

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Centro de Ciências Naturais e Humanas

Bacharelado em Química

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO:

“Validação do Método de Determinação de Mercúrio Total em Amostras Sólidas pela Técnica Instrumental Direta de Decomposição Térmica, Amalgamação e Quantificação por Espectrometria de Absorção Atômica.”

ALUNO: Uyara Cayenne da Silva

ORIENTADOR: Profa. Dra. Heloisa França Maltez

Santo André, abril de 2014

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	3
LISTA DE TABELAS	3
RESUMO	4
1. INTRODUÇÃO	6
1.1 Mercúrio.....	6
1.2 Decomposição Térmica, Amalgamação e Quantificação por Espectrometria de Absorção Atômica	9
2. OBJETIVO.....	12
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	12
3.1 Instrumentação.....	12
3.2 Reagentes.....	13
3.3 Parâmetros de Eficiência Analítica	14
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	16
4.1 Faixa Linear	16
4.2 Limites de Detecção e Quantificação	17
4.3 Precisão	18
4.4 Exatidão.....	18
5. CONCLUSÕES.....	20
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	21

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da técnica de decomposição térmica, amalgamação e determinação por espectrometria de absorção atômica do analisador direto de mercúrio DMA 80.3..10

Figura 2: Curva analítica de calibração de Hg total construída na célula de maior caminho ótico do analisador direto de mercúrio DMA 80.3.....15

Figura 3: Curva analítica de calibração de Hg total construída na célula de caminho ótico mediano do analisador direto de mercúrio DMA 80.3.....16

Figura 4: Curva analítica de calibração de Hg total construída na célula de menor caminho ótico do analisador direto de mercúrio DMA 80.3.....16

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores orientadores para a qualidade das águas segundo a Resolução CONAMA n° 357/2005.....	7
Tabela 2: Critérios e valores orientadores de qualidade do solo.....	8
Tabela 3: Valores norteadores para classificação do material a ser dragado.....	8
Tabela 4: Parâmetros analíticos de mérito para a validação de métodos de ensaios químicos.....	14
Tabela 5: Massa, área do pico obtido e concentração de Hg total de cada replicata do teste de repetibilidade para SRM 2702.....	18
Tabela 6: Massa, área do pico obtido e concentração de Hg total de cada replicata do teste de repetibilidade para SRM 1646 ^a	18

RESUMO

O mercúrio é um elemento extremamente tóxico que pode ser acumulado no meio ambiente e nos seres vivos, causando danos aos vários componentes dos ecossistemas e à saúde humana. Este trabalho teve como objetivo validar o método recente de determinação de mercúrio total em amostras de solo e sedimento pela técnica instrumental direta de decomposição térmica, amalgamação e quantificação por espectrometria de absorção atômica. A validação foi orientada pelo DOQ – CGCRE 8, do Inmetro, e critérios como exatidão, precisão e determinação de limites de detecção e quantificação foram utilizadas como parâmetros de avaliação. Os parâmetros de eficiência analítica apresentaram bons resultados. A faixa linear de quantificação foi extensa, de 0,125 a 125 ng de Hg total, os coeficientes de correlação (R^2) das curvas de calibração de cada uma das três células de leitura foram maiores que 0,995, o limite de detecção obtido foi de 0,037 ng g⁻¹ e o limite de quantificação foi de 0,122 ng g⁻¹. A precisão maior que 95% e a alta acurácia do método atendem os limites de concentração de Hg total requeridos pelos órgãos fiscalizadores ambientais. A eliminação da etapa de pré-tratamento de amostra possibilitou a automação do processo e o aumento da frequência analítica. Pode-se considerar que a determinação de mercúrio total em amostras ambientais de solo e sedimento pelo método de decomposição, amalgamação e quantificação por espectrometria de absorção atômica foi eficiente e que pode ser realizada para análises desse tipo de matriz.

