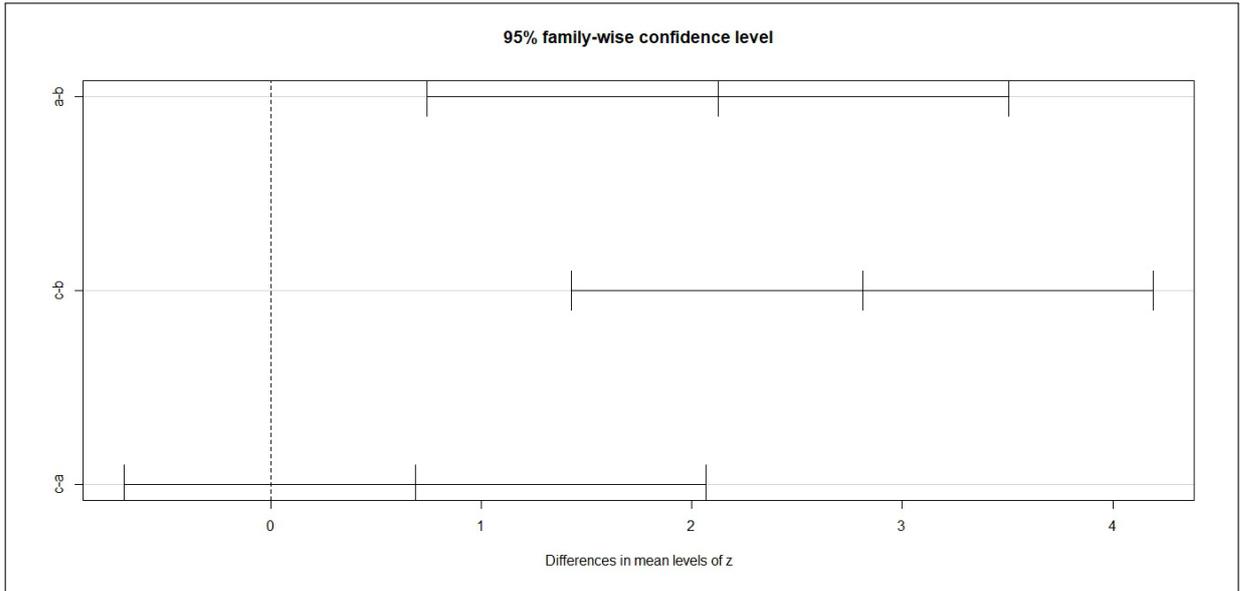
Figura 6 – Gráfico camarão selvagem inteiro



Fonte: Elaborado pelo autor

No gráfico de camarão selvagem inteiro o par de média c-b não apresenta uma diferença significativa, enquanto que os pares de médias b-a e c-a apresentam uma diferença significativa, o que de acordo com a metodologia apresentada indica que há dispersão dos dados. A amostra apresentou diferença com a variação da massa, o que pode estar relacionado a heterogeneidade da amostra. Sabe-se que com um elemento em quantidade pequena, pequenas pesagens são propensas a ter erro, isso porque irá apresentar uma dispersão maior, há necessidade de trabalhar com massas maiores. Neste caso a média da quantidade de mercúrio quantificada na amostra se mostra estatisticamente iguais com massas de amostra a partir de 125 mg.

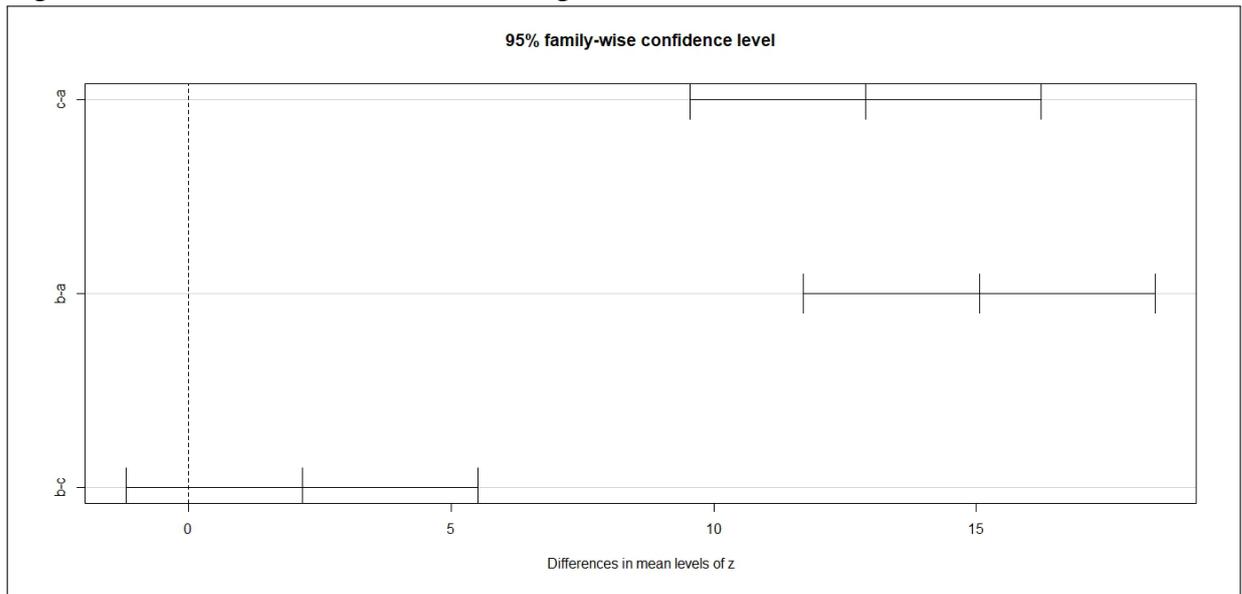
Figura 7 – Gráfico camarão de carcinicultura inteiro



