



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

YANN LUCAS MACIEL DE MOURA

**QUANTIFICAÇÃO DE MERCÚRIO EM ALGAS MARINHAS DO ESTADO DO
CEARÁ POR ANÁLISE DIRETA: UMA COMPARAÇÃO SAZONAL**

FORTALEZA

2023

YANN LUCAS MACIEL DE MOURA

QUANTIFICAÇÃO DE MERCÚRIO EM ALGAS MARINHAS DO ESTADO DO CEARÁ
POR ANÁLISE DIRETA: UMA COMPARAÇÃO SAZONAL

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^a. Dra. Wladiana Oliveira Matos.

FORTALEZA

2023

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)

Moura, Yann Lucas Maciel de.

Quantificação de mercúrio em algas marinhas do estado do Ceará por análise direta : uma comparação sazonal / Yann Lucas Maciel de Moura. – 2023.
42 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2023.

Orientação: Profa. Dra. Wladiana Oliveira Matos.

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

1. Mercúrio. 2. Algas. 3. Análise direta de mercúrio. 4. TDA-AAS. 5. Sazonalidade. I. Título.
CDD 540

YANN LUCAS MACIEL DE MOURA

QUANTIFICAÇÃO DE MERCÚRIO EM ALGAS MARINHAS DO ESTADO DO CEARÁ
POR ANÁLISE DIRETA: UMA COMPARAÇÃO SAZONAL

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: 17/07/2023.

BANCA EXAMINADORA

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

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

Prof. Dr. Francisco Luan Fônsaca da Silva
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

À minha mãe, Jane Eyre.

AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente, pela minha vida e saúde, por me trazer esperança e força em meio às dificuldades.

À minha mãe, Jane Eyre, por sempre acreditar e investir em mim, por ser a base de todas as minhas conquistas.

À prof. Dr. Wladiana Oliveira Matos e ao Dr. Ari Clecius Alves de Lima por terem aceitado ser meus orientadores em minha tese de conclusão de curso.

Ao prof. Dr. Francisco Luan Fônseca da Silva, tanto por aceitar ser parte da minha banca, como também por toda a assistência dada durante o curso, se fazendo sempre disponível para tirar dúvidas e dar sugestões.

À minha irmã, Amanda Téssia, por todo o apoio fornecido e todos os incentivos ao longo de minha formação.

À minha madrinha, Maria Auxiliadora, e seu marido, Francisco Gomes, por terem sido peça fundamental no meu crescimento, sempre me auxiliando e acreditando em meu sucesso.

À minha prima, Imelda Maria, por cuidar de mim desde a infância e oferecer suporte sempre que necessário.

À Carol, Laís, Alana, Victoria, Maria Paula, Vinicius, Leandro, Gustavo, Layson, Williams e Gabriel, por se fazerem sempre presentes e estarem ao meu lado, nos piores e melhores momentos, mesmo com toda a correria do dia a dia.

Às amizades feitas durante o curso: Ellen, Wagner, Giovanna, Michel, Clara, Lauren, Vitoria, Nicolas e Luan, por todos os momentos de descontração, por muitas vezes transformarem os dias pesados em dias mais leves, sem vocês chegar até aqui não seria possível.

"Ciência e vida cotidiana não podem e não
devem ser separadas." (Rosalind Franklin)

RESUMO

O mercúrio (Hg) é um metal pesado tóxico que pode estar presente no meio ambiente de várias formas, sua fonte inclui processos naturais, atividades industriais, mineração, entre outros. Em ambientes aquáticos, a contaminação por Hg tem sido um verdadeiro incômodo no mundo moderno, pois afeta tanto os ecossistemas quanto a saúde humana. Desempenhando um papel vital no meio marinho como produtores primários, as populações de algas têm sido usadas para monitorar o grau de poluição num ambiente aquático, podendo elas acumular metais pesados em suas estruturas, afetando a saúde e o desenvolvimento dos seres de níveis tróficos superiores, inclusive a de humanos. Deste modo, torna-se de extrema importância analisar Hg, contudo, sua análise é um desafio por em geral estar em baixa concentração nesse tipo de matriz, exigindo um método analítico sensível para sua detecção. Acompanhar o aumento de suas concentrações durante diferentes períodos, em uma determinada região, pode também colaborar com a prevenção da contaminação excessiva. A espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CV AAS) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) são os métodos mais comuns para análise de Hg, contudo, essas técnicas requerem a preparação da amostra antes da análise, implicando uma maior manipulação da amostra, aumentando a possibilidade de erros analíticos, perda de analito, além de demandar um tempo maior de análise. Dessa forma, a análise direta é uma alternativa a essas técnicas, pois dispensa a etapa de preparo de amostra, reduz a geração de resíduos perigosos, restringe a ocorrência de erros analíticos, apresentando um menor tempo de análise. O objetivo deste trabalho foi determinar Hg em amostras de algas marinhas utilizando espectrometria de absorção atômica por amalgamação de decomposição térmica (TDA-AAS) pelo método de análise direta, fazendo um comparativo entre as concentrações encontradas e a sazonalidade local. Foram analisadas 6 espécies de algas (*Bryothamnion Triquetum*, *Caulerpa Racemosa*, *Hypnea Musciformis*, *Sargassum Vulgare*, *Solieria Filiformes* *Ulva Lactuca*) coletadas em diferentes períodos do ano (período seco e período chuvoso). O método de análise aplicado foi U.S. EPA Method 7473, descrito em outros trabalhos na literatura como uma alternativa comprovada a essas técnicas que requerem preparo de amostra por via úmida. A maior concentração de Hg, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, apresentada no trabalho foi na alga *Sargassum Vulgare*, de 1479 ± 5 , durante o período chuvoso, enquanto que a menor concentração de Hg, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, no trabalho foi da alga *Bryothamnion Triquetum*, de $68,6 \pm 2,2$, durante o período chuvoso.

Palavras-chave: Mércurio; Algas; Análise Direta de Mercúrio; TDA-AAS; Sazonalidade.

ABSTRACT

Mercury (Hg) is a toxic heavy metal that can be present in the environment in many ways, including natural processes, industrial activities, mining, among others. In aquatic environments, Hg contamination has been a real nuisance in the modern world, as it affects both ecosystems and human health. Playing a vital role in the marine environment as primary producers, algal populations have been used to monitor the degree of pollution in an aquatic environment, they can accumulate heavy metals in their structures, affecting the health and development of beings at higher trophic levels, including humans. Thus, it is extremely important to analyze Hg, however, its analysis is a challenge because it is generally in low concentration in this type of matrix, requiring a sensitive analytical method for its detection. Keep track of your growth concentrations during different periods, in a given region, can also collaborate with the prevention of excessive contamination. Vapor atomic absorption spectrometry cold (CV AAS) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) are the most common methods for Hg analysis, however, these techniques require sample preparation prior to analysis, implying greater sample manipulation, increasing the possibility of analytical errors, loss of analyte, in addition to demanding a longer analysis time. In this way, the direct analysis is an alternative to these techniques, as it dispenses with the sample preparation step, reduces the generation of hazardous waste, restricts the occurrence of analytical errors, presenting a shorter analysis time. The objective of this work was to determine Hg in samples of seaweed using decomposition amalgamation atomic absorption spectrometry (TDA-AAS) by the direct analysis method, making a comparison between the concentrations found and the local seasonality. Six species of algae (*Bryothamnion Triquetum*, *Caulerpa Racemosa*, *Hypnea Musciformis*, *Sargassum Vulgare*, *Solieria Filiformes* *Ulva Lactuca*) collected in different periods of the year (dry season and rainy season) were analyzed. The analysis method applied was U.S. EPA Method 7473, described elsewhere in the literature as a proven alternative to those techniques that require wet sample preparation. The highest concentration of Hg, in $\mu\text{g kg}^{-1}$, presented in the work was in the seaweed *Sargassum Vulgare*, from 1479 ± 5 , during the rainy season, while the lowest Hg concentration, in $\mu\text{g kg}^{-1}$, in the study was for the seaweed *Bryothamnion Triquetum*, 68.6 ± 2.2 , during the rainy season.

Keywords: Mercury; Algae; Direct Analysis of Mercury; TDA-AAS; Seasonality.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – O ciclo global do mercúrio	17
Figura 2 – Representação esquemática da cadeia trófica marinha	21
Figura 3 – Analisador Direto de Mercúrio DMA-80 EVO	26
Figura 4 – Diagrama esquemático do DMA-80 EVO de feixe duplo	26
Figura 5 – Curva de calibração da célula 1 para Hg obtida via TDA-AAS	29
Figura 6 – Curva de calibração da célula 2 para Hg obtida via TDA-AAS	29
Figura 7 – Concentração de mercúrio nas amostras de algas em diferentes períodos do ano	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados obtidos pela construção da curva de calibração	28
Tabela 2 – Concentração de mercúrio ($\mu g kg^{-1}$) em material de referência para algas. (média \pm IC)	30
Tabela 3 – Concentração de mercúrio ($\mu g kg^{-1}$) em amostras de algas por TDA-AAS. (média \pm IC, n=3)	31
Tabela 4 – Teste F para as amostras de algas nos diferentes períodos do ano. ($F_{critico} =$ 19,00)	32
Tabela 5 – Teste t-Student para as amostras de algas nos diferentes períodos do ano. ($t_{critico} = 4,30$)	33

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo Geral	15
2.2	Objetivo específico	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1	Mercúrio	16
3.2	Algas Marinhas	18
3.3	Sazonalidade	21
3.4	Legislação	22
3.5	Análise de mercúrio	23
4	METODOLOGIA	25
4.1	Amostras e reagentes	25
4.2	Equipamento	25
4.3	Determinação de Hg por TDA-AAS	27
4.4	Curva de calibração	27
5	RESULTADOS	28
5.1	Curva de calibração	28
5.2	Determinação de Hg em amostras de algas por TDA-AAS	30
6	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	35
	REFERÊNCIAS	36

1 INTRODUÇÃO

Em razão da toxicidade, não-degradação e capacidade de entrar na cadeia alimentar, a crescente quantidade de elementos tóxicos no meio ambiente tem sido um dos fatores de apreensão no mundo moderno (RAJESHKUMAR *et al.*, 2018). Devido ao rápido avanço da indústria e da urbanização, a qualidade da água em muitos locais está cada vez mais comprometida. Deterioração que tem provocado riscos significativos às funções do ecossistema e à saúde humana, tornando-se uma das restrições importantes para o desenvolvimento sustentável da economia social (CUI *et al.*, 2020). Além das fontes naturais, o descarte inapropriado de resíduos, uso de lodo de esgoto para irrigação de terras agrícolas e a aplicação de fertilizantes químicos e pesticidas, são alguns dos exemplos de atividades humanas que causam a contaminação ambiental (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2011).