Palavras-chave: Mercúrio; Análise Direta; Decomposição, Amalgamação e Quantificação por Espectrometria de Absorção Atômica; Solo e Sedimento

1. INTRODUÇÃO

1.1 Mercúrio

O mercúrio, Hg, é um metal de transição, um líquido prateado, brilhante e inodoro à temperatura ambiente, encontrado no ar, no solo e na água. Apresenta-se na natureza em três estados de oxidação: mercúrio metálico (Hg^0), mercúrio (I) e mercúrio (II), formando compostos orgânicos (metil, etil ou propilmercúrio) e inorgânicos (sais como HgCl_2 e HgS). [1]

O Hg é raramente encontrado na forma livre na crosta terrestre, mas a mineração, erosão e atividade vulcânica próxima às jazidas de cinábrio – seu principal minério, HgS – libera este elemento para a natureza. Ainda assim, as ações antrópicas são as principais causas de contaminação do meio ambiente. [1,2]

O Hg é bastante utilizado na indústria. Produtos como lâmpadas, instrumentos não-eletrônicos e utensílios para uso médico, cirúrgico, odontológico e de laboratório possuem grandes quantidades deste elemento. O metal também está presente na produção de cloro-soda e na amalgamação de ouro, apesar da proibição em muitos setores industriais, como corantes, agrotóxicos e farmacoquímicos. [3]

Em sua forma metálica, o mercúrio se volatiliza facilmente, liberando um gás monoatômico. O vapor de mercúrio é incolor, inodoro, quimicamente estável, e altamente tóxico. Devido à sua estabilidade, o vapor de mercúrio pode permanecer na crosta terrestre por meses, depositando-se nos corpos d'água, na atmosfera, no solo e nos sedimentos. [1,2]

O Hg tem alto fator de bioconcentração, acumulando-se na fauna e flora. Os peixes, por exemplo, absorvem o Hg presente nos corpos aquáticos e o transforma quimicamente em metilmercúrio, MeHg , forma orgânica de mais alta toxicidade, que se

acumula em sua carne, contaminando por ingestão os demais níveis da cadeia alimentar. [3] Mesmo em baixas concentrações, o Hg é altamente tóxico, causando sérios danos à saúde humana, por possuir propriedades neuro e imonotóxicas. A exposição contínua ao vapor de Hg causa irritações nos olhos, pele e mucosas, além de causar danos irreversíveis ao sistema nervoso central, podendo levar à lesões permanentes, como paralisia de membros. [4] Sua importância ambiental se deve ao seu alto poder de contaminação do ambiente e sua alta toxicidade para os seres vivos.

A Resolução CONAMA n° 357/2005 [5] dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e estabelece as concentrações máximas de Hg que pode haver em cada um deles, conforme a Tabela 1:

Tabela 1: Valores orientadores para a qualidade das águas segundo a Resolução CONAMA n° 357/2005

Corpo de água	Concentração de Hg total
Água Doce – Classe 1	0,20 $\mu\text{g L}^{-1}$
Água Doce – Classe 3	2,00 $\mu\text{g L}^{-1}$
Água Salina – Classe 1	0,20 $\mu\text{g L}^{-1}$
Água Salina – Classe 2	1,80 $\mu\text{g L}^{-1}$
Água Salobra – Classe 1	0,20 $\mu\text{g L}^{-1}$

A Resolução CONAMA n° 430/2011 [6] estabelece que a quantidade máxima de Hg total nos efluentes é de 10, 0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

A Resolução CONAMA n° 420/2009 [7] estabelece os valores de concentração de mercúrio, entre outros poluentes, que norteiam o gerenciamento de qualidade do solo, conforme na Tabela 2:

Tabela 2: Critérios e valores orientadores de qualidade do solo

Critério	Concentração Limite
Valor de Referência de Qualidade (VRP/SP) *	0,05 mg kg ⁻¹
Valor de Prevenção	0,50 mg kg ⁻¹
Valor de Investigação – Solo agrícola	12,0 mg kg ⁻¹
Valor de Investigação – Solo residencial	36,0 mg kg ⁻¹
Valor de Investigação – Solo industrial	70,0 mg kg ⁻¹