Fonte: Elaborado pelo autor

No gráfico de camarão de carcinicultura inteiro o par de média c-a não apresenta uma diferença significativa, enquanto que os pares de médias a-b e c-b apresentam uma diferença significativa, o que de acordo com a metodologia apresentada indica que há dispersão dos dados. A amostra apresentou diferença com a variação da massa, o que pode estar relacionado a heterogeneidade da amostra. Com um elemento em pequena quantidade, pequenas pesagens vão ser inclinadas a ter erro, isso porque vão apresentar uma dispersão maior, existe a necessidade de trabalhar com massas maiores. Neste caso a média da quantidade de mercúrio quantificada na amostra se mostra estatisticamente igual quando comparado o par de amostras de 100 e 150 mg. Entende-se como um erro do analista ou o próprio fator de heterogeneidade da amostra o peso de 125 mg que é um valor médio entre 100 e 150 mg apresentar diferença significativo quando comparados a estes pesos.

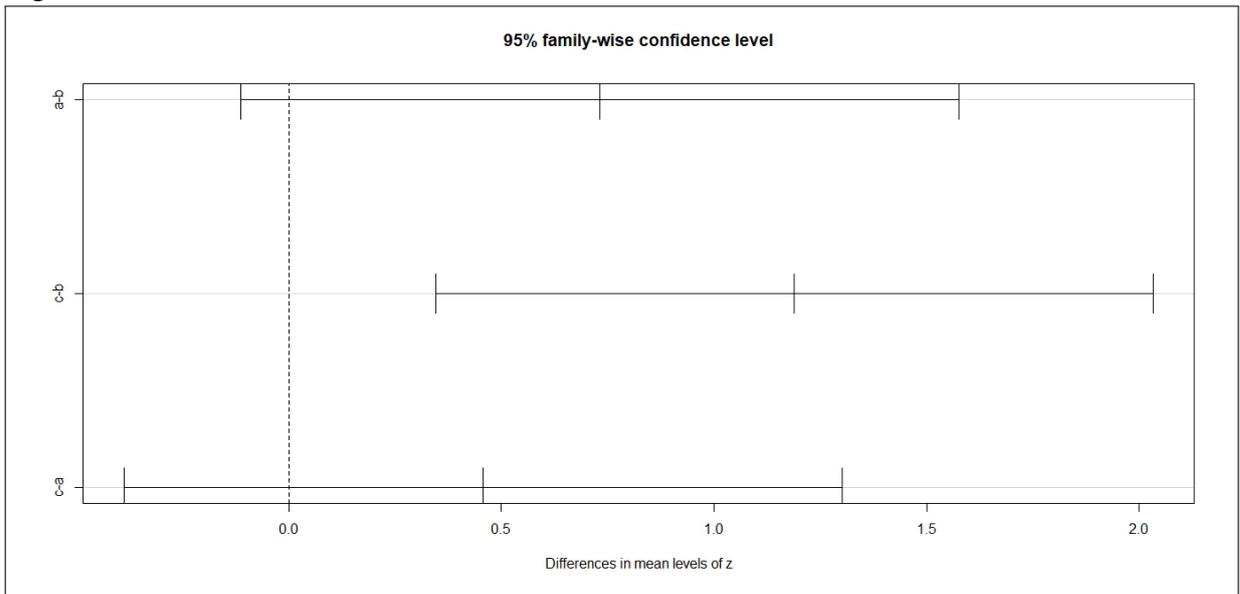
Figura 8 – Gráfico tecido do camarão selvagem



Fonte: Elaborado pelo autor

No gráfico de tecido do camarão selvagem o par de média b-c não apresenta uma diferença significativa, enquanto que os pares de médias c-a e b-a apresentam uma diferença significativa, o que de acordo com a metodologia apresentada indica que há dispersão dos dados. A amostra apresentou diferença com a variação da massa, o que pode estar relacionado a heterogeneidade da amostra. Um elemento presente em quantidade pequena, quando se faz pequenas pesagens da amostra vão ter mais tendência a ter erro, isso porque vão apresentar uma dispersão maior, tem se a necessidade de trabalhar com massas maiores. Neste caso a média da quantidade de mercúrio quantificada na amostra se mostra estatisticamente iguais com massas de amostra a partir de 125 mg.

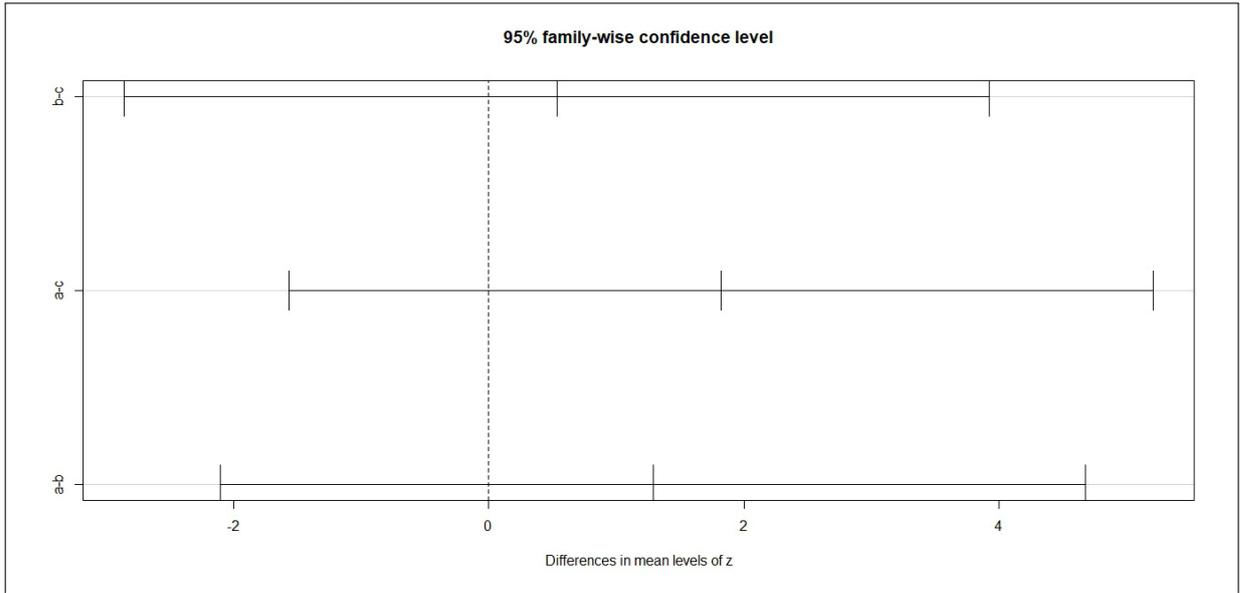
Figura 9 – Gráfico tecido do camarão de carcinicultura



