UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JÉSSICA BRUNA DE LIMA

MONITORAMENTO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM PESCADOS DE RIOS DO ESTADO DE PERNAMBUCO AFETADOS PELO DERRAME DE ÓLEO

Dissertação de Mestrado em Química

RECIFE
2024

JÉSSICA BRUNA DE LIMA

MONITORAMENTO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM PESCADOS DE RIOS DO ESTADO DE PERNAMBUCO AFETADOS PELO DERRAME DE ÓLEO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Paula Silveira Paim

Coorientadora: Profa. Dra. Maria José de Filgueiras Gomes

RECIFE

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Lima, Jessica Bruna de.
Monitoramento de contaminantes inorgânicos em pescados de rios do estado de Pernambuco afetados pelo derrame de óleo / Jessica Bruna de Lima. - Recife, 2024.
61f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.
Orientação: Ana Paula Silveira Paim.
Coorientação: Maria José de Filgueiras Gomes.
Inclui referências.

1. Metais; 2. Peixe; 3. Derramamento de óleo; 4. Preparo de amostras; 5. ICP OES. I. Paim, Ana Paula Silveira. II. Gomes, Maria José de Filgueiras. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

JÉSSICA BRUNA DE LIMA

"MONITORAMENTO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM PESCADOS DE RIOS DO ESTADO DE PERNAMBUCO AFETADOS PELO DERRAME DE ÓLEO"

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 29/02/2024

BANCA EXAMINADORA

gov.br Documento assinado digitalmente
ANA PAULA SILVEIRA PAIM
Data: 04/03/2024 22:23:29-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profª. Ana Paula Silveira Paim (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Profª. Gisele Simone Lopes
Universidade Federal do Ceará

gov.br Documento assinado digitalmente
JOSUE CARINHANHA CALDAS SANTOS
Data: 04/03/2024 18:20:11-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Josué Carinhanha Caldas Santos
Universidade Federal de Alagoas

Ninguém percorre os caminhos da vida sozinho, e por isso eu dedico essa conquista aminha mãe, Rosymeri Maria de Lima e minha Avó, Maria do Carmo do Monte, que investiram e confiaram mim. Sem o apoio de vocês essa conquista não seria real.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por me sustentar em todos os momentos, sobretudo em meio às dificuldades.

A toda minha família, em especial a minha mãe, Rosymeri Maria de Lima, e Avó Maria do Carmo do Monte, pelo apoio e incentivo incondicionais.

Às orientadoras Profª Dra. Ana Paula S. Paim e Profª Dra. Maria José de Filgueiras Gomes, pela orientação, paciência e disponibilidade durante o curso e todo projeto.

Aos amigos Julieth González e Julio César pelo companheirismo, apoio e troca de experiências durante a vivência do mestrado.

Aos amigos do Laboratório de Espectroanalítica Aplicada (LEA), em especial, Amanda Laís, Felipe Cunha, Abinoan Rodrigues, B. Sophia, Fernando Souza, Suennia Senna, Wellen Gomes, Victor Dantas e Nattany de Paula, pelo acolhimento e amizade, tornando o ambiente de trabalho leve e agradável.

Ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, Central Analítica da UFPE (DQF) e ao Centro de Apoio à Pesquisa da UFRPE (CENAPESQ) pelo suporte instrumental fornecido.

A Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE, IBPG-0438-1.06/21) pelo auxílio financeiro e concessão da bolsa.

“A vida não é um corredor reto e tranqüilo que
Nós percorremos livres e sem empecilhos,
Mas um labirinto de passagens,
Pelas quais nós devemos procurar nosso
Caminho, perdidos e confusos, de vez em quando
Presos em um beco sem saída.

Porém, se tivermos fé,
Uma porta sempre será aberta para nós,
Não talvez aquela sobre a qual nós mesmos nunca pensamos,
“Mas aquela que definitivamente se revelará boa para nós.”

A. J. Cronin

RESUMO

O petróleo bruto consiste em uma mistura de compostos, incluindo hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), compostos orgânicos voláteis (VOCs) e metais e metalóides, considerados tóxicos e que podem causar grandes impactos ambientais, além de serem potencialmente carcinogênicos e mutagênicos. Um dos maiores impactos ambientais é o vazamento de petróleo em navios petroleiros, gerando danos a curto e em longo prazo à vida marinha e humana. Em 2019, o litoral de Pernambuco foi uma das regiões atingidas pelo vazamento de óleo, e afetou tanto o setor econômico quanto o turismo. Nesse sentido, este trabalho propõe-se determinar metais essenciais aos seres vivos e marcadores de petróleo Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, V e Zn em 13 amostras pescados do litoral de Pernambuco e Alagoas, coletadas nas regiões que foram atingidas com o derrame de óleo em 2019, empregando o método de preparo de amostras por digestão ácida assistida por radiação micro-ondas e a técnica espectrométrica ICP OES, com o qual é possível quantificar os elementos simultaneamente. Para a avaliação do melhor método de digestão, empregou-se as ferramentas quimiométricas planejamento de experimentos do tipo 2^2. A melhor condição estabelecida consistiu no uso de 200 mg de amostra, 8 mL de HNO_3 (4,2mol L^{-1}) e 2 mL de H_2O_2 30% (v/v). Na determinação de Co, Ni e V, as concentrações foram inferiores aos limites de detecção 0,0742 mg kg^{-1}, 0,332 mg kg^{-1} e 0,0565 mg kg^{-1}, respectivamente. O Cu e o Zn foram detectados em todas as amostras variando de 0,49 mg kg^{-1} a 2,84 mg kg^{-1} e de 13,2 mg kg^{-1} a 135,6 mg kg^{-1}, respectivamente. O teor de Pb variou de 1,16 mg kg^{-1} a 46,3 mg kg^{-1}. A exatidão do método foi avaliada por comparação com o material de referência e foi possível validar o método para os seguintes metais: Fe, Mg, Ni e Zn. O método proposto apresentou resultados satisfatórios, tendo em vista que mostrou ser eficiente para a quantificação dos metais nas amostras de filés de peixe, sendo uma ferramenta analítica viável para monitoramento e avaliação de contaminação por metais em ecossistemas.

Palavras-chave: metais; peixe; derramamento de óleo; preparo de amostras; ICP OES.

ABSTRACT

Crude oil consists of a mixture of compounds, including polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), volatile organic compounds (VOCs), and metals and metalloids, which are considered toxic and can cause significant environmental impacts, in addition to being potentially carcinogenic and mutagenic. One of the most severe environmental impacts is oil spills from tankers, causing both short- and long-term damage to marine life and human health. In 2019, the coast of Pernambuco was one of the regions affected by an oil spill, impacting both the economic sector and tourism.In this context, this study aims to determine essential metals for living organisms and petroleum contamination markers, including Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, V, and Zn, in 13 fish samples from the coasts of Pernambuco and Alagoas, collected from areas affected by the 2019 oil spill. The analysis employed a sample preparation method based on acid digestion assisted by microwave radiation and the ICP OES spectrometric technique, which enables the simultaneous quantification of elements. To evaluate the best digestion method, chemometric tools were applied using a 2^2 factorial experimental design. The optimized condition consisted of using 200 mg of sample, 8 mL of HNO_3 (4.2 mol L^{-1}), and 2 mL of H_2O_2 30% (v/v). For Co, Ni, and V determination, concentrations were below the detection limits of 0.0742 mg kg^{-1}, 0.332 mg kg^{-1}, and 0.0565 mg kg^{-1}, respectively. Cu and Zn were detected in all samples, ranging from 0.49 mg kg^{-1} to 2.85 mg kg^{-1} and from 13.24 mg kg^{-1} to 135.6 mg kg^{-1}, respectively. Pb levels varied from 1.15 mg kg^{-1} to 1.78 mg kg^{-1}. The accuracy of the method was evaluated by comparison with a reference material, allowing for the validation of the method for Fe, Mg, Ni, and Zn. The proposed method presented satisfactory results, demonstrating efficiency in the quantification of metals in fish fillet samples, making it a viable analytical tool for monitoring and assessing metal contamination in ecosystems.

Keywords: metals; fish; oil spill; sample preparation; ICP OES.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros operacionais do ICP OES..... 28

Tabela 2- Identificação e espécie das amostras de peixe..... 30

Tabela 3- Condições de digestão das amostras de filé de peixe..... 31

Tabela 4- Potência, rampa, temperatura e tempo para a decomposição da amostra de filé de peixe..... 32

Tabela 5- Matriz do planejamento fatorial completo aplicada na etapa de decomposição das amostras de filé de peixe..... 38

Tabela 6- Teores de acidez, carbono dissolvido e desvio padrão relativo dos ensaios realizados no planejamento..... 39

Tabela 7- Figuras de mérito do método analítico proposto para a determinação elementar em amostras de filé de peixe..... 41

Tabela 8- Resultados obtidos com o material de referência Tecido de Peixe MR Agro E3002..... 42

Tabela 9- Concentração elementar nas amostras de filé de peixe..... 43

Tabela 10- Comparação entre os teores, em mg kg^{-1} de Tainha (*Mugilidae*)de elementos encontrados nas amostras deste trabalho e dos trabalhos de SANCHES FILHO et al., (2013) ONOFRE (2011)..... 46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BP	British Petroleum
DOE	Design of Experiment
HPas	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
LMT	Limite máximo tolerável
MPT	Metal potencialmente tóxico
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente
TMAH	Hidróxido de tetrametilamônio

LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Amostra de filé de peixe macerada..... 31

Figura 2- Amostras de filé de peixe decompostas através dos testes preliminares usando 2 mL H_2O_2, 8 mL HNO_3, aquecimento a 180 ^{o} C durante 20 min., em forno de micro-ondas e massas de amostra de 0,1 g (1), 0,2 g (2), 0,3 g(3) e 0,5g(4), com diferentes concentrações..... 36

Figura 3- Amostras de filé de peixe digeridas a partir do planejamento experimental com as condições de massa de amostra (g) e concentração de HNO_3 (mol L^{-1}), respectivamente, dos ensaios, sendo (A) 0,2 g e 1,0 mol L^{-1}, (B)0,4 g e 1,0 mol L^{-1}, (C) 0,2 g e 4,2 mol L^{-1}, (D) 0,4 g e 4,2 mol L^{-1}, (E) 0,3 g e 2,6 mol L^{-1} 38

Figura 4- Gráfico de Pareto para carbono dissolvido..... 41

Figura 5- Gráfico de Pareto para acidez residual..... 42

Figura 6- Amostras de filé de peixe (1 a 13) digeridas com 8 mL de HNO_3 4,2 molL^1, 2 mL de H_2O_2 (30%) e 0,2 g de amostra..... 43

Sumário

1. INTRODUÇÃO..... 14

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... 16

2.1 PETRÓLEO..... 16

2.2 DERRAMAMENTO DE ÓLEO BRUTO NO MAR E SUAS CONSEQUÊNCIAS..... 17

2.3 PRESENÇA DE METAIS EM PEIXES..... 20

2.4 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS..... 22

2.5 DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS – DIGESTÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS..... 23

2.6 DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES)..... 24

3. OBJETIVOS..... 27

4. METODOLOGIA..... 28

4.1 INSTRUMENTAÇÃO..... 28

4.2 MATERIAIS E REAGENTES..... 29

4.3 AMOSTRAS..... 29

4.4 TESTES PRELIMINARES..... 31

4.5 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DAS DECOMPOSIÇÕES ÁCIDAS ASSISTIDAS POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS..... 32

4.6 ANÁLISE ELEMENTAR NOS DIGERIDOS DO PLANEJAMENTO..... 33

4.7 TEOR DE CARBONO DISSOLVIDO..... 33

4.8 ACIDEZ RESIDUAL..... 34

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 35

5.1 TESTES INICIAIS..... 35

5.2 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DAS DIGESTÕES ÁCIDAS ASSISTIDAS POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS..... 36

5.3 CARBONO DISSOLVIDO E ACIDEZ RESIDUAL..... 38

5.4 LIMITE DE DETECÇAO E QUANTIFICAÇÂO DOS ELEMENTOS ANALISADOS..... 42

5.5 COMPARAÇÃO COM O MATERIAL DE REFERÊNCIA..... 43

5.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR ELEMENTAR NAS AMOSTRAS DE FILÉ DE PEIXE USANDO ICP OES..... 44

6. CONCLUSÃO..... 50

7. PERSPECTIVA..... 51

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a literatura, a palavra petróleo é de origem latina e sua tradução significa óleo de pedra. O petróleo é considerado um combustível líquido natural e que se encontra em rochas sedimentares. (ABREU, 1940; FERREIRA, 1986; SPEIGHT, 2001).