* Estado de São Paulo – Decisão de Diretoria n° 195-2005

A Resolução CONAMA n° 344/2004 [8] estabelece as diretrizes e os procedimentos para avaliação de qualidade de sedimento e material dragado em águas jurisdicionais. Os valores de referência para a quantidade de mercúrio são oriundos de órgãos canadenses e estadunidenses, sendo divididos em dois níveis de concentrações, 1 e 2, conforme a Tabela 3:

Tabela 3: Valores norteadores para classificação do material a ser dragado

Água doce (mg kg⁻¹ Hg)		Água Salina e Salobra (mg kg⁻¹ Hg)	
<i>Nível 1</i>	<i>Nível 2</i>	<i>Nível 1</i>	<i>Nível 2</i>
0,170	0,486	0,150	0,271
Determinações em mg kg ⁻¹ de massa seca de amostra			

O Nível 1 corresponde ao limite abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos aos seres vivos. O Nível 2 corresponde ao limite acima do qual prevê-se um provável efeito adverso a biosfera. [8]

Torna-se, portanto, essencial a determinação quantitativa deste elemento em matrizes sólidas, para fins de monitoramento da qualidade de solos, sedimento e material dragado, bem como atendimento de áreas contaminadas.

1.2 Decomposição Térmica, Amalgamação e Quantificação por Espectrometria de Absorção Atômica

As técnicas mais utilizadas para quantificação de Hg total são, espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio, espectrometria de absorção atômica por ativação de nêutrons e espectrometria de fluorescência atômica e espectrometria de massas por plasma induzido (ICP-MS).

Franklin [9] determinou a concentração de Hg total em amostras de água e sedimento da Bacia do Rio Grande por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio. As amostras sofreram digestão ácida em forno micro-ondas com a finalidade de oxidar a matéria orgânica presente. Após a coleta, a etapa de preparo é a mais extensa de todo o processo analítico.

Moraes et.al. [10] determinaram a concentração de mercúrio em amostras de alface da cidade de Piracicaba, no estado de São Paulo, por espectrometria de massa com plasma acoplado (ICP MS). A digestão ácida foi em menor tempo, entretanto, os reagentes utilizados, ácidos nítrico e sulfúrico, e peróxido de hidrogênio, requerem maior cuidado de manuseio para evitar contaminações e acidentes.

Na quantificação de Hg total por essas técnicas, as amostras são submetidas à digestão ácida por micro-ondas. A etapa de digestão demora cerca de 60 min, tornando o preparo da amostra bastante extenso. A manipulação das amostras em etapas variadas aumenta a probabilidade de erros, aleatórios ou sistemáticos, e amplia as chances de contaminações.

Atualmente, a determinação de Hg total tem sido realizada pela técnica direta de decomposição, pré-concentração por amalgamação, e determinação espectrométrica de absorção atômica. Essa técnica elimina a etapa de preparo (digestão), o que permite

menor tempo de análise e minimiza a ocorrência possíveis contaminações de reagentes e interferentes da amostra. [11]

O princípio deste método consiste em direcionar a amostra, presente numa barca de quartzo ou níquel, para um forno a 120°C para secagem e decomposição. Este forno utiliza mecanismos de condução e convecção de calor para volatilizar componentes da amostra como água, dióxido de carbono, compostos orgânicos, óxidos, complexos e gases elementares. Em seguida, os produtos da decomposição são levados para um catalisador a quente por um fluxo contínuo de oxigênio. No forno catalisador, interferentes como óxidos de nitrogênio e enxofre e halogênios são oxidados e retirados pelo fluxo de oxigênio. Os vapores de mercúrio são concentrados por um amalgamador, um sistema composto de fios de ouro com grande área superficial capaz de acumular o gás monoatômico Hg^0 . O amalgamador, então, eleva rapidamente sua temperatura até 850°C, liberando os vapores de mercúrio. Os vapores de mercúrio são direcionados pelo fluxo de oxigênio às células de leitura com caminhos óticos variados. A escolha da célula de leitura a ser utilizada é realizada automaticamente, dependendo da quantidade de mercúrio total da amostra inserida. A quantificação é feita por espectrometria de absorção atômica. O comprimento de onda utilizado é 253.7 nm, e a absorbância medida é proporcional à concentração. [12] A Figura 1 ilustra o princípio a técnica de decomposição térmica, amalgamação e determinação por espectrometria de absorção atômica do analisador direto de mercúrio DMA 80.3 (Milestone, Inc.).