De modo geral, o consumo de alimentos e água, são fatores que contribuem para a exposição humana a elementos traços. Estudos demonstraram que, com exceção da exposição ocupacional, a ingestão alimentar por meio de alimentos contaminados tornou-se a principal via de ingestão de compostos inorgânicos tóxicos por humanos (BERMUDEZ *et al.*, 2011)(JI *et al.*, 2013).

De natureza acumulativa e permanente no meio ambiente, o mercúrio (Hg) é um dos metais poluentes que causam mais preocupação, sendo considerado um elemento extremamente tóxico para os ecossistemas e seres vivos (LI; HU, 2007). Classificado como não essencial para a nutrição, esse elemento está presente no ambiente naturalmente a partir de emissões vulcânicas, incêndios florestais e intemperismo da crosta terrestre ou de origem antropogênica (LEÓN-CAÑEDO *et al.*, 2019). Seus efeitos na saúde humana são adversos, podendo potencialmente prejudicar a função de qualquer órgão e induzir uma série de sintomas (VIANNA *et al.*, 2019).

As concentrações de Hg na atmosfera e em águas superficiais aumentaram 300-500 e 200% , respectivamente, nos últimos anos devido à intensificação das atividades humanas, em especial, aquelas relacionadas a revolução industrial (MASON *et al.*, 1994) (OUTRIDGE *et al.*, 2018) . Dado que a maioria dos metais mobilizados por fontes humanas são transportados pela atmosfera e escoam por ecossistemas costeiros, onde podem se acumular, as espécies aquáticas são passíveis de experimentar os efeitos tóxicos do Hg (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).

Populações de algas vem sendo observadas como indicadores de equilíbrios ecológi-

cos e alterações nas condições nutricionais naturais, bem como efeitos tóxicos de substâncias originadas de atividades humanas, podendo elas responder prontamente a qualquer alteração do ambiente. Assim, são usadas para monitorar o grau de poluição em um ambiente aquático. Sob este aspecto, a interação algas-metais pesados tem sido tradicionalmente examinada. (MOREIRA, 2007).

Além de fornecerem proteção às zonas costeiras e atuarem como áreas de berçário, as algas desempenham um papel regulador fundamental nos ecossistemas aquosos, sendo fontes de produção primária e secundária (VIEIRA *et al.*, 2017). Para muitos organismos aquáticos as algas marinhas são uma fonte de alimento, suportando serviços de abastecimento para uma ampla gama de invertebrados (HARAM *et al.*, 2020). Além disso, as algas fazem parte do patrimônio cultural e distintivo de cada área, apresentando valor econômico para a sociedade (PACHECO *et al.*, 2020). São geralmente classificadas em dois tipos: as macroalgas e microalgas.

Diferente das plantas, as macroalgas não são vascularizadas, contêm clorofila "a" e apresentam estruturas reprodutivas simples, isto é, sem a proteção de células estéreis. De acordo com a estrutura física, função e ciclo reprodutivo, elas são divididas em três filos: Rhodophyta (algas vermelhas), Phaeophyta (algas pardas) e Chlorophyta (algas verdes) (MAKKAR *et al.*, 2016). Possuem também grandes quantidades de carboidratos, quantidades médias/altas de proteínas e baixas quantidades de lípidos com um teor variável de cinzas minerais. No entanto, sua composição é extremamente variável, dependendo da classe, espécie, dentre outros fatores ambientais. (DOMINGUEZ; LORET, 2019).

Nos organismos aquáticos, o mercúrio pode ser absorvido diretamente ou pode vir através da cadeia alimentar (JUNIOR *et al.*, 2008). De modo que, as algas e plantas aquáticas podem apresentar concentrações poucas vezes maiores do que as da água, peixes que consomem exclusivamente estas algas e plantas têm concentrações algumas vezes maiores que às das algas e plantas, e assim por diante devido a capacidade de biocumulação do Hg na cadeia alimentar (WASSERMAN *et al.*, 2001).

Portanto, fazer o monitoramento do mercúrio no ambiente aquático é de particular interesse de autoridades governamentais, devido aos possíveis prejuízos à saúde que esse elemento pode causar através do consumo de alimentos contaminados. Concomitantemente, acompanhar o aumento dessas concentrações durante as estações do ano em uma determinada região pode colaborar cada vez mais com a prevenção da contaminação excessiva. Esse controle depende diretamente de testes laboratoriais utilizando métodos analíticos precisos e confiáveis.

As técnicas mais utilizadas para a determinação de mercúrio são a espectrometria de absorção atômica por vapor frio (CVAAS), trata-se de uma técnica bastante difundida pela sua rapidez de análise (STYSZKO *et al.*, 2015), bem como a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (MIEKELEY; AMATO, 1997) (WILLIE *et al.*, 1997) (RODRIGUES *et al.*, 2009).

Contudo, esses métodos exigem a preparação das amostras antes da análise, sendo necessário que esteja na forma líquida e o Hg disponível em solução para quantificação, consistindo em técnicas mais laboriosas, de alto custo e que exigem um maior tempo de resposta (RIBEIRO; GERMANO, 2015). Descrita no U.S. EPA Method 7473 (EPA, 2007) como uma boa alternativa às técnicas que requerem preparo de amostras, 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 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)

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Quantificar o teor de Hg em amostras de algas marinhas em diferentes sazonalidades.

2.2 Objetivo específico

- Quantificar Hg em amostras de macroalgas por espectrometria de absorção atômica por amalgamação de decomposição térmica (TDA/AAS);
- Comparar os níveis de mercúrio encontrados nos diferentes períodos climáticos;
- Verificar se os níveis de mercúrio nas amostras de macroalgas estão de acordo com a legislação vigente;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Mercúrio

De natureza acumulativa e permanente no meio ambiente, o mercúrio (Hg) é um metal líquido à temperatura ambiente, de cor prateada, inodoro e não inflamável, classificado como poluente prioritário (EPA, 2022). Tido como um elemento não essencial para a nutrição, essa substância está presente no ambiente tanto naturalmente, por meio das erupções vulcânicas, como também por origem antropogênica, no descarte inadequado de resíduos carregados de Hg e operações de mineração por exemplo, que são convertidos em formas voláteis no meio ambiente (LEÓN-CAÑEDO *et al.*, 2019).

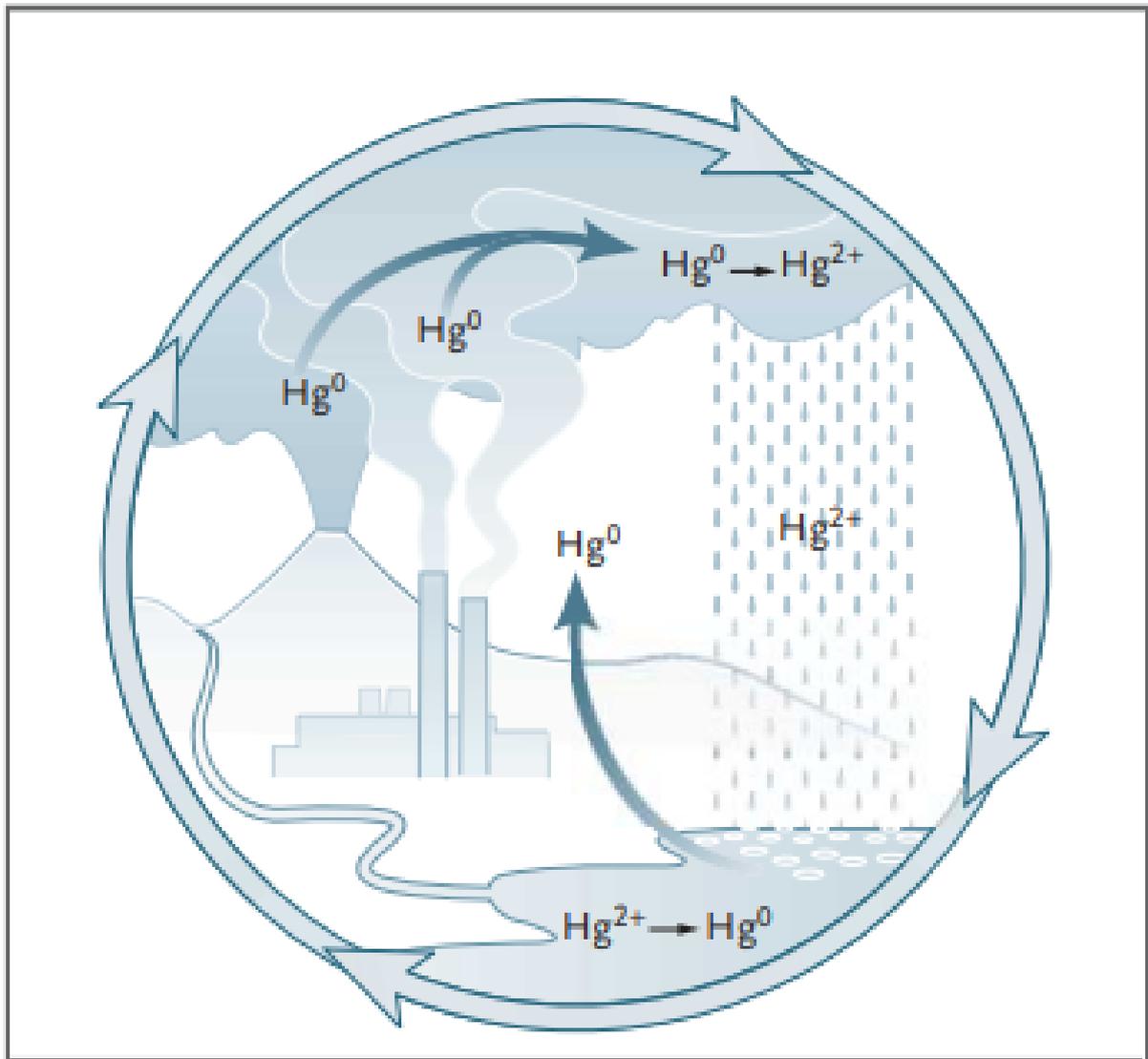
Considerado um elemento extremamente tóxico para os ecossistemas e seres vivo, este elemento pode ser metilado para formar compostos de organo-mercúrio que possuem toxicidade maior do que o mercúrio elementar. Pode também combinar-se com outros elementos como o cloro, o enxofre e o oxigênio, para formar sais inorgânicos, geralmente pós brancos ou cristais (LI; HU, 2007). Cada forma química do Hg tem um perfil toxicológico único e difere nos mecanismos de transporte e disposição no corpo e destino metabólico (PATRICK, 2002)(CLARKSON *et al.*, 2007).