O petróleo consiste em uma mistura bastante complexa, constituída por hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos policíclicos (resinas e asfaltenos) além de elementos traço de origem inorgânica. Os principais metais e não metais encontrados no petróleo bruto são, respectivamente K, Mg, Na, Ca, Cu, Cr, Fe, Ni, Ti, V, Sr e Cl, S, O, N, entre outros; e eles podem ser de ocorrência natural ou acrescentados durante os processos de produção, transporte e armazenamento (MORIGAKI et al., 2010; SPEIGHT, 2001; ASKEAN; et al., 2002).

Embora o petróleo seja uma grande matriz energética e sua exploração tenha um retorno significativo, tanto na área da tecnologia quanto na economia, há muitos registros de desastres ambientais com derramamento de petróleo em ambientes marinho, devido a exploração dessa matriz (SILVA et al., 2021).

O nordeste brasileiro foi atingido pelo maior desastre ambiental da história do país, com maior extensão de área afetada, provocado por vazamento de petróleo. O acidente ocorreu em agosto de 2019, atingindo grande parte do litoral nordestino. Estuários, manguezais e prados de ervas marinhas tiveram a maior pegada entre os habitats avaliados. Um total de 27 espécies costeiras foram ameaçadas dentro da área afetada pelo resíduo de óleo. O derramamento de óleo afetou aproximadamente 870.000 pessoas, empregadas na pesca artesanal e no turismo local (MAGRIS e GIAZZO, 2020).

Considerando que o óleo atinge qualquer organismo, é possível utilizar peixes como bioindicadores de contaminação ambiental, uma vez que os organismos aquáticos são capazes de concentrar elementos traço em quantidades bem superiores às observadas no meio ambiente (BARROS et al., 2010). O peixe é uma fonte de proteína na alimentação humana, sendo o consumo deste alimento bastante popular por ser benéfico à saúde das pessoas,

portanto, é fundamental que este alimento não apresente concentração de metais acima dos limites recomendados (CASTRO-GONZALEZ, 2008).

Para a determinação elementar em amostras de peixes e pescados, a literatura apresenta uma variedade de métodos de preparo de amostras, tais como a decomposição ácida em blocos de digestão e em sistemas com radiação micro-ondas. Os fornos de micro-ondas têm sido usados para essa finalidade com bastante frequência, devido à sua eficiência na decomposição das amostras para posterior avaliação do teor de metais por técnicas espectrométricas. A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é bastante utilizada para quantificar metais em diversos tipos de amostras, pois possui alta sensibilidade e possibilita a quantificação simultânea de muitos elementos.

Entretanto, os métodos presentes na literatura que envolve o preparo de amostras em sistemas com radiação micro-ondas com o uso de ácidos na digestão podem ser otimizados a fim de melhorar a sua sensibilidade para a determinação de metais em pescados, cuja decomposição da matéria orgânica ocorrerá com maior eficiência, menor custo e maior frequência analítica.

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo determinar a concentração de Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Zn e V em amostras de filés de peixes, originadas do litoral de Pernambuco e Alagoas, regiões afetadas pelo derrame de óleo de 2019. As determinações foram realizadas por ICP OES após apropriado procedimento de digestão que foi estabelecido com auxílio de um planejamento experimental 2^2. As amostras foram coletadas no mês de fevereiro de 2022, em Barra de Sirinhaém (PE) e em abril de 2022, em Alagoas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEORICA

2.1 PETRÓLEO

O petróleo é considerado um dos recursos naturais mais importantes do planeta, por ser a fonte energética mais utilizada e comercializada mundialmente, devido à grande variedade de aplicações dos seus derivados. Segundo o balanço energético nacional do ano de 2021, aproximadamente um terço da energia utilizada no Brasil, provém do petróleo e seus derivados, não são só usados como combustíveis, mas como matéria prima de plásticos, solventes, tintas, borrachas, fertilizantes, asfaltos, entre outros (BARELA, 2014; BRASIL, 2021; NASCIMENTO, 2022; SILVA, 2022; SPEIGHT, 2014).

Devido à sua estrutura química, o petróleo é considerado como uma matéria-prima complexa, pois sua composição pode chegar a mais de 40 mil substâncias (NASCIMENTO e MORO, 2011).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o petróleo, apresenta uma composição química bastante complexa de hidrocarbonetos, geralmente no estado líquido que contêm 82% de carbono e 12% de hidrogênio e uma pequena quantidade de nitrogênio (4%), oxigênio (1%), compostos de enxofre (0,5%) e íons metálicos (0,5%) (SILVA et al., 2021; MELLO, 2012).

No petróleo são encontrados alguns metais como Al, Ca, Fe, Mg, Na, Ni e V, dentre esses metais o Ni e V são os que estão em maior porcentagem. Vale ressaltar que os teores dos metais fornecem informações que descrevem sua origem geoquímica, enquanto que as concentrações de Ni e V em amostras de petróleo descrevem informações geológicas importantes. Os elementos metálicos podem ser incorporados no petróleo por duas formas, uma delas é a natural e a outra é pela adição no processo de produção, transporte e armazenamento (AMORIM, 2007; MELLO, 2012).

Embora a exploração do petróleo tenha retorno positivo em termos de economia e tecnologia, já foram registrados muitos desastres ambientais em decorrência dessa exploração. Os desastres são fruto da extensão de

derramamentos de petróleo em ambiente marinho e suas consequências (SILVA et al., 2021).

2.2 DERRAMAMENTO DE ÓLEO BRUTO NO MAR E SUAS CONSEQUÊNCIAS

Na literatura, os termos derramamento de petróleo e derramamento de óleo se confundem, porque o petróleo é um combustível fóssil e apresenta-se como uma substância oleosa. No texto abordaremos ambos termos como sinônimos.

O derramamento de petróleo é considerado um dos piores tipos de poluição ambiental, pois possui um alto grau de toxicidade gerando danos à vida marinha e consequentemente à população, a curto e em longo prazo, sendo uma mistura de compostos químicos de difícil degradação, cuja composição apresenta hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), compostos orgânicos voláteis (VOCs) e metais (OBUEKWE et al., 2009).

Estudos revelam que o derramamento de petróleo ocorre diariamente, dentro e fora do Brasil, embora o nosso país seja mais vulnerável às alterações ecológicas e aos impactos socioeconômicos da poluição por petróleo bruto em ambientes marinhos. Essa vulnerabilidade decorre de dois fatores, os quais contribuem para os acidentes no Brasil: a expansão do tráfego maritimo e a crescente procura global de petróleo e gás que impulsiona o avanço de operações de exploração e produção em áreas costeiras (MUSK, 2012; TOURNADRE, 2014; HARFOOT et al*.,* 2018; MAGRIS, 2020).

Os acidentes com derramamento de petróleo e derivados podem acontecer no trajeto, durante o transporte em navios petroleiros, seja por colisões entre embarcações ou danos nas embarcações, causados pelo mau tempo, deteriorando a sua estrutura. Outras eventualidades decorrem na fase de armazenamento e também durante a fase de produção e extração do petróleo em ambientes profundos e super profundos, podendo ocorrer vazamentos nos dutos e conexões submarinas, ou em casos mais extremos, como as explosões nas plataformas petrolíferas (LEACOCK, 2005; ITOPF, 2017; QUINTELA et al*.,* 2019).

Em 20 de abril de 2010, ocorreu o derramamento de petróleo no Golfo do México quando a plataforma Deepwater Horizon da petrolífera British Petroleum

(BP) explodiu, ocasionando um derramamento de 750 milhões de litros de petróleo no mar, deixando 11 vítimas fatais. O ambiente marinho foi seriamente afetado, os pelicanos e as tartarugas marinhas chegavam às praias cobertos de óleo; golfinhos e baleias ficaram encalhados na areia, ocasionando a morte de milhões peixes, aves, tartarugas e mamíferos aquáticos. Esse foi considerado o maior derramamento de petróleo da história dos Estados Unidos, onde cerca de 2.000 km da costa foi afetada pelo petróleo. Mesmo após mais de 10 anos, os efeitos ainda são sentidos na região, com a presença de substâncias nocivas que por evaporação atingem a atmosfera e pela ação de microrganismos, transformando-se em uma gosma insolúvel que até hoje é encontrada em pântanos e sedimentos de águas profundas (SOLLITTO, 2022).

No Brasil, apenas nos quatro primeiros meses de 2019, a imprensa nacional reportou quatro vazamentos de óleo na região Sudeste do país. No começo do ano, em janeiro, uma abertura na parte inferior de uma plataforma ocasionou o vazamento de 4.900 litros de óleo no mar, na região offshore de Macaé, Rio de Janeiro (O GLOBO, 2019b). O vazamento de maior impacto, na costa do estado do Espírito Santo, foi de 260 mil litros de óleo, em uma operação de transferência entre a plataforma e o navio de carga (IBAMA, 2019). No mês de abril, dois vazamentos foram noticiados no Norte Fluminense, sendo um no dia 04/04/2019, na altura dos municípios de Búzios, Arraial do Cabo e Cabo Frio (ISTO É, 2019) e outro que ocorreu em 22/04/2019 na altura da cidade de Campos dos Goytacazes (O GLOBO, 2019a).

Em 30 de agosto de 2019, foi oficialmente identificado o derramamento de óleo que atingiu a região Nordeste e dois estados do Sudeste, afetando diretamente a fauna e a flora. As alterações químicas e físicas nos locais atingidos pelo vazamento de óleo, além de prejudicarem seriamente os ambientes aquáticos, ocasionaram perdas no setor econômico, pesqueiro e de turismo. Visto que houve uma queda significativa no comércio de pescados, afetando diretamente comunidades pesqueiras e várias famílias que dependem financeiramente dos recursos da pesca e do turismo local. Além de colocar em risco a saúde da população que consume pescados nessas regiões (CERQUEIRA, 2010; COSTA, 2018).

O derramamento de petróleo atingiu a costa brasileira, envolvendo aproximadamente 5mil toneladas de óleo e alcançou a faixa litorânea de 4.334 km em 9 estados do Nordeste e 2 estados Sudeste: do Maranhão ao Rio de Janeiro. Foram 120 municípios e 724 localidades afetadas até 22 de novembro de 2019 e este foi considerado o maior derramamento em extensão, tendo em vista que 70% das cidades do litoral nordestino foram atingidas e mais de 130 animais foram contaminados (IBAMA, 2019; PENA et al., 2019; SOARES et al., 2020).

De acordo com SOARES e colaboradores (2022), a quantidade de óleo combustível coletado em quatro estados do Nordeste (Pernambuco, Bahia, Alagoas e Sergipe) foi de 5.269,68 toneladas, o que corresponde a 97,9% do total de óleo coletado na costa brasileira.

Em março de 2020, ainda havia vestígios do material em cerca de 135 localidades e até este período, o IBAMA registrou 159 animais encobertos pelo óleo, destes, 112 morreram. Também foram observadas mudanças comportamentais e no tamanho de peixes, proporções alteradas entre machos e fêmeas de crustáceos, diminuição de populações, frutos do mar contaminados por hidrocarbonetos, entre outros.

No litoral pernambucano o movimento "Salve Maracaípe" chamou a atenção para fragmentos do petróleo cru no pé de banhistas e pequenas gotas na areia da praia de Muro Alto e Cupe, vizinhas à região turística de Porto de Galinhas (VINDON, 2020). Segundo a instituição, esse material era resto de óleo proveniente do derramamento, uma porção do óleo que ficou enterrado na areia, no fundo do oceano ou em corais. Dependendo da atividade meteorológica e da movimentação de marés, essas manchas de óleo se soltam dos arrecifes e acabam chegando até a costa. Por isso, é crucial lembrar que acidentes com petróleo geram impacto de curto, médio e longo prazo (VINDON, 2020).

MAGRIS e GIARRIZO (2020) forneceram um estudo preliminar do impacto ambiental, ocasionado pelo derramamento de óleo, registrado no ano de 2019. No trabalho foram coletadas informações sobre a localização de manchas de óleo pela costa brasileira, sendo possível quantificar o quanto que os habitats costeiros marinhos foram expostos ao óleo e quais espécies da zona costeira foram ameaçadas e o quanto as atividades socioeconômicas foram impactadas.

ARAUJO e colaboradores (2020) em seu trabalho descreveram as consequências imediatas que alcançaram os pescadores artesanais, consumidores e o meio ambiente, referente ao vazamento de petróleo no Estado de Pernambuco. Com as praias repletas de óleo, a população local, deu início a remoção do óleo na praia. Segundo o relatório da Secretaria Executiva de Vigilância Sanitária do Estado de Pernambuco, cerca de 149 casos foram registrados, suspeitos de intoxicação por petróleo. Os pacientes apresentaram sintomas de irritação e manchas no corpo, além de sintomas respiratórios (dispnéia, faringite) e digestivos (vômitos, diarréia, dor abdominal) (Secretaria Executiva de Vigilância em Saúde, 2019).