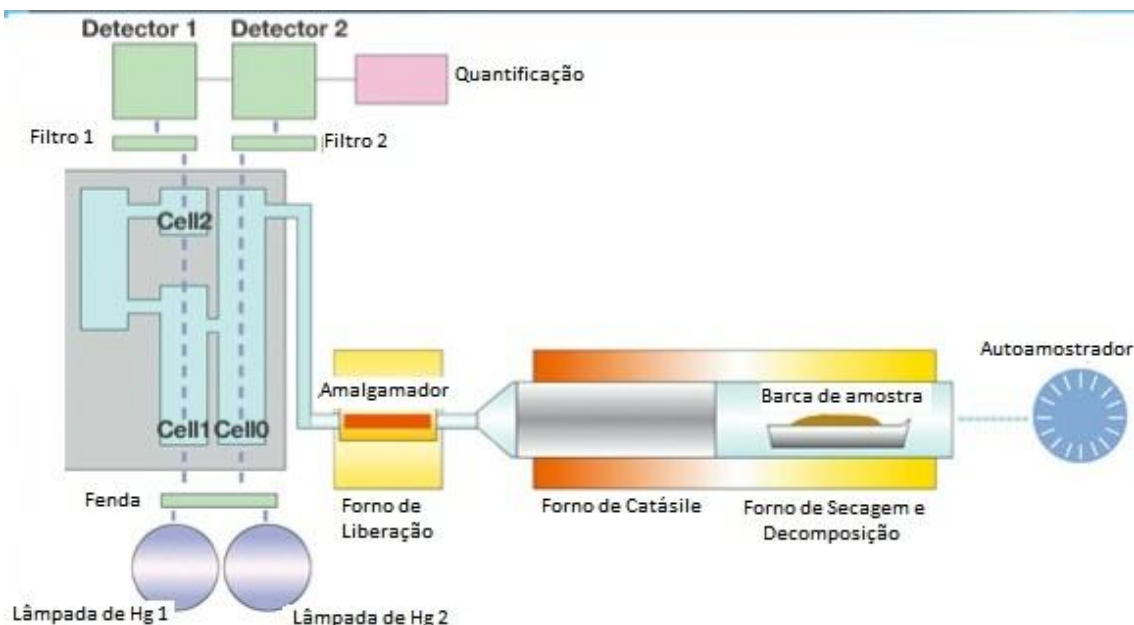


Figura 1: Esquema da técnica de decomposição térmica, amalgamação e determinação por espectrometria de absorção atômica do analisador direto de mercúrio DMA 80.3.(Milestone, Inc).

Stube, Freiser e Santerre [13] utilizaram esta técnica para quantificar Hg total em sangue bruto de mulheres que consumiam peixes contaminados. Os resultados obtidos foram aceitáveis, corroborados pelo limite de detecção de baixas quantidades ($0,33 \mu\text{g L}^{-1}$), alta acurácia para altas e baixas concentrações, demonstrando que o método pode ser utilizado em análises clínicas.

Melendez-Perez e Fostier [14] avaliaram a técnica de análise direta para determinação de Hg total em materiais de referência certificados de solo, folhas de árvores e sedimento. A ratificação de eficiência deste método de análise foi efetuada com amostras de folhas coletadas na região amazônica brasileira. Os resultados obtidos foram satisfatórios, evidenciados pela alta precisão (coeficiente de variação menor que 5%) e recuperação dos materiais de referência certificados, variando entre 102% e 104%.