Fonte: Elaborado pelo autor

No gráfico de tecido do camarão de carcinicultura os pares de médias a-b e c-a não apresentam uma diferença significativa, enquanto que o par de média c-b apresenta uma diferença significativa. De acordo com a metodologia apresentada indica que há dispersão dos dados quando se compara o par de massas 125 e 150mg, no entanto os pares 100 e 125 mg; e 100 e 150 mg não apresentam. A amostra apresenta diferença com a variação da massa, o que indica que pode estar relacionado a heterogeneidade da amostra. Compreende-se que um elemento em quantidade pequena, pequenas pesagens vão ser propensas a ter erro, isso porque vão apresentar uma dispersão maior, há necessidade de trabalhar com massas maiores. Neste caso a média da quantidade de mercúrio quantificada na amostra se mostra estatisticamente igual quando comparado o par de amostras de 100 e 125 mg; e 100 e 150 mg. Entende-se como um erro do analista ou o próprio fator de heterogeneidade da amostra o par de média 125-150 mg apresentar diferença significativo visto que os pares 100-125 mg e 100-150 mg não apresentaram.

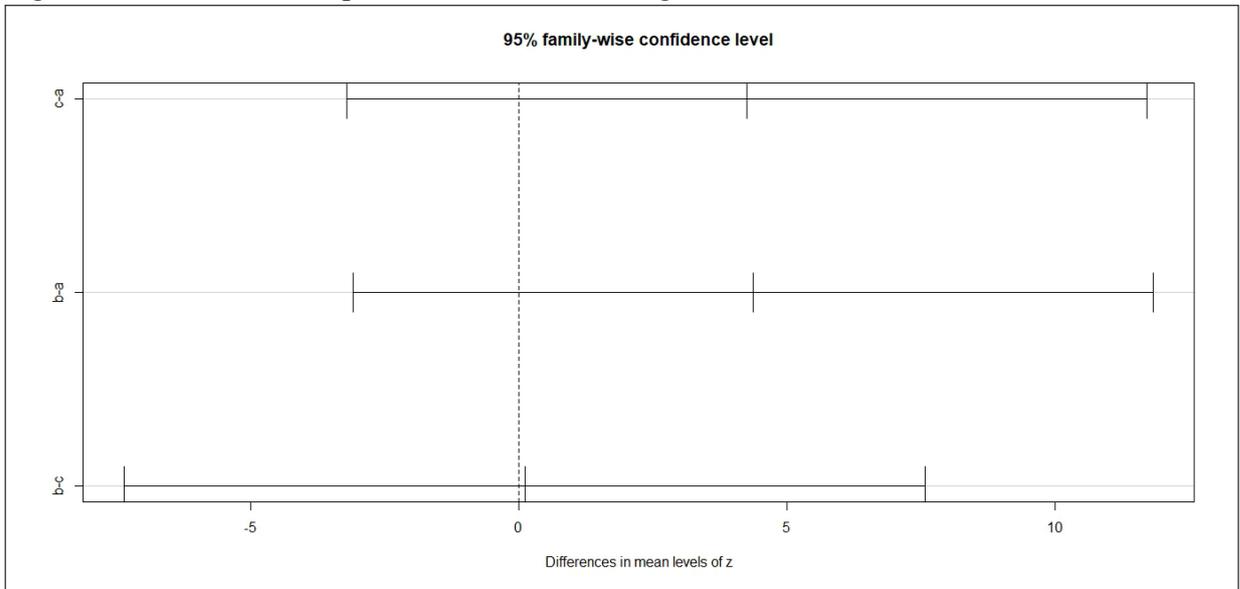
Figura 10 – Gráfico exoesqueleto do camarão de carcinicultura



Fonte: Elaborado pelo autor

No gráfico do exoesqueleto do camarão de carcinicultura os pares de médias não apresentam uma diferença significativa, o que de acordo com a metodologia apresentada, indica que não há dispersão dos dados. A média da quantidade de mercúrio quantificada na amostra se mostra estatisticamente iguais com massas de amostra a partir de 100 mg.

Figura 11 – Gráfico exoesqueleto do camarão selvagem



Fonte: Elaborado pelo autor

No gráfico do exoesqueleto do camarão selvagem os pares de médias não apresentam uma diferença significativa, o que de acordo com a metodologia apresentada, indica que não há dispersão dos dados. A média da quantidade de mercúrio quantificada na amostra se mostra

estatisticamente iguais com massas de amostra a partir de 100 mg.