No mês de outubro de 2019, um grupo de pesquisa da Universidade Federal da Bahia (UFBA), detectou no sistema digestivo e respiratório de peixes, moluscos e crustáceos o óleo proveniente do derramamento, consequentemente as comunidades de pescadores sofreram uma queda no comércio de pesca e os setores de turismo foram paralisados (GOLDENBERG et al., 2019)

2.3 PRESENÇA DE METAIS EM PEIXES

Alguns metais são considerados potencialmente poluentes inorgânicos que causam um significativo impacto no meio ambiente (GOVIND, 2014). Há algum tempo, tem se utilizado bastante o termo metal potencialmente tóxico (MPT) para uma determinada classe de metais e metalóides que podem ser essenciais ou não aos organismos vivos, e que em determinadas concentrações podem causar toxicidade (JACUNDINO et al., 2015).

Podemos citar os elementos B, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo e Zn que são essenciais aos seres vivos, e possuem importante papel no metabolismo dos ambientes aquáticos, pois participam de processos fisiológicos, como é o caso da fotossíntese, cadeia respiratória e fixação de nitrogênio. Por outro lado, os metais Ag, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb e Sn, não têm função biológica conhecida, e são quase sempre tóxicos, dependendo das concentrações, para determinados organismos. Vale ressaltar que mesmo os elementos que possuem alguma função biológica podem apresentar toxicidade a determinados organismos, caso

ultrapasse o limite aceitável (ESTEVES, 1998; CASTRO, 2002; LALL, 2002; LIMA, 2013).

A contaminação aquática por metais é atualmente um problema ambiental, onde estudos toxicológicos têm abordado com frequência, metais tóxicos em ambientes aquáticos, provenientes de atividades antrópicas como mineração, agropecuária e indústrias (RIBEIRO et al., 2012, SQUADRONE et al., 2013).

Uma estratégia empregada para conhecer a contaminação de alguns ambientes é a partir da análise de peixes. Isso ocorre porque o peixe é considerado um bioindicador ambiental significativo, pois possui a capacidade de assimilar compostos inorgânicos no organismo. Como os metais são resistentes e não se degradam logo se acumulam tanto nos tecidos de peixe quanto em outros organismos aquáticos (MARQUES et al., 2009; GOMES & SATO, 2011; TABINDA et al., 2013; D'COSTA et al., 2017; LUNARDELLI et al., 2018; SAVASSI, 2019).

No sistema costeiro existe um fluxo natural que liga nutrientes, sedimentos, poluentes e organismos. Esta conectividade regula as atividades diárias desse ecossistema, garantindo que as espécies completem seu ciclo de vida. Diversas espécies de peixes se reproduzem no mar e suas larvas ocupam os manguezais, enquanto os alevinos crescem nos arrecifes e retornam ao mar como adultos (COWEN et al., 2000; SILVA-FALCÃO e SEVERI, 2012). A maior parte da vida marinha depende desse processo e se esse ecossistema é contaminado por petróleo ou outro contaminante, há uma perturbação na conectividade, logo as espécies ficam isoladas e dificilmente sobrevivem em condições extremas, desaparecendo a médio e longo prazo. O envenenamento químico proveniente do ar, da água e do substrato de um ecossistema pode levar ao acúmulo de compostos tóxicos, doenças e morte em todos os seres vivos, inclusive os humanos.

SOARES e colaboradores (2021) em um estudo preliminar do ambiente e de organismos aquáticos na costa de Sergipe e Alagoas, encontrou consideráveis níveis de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) tais como: naftaleno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno e acenaftaleno em água do mar, peixes e mariscos. Também foram detectados metais como As, Cd, Hg, Pb e Zn em água do mar, a níveis acima do recomendado pela legislação brasileira para As, Hg e Pb, em algumas amostras. Os estudos mostram os possíveis impactos

sobre os animais marinhos e a saúde das comunidades que se alimentam dessas espécies contaminadas com petróleo, devido à contaminação por PAH e metais tóxicos.

2.4 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

O planejamento de experimentos (Design of Experiments, DOE), é uma ferramenta quimiométrica bastante usada para estudar o efeito de um conjunto de fatoressobre uma variável de resposta de interesse, com o objetivo de apresentar a condição de melhor eficiência de um processo. O planejamento prescreve o estudo de variáveis por meio de uma análise multivariada, vale ressaltar que não é só viável identificar as variáveis que infuenciam positiva ou negativamente, mas a interação entre elas, permitindo uma otimização do processo sob análise (CASTRO, 2015; RODRIGUES e LEMMA, 2015; BARROS NETO et al., 2010; MONTGOMERY, 2004).

Ao trabalhar com variáveis em dois níveis, já é viável determinar os efeitos sobre as respostas de interesse. No entanto, ao combinar K variáveis em dois níveis, o planejamento fatorial consistirá de 2^k experimentos. Consequentemente, quanto maior for o número de variáveis investigadas, maior será o número de experimentos necessários para realizar um planejamento fatorial completo. Uma das formas de diminuir o número de experimentos a serem realizados é utilizar planejamentos fatoriais fracionários, ao invés dos fatoriais completos (BARROS NETO et al., 2010; TEÓFILO e FERREIRA, 2006; CASTRO, 2015).

O planejamento fatorial completo é bastante utilizado, devido à economia e disponibilidade de materiais, equipamentos e tempo. Geralmente é explorado no início da pesquisa, quando ainda não se sabe qual o modelo será mais adequado ao objeto de estudo. No entanto, apresenta algumas desvantagens, como interpretação falha ao avaliar os efeitos principais e as interações entre os efeitos, o que faz com que modelos de planejamento fatorial fracionado sejam preferencialmente utilizados (MENDONÇA, 2012; SILVA, 2022).

Pereira (2011) e colaboradores, utilizaram a otimização multivariada com planejamento fatorial e planejamento composto central dos parâmetros experimentais (modificador químico, tempo de pirólise e temperaturas de

atomização e pirólise) na análise por GFAAS para determinação de Pb e Mn em amostras de peixes após solubilização alcalina com hidróxido de tetrametilamônio (TMAH).

2.5 DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS – DIGESTÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Para analise elementar em amostras de pescados, a literatura apresenta alguns métodos, tais como decomposição ácida em blocos de digestão e em sistemas de micro-ondas.

Na decomposição de amostras por via úmida, de forma geral, a amostra é submetida a aquecimento na presença de um ácido mineral oxidante concentrado (HNO_3, H_2SO_4 ou $HClO_4$) ou a uma mistura de ácidos oxidantes; ou ainda, uma mistura de um ácido oxidante com H_2O_2. É importante destacar que na digestão por micro-ondas, os ácidos apresentam algumas limitações quanto a interferências analíticas, correndo o risco de explosão, por isso é necessário o controle de temperatura e pressão. Por isso muitas metodologias combinam HNO_3 com H_2O_2, pois esse sistema reduz riscos, melhora a oxidação e é mais seguro para uso em micro-ondas. Dessa forma é viável ocorrer a oxidação completa da maioria das amostras, deixando os analitos a serem determinados na solução ácida em formas inorgânicas simples e apropriadas para análise (KRUG, 2010).

Embora, o emprego de ácidos seja essencial para decomposição de amostras, há alguns desafios quanto a diluição do analito na amostra, que dependendo da técnica analítica que será empregada, a concentração pode ficar abaixo do LD, além de induzir a riscos de contaminação quando não são utilizados reagentes químicos de alta pureza. Em relação à decomposição de amostras com ácidos em sistemas abertos convencionais, essa decomposição leva bastante tempo, porque dependendo do ácido utilizado, não é permitido o uso de altas temperaturas, por causa do ponto de ebulição que alguns ácidos apresentam, podendo ocasionar riscos de contaminação por adsorção e perdas do analito por volatilização (ALVES, 2016).

Portanto, o método de decomposição úmida em sistema fechado por radiação micro-ondas é bastante empregado, pois oferece menor tempo na

preparação da amostra, redução do risco de contaminação e das perdas por volatilização em comparação com o aquecimento convencional (BIZZI et al., 2011; BOMFIM, 2012; MATUSIEWICZ e STANISZ, 2010; PEREIRA et al., 2019).

2.6 DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES)

Uma técnica analítica multielementar bastante utilizada para quantificar metais em diversos tipos de amostras é a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Essa técnica analítica possibilita uma ampla faixa de detecção e quantificação de diferentes elementos, em amostras solubilizadas, geralmente em meio aquoso.

O princípio fundamental da ICP OES consiste na utilização de um campo eletromagnético alternante induzido por corrente elétrica como fonte de energia para a ionização das partículas de um gás inerte, geralmente argônio e consequentemente, a formação de um plasma no qual é injetada a amostra através de um nebulizador (REIS, 2018).

Um dos pré-requisitos para as amostras serem analisadas no equipamento é a acidez residual baixa, inferior a 10%; sólidos dissolvidos devem ser inferiores a 0,1 % m/v; deve ser conhecido o teor de carbono orgânico dissolvido e os reagentes empregados devem estar livres de interferentes. Quando a amostra atende a estes requisitos, ela é convertida em um aerossol e transportada para o plasma onde ocorrem os processos de dessolvatação, vaporização, atomização, excitação e ionização (BIZZI et al., 2017).

A técnica ICP OES pode apresentar algumas limitações que podem afetar as medidas, como o efeito de matriz, causado devido à presença de contaminante na matriz e que interferem no sinal do analito. Outras limitações encontradas nesta técnica são as interferências espectrais, que são causadas pela emissão de radiação no mesmo comprimento de onda selecionado para o analito, ou no comprimento de onda próximo, e que podem ser minimizadas usando uma célula de reação, por correção matemática ou pelo software do sistema ICP OES (TOŠIĆ et al., 2015; BIZZI et al., 2017, TORRES, 2022).

ICP OES tem uma vasta aplicação na determinação de metais traço e de vários outros elementos, o que possibilita a análise de quase todos os elementos conhecidos da tabela periódica (KRUG, 2019).

ONOFRE (2011) propôs a estratégia de preparo de amostra e posterior determinação das concentrações dos elementos químicos (Al, As, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mo, Mn, Ni, P, Pb, Se, V e Zn) no tecido muscular de (*Mugil* spp) por ICP OES.

OLIVEIRA (2018) avaliou as concentrações dos metais Al, As, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co,Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, V, Zn, utilizando ICP OES. Neste trabalho foram analisados metais em duas espécies de peixes, bodó (*Liposarcus Pardalis)* e curimatã (*Prochilodus).* Essas espécies de peixes são comuns em açudes no interior do Ceará e são bastante consumidos nessa região. As, B, Bi, Mo e Pb apresentaram valores abaixo dos limites de detecção em ambas amostras, já o Ni apresentou-se acima dos limites permitidos pela legislação. Os elementos essenciais apresentaram quantidades expressivas. O peixe (*Liposarcus Pardalis)* apresenta maiores concentrações de Ca, Fe, Se e Cr. O consumo de ambos os peixes não foi recomendado pelos autores, devido aos contaminantes inorgânicos detectados e indicam que deveriam ser coletadas novas amostras em épocas diferentes do ano.

ANGHEBEN e colaboradores (2019), determinou concentração de metais em tecido muscular de três diferentes espécies de peixes (*Astyanax sp., Rhandia quelem, e Loricariichtys anus)* nativos do Rio das Antas, localizado no Rio Grande do Sul. Foram analisados Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn por ICP OES. O Cr apresentou valores acima do limite permitido pela legislação brasileira, em todas as amostras; Cu e Ni estão abaixo e para duas amostras os teores de Zn estavam acima do limite. No entanto, os autores recomendam que outros estudos sejam realizados visando explicar a dinâmica de interação desses metais nessa região, fazendo uso de uma amostragem maior e mais abrangente

OLIVEIRA e POLETTO (2023), quantificou a presença de íons de As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, e Zn, em três espécies de peixes comercializadas no Brasil e avaliou o processo de secagem desses peixes. Nesse processo de secagem de peixes foram determinadas curvas de secagem, razão de secagem e umidade em relação ao tempo, a quantificação dos íons metálicos foi realizada por

Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).

Neste trabalho as amostras de filés de peixes, após a digestão ácida, foram submetidas à análise por ICP OES, o que demonstra que métodos empregando esta técnica têm se tornado comum em laboratórios de pesquisa, devido às suas altas temperaturas proporcionar uma baixa interferência entre os metais analisados (SKOOG et al*.,* 2006). A técnica tem sido amplamente utilizada para análise, principalmente, de amostras ambientais, determinando elementos de forma simultânea, apresentando alta sensibilidade, precisão e rapidez no resultado.

3 OBJETIVOS

Objetivos gerais

Determinar os elementos: Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, V e Zn em amostras de pescados do litoral de Pernambuco, oriundos das regiões que foram contaminadas com o derrame de óleo em 2019.

Objetivos específicos

-Adquirir amostras de filés de peixes originadas das regiões de Sirinhaém - PE e Peroba – AL regiões que foram afetadas pelo derrame, em mercados de pescados;

-Estabelecer um método de preparo de amostras por via úmida usando radiação micro-ondas com auxílio de planejamento fatorial;

- Validar o método de preparo de amostras e aplicar nas amostras de filé de peixe;

-Determinar os elementos Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb,V e Zn nas amostras usando ICP OES;

-Avaliar os resultados e o impacto causado pelo derramamento de óleo nos peixes de rios, consumidos pela população.