Como apresentado na Figura 1, a entrada de Hg nos corpos aquáticos ocorre principalmente por meio da deposição atmosférica úmida e seca de Hg inorgânico bivalente (Hg^{2+}), que pode ser reduzido ao Hg elementar gasoso (Hg^0) ou metilado para formar o metilmercúrio (MeHg) altamente bioacumulativo. Sendo esse último de particular interesse, por se tratar de um potente neurotóxico que se biomagnifica ao longo das cadeias alimentares aquáticas, muitas vezes atingindo concentrações perigosas em animais selvagens que se alimentam de peixes, e em populações humanas. (LAVOIE *et al.*, 2018).

Com efeito, organismos aquáticos são suscetíveis aos efeitos tóxicos do Hg, uma vez que esses metais interagem nos ciclos bioquímicos desses seres e por consequência são facilmente biocumulados (LUOMA *et al.*, 2008).

Teores de mercúrio vem sendo reportado em ambientes marinhos, teores de Hg de até $4,0 - 10,2 \mu g L^{-1}$ têm sido encontradas em águas de estuários e lagoas costeiras localizadas no norte do Golfo da Califórnia, México (PÁEZ-OSUNA *et al.*, 2017). Valores estes que excedem o Critério de Concentração Contínua de Hg (CCC) de $0,9 \mu g L^{-1}$ para a vida aquática marinha (EPA, 2022). O Hg das águas pode então ser bioacumulado pela vida marinha sendo um fonte de

Figura 1 – O ciclo global do mercúrio



Fonte: Adaptado de (CLARKSON *et al.*, 2003) pelo autor

exposição para humanos principalmente pelo consumo de peixes e frutos do mar contaminados. (DRISCOLL *et al.*, 2013). Em áreas não industrializadas, como o estuário do Rio Jaguaribe no Nordeste do Brasil, a contaminação por Hg é causada principalmente pelo descarte de resíduos sólidos, lançamentos de efluentes não tratados de áreas urbanas e uma pequena contribuição da carcinicultura (LACERDA *et al.*, 2011), quantidades de Hg total foram encontradas entre os seres invertebrados da região que variam de 12 a 90 $\mu\text{g kg}^{-1}$, já entre os peixes houve uma variação entre 13 e 256 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (MOURA *et al.*, 2018). Dados relacionados a concentrações de Hg presente em sedimentos do estuário do Pacoti e do estuário do Ceará, indicam um aumento de mercúrio nos últimos anos (MORGADO *et al.*, 2021).

A depender da dose e duração, a exposição Hg elementar, inorgânico e orgânico de alto nível resulta em desenvolvimento grave e efeitos neurológicos, por conseguinte, uma

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). Seus efeitos adversos na saúde humana podem induzir mais de 250 sintomas. Os principais são do sistema nervoso, renal, cardiovascular, respiratório e da pele, mas qualquer órgão pode ser alvo, como a medula óssea (VIANNA *et al.*, 2019).

Devido à sua toxicidade, o mercúrio é objeto de regulamentações e restrições em vários países. Organizações internacionais, como a Convenção de Minamata sobre Mercúrio, que foram estabelecidas para controlar e reduzir o uso e a liberação de mercúrio no ambiente, afim de evitar incidentes como os da cidade japonesa, Minamata, onde seus habitantes, que tiveram uma exposição prolongada ao MeHg devido à ingestão de peixe contaminado, sofreram consequências assustadoras (GRANDJEAN; HERZ, 2011).

3.2 Algas Marinhas

A relevância ecológica das algas tem sido reconhecida pela comunidade científica através da avaliação das atividades ecossistêmicas que direta ou indiretamente apoiam o bem-estar humano, prestando nomeadamente serviços reguladores. (SMALE *et al.*, 2013) (GROOT *et al.*, 2010). Além de fornecerem proteção às zonas costeiras e atuarem como áreas de berçário, as algas desempenham um papel regulador fundamental nos ecossistemas aquosos, sendo fontes de produção primária e secundária (VIEIRA *et al.*, 2017). Para muitos organismos aquáticos as algas marinhas são uma fonte de alimento, suportando serviços de abastecimento para uma ampla gama de invertebrados (HARAM *et al.*, 2020). Além disso, as algas fazem parte do patrimônio cultural e distintivo de cada área, apresentando valor econômico para a sociedade (PACHECO *et al.*, 2020).

São geralmente classificadas em dois tipos, as macroalgas, que estão agrupadas em pardas, vermelhas e verdes, e as microalgas, divididas em quatro tipos principais, diatomáceas, algas verdes, douradas e verde-azuladas (CHUGH *et al.*, 2022). Quanto ao tamanho, esses organismos podem variar bastante, apresentando de 3-10 μm (microalgas) até mais de 70 m de comprimento, como as gigantes kelps, e encontram-se distribuídos por diferentes habitats, como por exemplo oceanos, corpos de água doce, solos, rochas e superfície de vegetais (CARVALHO; ROQUE, 2000).

As algas marinhas representam a base da cadeia alimentar nos oceanos, uma vez que outros organismos marinhos necessitam delas para a obtenção de energia (SAMARAKOON;

JEON, 2012). Ademais, são responsáveis por uma boa parte da atividade fotossintética global e sua distribuição depende da temperatura e salinidade da água, da intensidade da luz solar, das correntes oceânicas e da concentração de nutrientes na água (GAMAL, 2010) (MAKKAR *et al.*, 2016).

Diferentemente das plantas, as macroalgas não são vascularizadas, contêm clorofila "a" e apresentam estruturas reprodutivas simples, isto é, sem a proteção de células estéreis. De acordo com a estrutura física, função e ciclo reprodutivo, elas são divididas em três filos: Rhodophyta (algas vermelhas), Phaeophyta (algas pardas) e Chlorophyta (algas verdes) (MAKKAR *et al.*, 2016).

- Chlorophyta: possui coloração verde, principalmente, pela predominância das clorofilas a e b. Os principais gêneros desse filo incluem *Ulva*, *Caulerpa*, *Enteromorpha*, *Chaetomorpha*.

- Phaeophyta: com coloração marrom, principalmente pela presença dos xantofila e fucoxantina. Seus principais gêneros incluem *Ascophyllum*, *Laminaria*, *Saccharina* e *Sargassum*.

- Rhodophyta: possui coloração vermelha devido à predominância dos pigmentos ficoeritrina e ficocianina. *Gracilaria*, *Bryothamnion*, *Hypnea* e *Solieria* são alguns dos gêneros que representam esse filo.

São capazes de se adaptar às rápidas mudanças das condições ambientais marinhas, como mudanças de temperatura e radiação solar, produzindo metabólitos secundários únicos, incluindo polissacarídeos, proteínas, lipídios e compostos fenólicos. A exposição prolongada de macroalgas a estressores ambientais, como flutuações no nível da água, radiação solar e temperatura, pode levar à formação de espécies reativas de oxigênio e outros radicais livres na biomassa (GARCIA-VAQUERO *et al.*, 2021). Como mecanismo de defesa, a biomassa macroalgal estressada produz grandes quantidades de compostos antioxidantes, como compostos fenólicos e polissacarídeos sulfatados, entre outros, afim de manter a integridade das estruturas celulares (ROLEDA *et al.*, 2019). Assim, suas biomassas são ricas em uma ampla variedade de compostos antioxidantes que podem ser importantes para nutrição como alimento ou suplemento. Elas também podem fornecer benefícios à saúde (GARCÍA-VAQUERO; HAYES, 2016).

Em muitos países, as algas marinhas têm sido bastante utilizadas como fontes de alimento, principalmente, devido à presença de fibras, minerais, antioxidantes, vitaminas, pigmentos, compostos halogenados, polissacarídeos, proteínas e ácidos graxos na sua composição (TORRES *et al.*, 2014). No entanto, a composição desses seres é extremamente variável,

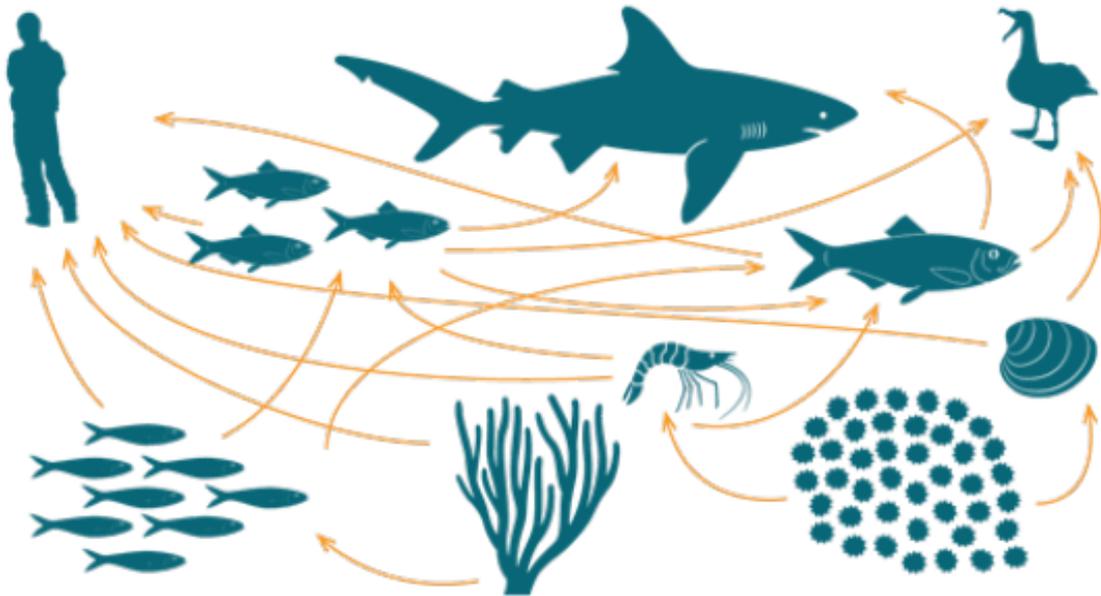
dependendo da classe, espécie, dentre outros fatores ambientais (DOMINGUEZ; LORET, 2019). Além disso, podem oferecer inúmeros compostos químicos, que têm revelado importantes resultados nas mais variadas aplicações biotecnológicas (FARVIN; JACOBSEN, 2013). O grande interesse econômico também é justificado pela crescente demanda por ficocolóides para diferentes usos nas indústrias farmacêutica, alimentícia e de cosméticos, o que tem levado vários países a cultivar algas marinhas. Os principais hidrocolóides de interesse comercial são o ágar, a carragenana, ambos encontrados em algas vermelhas, e o alginato, nas algas pardas. Esses compostos também são conhecidos por apresentar diversas atividades biológicas, tais como anticoagulante, antitrombótica, antiviral, imunoestimulante, etc., tendo assim, grande aplicabilidade biotecnológica (ARAUJO; RODRIGUES, 2011). Como exemplo dos gêneros mais explorados como alimento, pode-se citar a *Ulva* (alga verde), *Porphyra*, conhecida popularmente como nori, (alga vermelha) e *Kelpi* (alga parda) (RAVEN *et al.*, 2001).