Observando o gráfico de barras da Figura 5 e os testes de Tukey das amostras de camarão, viu-se a necessidade de utilizar massas maiores de amostra de camarão devido possivelmente à baixa concentração do analito em estudo e da heterogeneidade da amostra. Desta forma, escolheu-se trabalhar com a massa de 150 mg de amostra.

As amostras de camarão selvagem e camarão de carcinicultura foram pesadas antes e depois da liofilização. Os dados obtidos estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Dados obtidos por pesagem das amostras antes e depois da liofilização.

Amostras	Peso seco (g)	Peso úmido (g)	Peso seco/Peso úmido
Camarão selvagem inteiro	238,02	933,89	0,25
Camarão de carcinicultura inteiro	269,97	943,76	0,29
Tecido de camarão selvagem	121,28	414,89	0,29
Tecido de camarão de carcinicultura	127,54	503,59	0,25
Exoesqueleto de camarão selvagem	114,11	428,31	0,27
Exoesqueleto de camarão de carcinicultura	122,93	412,78	0,30

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 3 contém as médias das amostras pesadas com 150 mg. Observa-se que o desvio-padrão relativo das amostras não representa mais que 10% dos resultados de suas médias, por essa razão escolheu-se o peso de 150 mg para as amostras.

Tabela 3 – Concentração de mercúrio em amostras de camarão, matéria seca, por TDA-AAS. (média  $\pm$  s, n=3)

Amostra	Hg ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
camarão selvagem inteiro	175,07 $\pm$ 3,81
camarão de carcinicultura inteiro	22,73 $\pm$ 0,27
tecido de camarão selvagem	258,20 $\pm$ 1,34
tecido de camarão de carcinicultura	29,77 $\pm$ 0,28
exoesqueleto de camarão selvagem	109,45 $\pm$ 2,57
exoesqueleto de camarão de carcinicultura	12,47 $\pm$ 0,41

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados escolhidos foram corrigidos com os fatores de pré-concentração. Os dados obtidos estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 – Concentração de mercúrio em amostras de camarão, por TDA-AAS.

Amostra	Hg ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
camarão selvagem inteiro	44,62
camarão de carcinicultura inteiro	6,50
tecido de camarão selvagem	75,47
tecido de camarão de carcinicultura	7,54
exoesqueleto de camarão selvagem	29,16
exoesqueleto de camarão de carcinicultura	3,71

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece como limite máximo tolerado (LMT)  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  de Hg (ANVISA, 2021). O trabalho desenvolvido indica que todas as amostras têm concentrações inferiores aos valores limites estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

Em estudos com o camarão de carcinicultura, *Litopenaeus vannamei*, a concentração de Hg encontrada foi de  $0,043 \text{ ppm}$  de Hg e  $0,054 \text{ ppm}$  de Hg em períodos de estiagem e chuvas respectivamente (FERNANDES *et al.*, 2007), isso é uma ordem de magnitude maior do que os achados para camarões de carcinicultura inteiros neste trabalho, apesar de serem da mesma espécie. As amostras neste trabalho foram coletadas na estação chuvosa e apresentaram  $0,0057 \text{ ppm}$ . O camarão de carcinicultura também pode ter diferentes condições de crescimento com diferentes rações e diferentes práticas de cultivo e manejo alimentar (TACON *et al.*, 2013) dependendo da fazenda, o que pode explicar essa discrepância.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece como limite máximo tolerado (LMT)  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  de Hg (ANVISA, 2021). No entanto, todas as frações de camarão, com exceção das vísceras, podem ser utilizadas para consumo humano. Assim, mesmo que a concentração de Hg encontrada no camarão de carcinicultura neste estudo esteja de acordo com os limites estabelecidos assim como o camarão selvagem, é importante analisar suas diferentes partes de organismo marinho. O tecido é a parte mais comestível do camarão e essa parte está dentro da legislação. O exoesqueleto apesar de ser pouco utilizado, no entanto alguns preparos culinários usam a casca para dar sabor aos pratos, como é o caso no preparo do caldo de camarão, é importante analisar, mesmo que muitas vezes a casca seja dispensada. As concentrações de mercúrio no exoesqueleto do camarão tanto no de carcinicultura como no selvagem são baixas quando comparadas às outras amostras, o que é curioso já que a carapaça é constituída por quitina que consegue adsorver metais como o Hg, então deveria apresentar maior concentração desse metal, diante disso pode se deduzir que a baixa concentração se

deve, provavelmente, porque ao longo da vida do camarão ele troca de carapaça e por isso sua bioacumulação não é tanta no exoesqueleto.

De forma geral ao observar os valores da concentração de Hg em camarões selvagens e camarões de carcinicultura nota-se que os camarões selvagens apresentam maior concentração de Hg. Sabe-se que o camarão selvagem tem uma alimentação diversa pela sua característica bentônica e detritívora, esse traço pode justificar sua concentração pela bioacumulação de Hg enquanto o camarão de carcinicultura possui alimentação controlada.

Esses resultados sugerem que as condições de crescimento, bem como as espécies biológicas podem influenciar a concentração de Hg. Isso torna obrigatório o monitoramento da concentração de Hg para segurança alimentar.

## 6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Pode se concluir com o trabalho que o método para determinação de Hg em camarão se mostrou capaz de medir a concentração deste elemento no animal e que as concentrações presentes nas amostras de camarão se encontraram dentro do limite condicionado pela legislação a partir da curva de calibração e da determinação por meio do DMA-80 validando o método por meio do teste de Tukey.

É sugerido pesquisas futuras relacionadas a especiação de metilmercúrio em crustáceos.

As amostras foram adquiridas em abril de 2019, isto é, antes do derramamento de óleo. É sugerido a realização de um estudo posterior para comparar os teores de Hg antes e após, já que o óleo cru pode ser uma fonte potencial de Hg.