4 METODOLOGIA

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

As amostras de peixes foram decompostas utilizado um sistema digestor por radiação micro-ondas modelo Start D (Milestone, Sorisole, Itália) que comporta 10 frascos de Teflon® com alta pureza, com capacidade de volume que varia de 8 a 12 mL, potência máxima de 1200 W e terminal de controle monocromático *touchscreen* que exibe graficamente tempo, temperatura, pressão e potência.

Devido aos problemas de manutenção, a quantificação dos metais Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, V e Zn foi realizada em dois ICP OES. Um dos equipamentos foi da marca Perkin Elmer modelo Optima 7000 DV, instalado na Central Analítica do DQF/UFPE. O outro ICP OES, modelo 5100, Agilent Technologies, EUA, está instalado no Centro de Apoio à Pesquisa (CENAPESQ-UFRPE). Foram utilizados os seguintes comprimentos de onda atômica: Cd (228,802 nm); Co (228,616 nm); Cu (324,754 nm); Fe (238,304 nm); Mg (285,213 nm); Ni (231,604 nm); Pb (220,353 nm); V (213,617 nm); Zn (206,200 nm) e C (193,030 nm).

Em ambos equipamentos foi utilizado argônio com pureza mínima de 99,999% para a geração do plasma, na nebulização e como gás auxiliar. As condições operacionais estão descritas na **Tabela 1.**

Tabela 1. Parâmetros operacionais do ICP OES

Parâmetros	DQF/UFPE	CENAPESQ/UFRPE
Potência RF (kW)	1,3	1,2
Vazão do gás de nebulização (L min^{-1})	0,8	0,7
Vazão do gás auxiliar (L min^{-1})	0,2	1,0
Vazão do gás do plasma (L min^{-1})	15	12
Taxa de aspiração da amostra (mL min^{-1})	1	1
Replicatas	3	3
Nebulizador	Fluxo cruzado	Concêntrico
Câmara de nebulização	Scott	Ciclônica
Vista de observação do plasma	Axial	Axial

Fonte: A autora (2023).

4.2 MATERIAIS E REAGENTES

Todas as soluções foram preparadas com água purificada em um sistema Milli-Q (Direct-Q® 3 UV, Milli-Q, Millipore, Molsheim, França) com resistividade de 18,2 MΩ cm^{-1}. As vidrarias e materiais, em geral, foram lavados com detergente neutro e por um período equivalente ou superior a 24 horas, os materiais necessários para a realização dos experimentos foram mantidos em banho de HNO_3 10% (v/v). Após esse período, os materiais foram lavados usando água purificada pelo sistema Milli-Q.

Para a digestão das amostras de peixes, foram usados como reagentes H_2O_2 P.A (Dinâmica Química, São Paulo, Brasil) e HNO_3 P.A (Química Moderna, São Paulo, Brasil), foi previamente purificado utilizando um sistema de sub-ebulição (Milestone, PTFE SubCLEAN, BG, Itália).

A determinação dos teores de carbono dissolvido foi realizada com o auxílio de uma curva analítica nas concentrações 100; 500; 1.000; 2.500 e 5.000 mg L^{-1} de carbono, a partir de diluições da solução estoque de 50.000 mg L^{-1} de carbono (equivalente a 5% de carbono)preparada com D-glicose anidra P.A (Synth, São Paulo, Brasil).Essas concentrações em mg L^{-1} correspondem a uma curva analítica com os teores 0,01; 0,05; 0,1; 0,25 e 0,5% de carbono, respectivamente.

Para determinar o teor dos elementos Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn, preparou-se a solução estoque de 10 mg L^{-1} a partir do padrão multielementar de 1000 mg L^{-1}, da marca Inorganic Ventures (USA). Partindo de diluições adequadas da solução estoque de 10 mg L^{-1}, preparou-se as soluções padrões nas concentrações 0,001; 0,005; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 mg L^{-1} dos analitos.

Para determinação de V foi preparada uma curva analítica nas concentrações 0,001; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10 mg L^{-1} partindo do padrão monoelementar de vanádio da marca SpecSol da Quimlab, São Paulo, Brasil.

4.3 AMOSTRAS

As 13 amostras de pescados foram adquiridas em estado de conservação fresco e/ou congeladas por pescadores do município de Sirinhaém, litoral sul do estado de Pernambuco. Foram coletadas 3 amostras de peixe das espécies

Robalo (*Centropomus Undecimalis*), 3 amostras de Tibiro (*Oligoplites Saurus*) e 5 amostras de Tainha *(Mugilidae*). Os filés de peixe originados do Rio Sirinhaém foram adquiridos em fevereiro de 2022, as amostras foram pesadas e armazenadas em freezer até o momento das análises. Além das amostras citadas, foram também analisadas duas amostras de peixes das espécies pescadas amarela (*Cynoscion Acoupa*) e peixe vermelho (*Carassius Auratus*) da praia de Peroba, em Alagoas. A identificação das amostras é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2. Identificação e espécie das amostras de peixes

Amostra	Espécie
1	Tibiro
2	Tibiro
3	Tibiro
4	Robalo
5	Robalo
6	Robalo
7*	Pescada Amarela
8	Tainha
9*	Vermelho
10	Tainha
11	Tainha
12	Tainha
13	Tainha

Fonte: A autora (2023). * amostras coletadas da água de mar em Alagoas

Os experimentos foram conduzidos com as amostras de filé de peixe que foram submetidas a uma temperatura de 70ºC em estufa por 48 horas, até atingir a massa constante. Após as amostras atingirem a massa constante, foram maceradas e homogeneizadas resultando em um pó fino, como mostra a Figura 1.

Figura 1- Amostra de filé de peixe macerada

Fonte: A autora (2023)

4.4 TESTES PRELIMINARES

Os testes preliminares foram realizados em forno de micro-ondas, em triplicata e aplicados, a princípio, com a amostra de filé de peixe da espécie tainha *(Mugilidae*). Estes testes tiveram como principal objetivo conhecer a concentração de reagentes e programa de aquecimento que fornecesse uma degradação completa da amostra. A eficiência da degradação da amostra de teste foi, por sua vez, avaliada por inspeção visual como sendo a que gerou um digerido límpido, sem a presença de resíduos sólidos.

A massa da amostra de filé de peixe foi previamente pesada em frascos de TFM® para a digestão em forno micro-ondas. Aos respectivos tubos, adicionou-se o volume de 8 mL de HNO_3em diferentes concentrações, um volume fixo de 2 mL de H_2O_2 (30%, v/v) e massa variada de amostra, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Condições de digestão das amostras de filé de peixe.

Condição	**Massa de amostra (g)**	**Concentração de HNO_3 (mol L^{-1})**	**Volume de H_2O_2 (mL)**	**Volume de HNO_3 (mL)**
1	0,1	1,0	2,0	8,0
2	0,2	1,0	2,0	8,0
3	0,3	1,0	2,0	8,0
4	0,5	1,0	2,0	8,0
5	0,1	4,2	2,0	8,0
6	0,2	4,2	2,0	8,0
7	0,3	4,2	2,0	8,0
8	0,5	4,2	2,0	8,0

Fonte: A autora(2023).

Em seguida, as amostras, foram levadas ao forno micro-ondas, sendo submetidas a 2 programas de aquecimento, conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4 - Potência, rampa, temperatura e tempo para a decomposição da amostra de filé de peixes

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	T(°C)	Decomposição (min)
1	1200	15	120	20
2	1200	40	180	20

Fonte: A autora (2023)

Após o resfriamento, o digerido foi diluído para 15 mL com água purificada em um tubo de Falcon, para posterior análise no ICP OES. O branco foi preparado com a mesma mistura ácida e programa de aquecimento.

Mantendo os parâmetros mencionados na Tabela 4, foram realizados testes em oito amostras, mantendo-se os volumes de H_2O_2 em 2 mL e de HNO_3 em 8 mL. A massa das amostras variou entre 0,1; 0,2; 0,3 e 0,5 g. Para as quatro primeiras amostras, utilizou-se uma concentração de 1,0 mol L^{-1}, enquanto para as demais foi aplicada uma concentração de 4,2 mol L^{-1}, conforme indicado na Tabela 3.

4.5 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DAS DECOMPOSIÇÕES ÁCIDAS ASSISTIDAS POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

De acordo com os resultados apresentados nos testes iniciais, foi realizado um planejamento experimental do tipo composto central 2^2 (2 níveis e dois fatores) com a inserção de um ponto central com três repetições. O parâmetro de resposta dos ensaios do planejamento foi o teor de carbono dissolvido e a acidez residual.

O planejamento foi aplicado com o objetivo de avaliar a influência de duas variáveis na decomposição das amostras de filé de peixe: massa de amostra e concentração de ácido nítrico. Os testes iniciais e o planejamento foram aplicados às amostras da espécie de peixe Tainha *(Mugilidae*).

A aplicação do planejamento tem como principal intuito determinar a melhor condição para a decomposição das amostras de filé de peixe, a fim de determinar os teores de Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, V e Zn nas amostras estudadas. O planejamento foi realizado com o software Excel, onde o mesmo foi estruturado e a metodologia de superfície de resposta aplicada. A partir dos dados obtidos com o planejamento, foi estabelecida a melhor condição a qual foi aplicada às demais amostras.

4.6 ANÁLISE ELEMENTAR NOS DIGERIDOS DO PLANEJAMENTO

Após realizar a decomposição das amostras em forno de micro-ondas, aguardou-se o resfriamento e o digerido foi diluído para 15 mL com água purificada em um tubo de Falcon. O branco foi preparado com a mesma mistura ácida e programa de aquecimento

Foi aplicada a técnica analítica ICP OES para a quantificação do analitos Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, V e Zn. Para a quantificação foram traçadas duas curvas analíticas, uma monoelementar de V e outra multielementar para Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn. As medidas de vanádio quando realizadas em conjunto com os demais elementos estavam apresentando erros nos sinais, por isso realizamos essas medidas separadamente.

4.7 TEOR DE CARBONO DISSOLVIDO

A determinação de carbono nos digeridos, foi realizada pela técnica analítica ICP OES, comprimento de onda de 193,030 nm e a curva analítica na faixa de concentração de 100 a 5000 mg L^{-1} de carbono. O procedimento foi realizado em triplicata para as amostras e brancos. Obter o teor de carbono é importante para avaliar a eficiência do processo de mineralização da fração orgânica das amostras, e a partir dos resultados, selecionar a condição que apresenta menor teor de carbono dissolvido, ocasionando menos risco ao equipamento.

4.8 ACIDEZ RESIDUAL

A acidez residual é obtida através de titulação ácido-base com solução previamente padronizada de NaOH 0,101 mol L^{-1} Devido à higroscopicidade do NaOH foi necessário padronizar a solução preparada, utilizou-se o biftalato de potássio ($KHC_8H_4O_4$) como padrão primário. Cada digerido foi diluído para um volume final de 15 mL e deste volume foi transferida uma alíquota de 400 µL para um Erlenmeyer, onde foram adicionadas 3 gotas da solução alcoólica de fenolftaleína 1% (m/v). O volume de NaOH 0,1 mol L^{-1} adicionado ao atingir o ponto final da titulação foi registrado, o procedimento foi realizado em triplicata.A acidez residual dos digeridos deve estar abaixo de 10% e pode ser determinada por análise titulométrica com NaOH, segundo a equação 1 (KRUG; ROCHA, 2019).

$$HNO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + H_2O \qquad \text{Eq. 1}$$

As concentrações das soluções ácidas (mol L^{-1}) foram calculadas considerando a seguinte relação no equilíbrio:

$$1 \text{ mol de } HNO_3 = 1 \text{ mol de NaOH}$$

$$\frac{M(ácido)V(ácido)}{1} = \frac{M(base)V(base)}{1}$$

Onde M e V, representam as concentrações em mol L^{-1} e o volume, em mL, respectivamente.