2. OBJETIVO

Validar o método analítico de determinação de mercúrio por decomposição térmica, amalgamação e espectrometria de absorção atômica para amostras de solo e sedimento de interesse ambiental.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Instrumentação

A quantificação de Hg total foi realizada no Analisador Direto de Mercúrio (*Direct Mercury Analyser*) DMA 80.3 (Milestone Inc.), com software de tratamento de dados EasyDoc. As determinações de padrões aquosos foram realizadas em barcas de quartzo de 1,5 mL capacidade, enquanto as determinações de padrões sólidos foram realizadas em barcas de níquel, de mesma capacidade. A rampa de aquecimento utilizada foi 60 s a 250 °C para secagem, decomposição por 120 s a 650 °C e amalgamação dos resíduos da decomposição por 12 s. Oxigênio com uma pureza de 99,9% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi usado como gás carreador para o vapor de mercúrio, a uma pressão de 4 kgf cm⁻¹. O sinal analítico obtido foi medido em absorbância, convertido posteriormente em concentração de Hg total. A determinação de Hg total em cada amostra durou cerca de 5 min. As amostras foram pesadas usando uma balança analítica digital XS205 (Mettler Toledo, Greifensee, Suíça).

Nesse modelo do equipamento, há três possíveis caminhos ópticos de tamanhos diferentes em que a quantificação pode ser realizada. A escolha da célula de leitura foi feita automaticamente pelo equipamento, dependendo somente da quantidade de Hg total da amostra inserida. Pequenas e médias quantidades de Hg total foram medidas no

maior caminho óptico (Cell 0) e no caminho óptico mediano (Cell 1), enquanto grandes quantidades foram medidas no menor caminho óptico (Cell 2).

O sinal de absorvância medido no detector é então convertido em área pelo próprio equipamento, correspondendo à absorvância por unidade de tempo. A área, então, é proporcional à massa de Hg total contida na amostra.

3.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Água purificada no ultra purificador Gehaka, Solução Estoque de 1000 ($\pm 2,4$) mg L⁻¹ Hg *Accu Trace™ Reference Standard*, ácido nítrico (HNO₃, 69 % <v/v>) e ácido clorídrico (HCl 37 % <v/v>). Os materiais de referência certificados utilizados foram de sedimento marinho (National Institute of Standards and Technology - NIST - SRM 2702) com 0,438 ($\pm 0,024$) mg kg⁻¹ Hg e sedimento estuarino (NIST - SRM 1646a) com 0,04 mg kg⁻¹ Hg.

Uma solução intermediária de 1000 µg L⁻¹ foi preparada a partir da diluição da solução estoque, com adição de HNO₃ 2,5% <v/v> e HCl 1,0% <v/v> para preservação do analito, utilizando micropipeta e balão volumétrico calibrados.

A curva analítica de calibração foi construída medindo-se cada ponto em triplicata, sendo que cada barca de quartzo continha 500 µL de solução. Foram preparados 100 mL de cada solução, com as seguintes concentrações: Branco, S1 (0,25 µg L⁻¹), S2 (0,50 µg L⁻¹), S3 (0,75 µg L⁻¹), S4 (1,00 µg L⁻¹), S5 (2,50 µg L⁻¹), S6 (5,00 µg L⁻¹), S7 (10,0 µg L⁻¹), S8 (25,0 µg L⁻¹), S9 (50,0 µg L⁻¹), S10 (100 µg L⁻¹) e S11 (250 µg L⁻¹).

A massa pesada nas barcas de níquel foi de aproximadamente 0,100 g para ambos os materiais de referência certificados.

3.3 Parâmetros de Eficiência Analítica

Tendo por base o Documento da Qualidade da Coordenação geral de Acreditação do Inmetro (DOC – CGCRE 8) [15], foi efetuada a verificação dos parâmetros analíticos de mérito descritos neste documento, sintetizadas na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4: Parâmetros analíticos de mérito para a validação de métodos de ensaios químicos, segundo o DOC – CGCRE 8.