## REFERÊNCIAS

- ABDI, H.; WILLIAMS, L. J. Newman-keuls test and tukey test. **Encyclopedia of research design**, Sage Thousand Oaks, CA, v. 2, p. 897–902, 2010.
- ANVISA. **Ministério da Saúde INSTRUÇÃO NORMATIVA - IN N° 88, DE 26 DE MARÇO**. Brasil, 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/instrucao-normativa-in-n-88-de-26-de-marco-de-2021-311655598>. Acesso em: 30 jun. 2022.
- ATSDR. **Toxicological profile for mercury**. Atlanta, GA, 1999.
- BAEYENS, W. Speciation of mercury in different compartments of the environment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Elsevier, v. 11, n. 7, p. 245–254, 1992.
- BAKIR, F.; DAMLUJI, S. F.; AMIN-ZAKI, L.; MURTADHA, M.; KHALIDI, A.; AL-RAWI, N.; TIKRITI, S.; DHAHIR, H.; CLARKSON, T.; SMITH, J. *et al.* Methylmercury poisoning in iraq: An interuniversity report. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 181, n. 4096, p. 230–241, 1973.
- BJØRKLUND, G.; AASETH, J.; AJSUVAKOVA, O. P.; NIKONOROV, A. A.; SKALNY, A. V.; SKALNAYA, M. G.; TINKOV, A. A. Molecular interaction between mercury and selenium in neurotoxicity. **Coordination Chemistry Reviews**, Elsevier, v. 332, p. 30–37, 2017.
- CARBONELL, G.; BRAVO, J.; FERNÁNDEZ, C.; TARAZONA, J. A new method for total mercury and methyl mercury analysis in muscle of seawater fish. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, Springer, v. 83, n. 2, p. 210–213, 2009.
- CARRASCO, L.; BARATA, C.; GARCÍA-BERTHOU, E.; TOBIAS, A.; BAYONA, J. M.; DÍEZ, S. Patterns of mercury and methylmercury bioaccumulation in fish species downstream of a long-term mercury-contaminated site in the lower ebro river (ne spain). **Chemosphere**, Elsevier, v. 84, n. 11, p. 1642–1649, 2011.
- CARVALHO, A. R.; PENNINO, M. G.; BELLIDO, J. M.; OLAVO, G. Small-scale shrimp fisheries bycatch: A multi-criteria approach for data-scarce situations. **Marine Policy**, v. 116, p. 103613, 2020.
- CFDA. **National Food Safety Standard for Maximum Levels of Contaminants in Foods (GB 2762-2017)**. China, 2017.
- CLARKSON, T. W. The three modern faces of mercury. **Environmental health perspectives**, v. 110, n. suppl 1, p. 11–23, 2002.
- CLARKSON, T. W.; MAGOS, L.; MYERS, G. J. The toxicology of mercury—current exposures and clinical manifestations. **New England Journal of Medicine**, Mass Medical Soc, v. 349, n. 18, p. 1731–1737, 2003.
- CLARKSON, T. W.; VYAS, J. B.; BALLATORI, N. Mechanisms of mercury disposition in the body. **American journal of industrial medicine**, Wiley Online Library, v. 50, n. 10, p. 757–764, 2007.
- COBB, C. S.; ERNST, E. Systematic review of a marine nutraceutical supplement in clinical trials for arthritis: the effectiveness of the new zealand green-lipped mussel perna canaliculus. **Clinical Rheumatology**, Springer, v. 25, n. 3, p. 275–284, 2006.

COELHO, J.; MIEIRO, C.; PEREIRA, E.; DUARTE, A.; PARDAL, M. Mercury biomagnification in a contaminated estuary food web: effects of age and trophic position using stable isotope analyses. **Marine pollution bulletin**, Elsevier, v. 69, n. 1-2, p. 110–115, 2013.

COMMISSION, E. **Commission Regulation (EC) No. 1881/2006, Setting Maximum Levels for Certain Contaminants in Foodstuffs**. Brussels, Belgium, 2006.

COMMISSION, E. **Commission Regulation (EU) No. 420/2011 Amending Regulation (EC) No. 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs**. Off. J. Eur. Union L 111, 2011.

COSTA, B. S.; CUSTÓDIO, F. B.; DEUS, V. L.; HOYOS, D. C.; GLORIA, M. B. A. Mercury in raw and cooked shrimp and mussels and dietary brazilian exposure. **Food Control**, Elsevier, v. 121, p. 107669, 2021.

COZZOLINO, S. M. F. **Biodisponibilidade de nutrientes**. Barueri, SP: Manole, 2020.

D'ILIO, S.; MAJORANI, C.; PETRUCCI, F.; VIOLANTE, N.; SENOFONTE, O. Method validation for the quantification of as, cd, hg and pb in blood by icp-ms for monitoring purposes. **Analytical Methods**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 12, p. 2049–2054, 2010.

DRISCOLL, C. T.; MASON, R. P.; CHAN, H. M.; JACOB, D. J.; PIRRONE, N. Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects. **Environmental science & technology**, ACS Publications, v. 47, n. 10, p. 4967–4983, 2013.

DUARTE, F. A.; BIZZI, C. A.; ANTES, F. G.; DRESSLER, V. L.; FLORES, É. M. de M. Organic, inorganic and total mercury determination in fish by chemical vapor generation with collection on a gold gauze and electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Elsevier, v. 64, n. 6, p. 513–519, 2009.

EFSA. Scientific opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food. **EFSA Journal 2012**, EFSA, 2012.

EPA. **Method 7473: Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry**. Washington, DC, 2007.