No entanto, a nova diluição da alíquota do digerido para 15 mL de água para fins de titulação deve ser considerada no cálculo da molaridade final. Esta relação é expressa pelo fator de diluição, f, como mostra a **Equação 2**.

$$f = \frac{V(titulado)}{(Aliquotatotaldodigerido)} \qquad \text{Eq. 2}$$

E, portanto, as concentrações (mol L^{-1}) dos digeridos podem ser determinadas de acordo com a **Equação 3**.

$$M(digerido) = \frac{1xfxM(base)xV(basegastonasolução, emmL)}{V(Aliquotatotaldodigerido, emmL)} \qquad \text{Eq. 3}$$

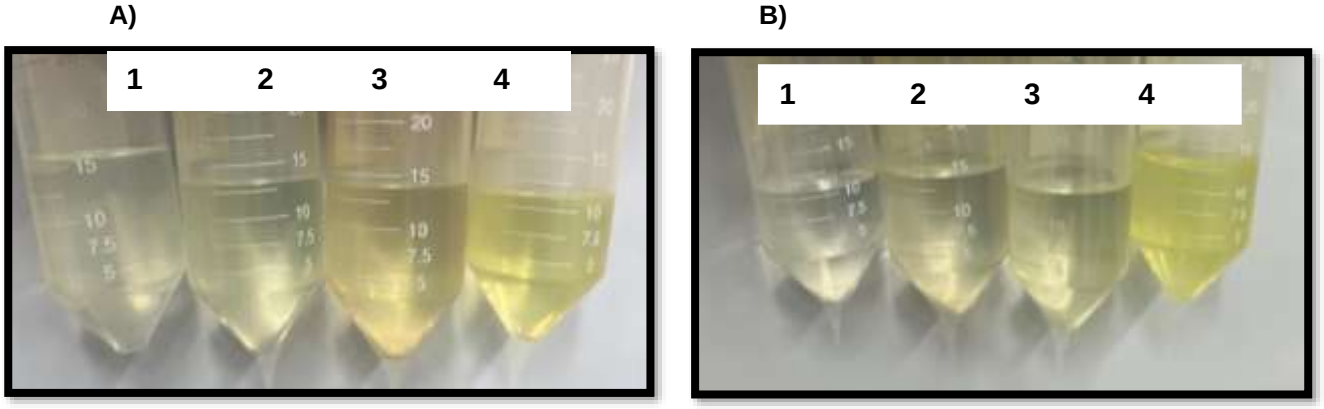
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TESTES INICIAIS

Os testes iniciais têm como finalidade encontrar uma boa condição de decomposição, por isso é necessário uma análise visual preliminar do material digerido após a digestão por micro-ondas é fundamental para avaliar a eficácia do processo de decomposição da amostra. Portanto, as soluções dos digeridos, devem se apresentar incolores e livres de partículas sólidas.

A Figura 2, mostra os resultados preliminares do teste 1 (Fig. 2A) com menor concentração de ácido nítrico (1,0 mol L^{-1}) e massas de amostra variáveis e teste 2 (Fig. 2B) com concentração maior de ácido (4,2 mol L^{-1}) e também massas de amostras variáveis. Observa-se que as condições 1, 2 e 3 do teste 1 estão mais límpidas quando comparadas à condição 4. Já no teste 2, as condições 1, 2 estão mais límpidas que as 3 e 4, que apresentam maiores massas de amostras. A amostra 3 no teste 2 se encontra mais límpida que no teste 1 e as amostras 4, em ambos os testes, apresentaram uma coloração amarelada mais escura que as demais amostras.

Figura 2 - Amostras de filé de peixe decompostas através dos testes preliminares usando 2 mL H_2O_2, 8 mL HNO_3, aquecimento a 180 ^{o}C durante 20 min, em forno de micro-ondas e massas de amostra de 0,1 g (1), 0,2 g (2), 0,3 g (3) e 0,5 g (4), com diferentes concentrações



Fonte: A autora (2023).

É importante ressaltar que nos testes preliminares nenhumas das amostras apresentaram material particulado suspenso ou no fundo do tubo, o que geralmente seria o indício de que a digestão foi incompleta, pois segundo Poletti (2014) a turbidez presente nos tubos é resultado da digestão incompleta, devido as amostras apresentarem partículas em suspensão.

5.2 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DAS DIGESTÕES ÁCIDAS ASSISTIDAS POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Com os resultados obtidos nos testes preliminares, iniciou-se um estudo para definir a melhor condição para digestão das amostras de filé de peixe, aplicando o método de superfície de resposta (SILVA, 2023; RODRIGUES, 2020). Como já mencionado, foram adotados como variáveis de resposta o teor de carbono dissolvido e a acidez residual.

Nos resultados preliminares foram estabelecidas as massas de amostra de 0,1 g para valor mínimo e 0,5 g para valor máximo. Já no planejamento a massa de amostra utilizada no ponto central foi 0,3 g, nível mínimo 0,2 g e nível máximo 0,4 g. Foram utilizadas duas concentrações de HNO_3, 1,0 mol L^{-1} e 4,2 mol L^{-1}, para valores mínimos e máximo, respectivamente no teste preliminar e no planejamento foram adotados os respectivos valores para os níveis máximos e mínimos e a concentração de 2,6 mol L^{-1} para o ponto central.

Com os níveis definidos, foi possível construir o planejamento fatorial 2^2, com um ponto central repetido em triplicata, totalizando 7 ensaios.O planejamento fatorial com os níveis e fatores utilizados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Matriz do planejamento fatorial completo aplicada na etapa de decomposição das amostras de filé de peixe.

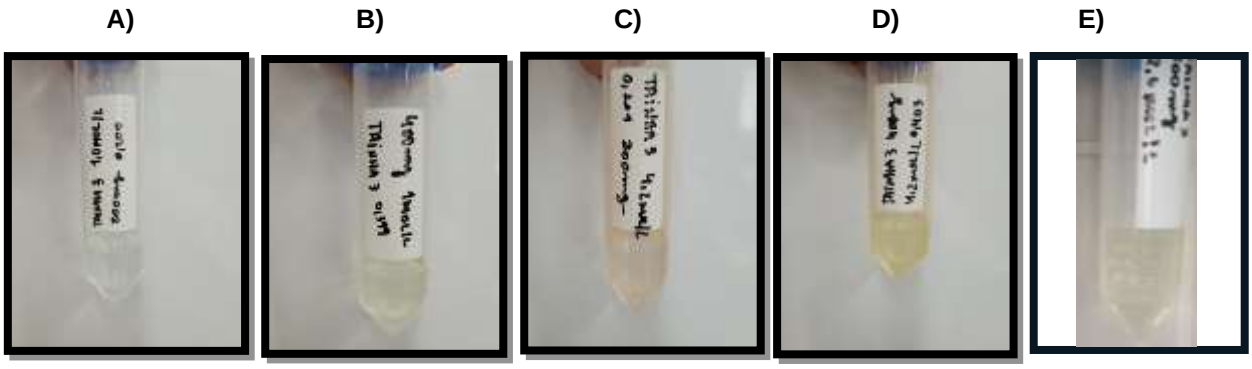
Fator		**(-)**	**0**	**(+)**
M	Massa de amostra(g)	0,2	0,3	0,4
C	Concentração de HNO_3 (mol L^{-1})	1,0	2,6	4,2

Ensaio	M	C
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	0	0

Fonte: A autora (2023).

As amostras de filé de peixe foram digeridas, segundo as condições estabelecidas no planejamento (Tabela 5), sendo possível observar o resultado dos ensaios 1 a 5 na Figura 3. O ensaio 4 apresentou uma coloração amarela clara, indicando uma digestão incompleta, mas vale ressaltar que não apresentou partículas sólidas.

Figura 3 - Amostras de filé de peixe digeridas a partir do planejamento experimental com as condições de massa de amostra e concentração de HNO_3, respectivamente, dos ensaios, sendo (A) 0,2 g e 1,0 mol L^{-1}, (B) 0,4 g e 1,0 mol L^{-1}, (C) 0,2 g e 4,2 mol L^{-1}, (D) 0,4 g e 4,2 mol L^{-1}, (E) 0,3 g e 2,6 mol L^{-1}



Fonte: A autora (2023).

Portanto, para avaliar o melhor ensaio para ser reproduzido nas amostras, foram avaliados o carbono residual e a acidez residual de cada ensaio (KRUG; ROCHA, 2019).

5.3 CARBONO DISSOLVIDO E ACIDEZ RESIDUAL

Nas soluções digeridas foram determinadas a concentração de carbono dissolvido por ICP OES, na faixa de 100a 5.000 mg L^{-1} de carbono (S=561,5C+583895,7 onde S é o sinal e C é concentração em mg L^{-1}, R^2= 0,999). O limite de detecção foi de 84,6 mg L^{-1} de carbono (BRASIL, 2017; HOLLER; SKOOG; CHOUCH, 2009).

Os ensaios foram submetidos a titulação de neutralização, com o objetivo de determinar a acidez residual e as fórmulas utilizadas para os cálculos realizados estão descritos no item 4.8. Os resultados obtidos de carbono dissolvido e acidez residual se encontram na Tabela 6.

Tabela 6-Teores de acidez, carbono dissolvido e desvio padrão relativo dos ensaios realizados no planejamento.

Fator		**(-)**	**0**	**(+)**		
M	Massa de amostra (g)	0,2	0,3	0,4		
C	Concentração de HNO_3 (mol L^1)	1,0	2,6	4,2		
Ensaio	M		C		Carbono dissolvido ± sd (mg kg^{-1})	Acidez ± sd (mol L^{-1})
1	-		-		332,2 ± 5,7	0,85 ± 0,04
2	+		-		370,8 ± 49,4	0,96 ± 0,08
3	-		+		172,4 ± 58,7	3,31 ± 0,15
4	+		+		167,9 ± 81,4	3,10 ± 0,10
5	0		0		326,7 ± 66,6	2,15 ± 0,15

Fonte: A autora (2023).

De acordo com a Tabela 6, é possível observar elevados teores de carbono dissolvido nos ensaios 1, 2 e 5 que se apresentaram como soluções límpidas e sem partículas sólidas suspensas. Dentre os três, os ensaios 1 e 2, com menor concentração de ácido HNO_3, apresentaram maiores valores para carbono dissolvido. O ensaio 3, com menor massa e maior concentração de HNO_3, apresentou teor de carbono dissolvido um pouco maior que o ensaio 4. No entanto, vale lembrar que o ensaio 4 resultou em solução de cor amarela e não límpida como era esperado.

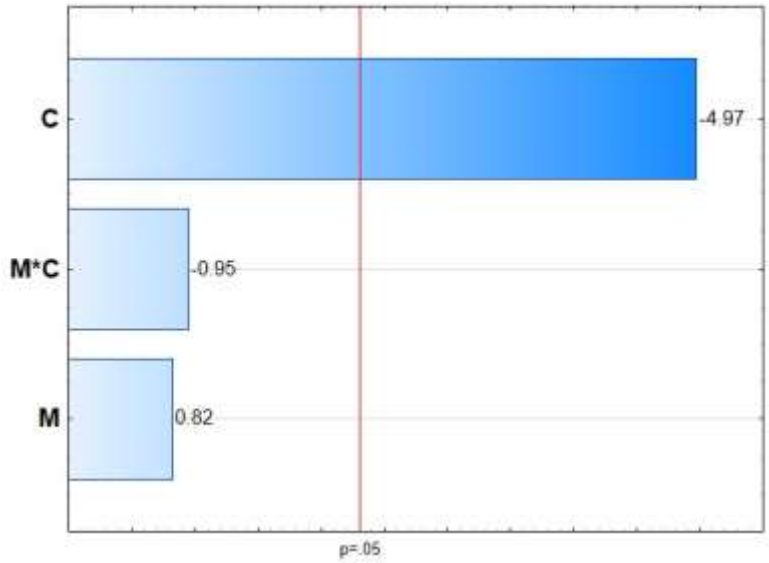
Analisando os valores de acidez residual, os ensaios 1 e 2 apresentam menores valores de acidez. O ensaio 1 apresenta o menor desvio padrão, menor massa de amostra e concentração do HNO_3 utilizado. No entanto, os ensaios 1 e 2 apresentam elevados teores de carbono dissolvido. Os ensaios 3, 4 e 5 apresentaram acidez no intervalo de 2,15 a 3,31 mol L^{-1}, vale ressaltar que valores de acidez menores que 10% v/v, são aceitos em análises realizadas com técnicas espectrométricas, como ICP MS e ICP OES (KRUG, 2019; GARCIA, 2016).

Também foi realizada a quantificação de metais nas condições dos ensaios 3 e 4 e observou-se que o ensaio com maior massa de amostra (400 mg, ensaio 4) apresentou menor concentração de metais em comparação com o ensaio com menor massa (200 mg, ensaio 3), ambas usando 4,2 mol L^{-1} de HNO_3. Isso pode ser mais um indício de que a condição empregada no ensaio 4 não foi suficiente para decompor a maior massa de amostra. No entanto, foi utilizado uma ferramenta quimiométrica como o gráfico de Pareto para analisar o efeito das variáveis isoladas e a relação entre elas.

De acordo com os dados da tabela 6, foi possível utilizar os dados para uma analise quimiométrica, utilizando o gráfico de Pareto para analisar os efeitos das variáveis no planejamento fatorial 2^2 onde a concentração de ácido nítrico (C) e a massa do filé de peixe (M) foram avaliadas quanto ao impacto nas respostas carbono dissolvido e acidez.