Há tempos populações de algas vem sendo observadas como indicadores de equilíbrios ecológicos e alterações nas condições nutricionais naturais, bem como efeitos tóxicos de substâncias originadas de atividades humanas, podendo elas responder prontamente a qualquer alteração do ambiente. Assim, são usadas para monitorar o grau de poluição em um ambiente aquático. Sob este aspecto, a interação algas-elementos traços tem sido tradicionalmente examinada (MOREIRA, 2007).

Nos consumidores primários, como as diatomáceas marinhas, o metilmercúrio se acumula por sorção passiva na superfície do organismo. Já nos seres aquáticos, o mercúrio tanto pode ser absorvido diretamente pelo organismo como também pode vir através da cadeia alimentar (JUNIOR *et al.*, 2008). De modo que, as algas e plantas aquáticas apresentam concentrações poucas vezes maiores do que as da água, peixes que consomem exclusivamente estas algas e plantas têm concentrações algumas vezes maiores que às das algas e plantas, e assim por diante (WASSERMAN *et al.*, 2001). As concentrações de Hg em peixes marinhos e de água doce aumentam com a idade, o que pode ser avaliado por seu comprimento (AZEVEDO, 2003). O enriquecimento do mercúrio nos organismos também é influenciado pela longevidade do animal, espécies de peixes com maior idade possuem taxas de acúmulo de mercúrio maior em seus organismos. Outro aspecto que aumenta ainda mais o potencial de contaminação dos peixes é que à medida que subimos na cadeia trófica, não apenas a concentração de mercúrio aumenta, mas também se tem a transformação em metilmercúrio (WASSERMAN *et al.*, 2001). O maior enriquecimento de mercúrio nas cadeias tróficas da-se pela passagem dos níveis tróficos

inferiores para os superiores. Os níveis tróficos inferiores são constituídos por organismos produtores (como micro algas e macro algas), enquanto os superiores são constituídos por vertebrados, como animais herbívoros, carnívoros e onívoros (AZEVEDO, 2003).

Figura 2 – Representação esquemática da cadeia trófica marinha



Fonte: (MUNDURUKU *et al.*, 2021)

3.3 Sazonalidade

Faz-se de suma importância ressaltar que a dinâmica da concentração de elementos traços no mar é complexa e pode variar dependendo de vários fatores, incluindo a localização geográfica, as atividades humanas e as condições ambientais. Não sendo possível afirmar generalizadamente que a concentração de mercúrio no mar seja sempre maior em uma determinada época do ano. Para estimar se o acúmulo desse poluente é maior ou menor durante certo período, em uma área específica, seria necessário realizar estudos científicos e monitoramentos ambientais específicos para essa região.

Em relação ao período chuvoso, a variação da concentração de elementos inorgânicos pode depender de vários fatores relacionados às chuvas, que efetuam um papel importante na entrada de poluentes nos ambientes aquáticos. No processo de deposição atmosférica, a precipitação pluvial pode carregar contaminantes presentes na atmosfera, como partículas contendo metais pesados, e transportá-los para corpos d'água. Portanto, em áreas onde há alta poluição atmosférica ou onde as atividades humanas liberam substâncias tóxicas, a chuva pode

contribuir para o aumento da concentração destas nos oceanos. Além disso, a chuva também pode influenciar a diluição e dispersão desses elementos já presentes no mar. Em períodos chuvosos, o aumento do volume de água pode levar a uma maior diluição dos poluentes e, conseqüentemente, a uma possível diminuição em suas concentrações. Águas de rios na Nigéria (OBASOHAN; EGUAVOEN, 2021) e do Chile (PIZARRO *et al.*, 2010) que recebiam rejeitos de áreas garimpeiras apresentam maiores cargas de contaminantes na estação das chuvas. Do mesmo modo, tal evento foi relatado e abordado por (BAMBIC *et al.*, 2006), (BROMAN *et al.*, 1994), (EKPO; IBOK, 1999), e (SILVA *et al.*, 2009).

Do mesmo modo, a variação da concentração de compostos inorgânicos durante o período seco também pode depender de vários fatores e às condições ambientais associadas a ele. Durante o período seco, é possível que a concentração de elementos tóxicos no mar seja influenciada por fatores como a redução do fluxo de água doce, a diminuição das taxas de diluição e a concentração de contaminantes provenientes de fontes terrestres, como escoamento de águas pluviais contaminadas, efluentes industriais ou agrícolas, entre outros. Se houver uma carga significativa de poluentes provenientes dessas fontes durante o período seco, é possível que a concentração dessas substâncias no mar seja maior em comparação com outros períodos. Diferentes autores observaram que na estação de baixa pluviosidade e vazão (estação seca) tiveram valores mais elevados de Hg no material particulado em suspensão, como é visto em (AMARO *et al.*, 2014), (SOARES, 2006), (MATOS; CARVALHO, 2011), (ANDRADE *et al.*, 2011) e (DORNFELD *et al.*, 2002).

3.4 Legislação

A depender de alguns fatores, como espécie da alga, local de coleta e condições ambientais, as concentrações de mercúrio nesses seres podem variar amplamente. Algumas algas podem ter concentrações mais altas de mercúrio do que outras, especialmente se estiverem expostas a fontes de poluição industrial ou áreas com contaminação significativa.

Não existe uma regulação específica para concentração máxima de mercúrio em algas. Por sua vez, a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabeleceu um limite de ingestão semanal tolerável (IST) de mercúrio por meio de alimentos, que corresponde a um valor de $0,3 \mu\text{g dia}^{-1}$, considerado o nível de exposição no qual nenhum efeito adverso seria detectável na população humana, com o objetivo de proteger até mesmo os indivíduos mais sensíveis (MORAES *et al.*, 2011). Diferentes agências reguladoras e organizações internacionais instituem

diretrizes e padrões que ajudam a definir limites seguros de concentração de mercúrio na água e nos organismos aquáticos. Esses números variam dependendo da localização geográfica, tipo de corpo d'água e de outras características ambientais.

Por exemplo, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) estabeleceu critérios para a qualidade da água em relação ao mercúrio, chamados de critérios de qualidade da água (CQAs), que variam de acordo com a finalidade da água, como a proteção da vida aquática ou a segurança para o consumo humano e a pesca recreativa. Para proteger a vida aquática, foi estabelecido um CQA para mercúrio total de 12 ng L^{-1} em água doce e $1,3 \text{ ng L}^{-1}$ em água salgada. Já para a saúde humana estabeleceu-se valores de 50 ng L^{-1} e $1,8 \text{ ng L}^{-1}$ em água doce e em água salgada, respectivamente (GUEDES, 2009).

A legislação brasileira estabelece como limite máximo tolerado (LMT) de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$, peso úmido, para peixes não predadores e 1 mg kg^{-1} para peixes predadores (ANVISA, 2021). O mesmo valor é dado pela, Comissão do Codex Alimentarius, um órgão internacional de padrões alimentares, que definiu um limite de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de mercúrio total em peixes e frutos do mar. Já a legislação chinesa informa que, para animais aquáticos e seus produtos, caso o limite de mercúrio total testado seja inferior ao limite de metilmercúrio, não será necessário testa-lo, do contrário, este neurotóxico deverá 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).

3.5 Análise de mercúrio

Dado que sua concentração é muito baixa nos alimentos, métodos analíticos sensíveis são necessários para a determinação de traços de mercúrio (RIBEIRO; GERMANO, 2015). O acompanhamento dos níveis de mercúrio nos ambientes aquáticos é de particular interesse das autoridades governamentais devido aos possíveis prejuízos à saúde que esse elemento pode causar através do consumo de alimentos contaminados. A Comissão Europeia (CE) n.º 333/2007 alterada pela Comissão Europeia (UE) n.º 836/2011 estabelece os requisitos que os métodos analíticos de controle oficial têm de cumprir. 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).

As técnicas mais utilizadas para a determinação de mercúrio são a espectrometria de absorção atômica por vapor frio (CVAAS), trata-se de uma técnica bastante difundida pela sua

rapidez de análise, (STYSZKO *et al.*, 2015), bem como a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (MIEKELEY; AMATO, 1997) (WILLIE *et al.*, 1997)(RODRIGUES *et al.*, 2009). Contudo, esses métodos exigem a preparação das amostras antes da análise, sendo necessário que estejam na forma líquida e o Hg disponível em solução para quantificação. Com isso, grande parte das amostras têm de ser digeridas ou devem passar por um processo de extração para liberar o Hg em solução. No geral, esses procedimentos de preparo de amostras são demorados, além de aumentar a manipulação da amostra, podendo provocar perda de analito ou contaminação. Representam também 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 mais desejados (COZZOLINO, 2015).

A análise direta de mercúrio (DMA), ou espectrometria de absorção atômica por amalgamação de decomposição térmica (TDA/AAS), 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). Essa técnica é retratada no U.S. EPA Method 7473 (EPA, 2007) e em outros trabalhos na literatura como uma boa alternativa aos métodos que requerem preparo de amostras (SILVA, 2022) (TORRES *et al.*, 2012) (EPA, 2007) (MAGGI *et al.*, 2009) (NORTJE, 2008). A análise direta de mercúrio oferece benefícios como, nenhuma preparação de amostra, fácil de usar, reduz a geração de resíduos perigosos, provoca menor número de erros analíticos, é eficiente em termos de tempo (em média 8 min por amostra) e oferece economia geral de custos (RIBEIRO; GERMANO, 2015).

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).