EPA. **National Recommended Water Quality Criteria - Aquatic Life Criteria Table**. Washington, DC, USA, 2022. Environmental Protection Agency. Disponível em: <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table>. Acesso em: 11 jul. 2022.

FANG, G.-C.; BASU, N.; NAM, D.-H.; YANG, I.-L. Characterization of ambient air particulates and particulate mercury at sha-lu, central taiwan. **Environmental Forensics**, Taylor & Francis, v. 10, n. 4, p. 277–285, 2009.

FAO. **The State of World Fisheries and Aquaculture 2016: Contributing to food security and nutrition for all**. Rome, Italy: FAO, 2016. ISBN 978-92-5-109185-2.

FAO. **Global Aquaculture Production 1950-2020**. Rome, Italy, 2022. FAO Fishery Statistical Collections. Disponível em: <https://www.fao.org/fishery/en/statistics/global-aquaculture-production/query/en>. Acesso em: 11 jul. 2022.

FAO. **The State of World Fisheries and Aquaculture 2022: Towards blue transformation**. Rome, Italy: FAO, 2022. ISBN 978-92-5-136364-5.

- FERNANDES, G. L.; NUNES, M. L. P.; LUSTOSA-NETO, A. D.; BARBOSA, J. M. Ocorrência de mercúrio em camarões em diferentes ambientes aquáticos. **Revista Brasileira de Engenharia de Pesca**, v. 2, n. 3, p. 49–56, 2007.
- FRANÇA, N. F. C.; MORAES, A. B. de; CARVALHO-BATISTA, A.; MELO, M. C. R. B. de; LÓPEZ-GRECO, L.; MANTELATTO, F. L.; FREIRE, F. A. de M. Farfantepenaeus subtilis (pérez-farfante, 1967) and f. brasiliensis (latreille, 1817) (decapoda, penaeidae): Ontogenetic comparison using the combined analysis of secondary sexual characters and molecular markers. **Fisheries Research**, v. 216, p. 89–95, 2019.
- GRANDJEAN, P.; HERZ, K. T. Methylmercury and brain development: imprecision and underestimation of developmental neurotoxicity in humans. **Mount Sinai Journal of Medicine: A Journal of Translational and Personalized Medicine**, Wiley Online Library, v. 78, n. 1, p. 107–118, 2011.
- GREALIS, E.; HYNES, S.; O'DONOGHUE, C.; VEGA, A.; Van Osch, S.; TWOMEY, C. The economic impact of aquaculture expansion: An input-output approach. **Marine Policy**, v. 81, p. 29–36, 2017.
- HARADA, M. Congenital minamata disease: intrauterine methylmercury poisoning. **Teratology**, Wiley Online Library, v. 18, n. 2, p. 285–288, 1978.
- HARADA, M. Minamata disease: methylmercury poisoning in japan caused by environmental pollution. **Critical reviews in toxicology**, Taylor & Francis, v. 25, n. 1, p. 1–24, 1995.
- HARADA, M.; NAKANISHI, J.; YASODA, E.; CONCEICÃO, N. P. Maria da; OIKAWA, T.; GUIMARÃES, G. de A.; CARDOSO, B. da silva; KIZAKI, T.; OHNO, H. Mercury pollution in the tapajos river basin, amazon: mercury level of head hair and health effects. **Environment international**, Elsevier, v. 27, n. 4, p. 285–290, 2001.
- JACOBS, S.; SIOEN, I.; JACXSENS, L.; DOMINGO, J. L.; SLOTH, J. J.; MARQUES, A.; VERBEKE, W. Risk assessment of methylmercury in five european countries considering the national seafood consumption patterns. **Food and Chemical Toxicology**, Elsevier, v. 104, p. 26–34, 2017.
- KAYA, G.; TURKOGLU, S. Bioaccumulation of heavy metals in various tissues of some fish species and green tiger shrimp (penaeus semisulcatus) from iskenderun bay, turkey, and risk assessment for human health. **Biological Trace Element Research**, Springer, v. 180, n. 2, p. 314–326, 2017.
- KEHRIG, H. A.; SEIXAS, T. G.; BENEDITTO, A. P. M. D.; MALM, O. Selenium and mercury in widely consumed seafood from south atlantic ocean. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Elsevier, v. 93, p. 156–162, 2013.
- KRISHNA, M. B.; RANJIT, M.; KARUNASAGAR, D.; ARUNACHALAM, J. A rapid ultrasound-assisted thiourea extraction method for the determination of inorganic and methyl mercury in biological and environmental samples by cvaas. **Talanta**, Elsevier, v. 67, n. 1, p. 70–80, 2005.
- KUBTIZA, F. Aquicultura no brasil: Principais espécies, áreas de cultivo, rações, fatores limitantes e desafios. *Panorama da Aquicultura*, 2015.