Os efeitos considerados estatisticamente significativos (diferentes de zero), a 95% de confiança, foi o efeito principal C **(**concentração de ácido nítrico), e o efeito interação entre massa e concentração (M*C). Tal resultado do efeito pelo gráfico de Pareto apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Gráfico de Pareto para carbono dissolvido

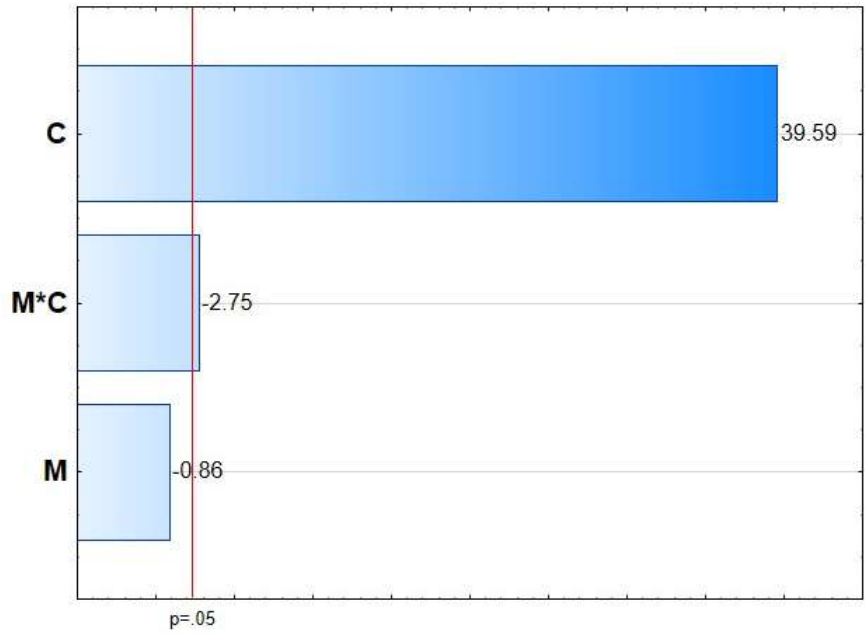


Fonte: A autora (2023).

A massa apresenta um efeito positivo, pois o aumento da massa do filé de peixe tende a aumentar a concentração de carbono dissolvido, embora esse efeito seja menos relevante e que a concentração do ácido nítrico é um fator determinante na variação do carbono dissolvido enquanto a massa e sua interação com a concentração apresentam um menor efeito.

Quanto os efeitos considerados estatisticamente significativos (diferentes de zero), a 95% de confiança, foi o efeito principal C (concentração de ácido nítrico), e o efeito interação entre massa e concentração (M*C). Tal resultado do efeito pelo gráfico de Pareto apresentado na figura 5.

Figura 5– Gráfico de Pareto para a acidez residual



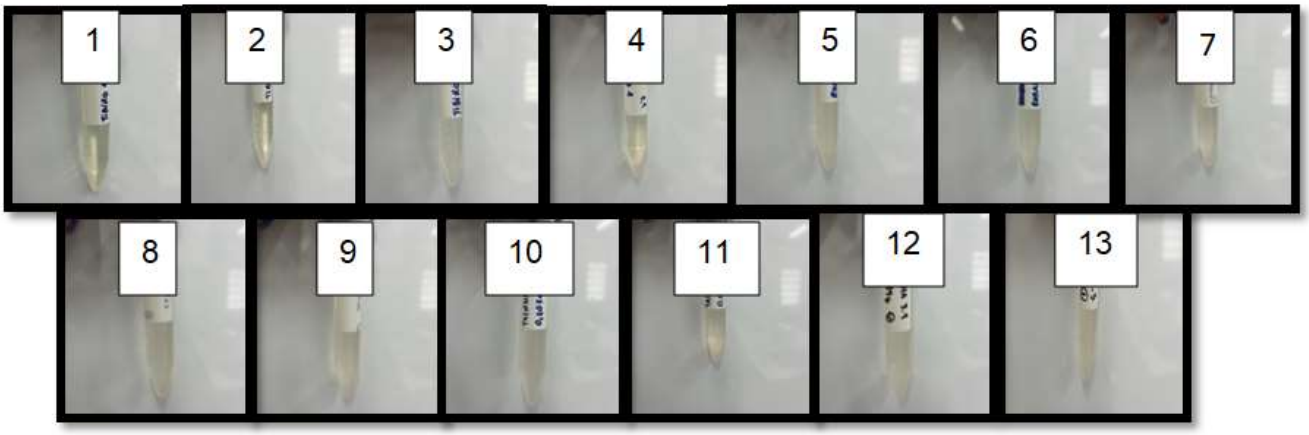
Fonte: A autora (2023).

A concentração de ácido nítrico (C) tem o efeito mais significativo e positivo sobre a acidez, com um coeficiente de 39,59**,** demonstrando que o aumento da concentração leva a um aumento da acidez da amostra, isso indica que a acidez das amostras é controlada pela concentração de ácido nítrico, já a massa do filé de peixe e sua interação com a concentração apresentam pouca influência.

Portanto, considerando esses resultados, foi selecionada a condição do ensaio 3 (200 mg de amostra e HNO_3 4,2 mol L^{-1}) para a decomposição das demais amostras de filé de peixe.

Após selecionar a melhor condição, as digestões foram realizadas nas demais amostras de filé de peixe, obtendo-se como digerido final as amostras mostradas na Figura 6.

Figura 6 - Amostras de filé de peixe (1 a 13) digeridas com 8 mL de HNO_3 4,2 mol L^{-1}, 2 mL de H_2O_2 (30%) e 0,2 g de amostra



Fonte: A autora (2023)

Observa-se nas imagens de 1 a 13 que todas as amostras apresentam aspecto límpido e sem a presença de material particulado suspenso ou no fundo do tubo, o que geralmente é indício de que a digestão foi completa.

5.4 LIMITE DE DETECÇAO E QUANTIFICAÇÂO DOS ELEMENTOS ANALISADOS

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), em mg L^{-1}, para os elementos Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, V e Zn encontram-se listados Tabela 7. Foram realizadas 10 medidas do branco da amostra para posteriormente, ser calculado o branco amostral.

Tabela 7. Figuras de mérito do método analítico proposto para a determinação elementar em amostras de filé de peixe

Analito	LD (mg kg^{-1})	LQ (mg kg^{-1})	Curva analítica[a]	R^2
Cd	0,074	0,248	Y=4017,9x+3,81	0,999
Co	0,010	0,035	Y=78091 x + 733,8	0,999
Cu	0,397	1,32	Y=31612 x + 285,7	0,999
Fe	4,50	15,0	Y=176478,5x+101447	1,000
Mg	0,072	0,240	Y= 32588 x + 3179	0,999
Ni	0,332	1,11	Y=53591x+42,87	0,999
Pb	0,421	1,40	Y=441,6x+0,808	0,998
V	0,057	0,189	Y= 451,0 x + 3,711	0,999
Zn	1,69	5,66	Y= 32588 x + 733,8	0,998

Fonte: A autora (2023) [a] Y é sinal e X é a concentração, em mg L^{-1}. * ICP OES

De acordo com a tabela 10, os valores de coeficiente de determinação (R^2) variaram de 0,998 a 1,000, indicando a adequação das curvas ao modelo linear (Torres, 2022). Os valores de LD variaram de 0,010mg kg^{-1} (Co) a 4,50 mg kg^{-1}(Fe), em relação aos valores de LQ variaram de 0,035 (Co) até 15,0 mg kg^{-1}(Fe).

5.5 COMPARAÇÃO COM O MATERIAL DE REFERÊNCIA

A exatidão do procedimento de decomposição da amostra foi avaliada (Tabela 8) utilizando o material de referência Tecido de Peixe MR-Agro E3002 cedida pela Embrapa Pecuária Sudeste (São Carlos, SP). No material de referência não havia resultados para Cd, Pb e V. Os teores de Co e Cu não foram determinados porque estavam abaixo do limite de detecção. Os resultados para Fe, Mg, Ni e Zn apresentaram concordância com a US EPA (2018), que estabelece valores aceitáveis de RSD abaixo de 20% para a técnica ICP OES.

Tabela 8. Resultados obtidos com o material de referência Tecido de Peixe MR-Agro E3002

Elementos	Valores determinados[a]	Valores certificados	RSD %
Co (µg kg^{-1})	ND[b]	17,07 ± 5,18	-----
Cu (µg kg^{-1})	ND[b]	980,27 ± 187,8	-----
Fe (mg kg^{-1})	14,88 ± 0,35	11,89 ± 3,02	2,38
Mg (mg kg^{-1})	994,98 ± 21,08	902,53 ± 88,06	2,11
Ni (µg kg^{-1})	227,97 ± 38,39	333,43 ± 107,1	16,8
Zn (mg kg^{-1})	17,16 ± 2,42	18,94 ± 2,53	14,1

[a]Valor médio ± desvio padrão (n = 9). [b] não determinado

Portanto, na etapa de validação do método de decomposição proposto, 4 elementos (Fe, Mg, Ni e Zn) apresentaram resultados satisfatórios para as figuras de mérito avaliadas.

5.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR ELEMENTAR NAS AMOSTRAS DE FILÉ DE PEIXE USANDO ICP OES

A melhor condição foi aplicada em 3 diferentes espécies de amostras de filé de peixe, totalizando13 amostras de peixe provenientes do Rio Sirinhaém, em Pernambuco, região atingida pelo derramamento de óleo no litoral brasileiro, em agosto de 2019. Também foram analisadas duas amostras de peixes da praia de Peroba, em Alagoas, coletadas e foram determinados Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, V e Zn empregando a técnica ICP OES (Tabela 9).

Tabela9 - Concentração elementar nas amostras de filé de peixe, em mg kg^{-1}.

Amostras	Cd	Co	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	V	Zn
1	<LD	<LD	1,95±0,07	19,9±0,9	11,8±0,1	<LD	1,16± 0,51	<LD	27,3±1,5
2	<LD	<LD	2,07±0,09	18,8±0,5	12,5±0,4	<LD	1,17±0,18	<LD	26,2±1,8
3	<LD	<LD	1,91±0,15	<LD	12,5±0,3	<LD	1,24±0,08	<LD	26,0±0,7
4	<LD	<LD	0,49±0,01	<LD	11,8±0,5	<LD	1,15±0,27	<LD	15,3±0,9
5	<LD	<LD	1,11±0,09	9,91±4,71	15,4±0,8	<LD	1,77±0,05	<LD	27,2±1,6
6	<LD	<LD	0,53±0,02	<LD	12,5±0,3	<LD	1,59±0,45	<LD	20,7±0,9
7*****	0,17± 0,01	<LD	0,54±0,05	6,05±3,80	10,3±1,4	<LD	<LD	<LD	135,6±15,6
8	<LD	<LD	2,02±0,33	13,9±15,5	10,2±1,0	<LD	<LD	<LD	17,9±2,7
9*****	0,09± 0,02	<LD	0,49±0,03	27,6±15,5	9,67±0,20	<LD	<LD	<LD	65,7±1,8
10	<LD	<LD	1,67±0,05	15,6±10,0	1039± 47	<LD	<LD	<LD	16,2±0,5
11	<LD	<LD	2,84±0,38	30,4±5,2	1023±67	<LD	<LD	<LD	14,3±0,7
12	<LD	<LD	1,85±0,18	29,4±2,7	1105±35	<LD	<LD	<LD	14,2±0,3
13	<LD	<LD	1,82±0,08	21,3±1,5	1088±5	<LD	46,3±1,8	<LD	13,2±0,4

*Amostras de peixe de mar do estado de Alagoas. Fonte: A autora (2023)

No território Brasileiro, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é a responsável pela fiscalização de contaminantes em alimentos por meio dos Limites Máximos de Tolerância (LMT), os níveis máximos permitidos de contaminantes químicos em alimentos para peixe e produtos de peixe são: arsênio 1,0 mg kg^{-1}; cádmio 1,0 mg kg^{-1}; chumbo: 2,0 mg kg^{-1}; e mercúrio 0,5 mg kg^{-1} (exceto peixes predadores) e 1,0 mg kg^{-1} (para predadores).

De acordo com os dados referente à concentração dos metais obtidas nas amostras de filé de peixes (Tabela 10), o Cd apresentou valores abaixo do limite de detecção para as espécies tainha (*Mugilidae*), robalo (*Centropomus undecimalis*), tibiro (*Oligoplites saurus*) e pescada amarela (*Cynoscion acoupa*).

As amostras de pescada amarela e peixe vermelho apresentaram concentração média de cádmio equivalente a 0,17±0,01 mg kg^{-1} e 0,09±0,02 mg kg^{-1}, respectivamente. Portanto, os teores se encontram abaixo do LMT permitido pela legislação que corresponde a 1,0 mg kg^{-1}.