Amostras de algas marinhas de 6 diferentes espécies (*Bryothamnion Triquetum*, *Caulerpa Racemosa*, *Hypnea Musciformis*, *Sargassum Vulgare*, *Solieria Filiformes* *Ulva Lactuca*) foram coletadas em 2 períodos climáticos distintos na região do Ceará durante o ano de 2022, os quais são compreendidos como período seco (de julho a dezembro) e período chuvoso (de janeiro a junho), sendo armazenadas em sacos. Posteriormente, as amostras, uma a uma, foram trituradas em um liquidificador, homogeneizadas e armazenadas novamente em sacos, mantidas a temperatura ambiente. Um material de referência ERM-CD200 para algas, certificado pelo Instituto de Materiais de Referência e Medições do Centro Comum de Investigação da Comissão Europeia, foi utilizado na análise.

Espátulas e barcas de níquel, previamente lavadas com detergente diluído e enxaguadas com água destilada, foram empregadas para a realização da análise. As barcas de níquel, após devida higienização, foram aquecidas em mufla a 550° durante 30 minutos e esfriadas à temperatura ambiente.

Para a curva de calibração líquida, as soluções utilizadas foram preparadas a partir da diluição adequada de solução padrão estoque de mercúrio 1000 mg L⁻¹ de Hg (Sigma-Aldrich, Alemanha).

4.2 Equipamento

Utilizou-se o sistema DMA-80 EVO, modelo Dual-cell Double beam (Milestone, BG, Italy), nas análises de TDA-AAS (Figura 3). O equipamento realiza a quantificação em um comprimento de onda de 253,7 nm com uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão como fonte de radiação, e células de absorção de caminho óptico longo e curto, como mostrado na Figura 4. O processo de análise começa com a pesagem da amostra em um barco e, em seguida, passando-a pela decomposição térmica sob fluxo de ar ou oxigênio. Todo o mercúrio e os produtos residuais da combustão fluem para a seção do catalisador, onde as interferências são removidas e as espécies de mercúrio são reduzidas e aprisionadas em um amalgamador de ouro

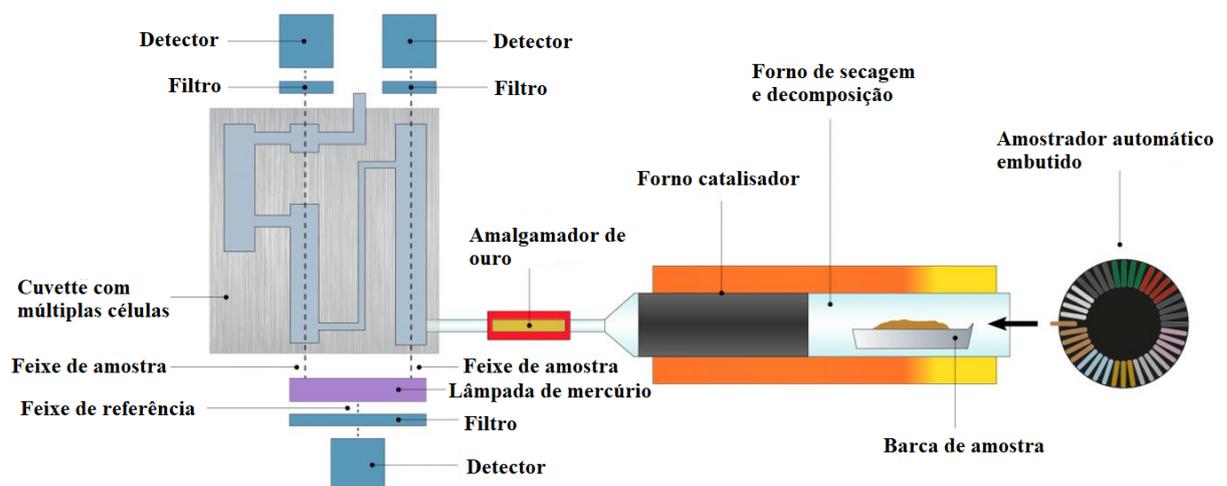
com subsequente liberação em várias células de medição posicionadas ao longo do caminho óptico do espectrofotômetro. O feixe duplo DMA-80 evo reduz drasticamente a relação sinal-ruído, o que melhora muito o limite de quantificação, permitindo a determinação exata e precisa do mercúrio. Essa maior estabilidade de sinal melhora a reprodutibilidade e a confiabilidade da análise, mesmo em baixas concentrações. O limite de detecção (LD) do instrumento para este método é 0,01 ng de mercúrio total, limite de quantificação (LQ) de $0,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ 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.

Figura 3 – Analisador Direto de Mercúrio DMA-80 EVO



Fonte: (MILESTONE, 2019)

Figura 4 – Diagrama esquemático do DMA-80 EVO de feixe duplo



Fonte: Adaptado de (MILESTONE, 2019) pelo autor

4.3 Determinação de Hg por TDA-AAS

Antes da medição ser iniciada, o sistema DMA-80 EVO necessita de um tempo de aproximadamente 10 a 15 minutos de pré-aquecimento, assegurando-se que a pressão de saída esteja próximo a 4 bar. Dado o tempo necessário para realização das medições, faz-se a análise do branco (a barca de níquel sem amostra) com o objetivo de se averiguar que o sistema está livre de contaminação por Hg. Foi empregado o protocolo “Method 7473: Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry” da US Environmental Protection Agency (EPA, 2007) para a análise das amostras. Não há etapa de preparo de amostra, dessa forma as amostras sólidas secas, moídas e homogeneizadas foram pesadas nas barcas de níquel, todas em triplicatas com massas em torno de 100 mg. Adicionou-se os dados de massa das amostras no software do equipamento, e as barcas de níquel foram posicionadas no amostrador automático. A seguir, a amostra é introduzida no equipamento onde é submetida à uma rampa de aquecimento, onde a temperatura vai até 200°C a fim de eliminar possíveis interferências e posteriormente é elevada até 650 °C para a decomposição da amostra e completa evaporação do mercúrio. A absorbância foi medida como a altura do pico do sinal analítico.

4.4 Curva de calibração

Para a construção da curva de calibração foram utilizadas soluções de 1 mg L^{-1} Hg e 1 $\mu g L^{-1}$ Hg, preparadas a partir da diluição apropriada da solução padrão 1000 mg L^{-1} 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^2 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

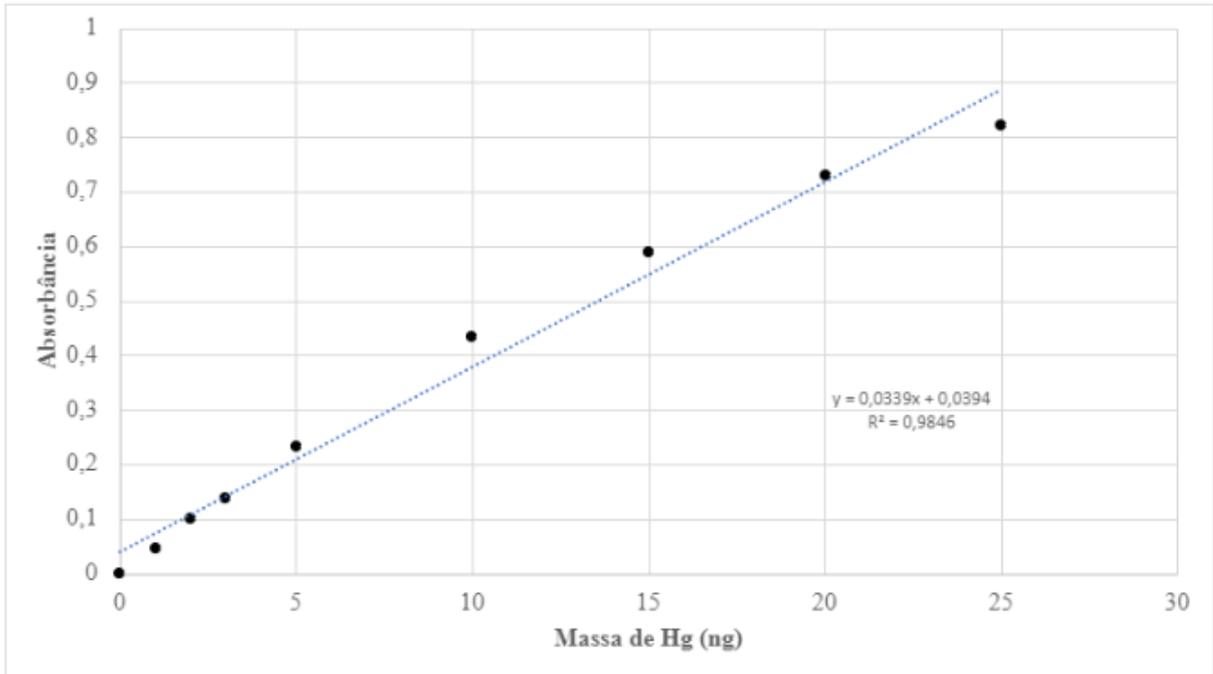
Tabela 1 – Resultados obtidos pela construção da curva de calibração

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: Elaborada pelo autor.

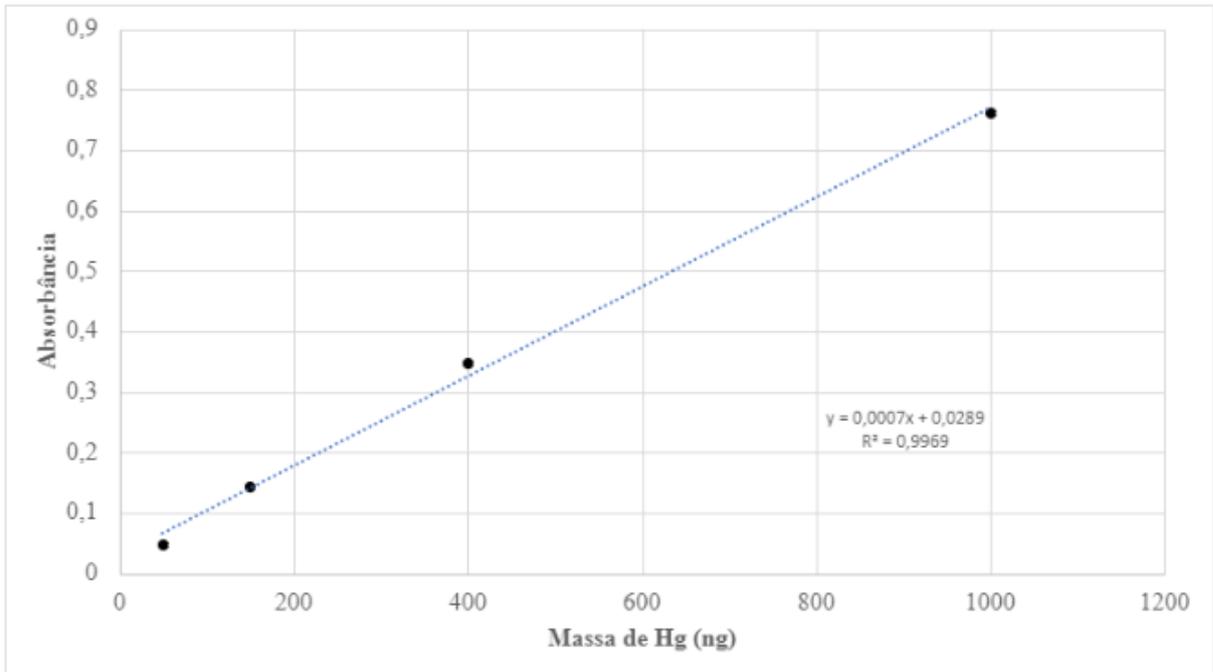
A curva de calibração foi construída por regressão linear dos valores obtidos, com equação da reta $y = 0,0339x + 0,0394$ e o valor de $R^2 = 0,9846$ para a curva de calibração da célula 1 e equação da reta $y = 0,0007x + 0,0289$ e o valor de $R^2 = 0,9969$ para a curva de calibração da célula 2. As curvas de calibração informam que o método empregado segue a Lei de Beer e estão representadas nos gráficos abaixo:

Figura 5 – Curva de calibração da célula 1 para Hg obtida via TDA-AAS



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 6 – Curva de calibração da célula 2 para Hg obtida via TDA-AAS



Fonte: Elaborado pelo autor

Como observado nos gráficos, tanto a curva de calibração para a célula 1 quanto a curva para a célula 2 apresentaram um comportamento linear satisfatório. Possuindo a curva para a primeira célula mais pontos, por conta que esta dispõe de um caminho ótico maior, havendo uma maior sensibilidade e conseqüentemente maiores interferências. Por outro lado, a curva para a segunda célula tem menos pontos, sendo menos sensível e, portanto, há menos interferências. Dessa forma, o coeficiente de determinação da segunda curva torna-se maior que o da primeira. A existência desses dois caminhos óticos não só otimizam a sensibilidade e a faixa de medição do instrumento, como também evita o processo de diluição da amostra. Assim, as duas celas foram utilizadas na análise.

5.2 Determinação de Hg em amostras de algas por TDA-AAS

Inicialmente, foi utilizada uma amostra de referência ERM-CD200 certificada pelo Instituto de Materiais de Referência e Medições do Centro Comum de Investigação da Comissão Europeia para comprovar a exatidão da metodologia empregada. Os respectivos valores podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 – Concentração de mercúrio ($\mu g kg^{-1}$) em material de referência para algas. (média \pm IC)

Amostra	Hg ($\mu g kg^{-1}$)
Material de referencial certificado	18,6 \pm 1,6
Material de referência utilizado	18,9 \pm 1,2

Fonte: elaborada pelo autor.

Como verificado na tabela acima, o método conseguiu recuperar cerca de 98,5% do analito presente na amostra, obtendo assim uma boa recuperação analítica, que é um parâmetro importante na validação de métodos analíticos, fornecendo informações sobre a confiabilidade e exatidão dos resultados obtidos. Dessa maneira, o valor recuperado indica que o método é eficiente para realizar análises de mercúrio em algas marinhas

Verificada a exatidão do método, prosseguiu-se para a quantificação de mercúrio nas amostras de algas marinhas, cujos resultados podem ser analisados na tabela abaixo:

Tabela 3 – Concentração de mercúrio ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em amostras de algas por TDA-AAS. (média \pm IC, n=3)

Amostra	Período seco	Período chuvoso
Bryothamnion Triquetum	120,5 \pm 4,1	68,6 \pm 2,2
Caulerpa Racemosa	190,4 \pm 5,4	261 \pm 30
Hypnea Musciformis	288,1 \pm 14,1	619,6 \pm 29,1
Sargassum Vulgare	634,0 \pm 58,4	1479 \pm 5
Solieria Filiformes	136,5 \pm 8,4	98,6 \pm 14,6
Ulva Lactuca	84,6 \pm 4,4	211,4 \pm 10,2

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como observado na Tabela 3, com excessão das espécies *Caulerpa Racemosa* e *Solieria Filiformes* durante o período chuvoso, todas as análises obtiveram um desvio padrão menor que 10% da média. O fato de haver essas excessões poderia ser explicado pela heterogeneidade das amostras analisadas. Idealmente, para se obter resultados precisos e representativos, é recomendado que as amostras sejam homogêneas, ou seja, que a distribuição do mercúrio seja uniforme em toda a amostra. A falta de homogeneidade pode resultar em resultados imprecisos. Devido a quantidade de amostras coletada, o equipamento utilizado para trituração destas não foi suficientemente eficaz para deixa-las devidamente homogêneas, resultando assim em algumas porções moídas em maior grau que outras. No entanto, o desvio não foi superior a 20% o que pode ser considerado válido devido as baixas concentrações analisadas, além, de que foi realizado análise de amostra sólida sem qualquer etapa de preparo de amostra.

Estudos em diferentes locais quantificaram variados teores de mercúrio em algas. Por exemplo, em (MISHEER *et al.*, 2006) foram identificados níveis mais altos de mercúrio ($205 \mu\text{g kg}^{-1}$) na *Caulerpa Racemosa* durante o verão no local de Zinkwasi, Africa do Sul. Já em regiões da Arábia Saudita, há concentrações que vão de 2,74 até $14,34 \text{ mg kg}^{-1}$ nas espécies estudadas, dentre elas estão a *Caulerpa Racemosa* ($10,62 \text{ mg kg}^{-1}$) e *Hypeneae Musciformis* ($7,52 \text{ mg kg}^{-1}$) (EL-NAGGAR; AL-AMOUDI, 1989). Das 14 amostras estudadas da *Sargassum Vulgare* nas Ilhas Canárias, foi apresentado um teor mínimo de $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ de mercúrio e um máximo de $0,83 \text{ mg kg}^{-1}$ (HARDISSON *et al.*, 1998). Algas do gênero *Ulva*, no mesmo estudo, apresentaram concentrações de cerca de $0,14 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto em outros locais, como na Coréia, foi verificado um teor de $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$ (HWANG *et al.*, 2010), e na Itália $180 \mu\text{g kg}^{-1}$ (FOSTIER *et al.*, 2016).

Para o tratamento de dados usou-se primeiramente o Teste F, afim de comparar a variabilidade das amostras nos dois períodos, seco e chuvoso. O Teste F calcula a relação entre a

variabilidade entre os grupos (variabilidade entre as médias) e a variabilidade dentro dos grupos (variabilidade dentro das médias). Se a variabilidade entre os grupos for significativamente maior do que a variabilidade dentro dos grupos, isso indica que há diferenças estatisticamente significantes entre as médias dos grupos.

Após considerar a variabilidade das amostras, utilizou-se o Teste t-Student, um tipo de teste estatístico utilizado para comparar a média de duas amostras independentes ou relacionadas entre si. O Teste t-Student é especialmente útil quando se trabalha com amostras pequenas, ele leva em consideração a variabilidade dos dados dentro das amostras e fornece uma estatística t que é usada para calcular o valor p, que indica a probabilidade de obter uma diferença tão grande ou maior entre as médias se as populações subjacentes fossem idênticas.

No presente caso, utilizou-se um nível de confiança de 95%, ou 0,05 de significância, para análise estatística dos dados, obtendo um F tabelado de 19,00 para um número de análises, n, igual 3 para cada amostra. Os valores obtidos podem ser lidos na tabela a seguir:

Tabela 4 – Teste F para as amostras de algas nos diferentes períodos do ano. ($F_{critico} = 19,00$)

Amostra	Teste F
Bryothamnion Triquetum	3,41
Caulerpa Racemosa	29,54
Hypnea Musciformis	4,26
Sargassum Vulgare	145,30
Solieria Filiformes	2,971
Ulva Lactuca	5,28

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 4 evidencia que, para as espécies *Bryothamnion Triquetum*, *Hypnea Musciformis*, *Solieria Filiformes* e *Ulva Lactuca*, o Teste F não apresentou diferenças estatisticamente significativa entre suas variâncias nos períodos seco e chuvoso, portanto, para estas, foi utilizado o Teste t-Student para amostras pareadas. No entanto, o mesmo não foi apontado para as espécies *Sargassum Vulgare* e *Caulerpa Racemosa*, onde se observa diferenças estatisticamente significativas, nestas utilizou-se o Teste t-Student para amostras independentes. Em ambas as situações, um t-Student igual a 4,30 foi definido para um número de análises, n, igual a 3. Estando os valores inseridos na Tabela 5.

Tabela 5 – Teste t-Student para as amostras de algas nos diferentes períodos do ano. ($t_{critico} = 4,30$)

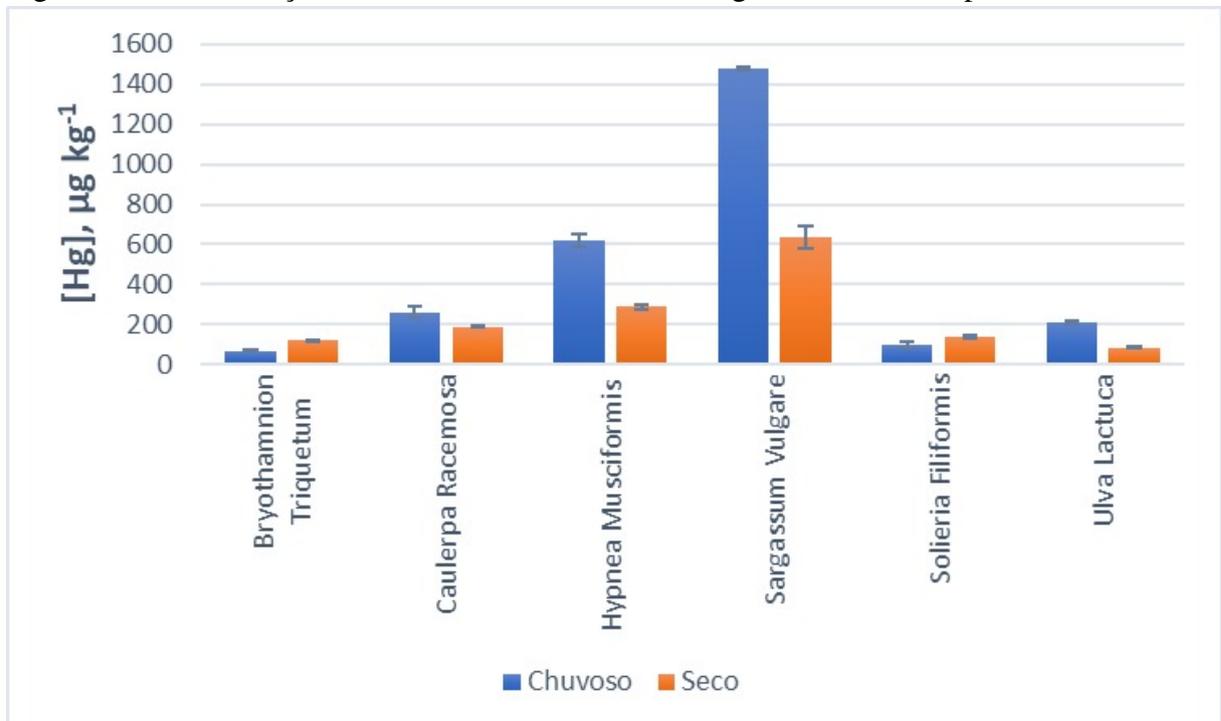
Amostra	Teste t-Student
Bryothamnion Triquetum	7,28
Caulerpa Racemosa	4,04
Hypnea Musciformis	12,69
Sargassum Vulgare	24,98
Solieria Filiformes	1,28
Ulva Lactuca	5,01