Parâmetro	Número de Replicatas	Matriz	Cálculo	Observações
Faixa Linear	3 (para cada nível de calibração)	Padrões aquosos do analito em diferentes concentrações	$y = ax + b$	$y =$ Resposta medida (absorbância); $x =$ concentração; $a =$ é o coeficiente angular = sensibilidade; $b =$ Coeficiente linear
Limite de Detecção (LD)	10	Branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito	$LD = 0 + t \cdot s$, sendo $t =$ distribuição de Student, para $n - 1$ amostras $s =$ desvio-padrão dos brancos da amostra	Menor valor de concentração do analito que pode ser detectado pelo método.
Limite de Quantificação (LQ)	10	Branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito	$LQ = X + 10 \cdot s$, sendo: $X =$ média dos valores dos brancos $s =$ desvio-padrão amostral dos brancos	Menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão.
Precisão	7	Materiais de Referência Certificados	$CV = DPR = \frac{DP}{CMD} \cdot 100$	$CV =$ coeficiente de variação $DP =$ Desvio-padrão; $CMD =$ concentração média determinada.
Exatidão	7	Materiais de Referência Certificados	$\%ER = \frac{C_i - C_{ref i}}{C_{ref i}} \cdot 100$ $\%R = \frac{C_i}{C_{ref i}} \cdot 100$ $Z = \frac{C_i - C_{ref}}{DP}$	$C_i =$ valor da concentração do elemento obtido experimentalmente. $C_{ref i} =$ valor aceito como verdadeiro (valor certificado do material de referência). $ER =$ Erro Relativo $R =$ Recuperação $Z =$ Índice Z (Z score)

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Faixa Linear

As Figuras 1, 2 e 3 mostram a curva de calibração obtida em cada célula de leitura do equipamento no comprimento de onda estabelecido.

As concentrações de analito foram convertidas em massa adotando-se que a densidade das soluções foi de 1 g mL^{-1} . Portanto as quantidades, em massa, de Hg em cada solução são da ordem de ng g^{-1} .

É possível observar que, para cada célula de leitura, o coeficiente de correlação (R^2) foi maior que 0,995, indicando boa linearidade em todas as faixas de quantificação. Considerando-se a curva analítica como um todo é possível comprovar a grande faixa linear que esta técnica oferece.

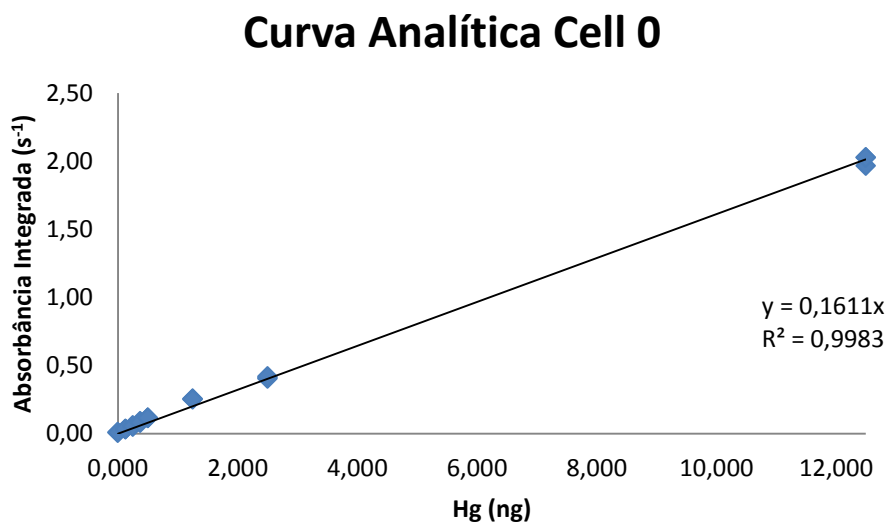


Figura 2: Curva analítica de calibração de Hg total construída na célula de maior caminho ótico do analisador direto de mercúrio DMA 80.3.