Na literatura, trabalhos realizados em diferentes estados do Brasil, também apresentaram baixos teores de Cd para a espécie tainha *(Mugilidae*). MORGANO et al. (2011) encontraram concentrações de Cd com valores<0,01 mg kg^{-1} a 0,287 mg kg^{-1} em tainha (*Mugil Liza*), comercializados na Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais de São Paulo (CEAGESP). CAMPANHA FILHO (2001) analisando pescados da baía de Vitória, ES, encontrou valores entre 0,02 mg kg^{-1} a 0,04 mg kg^{-1} na tainha (*Mugil spp*). No estudo de DA SILVA *et al.* (2016) que avaliou os teores de cádmio em 10 espécies de peixes marinhos comercializados em Maceió, AL; Aracaju, SE e Salvador, BA, o estudo apresentou concentração média de cádmio de 0,08 mg kg^{-1} ± 0,02 mg kg^{-1} nos peixes comercializados em Aracaju e Salvador e valores de 0,09 mg kg^{-1} ± 0,05 mg kg^{-1} em Maceió.

Todas as espécies de peixes apresentaram cobre, na faixa de 0,495 a 2,847 mg kg^{-1}. A amostra 2 e as amostras 8 e 11 representam as espécies tibiro (*Oligoplites saurus*) e tainha (*Mugilidae*), respectivamente. As espécies apresentaram maiores concentrações de cobre em relação às demais amostras. O limite máximo estabelecido pela Legislação Brasileira para cobre é de 30 mg kg^{-1}(Decreto Lei 55.871-65; SANCHES et al., 2013), sendo assim, todas as espécies analisadas encontram-se dentro dos limites permitidos pela legislação

O trabalho de BRITO (2014) determinou metais e metalotioneínas em fígado de tainhas coletadas de diferentes locais do estado de Rio de Janeiro e encontrou as seguintes concentrações de cobre durante o inverno: na Lagoa Rodrigo de Freitas, 79,92 µg g^{-1} ± 49,51 µg g^{-1}; Lagoa Jacarepaguá, 91,40 µg g^{-1}± 158,55 µg g^{-1}; e Lagoa de Maricá, 48,62 µg g^{-1} ± 48,96 µg g^{-1}. Já durante o verão as concentrações encontradas foram: 149,75 µg g^{-1} ± 49,01 µg g^{-1} nas amostras coletadas na Lagoa de Jacarepaguá; 16,60 µg g^{-1}± 9,19 µg g^{-1} nas Lagoa de Maricá. Enquanto no estudo de SANCHES FILHO et al*., (*2013), onde foi avaliado os metais em pescados da região do Pontal da Barra, Laguna dos Patos, Pelotas – RS, os músculos de tainha apresentaram concentração de

cobre de 5,64 mg kg^{-1} ± 0,081. No trabalho de VIANA (2008) foram analisadas amostras de tecido de músculos de 10 espécies de peixes provenientes da baía de Aratu, o teor de cobre apresentou uma variação de 2,0 a 33,7 µg g^{-1}. Em todos os estudos mencionados, os valores encontrados são superiores aos valores encontrados nas amostras de todas as espécies do presente estudo.

SANCHES FILHO et al. (2013) determinaram os teores dos metais, Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em músculos de três espécies de peixes *Micropogonias furnieri* (Corvina), *Mugilplatanus* (Tainha) *e Netuma barba* (Bagre) e ONOGRE (2011), propôs estratégias para preparo e determinação de metais, Al, As, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mo, Mn, Ni, P, Pb, Se, V e Zn no tecido muscular de *Mugi l*spp. A comparação entre o resultado obtido neste trabalho com os filés de peixes de tainha (*Mugilidae*) encontrados no litoral de Pernambuco com o LMT permitidos pela legislação e os valores encontrados por estes trabalhos (Rio Grande do Sul e Bahia) se encontram na Tabela 10.

Em relação a concentração de ferro presente nas amostras de peixes os teores variam de 6,05 mg kg^{-1} para robalo (*Centropomus undecimalis)* e 30,4 mg kg^{-1} tainha (*Mugilidae*). Ainda não existe um valor de concentração máxima estabelecida pela legislação brasileira para o ferro.

As concentrações de chumbo nas amostras variaram de <LD para várias espécies a 46,3 mg kg^{-1} para a espécie tainha (*Mugilidae*). O LMT da Legislação Brasileira para Pb é de 2,0 mg kg^{-1}, portanto a amostra de tainha (*Mugilidae),* apresenta teor de maior que o máximo permitido pela legislação.

As amostras apresentaram 9,67 mg kg^{-1}de Mg (peixe vermelho (*Carassius Auratus*) até 1105 mg kg^{-1} para tainha (*Mugilidae)* .Em relação aos teores permitidos de Mg em pescados, ainda não há um valor de concentração máxima estabelecida pela legislação brasileira, mas comparando com os teores de Mg nas amostras de peixe deste trabalho verifica-se que estão próximos dos valores de Mg em tainha do trabalho de ONOFRE (2011).

Quanto a concentração de zinco nas espécies de peixes estudadas todas apresentaram zinco, a concentração média de zinco nas 13 amostras é equivalente a 32,3 mg kg^{-1}. A espécie tainha (*Mugilidae*), apresentou a menor concentração de Zn (13,2 mg kg^{-1}), enquanto a espécie peixe vermelho

(*Carassius Auratus*), apresentou a maior concentração (135,6 mg kg^{-1}). Comparando com a legislação brasileira (Decreto-Lei 55.871-65) que estabelece o LMT permitido pela legislação de 50,0 mg kg^{-1}, a amostra 9 que corresponde a espécie peixe vermelho (*Carassius auratus*) apresentou concentração superior ao LMT permitido pela legislação brasileira.

Embora o vanádio seja considerado por alguns autores como um marcador do óleo, para todas as amostras analisadas encontrava-se abaixo do limite de detecção. Para melhor comparar os resultados obtidos neste trabalho com alguns citados na literatura, a concentração de diferentes elementos é mostrada na Tabela 10.

Tabela 10. Comparação entre os teores, em mg kg^{-1}, de elementos encontrados nas amostras deste trabalho (tainha (Mugilidae)) e dos trabalhos de SANCHES FILHO et al., (2013) e ONOFRE (2011).

Elementos	LMT da Legislação Brasileira em (mg kg^{-1})	SANCHES FILHO et al., (2013) (mg kg^{-1})	ONOFRE (2011) (mg kg^{-1})	Presente trabalho (mg kg^{-1})
Cd	1,00	0,59	< 0,003	<LD a 0,167
Co	----	----	----	<LD
Cu	30,0	4,06	0,87	1,67 -2,84
Fe	----	16,18	21,30	<LD a 30,4
Mg	----	----	1160	9,67 a 1104
Ni	5,0	0,29	< 0,036	<LD
Pb	2,0	0,81	< 0,243	<LD a 46,3
Zn	50,0	19,01	15,74	13,24 a 135,6
V	----	----	< 0,009	<LD

Fonte: A autora (2023).

De acordo com os valores das concentrações na Tabela 10, observa-se que o Co não teve sua concentração determinada nos trabalhos de SANCHES FILHO et al., (2013) e de ONOFRE (2011), não sendo possível realizar esta abordagem comparativa para os mesmos neste caso.

Percebe-se que os teores de Cu e Pb encontrados, nos filés de peixe Tainha (*Mugilidae*) deste trabalho estão próximos das concentrações encontradas por ONOFRE (2011).

Os teores de Zn do trabalho de SANCHES FILHO et al. (2013) e ONOFRE (2011), estão próximos aos resultados deste trabalho.

SANCHES FILHO et al. (2013) e ONOFRE (2011) trabalharam com os músculos do peixe, mas as espécies são diferentes e os resultados apresentados para a concentração de Cd são divergentes. Segundo, ANDRADE (2009) o nível de contaminação do pescado, quanto ao seu valor nutritivo, varia em função de alguns fatores como: espécie, idade, habitat, tipo de alimentação, época de captura, peso, tamanho, dentre outros.

6. CONCLUSÃO

Este estudo permitiu avaliar a concentração de metais em cinco espécies de peixes dos estados de Alagoas e Pernambuco, regiões impactadas pelo derramamento de óleo de 2019.

Foi realizado um planejamento de experimentos do tipo 2^2 que teve como parâmetros de resposta o teor de carbono dissolvido (172,4 mg kg^{-1})e a acidez residual (3,31 mol L^{-1}) dos digeridos. A melhor condição estabelecida, com um consistiu no uso de 200 mg de amostra, 8 mL de HNO_3 (4,2 mol L^{-1}) e 2 mL de H_2O_2 30% (v/v).

A exatidão do método foi comparada com o material de referência Tecido de peixe MR-Agro E3002A, onde foi viável validar o método para Fe, Mg, Ni e Zn.

Na determinação elementar, Co, Ni e V não foram detectados em teores acima dos limites de detecção. O Cu e o Zn foram encontrados em todas as amostras variando de 0,49mg kg^{-1}a 2,84 mg kg^{-1}e de 15,3 mg kg^{-1}a 135,6mg kg^{-1},respectivamente. O teor de Pb variou de 1,16 mg kg^{-1}a 46,3 mg kg^{-1}.

O zinco foi o único elemento que apresentou o maior teor que o estabelecido na legislação para a espécie de peixe vermelho (*Carassius Auratus*).

A Resolução RDC nº 42/2013 estabelece limites para contaminantes inorgânicos em alimentos, não há um limite máximo estabelecido para o zinco em filés de peixe. Estudos indicam que os teores de zinco em diversas espécies analisadas ficam abaixo de 50 mg kg^{-1}**,** sendo seguros para o consumo. Portanto, os analitos determinados nas amostras, exceto para duas amostras de zinco, não representam riscos ao consumidor.

Com este trabalho, foram obtidos resultados preliminares sobre um alimento (peixe) amplamente consumido pelos moradores das regiões onde as amostras foram coletadas. Os teores dos elementos analisados indicam uma baixa contaminação dos peixes em relação ao derrame de óleo, sugerindo um impacto mínimo dessas substâncias nas espécies químicas investigadas.

7. PERSPECTIVA

Refazer a analise elementar para determinar os elementos Fe, Mg e Pb em um maior número de amostras usando o ICP OES; realizar teste de adição e recuperação para os elementos Cd, Co, Cu,Pb e V para avaliar a exatidão do método para estes elementos.

REFERÊNCIAS

ALVES, M.M. **Desenvolvimento de um método de preparo de amostras para determinação de Cr, Cu, Pb e Zn em espécies de peixes oriundas de Canal São Gonçalo, Pelotas/RS utilizando planejamento experimental.** 2016. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2016.

ANDRADE, G. Q.; BISPO, E. S.; DRUZIAN, J. I**.** Avaliação da qualidade nutricional em espécies de pescado mais produzidas no Estado da Bahia. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 1, p. 721-726, 2009.

ANGHEBEN, et al. Concentração de metais em peixes de diferentes níveis tróficos, ocorrentes no Rio das Antas, RS - Brasil. Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental, [s.l.], v. 8, n. 4, p. 152–164, 2020

.

ARAÚJO, M. E.; RAMALHO, C. W. M.; MELO, P. W. Pescadores artesanais, consumidores e meio ambiente: consequências imediatas do vazamento de petróleo no Estado de Pernambuco, Nordeste do Brasil. **Caderno de Saúde Pública***, v. 36, n. 1, p.* e00230319, set./dez. 2020.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements: correlation to physico-chemical parameters and near-infrared spectroscopy. **JournalofPetroleum Science andEngineering***,* v. 36, n. 1-2, p. 1-17, 2002.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, J. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: aplicações na Ciência e na Indústria.**Porto Alegre: Bookman, 2010. 407 p.

BIZZI, C. A. et al. Microwave-assisted digestion methods: towards greener approaches for plasma-based analytical techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 8, p. 1448-1466, 2017.

BIZZI, C. A. et al. Evaluation of oxygen pressurized microwave-assisted digestion of botanical materials using diluted nitric acid. **Talanta**, v. 83, n. 5, p. 1324-1328, 2011.

BOMFIM, T. **Desenvolvimento de um procedimento alternativo para determinação de elementos traço em arroz empregando digestão assistida por micro-ondas com ácido nítrico diluído. 2012.**Dissertação (mestrado), Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia. Salvador,2012.

BRASIL. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998. **Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 28 de agosto de 1998.

CAMPANHA FILHO, E. A. **Avaliação preliminar dos níveis de cádmio, cromo, cobre, chumbo e zinco em peixes do sistema estuarino da Baía de Vitória - ES.** 2001. 56 f. Monografia (Curso de Especialização), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2001.

CASTRO, S. V. **Efeitos de metais pesados presentes na água sobre a estrutura das comunidades bentônicas do alto Rio das Velhas - MG**. 2006. 110 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento e Meio Ambiente) – Universidade Federal de Minas, Belo Horizonte, 2006.

CASTRO. M. V. **Utilização de planejamento experimental para otimizar a produção de metabólitos secundários produzidos por Penicilium sp., isolado do ambiente marinho**. 2015. Tese (Doutorado), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

COWEN, R. K. et al. Connectivity of marine populations: open or closed? **Science**, v. 287, n. 5454, p. 857-859, 2000.