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com os resultados obtidos pode-se observar que houve diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) nas concentrações médias das amostras entre o período seco e o chuvoso para as espécies *Bryothamnion Triquetum*, *Hypnea Musciformis*, *Sargassum Vulgare* e *Ulva Lactuca*. Já para a *Caulerpa Racemosa* e para a *Solieria Filiformes* não foi verificada diferenças estatisticamente significativas.

Um gráfico foi construído a partir dos resultados das determinações de Hg em algas marinhas nos diferentes períodos climáticos como observado na Figura 7.

Figura 7 – Concentração de mercúrio nas amostras de algas em diferentes períodos do ano



Fonte: Elaborado pelo autor

De modo geral, pode-se inferir que as maiores concentrações foram apuradas na época chuvosa, como é visto nas algas *Caulerpa Racemosa*, *Hypnea Musciformis*, *Sargassum*

Vulgare e *Ulva Lactuca* o que corrobora com os efeitos vistos em (BAMBIC *et al.*, 2006)(BROMAN *et al.*, 1994)(EKPO; IBOK, 1999)(SILVA *et al.*, 2009)(OBASOHAN; EGUAVOEN, 2021) causados pelo período das chuvas. Além disso, como mencionado em (DOMINGUEZ; LORET, 2019), pode-se observar que a composição desses seres quanto a concentração de mercúrio é extremamente variável, dependendo da classe, espécie e fatores ambientais. Bem como ocorre nas espécies estudadas em (KHAN *et al.*, 2015), tendo o maior pico de mercúrio a *Sargassum Vulgare* durante o período chuvoso, mais do que o dobro da concentração encontrada no período seco para a mesma. Todavia, as espécies *Bryothamnion Triquetum* e *Solieria Filiformis* obtiveram maiores concentrações de Hg no período seco, onde para esta última nem houve diferenças estatisticamente significativas para suas variâncias nem para suas médias. Com isso, pode-se presumir que há um maior transporte de mercúrio na estação chuvosa, como também verificado nos diferentes estudos citados, visto que as chuvas arrastam para o meio ambiente contaminantes do continente, aumentando assim a concentração deste elemento nos organismos dessa região. No entanto, mais estudos precisariam ser realizados na região para que se possa haver uma maior garantia quanto a esse efeito.

Em se tratando de legislação, como já visto, não existe um limite específico de mercúrio em algas definido, no entanto, pode-se fazer um comparativo com os valores indicados para a ingestão de pescados. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece como limite máximo tolerado (LMT) $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de Hg para peixes não predadores e 1 mg kg^{-1} para peixes predadores (ANVISA, 2021). Diante disso, observa-se que nenhuma das espécies de algas ultrapassou esse limite durante o período seco. No entanto, durante o período chuvoso as espécies *Hypnea Musciformis* e *Sargassum Vulgare* ultrapassaram os LMT de mercúrio para peixes não predadores, estando a última com uma concentração quase 3 vezes maior que esse limite, acima até mesmo do LMT para peixes predadores. Apesar desse comparativo, não se deve tomar as concentrações de mercúrio nas algas de modo isolado, dado que esse elemento bioacumula dentro da cadeia trófica marinha, advertindo assim a necessidade de mais estudos sobre esse contaminante na região.

6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

É possível concluir com esse estudo que o método para quantificação de mercúrio em algas marinhas mostrou-se eficaz, sendo possível determinar a concentração deste elemento nas amostras e verificar a variação sazonal que ocorre na região do Ceará, havendo uma maior concentração do poluente, de modo geral, durante o período chuvoso. As espécimes *Hypnea Musciformis* e *Sargassum Vulgare* obtiveram resultados mais preocupantes em relação aos valores indicados na legislação para ingestão de pescados.

Sugere-se mais estudos no local, para que se comprove de fato que há essa tendência do aumento de mercúrio, ao longo da época chuvosa, nos organismos da área estudada. Bem como, se previna a ingestão de alimentos que possam ultrapassar o limite máximo tolerado estabelecido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), evitando incidentes como os ocorridos em Minamata.

REFERÊNCIAS

- AMARO, C. S. O.; JUNIOR, D. R.; SILVA, M. C. F. da; LIMA, A. A. da S.; SANTOS, G. d. F. S.; PINHEIRO, M. d. C. N. Concentração de mercúrio total (hg-t) em peixes comercializados em diferentes períodos sazonais no mercado do ver-o-peso, belém, estado do pará, brasil. **Revista Pan-Amazônica de Saúde**, v. 5, n. 1, p. 8–8, 2014.
- ANDRADE, S. de F.; MATOS, T. B.; CARVALHO, C. E. V. de. Variação sazonal de metais pesados em siris *callinectes ornatus* (ordway, 1863) da lagoa de iquipará, brasil. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 2, p. 129–137, 2011.
- ANVISA. **Ministério da Saúde INSTRUÇÃO NORMATIVA - IN Nº 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: 02 jun. 2023.
- ARAUJO, G. S.; RODRIGUES, J. A. G. Maricultura da alga marinha vermelha gracilaria birdiae em icapuí, ceará. Artigos da Revista de Ciências do Mar, 2011.
- AZEVEDO, F. A. d. Toxicologia do mercúrio. **Rima: São Carlos**, 2003.
- BAMBIC, D. G.; ALPERS, C. N.; GREEN, P. G.; FANELLI, E.; SILK, W. K. Seasonal and spatial patterns of metals at a restored copper mine site. i. stream copper and zinc. **Environmental Pollution**, Elsevier, v. 144, n. 3, p. 774–782, 2006.
- BERMUDEZ, G. M.; JASAN, R.; PLÁ, R.; PIGNATA, M. L. Heavy metal and trace element concentrations in wheat grains: assessment of potential non-carcinogenic health hazard through their consumption. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier, v. 193, p. 264–271, 2011.
- BROMAN, D.; LUNDBERGH, I.; NÄF, C. Spatial and seasonal variation of major and trace elements in settling particulate matter in an estuarine-like archipelago area in the northern baltic proper. **Environmental Pollution**, Elsevier, v. 85, n. 3, p. 243–257, 1994.
- CARVALHO, L. R. d.; ROQUE, N. F. Fenóis halogenados e/ou sulfatados de macroalgas marinhas. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 23, p. 757–764, 2000.
- CFDA. **National Food Safety Standard for Maximum Levels of Contaminants in Foods (GB 2762-2017)**. [S. l.]: China, 2017.
- CHUGH, M.; KUMAR, L.; SHAH, M. P.; BHARADVAJA, N. Algal bioremediation of heavy metals: An insight into removal mechanisms, recovery of by-products, challenges, and future opportunities. **Energy Nexus**, Elsevier, p. 100129, 2022.
- 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.
- COZZOLINO, S. M. F. **Biodisponibilidade de nutrientes**. [S. l.]: Editora Manole, 2015.

CUI, L.; FAN, M.; BELANGER, S.; LI, J.; WANG, X.; FAN, B.; LI, W.; GAO, X.; CHEN, J.; LIU, Z. *Oryzias sinensis*, a new model organism in the application of eco-toxicity and water quality criteria (wqc). **Chemosphere**, Elsevier, v. 261, p. 127813, 2020.

DOMINGUEZ, H.; LORET, E. P. *Ulva lactuca*, a source of troubles and potential riches. **Marine drugs**, MDPI, v. 17, n. 6, p. 357, 2019.

DORNFELD, C. B. *et al.* **Utilização de análises limnológicas, bioensaios de toxicidade e macroinvertebrados bentônicos para o diagnóstico ambiental do reservatório de Salto Grande (Americana, SP)**. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 06.08. 2002., 2002.

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.

EKPO, B.; IBOK, U. Temporal variation and distribution of trace metals in freshwater and fish from calabar river, se nigeria. **Environmental Geochemistry and Health**, Springer, v. 21, n. 1, p. 51–66, 1999.

EL-NAGGAR, M.; AL-AMOUDI, O. Heavy metal levels in several species of marine algae from the red sea of saudi arabia. **Science**, Scientific Publishing Center, v. 1, n. 1, 1989.

EPA. **Method 7473**: Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry.: [*S. n.*], 2007.

EPA. **National Recommended Water Quality Criteria - Aquatic Life Criteria Table**. Washington, DC, USA, 2022. Environmental Protection Agency.: [*S. n.*], 2022. Disponível em: <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table>. Acesso em: 15 mai. 2023.

FARVIN, K. S.; JACOBSEN, C. Phenolic compounds and antioxidant activities of selected species of seaweeds from danish coast. **Food chemistry**, Elsevier, v. 138, n. 2-3, p. 1670–1681, 2013.

FOSTIER, A. H.; COSTA, F. do N.; KORN, M. d. G. A. Assessment of mercury contamination based on mercury distribution in sediment, macroalgae, and seagrass in the todos os santos bay, bahia, brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, Springer, v. 23, p. 19686–19695, 2016.

GAMAL, A. A. E. Biological importance of marine algae. **Saudi pharmaceutical journal**, Elsevier, v. 18, n. 1, p. 1–25, 2010.

GARCÍA-VAQUERO, M.; HAYES, M. Red and green macroalgae for fish and animal feed and human functional food development. **Food Reviews International**, Taylor & Francis, v. 32, n. 1, p. 15–45, 2016.