- LACERDA, L.; SANTOS, J.; MADRID, R. Copper emission factors from intensive shrimp aquaculture.
- LACERDA, L. D. d.; SOARES, T.; COSTA, B.; GODOY, M. Mercury emission factors from intensive shrimp aquaculture and their relative importance to the jaguaribe river estuary, ne brazil. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, Springer, v. 87, n. 6, p. 657–661, 2011.
- LEÓN-CAÑEDO, J.; ALARCÓN-SILVAS, S.; FIERRO-SAÑUDO, J.; MARISCAL-LAGARDA, M.; DÍAZ-VALDÉS, T.; PÁEZ-OSUNA, F. Assessment of environmental loads of cu and zn from intensive inland shrimp aquaculture. **Environmental monitoring and assessment**, Springer, v. 189, n. 2, p. 1–8, 2017.
- LEÓN-CAÑEDO, J. A.; ALARCÓN-SILVAS, S. G.; FIERRO-SAÑUDO, J. F.; OCA, G. A. R.-M. de; PARTIDA-RUVALCABA, L.; DÍAZ-VALDÉS, T.; PÁEZ-OSUNA, F. Mercury and other trace metals in lettuce (*lactuca sativa*) grown with two low-salinity shrimp effluents: accumulation and human health risk assessment. **Science of the Total Environment**, Elsevier, v. 650, p. 2535–2544, 2019.
- LEÓN-CAÑEDO, J. A.; ALARCÓN-SILVAS, S. G.; FIERRO-SAÑUDO, J. F.; Rodríguez-Montes de Oca, G. A.; PARTIDA-RUVALCABA, L.; DÍAZ-VALDÉS, T.; PÁEZ-OSUNA, F. Mercury and other trace metals in lettuce (*lactuca sativa*) grown with two low-salinity shrimp effluents: Accumulation and human health risk assessment. **Science of The Total Environment**, v. 650, p. 2535–2544, 2019. ISSN 0048-9697.
- LUND, E. K. Health benefits of seafood; is it just the fatty acids? **Food chemistry**, Elsevier, v. 140, n. 3, p. 413–420, 2013.
- LUOMA, S. N.; RAINBOW, P. S. *et al.* **Metal contamination in aquatic environments: science and lateral management**. [S. l.]: Cambridge university press, 2008.
- MAGGI, C.; BERDUCCI, M. T.; BIANCHI, J.; GIANI, M.; CAMPANELLA, L. Methylmercury determination in marine sediment and organisms by direct mercury analyser. **Analytica Chimica Acta**, Elsevier, v. 641, n. 1-2, p. 32–36, 2009.
- MASON, R.; FITZGERALD, W.; MOREL, F. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, n. 15, p. 3191–3198, 1994. ISSN 0016-7037.
- MATOS, W. O.; da Silva, F. L.; SINAVIWAT, S.; MENZIES, E. J.; RAAB, A.; KRUPP, E. M.; FELDMANN, J. Wild shrimp have an order of magnitude higher arsenic concentrations than farmed shrimp from brazil illustrating the need for a regulation based on inorganic arsenic. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 71, p. 126968, 2022.
- MAULVAULT, A. L.; CARDOSO, C.; NUNES, M. L.; MARQUES, A. Risk–benefit assessment of cooked seafood: Black scabbard fish (*aphanopus carbo*) and edible crab (*cancer pagurus*) as case studies. **Food Control**, Elsevier, v. 32, n. 2, p. 518–524, 2013.
- MAURICIO, A. d. Q.; LINS, E. S.; ALVARENGA, M. B. A national residue control plan from the analytical perspective—the brazilian case. **analytica chimica acta**, Elsevier, v. 637, n. 1-2, p. 333–336, 2009.

MIEKELEY, N.; AMATO, M. O. Fast hg determination in biological samples by icp-ms using minitube furnace catalytic combustion (mfcc). **ATOMIC SPECTROSCOPY-NORWALK CONNECTICUT-**, *ATOMIC SPECTROSCOPY*, v. 18, p. 186–191, 1997.

MILESTONE. **DMA-80 evo**: Operator manual ma213. Italy, 2019. 1-159 p.

MILESTONE. **Application report DMA-80 evo**: The determination of total mercury in fish biological tissues using direct analysis for mercury detection. Italy, 2021. 1-4 p.

MONASTERO, R.; KARIMI, R.; SILBERNAGEL, S.; MELIKER, J. Demographic profiles, mercury, selenium, and omega-3 fatty acids in avid seafood consumers on long island, ny. **Journal of community health**, Springer, v. 41, n. 1, p. 165–173, 2016.

MPA. **Boletim estatístico da pesca e aquicultura**. Brasil, Brasília, 2012.

NETO, A. N.; COSTA, L. M.; KIKUCHI, A.; FURTADO, D.; ARAUJO, M.; MELO, M. Method validation for the determination of total mercury in fish muscle by cold vapour atomic absorption spectrometry. **Food Additives & Contaminants: Part A**, Taylor & Francis, v. 29, n. 4, p. 617–624, 2012.

NORTJE, J. Determination of total mercury in sorbent tubes using direct mercury analysis. **American Laboratory**, v. 40, n. 14, 2008.

OUTRIDGE, P. M.; MASON, R. P.; WANG, F.; GUERRERO, S.; HEIMBÜRGER-BOAVIDA, L. E. Updated global and oceanic mercury budgets for the united nations global mercury assessment 2018. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 20, p. 11466–11477, 2018.

PATRICK, L. Mercury toxicity and antioxidants: part i: role of glutathione and alpha-lipoic acid in the treatment of mercury toxicity.(mercury toxicity). **Alternative Medicine Review**, Thorne Research Inc., v. 7, n. 6, p. 456–472, 2002.

PÁEZ-OSUNA, F.; BORREGO, S. Álvarez; RUIZ-FERNÁNDEZ, A. C.; GARCÍA-HERNÁNDEZ, J.; JARA-MARINI, M. E.; BERGÉS-TIZNADO, M. E.; PIÑÓN-GIMATE, A.; ALONSO-RODRÍGUEZ, R.; SOTO-JIMÉNEZ, M. F.; FRÍAS-ESPERICUETA, M. G.; RUELAS-INZUNZA, J. R.; GREEN-RUIZ, C. R.; OSUNA-MARTÍNEZ, C. C.; SANCHEZ-CABEZA, J.-A. Environmental status of the gulf of california: A pollution review. **Earth-Science Reviews**, v. 166, p. 181–205, 2017.

R Core Team. **R: A Language and Environment for Statistical Computing**. Vienna, Austria, 2022. Disponível em: <https://www.R-project.org/>.