D'COSTA, A.; SHYAMA, S. K.; KUMAR, MK Praveen. Bioaccumulation of trace metals and total petroleum and genotoxicity responses in an edible fish

population as indicators of marine pollution. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 142, p. 22-28, 2017.

DA SILVA, C. A. et al. Teores de arsênio, cádmio e chumbo em peixes marinhos comercializados em Maceió, AL, Aracaju, SE, Salvador, BA, Brasil. **Embrapa Tabuleiros Costeiros-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E)**, 2016.

DE OLIVEIRA SOARES, M. et al. Oil spill in South Atlantic (Brazil): Environmental and governmental disaster. **Marine Policy**, v. 115, p. 103879, 2020.

DE OLIVEIRA, J. G.; POLETTO, M. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SECAGEM E DETERMINAÇÃO DO TEOR DE METAIS EM TRÊS ESPÉCIES DE PEIXES COMERCIALIZADOS NO BRASIL. **Revista Contemporânea**, v. 3, n. 9, p. 15110-15126, 2023.

Dez anos após o derramamento de petróleo no Golfo do México, o perigo persiste. Portal UAI, Minas Gerais. 17 de Abril de 2020. Disponível em:https://www.em.com.br/app/noticia/internacional/2020/04/17/interna_internacional,1139642/dez-anos-apos-o-derramamento-de-petroleo-no-golfo-do-mexico-o-perigo.shtml#google_vignette. Acesso 17 de j aneiro de 2024

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência/FINEP, 602p. 1998.

GARCIA. M. O. **Preparo de amostras e análise elementar de produtos farmacêuticos.** 2016. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química de São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

GOLDENBERG F.; TEIXEIRA, M.; MENGUE, P. Óleo afeta mercado de pescado e estudo da UFBA alerta sobre contaminação. –Disponível em:https://noticias.uol.com.br/ultimas-noticias/agencia-estado/2019/10/24/oleo-afeta-mercado-de-pescado-e-estudo-da-ufba-alerta-sobre contaminacao.htm?cmpid=copiaecola. Acessado em 20 de março de 2023.

GOMES, M. V. T.; SATO, Y. Avaliação da contaminação por metais pesados em peixes do Rio São Francisco à jusante da represa de Três Marias, Minas Gerais, Brasil. **Saúde & Ambiente em Revista**, v. 6, n. 1, p. 24-30, 2011.

HARFOOT, M. B. J. et al. Present and future biodiversity risks from fossil fuel exploitation. **ConservationLetters**, v. 11, n. 4, p. e12448, 2018.

IBAMA. Vazamento na P-58 causa mancha de óleo a 85 km do litoral do ES. IBAMA, 24 fev. 2019. Disponível em: http://www.ibama.gov.br/notas/1900-vazamento-na-p-58-causa-mancha-de-oleo-a-85-km-do-litoral-do-es. Acesso em: 31 de agosto de 2023

Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Manchas de óleo: litoral brasileiro. Brasília: IBAMA. [acessado 20 mar 23]. Disponível em: http://ibama.gov.br/manchasdeoleo » http://ibama.gov.br/manchasdeoleo

ITOPF – INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION. Oil Tanker Spill Statistics 2017. Disponível em: https://www.itopf.org/news-events/news/2017-tanker-oil-spill-statistics-positive-downward-trend continues/ Acesso em: 28 de janeiro de 2024.

JACUNDINO, J.S.; SANTOS, O.S.; CALDAS, J.C.; BOTERO, W. G.; GOUVEIA, D.; CARMO, J. B.; OLIVEIRA, L.C.; Interactions Between humin and potencially toxic metals: Prospect for its utilization as an environmental repair agente. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2015.

KRUG, F. J. Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar.1 ed. Rev. Piracicaba, 2010.

KRUG, F. J; ROCHA, F. R. P. (2019). Métodos de preparo de amostras para análise elementar. Editora SBQ- Sociedade Brasileira de Química, 2ª edição, São Paulo. 575 p.

LALL, S. P. The minerals. In: HALVER, J. E., HARDY, R. W. **Fish Nutrition**. USA: Elsevier Science, 2002. p. 259-308.

LEACOCK, E. The Exxon Valdez oil spill. Factson File, Inc. 2005.

LIMA, D. P. **AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS NA ÁGUA E NOS PEIXES DA BACIA DO RIO CASSIPORÉ**, ESTADO DO AMAPÁ, AMAZÔNIA, BRASIL. 2013. Dissertação (Mestrado). Pós-graduação em Biodiversidade Tropica, Universidade Federal do Amapá. Macapá, 2013.

LUNARDELLI, B. et al. Chromium accumulation and biomarker responses in the Neotropical fish Prochilodus lineatus caged in a river under the influence of tannery activities. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 153, p. 188-194, 2018.

MARQUES, D. C. et al. Alterações histológicas em brânquias de Astyanaxbimaculatus causadas pela exposição aguda ao zinco. **Rev Bras Toxicol**, v. 26, p. 22, 2009.

MATUSIEWICZ, H.; STANISZ, E. Evaluation of high-pressure oxygen microwave-assisted wet decomposition for the determination of mercury by CVAAS utilizing UV-induced reduction. **Microchemical Journal**, v. 95, n. 2, p. 268-273, 2010.

MENDONÇA, L. A. **Desempenho do delineamento composto central em experimentos com alto coeficiente de variação**. 2012. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

MORGANO M. A.; OLIVEIRA, A. P. F.; RABONATO, L. C.; MILANI, R. F.; VASCONCELLOS, J. P.; MARTINS, C. N.; CITTI, A. L.; TELLES, E. O.; BALIAN,

S. C. Avaliação de contaminantes inorgânicos (As, Cd, Cr, Hg e Pb) em espécies de peixes. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 70, n. 4, p.497-506, 2011.

MORIGAKI, M. K.; CHIMIN, R. Q. F.; SAD, C. M. S.; FILGUEIRAS, P. R.; CASTRO, E. V. R.; DIAS, J. C. M.; **Quim. Nova** v. 33*, p. 607,* 2010.

NASCIMENTO, C.A.O.; MORO, L.F.L. Petróleo: energia do presente, matéria-prima do futuro. Revista USP [Internet]. 2011;0(89):90-7. Disponível em: https://www.revistas.usp.br/revusp/article/view/13871.

OBUEKWE, C. O.; AL-JADI, Z. K.; AL-SALEH, E. S. Hydrocarbon degradation in relation to cell-surface hydrophobicity among bacterial hydrocarbon degraders from petroleum-contaminated Kuwait desert environment. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, n. 3, p. 273-279, 2009.

Óleo no Litoral: chega a 1.561 toneladas volume retirado de praias e rios de Pernambuco. **G1 PE,** Recife, 31 de out.2019. Disponível em: https://g1.globo.com/pe/pernambuco/noticia/2019/10/31/oleo-no-litoral-chega-a-1561-toneladas-volume-retirado-de-praias-e-rios-de-pernambuco.ghtml. Acesso em: 31 de ago.2020.

OLIVEIRA, E.M.S. **AVALIAÇÃO DE METAIS (Al, As, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, V, Zn) EM *Liposarcus Pardalis* (BODÓ) E *Prochilodus Cearensis* (CURIMATÃ).** TCC (Bacharelado em Química). Departamento de Química Analítica e Físico-Química. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

ONOFRE, C. R. E. **Determinação de metais e metalóides em tecido muscular de Mugil spp. (Tainha) e em sedimentos de manguezal da região Norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil**. 2011. 103 f. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2011.

PANDEY, G.; MADHURI, S. Heavy metals causing toxicity in animals and fishes. **Research Journal of Animal, Veterinary and Fishery Sciences**, v. 2, n. 2, p. 17-23, 2014.

PENA, P. G. L. *et al.* **Derramamento de óleo bruto na costa brasileira em 2019: emergência em saúde pública em questão**. Caderno de Saúde Pública, v. 36, n. 2, 2020.

PEREIRA, R. M. et al. Multitechnique determination of metals and non-metals in sports supplements after microwave-assisted digestion using diluted acid. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 235-241, 2019.

Petrobras apura causa do terceiro vazamento de óleo em 2019. **ISTOÉ**, 6 abr. 2019. Seção Estadão Conteúdo. Disponível em: https://istoe.com.br/petrobras-apura-causa-do-terceiro-vazamento-de-oleo-em-2019. Acesso em: 29 de Ago de 2020.

Petrobras paralisa produção na P-25 após vazamento em oleoduto na Bacia de Campos. O Globo, 22 abr.2019a. Seção Economia. Disponível em: https://g1.globo.com/economia/noticia/2019/04/22/petrobras-paralisa-producao-na-p25-apos-vazamento-em-oleoduto-na-bacia-de-campos.ghtml. >. Acesso em: 30 de Agosto de 2020.

QUINTELLA, C. M.; MATA, A. M.; LIMA, L. C. P. **Overview of bioremediation with technology assessment and emphasis on fungal bioremediation of oil contaminated soil**s. Journal of Environmental Management, [s.l.], v. 241, p. 156-166, 2019.

RODRIGUES, A. S. **Avaliação de metodologia de digestão ácida em amostras de resina de poli (tereftalato de etileno) para determinação elementar por ICP OES**. 2020. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2020.

SANCHES FILHO, P. J.; FONSECA, V. K.; HOLBIG, L. Avaliação de metais em pescado da região do Pontal da Barra, Laguna dos Patos, Pelotas-RS. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 8, n. 1, p. 105-111, 2013.

SAVASSI, L.A. **EFEITOS DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS E BIOMARCADORES DE IMPACTO AMBIENTAL EM PEIXES DA BACIA DO RIO SÃO FRANCISCO**, MG. 2019. Tese (Doutorado), Programa de Pós-graduação em Biologia celular, Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais, 2019.

Secretaria Executiva de Vigilância em Saúde. Intoxicações exógenas relacionadas à exposição ao petróleo no litoral de Pernambuco. Informe nº 06/2019.Disponível em:»https://12ad4c92-89c7-4218-9e110ee136fa4b92.filesusr.com/ugd/3293a8_c5ecdbfcb41a4a0fb92ac3fa780e718d.pdf.

SILVA, D.C.P.; MELO, C.S., DE OLIVEIRA, A.B.; DOS SANTOS, N.M.M.; PINTO, LC. **Derramamento de óleo no mar e implicações tóxicas da exposição aos compostos químicos do petróleo**. Ver Contexto&Saúde. 2021;21(44):332-344.

SILVA-FALCÃO, E.C.; SEVERI, W.; ARAÚJO, M.E. Spatial-temporal variation of Achirus larvae (Actinopterygii: Achiridae) in mangrove, beach and reef habitats in north-eastern Brazil. J Mar BiolAssoc U K 2012; 93:381-8.

SOARES, E. C. et al. Oil impact on the environment and aquatic organisms on the coasts of the states of Alagoas and Sergipe, Brazil-A preliminary evaluation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 171, p. 112723, 2021.

SOARES, M. O. et al. The most extensive oil spill registered in tropical oceans (Brazil): the balance sheet of a disaster. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 13, p. 19869-19877, 2022.

SOLLITTO, A., 2022. Os efeitos do vazamento da plataforma Deepwater Horizon 12 anos depois. Disponível em https://veja.abril.com.br/ciencia/os-efeitos-do-vazamento-da-plataforma-deepwater-horizon-12-anos-depois. Acesso em 24 de janeiro de 2024

SPEIGHT, J. G.; *Handbook of Petroleum Analysis*, John Wiley and Sons Inc: New Jersey, **2001**, p. 519.

TABINDA, A. B. et al., Metals concentrations in the riverine water, sediments and fishes from river Ravi at Balloki headworks. 2013. Journal of Animal and Plant Sciences. 23, P.76-84

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Quím. Nova,** v. 29, p. 338-350,2006.

TORRES, B. S. S. **Comparação de métodos de decomposição de amostras de sabonetes comerciais e determinação de Cd, Mg, Pb, Sr e Zn por ICP OES**. 2022. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2022.

TOŠIĆ, S. B. et al. Elemental composition of edible nuts: fast optimization and validation procedure of an ICP-OES method. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 11, p. 2271-2278, 2015.

United States Environmental Protection Agency – US EPA. Method 6010D (SW-846): Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry (Update VI, Revision 5).(2018). https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/6010d.pdf. Acessoem29 Ago. 2023

VIANA, Z. C. V. B. **Avaliação da composição mineral e centesimal em peixes consumidos no Estado da Bahia. 2008**. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2008.

VIDON, F. **Novas manchas de óleo são encontradas nas areias de praias do litoral de Pernambuco.** 23 de junho de 2020. Disponível em: https://oglobo.globo.com/epoca/sociedade/novas-manchas-de-oleosaoencontradas-nas-areias-de-praias-do-litoral-de-pernambuco 24492925.Acesso em 29 de agosto de 2023.