GARCIA-VAQUERO, M.; RAJAURIA, G.; MIRANDA, M.; SWEENEY, T.; LOPEZ-ALONSO, M.; O'DOHERTY, J. Seasonal variation of the proximate composition, mineral content, fatty acid profiles and other phytochemical constituents of selected brown macroalgae. **Marine Drugs**, MDPI, v. 19, n. 4, p. 204, 2021.

- 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.
- GROOT, R. S. D.; FISHER, B.; CHRISTIE, M.; ARONSON, J.; BRAAT, L.; HAINES-YOUNG, R.; GOWDY, J.; MALTBY, E.; NEUVILLE, A.; POLASKY, S. *et al.* Integrating the ecological and economic dimensions in biodiversity and ecosystem service valuation. In: **The economics of ecosystems and biodiversity (TEEB): ecological and economic foundations**. [S. l.]: Earthscan, Routledge, 2010. p. 9–40.
- GUEDES, N. C. de C. **PROTOCOLO DE AVALIAÇÃO DO MERCÚRIO POTENCIALMENTE TÓXICO EM ÁGUAS NATURAIS**. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, 2009.
- HARAM, L. E.; SOTKA, E. E.; BYERS, J. E. Effects of novel, non-native detritus on decomposition and invertebrate community assemblage. **Marine Ecology Progress Series**, v. 643, p. 49–61, 2020.
- HARDISSON, A.; FRIAS, I.; BONIS, A. D.; LOZANO, G.; BAEZ, A. Mercury in algae of the canary islands littoral. **Environment international**, Elsevier, v. 24, n. 8, p. 945–950, 1998.
- HWANG, Y.; PARK, S.; PARK, G.; CHOI, S.; KIM, M. Total arsenic, mercury, lead, and cadmium contents in edible dried seaweed in korea. **Food Additives and Contaminants: Part B**, Taylor & Francis, v. 3, n. 1, p. 7–13, 2010.
- JI, K.; KIM, J.; LEE, M.; PARK, S.; KWON, H.-J.; CHEONG, H.-K.; JANG, J.-Y.; KIM, D.-S.; YU, S.; KIM, Y.-W. *et al.* Assessment of exposure to heavy metals and health risks among residents near abandoned metal mines in goseong, korea. **Environmental Pollution**, Elsevier, v. 178, p. 322–328, 2013.
- JUNIOR, E. S. B. *et al.* Mercúrio como indicador de contaminação na atividade portuária: o caso vila do conde (barcarena-pará). 2008.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC. [S. l.]: Taylor & Francis Group, 2011.
- KHAN, N.; RYU, K. Y.; CHOI, J. Y.; NHO, E. Y.; HABTE, G.; CHOI, H.; KIM, M. H.; PARK, K. S.; KIM, K. S. Determination of toxic heavy metals and speciation of arsenic in seaweeds from south korea. **Food chemistry**, Elsevier, v. 169, p. 464–470, 2015.
- 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, p. 657–661, 2011.
- LAVOIE, R. A.; BOUFFARD, A.; MARANGER, R.; AMYOT, M. Mercury transport and human exposure from global marine fisheries. **Scientific Reports**, Springer, v. 8, n. 1, p. 1–9, 2018.
- 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.

LI, Y.; HU, B. Sequential cloud point extraction for the speciation of mercury in seafood by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Elsevier, v. 62, n. 10, p. 1153–1160, 2007.

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.

MAKKAR, H. P.; TRAN, G.; HEUZÉ, V.; GIGER-REVERDIN, S.; LESSIRE, M.; LEBAS, F.; ANKERS, P. Seaweeds for livestock diets: A review. **Animal Feed Science and Technology**, Elsevier, v. 212, p. 1–17, 2016.

MASON, R. P.; FITZGERALD, W. F.; MOREL, F. M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. **Geochimica et cosmochimica acta**, Elsevier, v. 58, n. 15, p. 3191–3198, 1994.

MATOS, T. B.; CARVALHO, C. E. V. de. Relação entre parâmetros reprodutivos e sazonalidade com a acumulação de mercúrio em *xiphopenaeus kroyeri* (heller, 1862) da plataforma continental se do brasil. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 2, p. 138–143, 2011.

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. Disponível em: <https://www.milestonesrl.com/products/mercury-determination/dma-80-evo>. Acesso em: 02 jun 2023.

MISHEER, N.; KINDNESS, A.; JONNALAGADDA, S. Seaweeds along kwazulu-natal coast of south africa—4: Elemental uptake by edible seaweed *caulerpa racemosa* (sea grapes) and the arsenic speciation. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, Taylor & Francis, v. 41, n. 7, p. 1217–1233, 2006.

MORAES, J. L. *et al.* Mercúrio total em peixes e crustáceos comercializados no estado do pará, brasil. 2011.

MOREIRA, A. d. S. biossorção utilizando alga marinha (*sargassum sp.*) aplicada em meio orgânico. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

MORGADO, F.; SANTOS, R. M.; SAMPAIO, D.; LACERDA, L. D. de; SOARES, A. M.; VIEIRA, H. C.; ABREU, S. Chronological trends and mercury bioaccumulation in an aquatic semiarid ecosystem under a global climate change scenario in the northeastern coast of brazil. **Animals**, MDPI, v. 11, n. 8, p. 2402, 2021.

MOURA, V. L.; COSTA, B. G. B.; LACERDA, L. D. d. Distribuição de mercúrio na fauna estuarina do rio jaguaribe-ce. Instituto de Ciências do Mar (Labomar), 2018.

MUNDURUKU, A. K.; VASCONCELLOS, A. C. S. d.; MUNDURUKU, C. S.; MUNDURUKU, D.; MUNDURUKU, D. S.; MUNDURUKU, G. A.; MUNDURUKU, H. D.; MUNDURUKU, J. S.; MUNDURUKU, L. S. B.; TRONCARELLI, M. C. *et al.* Consequências do mercúrio na saúde humana e no meio ambiente. 2021.

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

OBASOHAN, E. E.; EGUAVOEN, O. I. Seasonal variations of bioaccumulation of heavy metals in a freshwater fish (*erpetoichthys calabaricus*) from ogba river, benin city, nigeria. **African Journal of General Agriculture**, v. 4, n. 3, 2021.

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

PACHECO, D.; ARAÚJO, G. S.; COTAS, J.; GASPAR, R.; NETO, J. M.; PEREIRA, L. Invasive seaweeds in the iberian peninsula: A contribution for food supply. **Marine drugs**, MDPI, v. 18, n. 11, p. 560, 2020.

PÁEZ-OSUNA, F.; ÁLVAREZ-BORREGO, S.; 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. *et al.* Environmental status of the gulf of california: a pollution review. **Earth-Science Reviews**, Elsevier, v. 166, p. 181–205, 2017.

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.

PIZARRO, J.; VERGARA, P. M.; RODRÍGUEZ, J. A.; VALENZUELA, A. M. Heavy metals in northern chilean rivers: spatial variation and temporal trends. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier, v. 181, n. 1-3, p. 747–754, 2010.

RAJESHKUMAR, S.; LIU, Y.; ZHANG, X.; RAVIKUMAR, B.; BAI, G.; LI, X. Studies on seasonal pollution of heavy metals in water, sediment, fish and oyster from the meiliang bay of taihu lake in china. **Chemosphere**, Elsevier, v. 191, p. 626–638, 2018.

RAMÍREZ-ROCHÍN, J.; CAMPA-CÓRDOVA, Á. 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**, Elsevier, v. 758, p. 144025, 2021.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. *Biologia vegetal*. 6ª edição. **Guanabara Koogan SA**, 2001.

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.

ROLEDA, M. Y.; MARFAING, H.; DESNICA, N.; JÓNSDÓTTIR, R.; SKJERMO, J.; REBOURS, C.; NITSCHKE, U. Variations in polyphenol and heavy metal contents of wild-harvested and cultivated seaweed bulk biomass: Health risk assessment and implication for food applications. **Food Control**, Elsevier, v. 95, p. 121–134, 2019.

SAMARAKOON, K.; JEON, Y.-J. Bio-functionalities of proteins derived from marine algae—a review. **Food Research International**, Elsevier, v. 48, n. 2, p. 948–960, 2012.

SILVA, D. S. D.; LUCOTTE, M.; PAQUET, S.; DAVIDSON, R. Influence of ecological factors and of land use on mercury levels in fish in the tapajós river basin, amazon. **Environmental Research**, Elsevier, v. 109, n. 4, p. 432–446, 2009.

SILVA, M. d. S. Determinação de mercúrio total em águas do estado do ceará por análise direta empregando espectrometria de absorção atômica com amalgamação e decomposição térmica. 2022.

SMALE, D. A.; BURROWS, M. T.; MOORE, P.; O’CONNOR, N.; HAWKINS, S. J. Threats and knowledge gaps for ecosystem services provided by kelp forests: a northeast atlantic perspective. **Ecology and evolution**, Wiley Online Library, v. 3, n. 11, p. 4016–4038, 2013.

SOARES, C. R. A. Concentração de metais pesados em sedimento, água e macrófitas aquáticas em duas represas do município de viçosa, mg. Universidade Federal de Viçosa, 2006.

STYSZKO, K.; SZRAMOWIAT, K.; KISTLER, M.; KASPER-GIEBL, A.; SAMEK, L.; FURMAN, L.; PACYNA, J.; GOŁAŚ, J. Mercury in atmospheric aerosols: a preliminary case study for the city of krakow, poland. **Comptes Rendus Chimie**, Elsevier, v. 18, n. 10, p. 1183–1191, 2015.

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, F. A.; PASSALACQUA, T. G.; VELÁSQUEZ, A.; SOUZA, R. A. d.; COLEPICCOLO, P.; GRAMINHA, M. A. New drugs with antiprotozoal activity from marine algae: a review. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, SciELO Brasil, v. 24, p. 265–276, 2014.

VIANNA, A. d. S.; MATOS, E. P. d.; JESUS, I. M. d.; ASMUS, C. I. R. F.; CÂMARA, V. d. M. Human exposure to mercury and its hematological effects: a systematic review. **Cadernos de saude publica**, SciELO Brasil, v. 35, 2019.

VIEIRA, R.; PINTO, I. S.; ARENAS, F. The role of nutrient enrichment in the invasion process in intertidal rock pools. **Hydrobiologia**, Springer, v. 797, p. 183–198, 2017.

WASSERMAN, J. C.; HACON, S. S.; WASSERMAN, M. A. O ciclo do mercúrio no ambiente amazônico. **Mundo & vida**, v. 2, n. 1/2, p. 46–53, 2001.

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.

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