RALSTON, N. V.; KANEKO, J. J.; RAYMOND, L. J. Selenium health benefit values provide a reliable index of seafood benefits vs. risks. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, Elsevier, v. 55, p. 50–57, 2019.

RALSTON, N. V.; RAYMOND, L. J. Mercury's neurotoxicity is characterized by its disruption of selenium biochemistry. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects**, Elsevier, v. 1862, n. 11, p. 2405–2416, 2018.

RAMÍREZ-ROCHÍN, J.; CAMPA-CÓRDOVA Ángel I.; FRÍAS-ESPERICUETA, M. G.; FREGOSO-LÓPEZ, M. G.; LUIS-VILLASEÑOR, I. E.; PÁEZ-OSUNA, F. Acute mercury toxicity and bioconcentration in shrimp *litopenaeus vannamei* juveniles: Effect of low salinity and chemical speciation. **Science of The Total Environment**, v. 758, p. 144025, 2021.

RIBEIRO, R.; GERMANO, A. Development and validation of a method for the determination of hg in animal tissues (equine muscle, bovine kidney and swine kidney, and poultry muscle) by direct mercury analysis (dma). **Microchemical Journal**, Elsevier, v. 121, p. 237–243, 2015.

RODRIGUES, J. L.; TORRES, D. P.; SOUZA, V. C. de O.; BATISTA, B. L.; SOUZA, S. S. de; CURTIUS, A. J.; JR, F. B. Determination of total and inorganic mercury in whole blood by cold vapor inductively coupled plasma mass spectrometry (cv icp-ms) with alkaline sample preparation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Royal Society of Chemistry, v. 24, n. 10, p. 1414–1420, 2009.

SILVA, E.; VIANA, Z.; ONOFRE, C.; KORN, M.; SANTOS, V. Distribution of trace elements in tissues of shrimp species *litopenaeus vannamei* (boone, 1931) from bahia, brazil. **Brazilian Journal of Biology**, SciELO Brasil, v. 76, p. 194–204, 2016.

SILVA, M. dos S. **Determinação de mercúrio total em águas do estado do Ceará por análise direta empregando espectrometria de absorção atômica com amalgamação e decomposição térmica**. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso (graduação)) – Centro de Ciências, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA: CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2022.

SMITH, K. L.; GUENTZEL, J. L. Mercury concentrations and omega-3 fatty acids in fish and shrimp: preferential consumption for maximum health benefits. **Marine pollution bulletin**, Elsevier, v. 60, n. 9, p. 1615–1618, 2010.

SPILLER, H. A. Rethinking mercury: the role of selenium in the pathophysiology of mercury toxicity. **Clinical toxicology**, Taylor & Francis, v. 56, n. 5, p. 313–326, 2018.

SUPLICY, F. M. A review of the multiple benefits of mussel farming. **Reviews in Aquaculture**, Wiley Online Library, v. 12, n. 1, p. 204–223, 2020.

SZKODA, J.; ŻMUDZKI, J.; NAWROCKA, A.; KMIĘCIK, M. *et al.* Assessment of toxic elements contamination of game animals in poland in 2001-2012. **Medycyna Weterynaryjna**, Polskie Towarzystwo Nauk Weterynaryjnych, v. 69, n. 9, p. 555–559, 2013.

TACON, A. G.; FORSTER, I. P. Aquafeeds and the environment: policy implications. **Aquaculture**, Elsevier, v. 226, n. 1-4, p. 181–189, 2003.

TACON, A. G.; HASAN, M. R. Global synthesis of feeds and nutrients for sustainable aquaculture development. **FAO Fisheries Technical Paper**, FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION, v. 497, p. 3, 2007.

TACON, A. G.; JORY, D.; NUNES, A. *et al.* Shrimp feed management: issues and perspectives. **On-farm feeding and feed management in aquaculture**, Rome FAO, v. 583, p. 481–488, 2013.

TORRES, D.; MARTINS-TEIXEIRA, M.; SILVA, E.; QUEIROZ, H. Method development for the control determination of mercury in seafood by solid-sampling thermal decomposition amalgamation atomic absorption spectrometry (tda aas). **Food Additives & Contaminants: Part A**, Taylor & Francis, v. 29, n. 4, p. 625–632, 2012.

TORRES, D. P.; MARTINS-TEIXEIRA, M. B.; CADORE, S.; QUEIROZ, H. M. Method validation for control determination of mercury in fresh fish and shrimp samples by solid

sampling thermal decomposition/amalgamation atomic absorption spectrometry. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, Taylor & Francis, v. 50, n. 7, p. 514–522, 2015.

VICKERS, N. J. Animal communication: when i'm calling you, will you answer too? **Current biology**, Elsevier, v. 27, n. 14, p. R713–R715, 2017.

WHO. **Preventing disease through healthy environment: exposure to mercury: a major public health concern**. World Health Organization Mercury Flye, 2007.

WILLIE, S. *et al.* Determination of total mercury in biological tissues by flow injection cold vapour generation atomic absorption spectrometry following tetramethylammonium hydroxide digestion. **Analyst**, Royal Society of Chemistry, v. 123, n. 6, p. 1215–1218, 1998.

WILLIE, S. N.; GRÉGOIRE, D. C.; STURGEON, R. E. Determination of inorganic and total mercury in biological tissues by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analyst**, Royal Society of Chemistry, v. 122, n. 8, p. 751–754, 1997.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Nutrition and Food Security Programme**. World Malar Rep., 2010.

YANG, L.; ZHANG, Y.; WANG, F.; LUO, Z.; GUO, S.; STRÄHLE, U. Toxicity of mercury: Molecular evidence. **Chemosphere**, Elsevier, v. 245, p. 125586, 2020.