Curva Analítica Cell 1

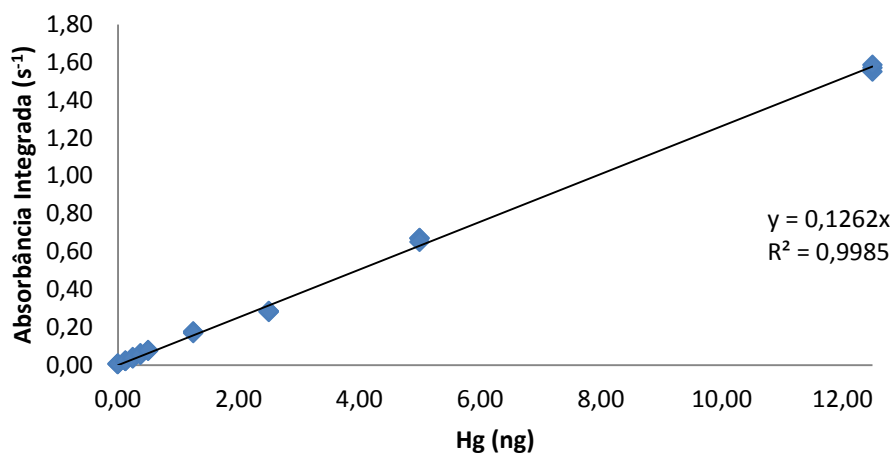


Figura 3: Curva analítica de calibração de Hg total construída na célula de caminho óptico mediano do analisador direto de mercúrio DMA 80.3.

Curva Analítica Cell 2

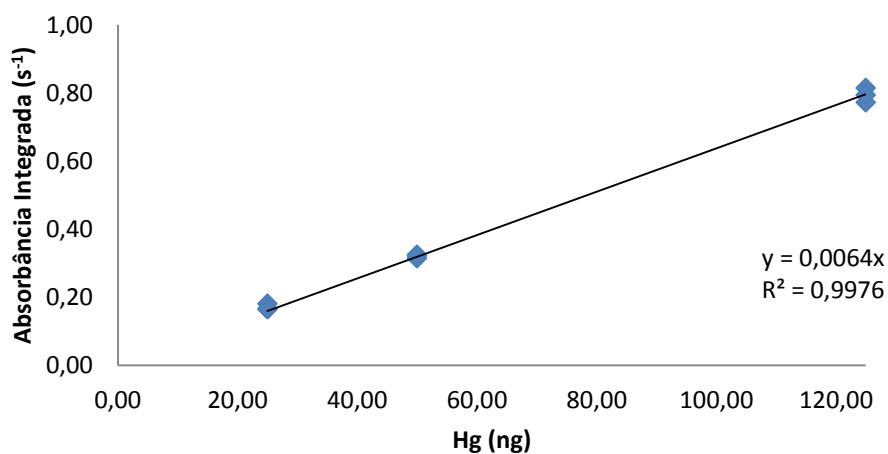


Figura 4: Curva analítica de calibração de Hg total construída na célula de menor caminho óptico do analisador direto de mercúrio DMA 80.3.

4.2 Limites de Detecção e Quantificação

O limite de detecção obtido para esta técnica foi $0,037 \text{ ng g}^{-1}$ de Hg total e o limite de quantificação foi de $0,122 \text{ ng g}^{-1}$.

De acordo com os valores preconizados para Hg pela Resolução CONAMA n° 344, pode-se estabelecer que o menor valor de interesse para análise de Hg total no material dragado é de $0,150 \text{ mg kg}^{-1}$ ou $0,150 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. Para maior segurança na análise a técnica recomenda-se que o valor do limite de quantificação do método seja a metade deste valor, ou seja, $0,75 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ou ainda 750 ng g^{-1} . Este método garantiu essa recomendação, demonstrando alta sensibilidade à pequenas quantidades de Hg, sendo possível estabelecer limites de detecção e quantificação da ordem de ng g^{-1} .

4.3 Precisão

A determinação da precisão foi realizada pela quantificação de Hg total nos materiais de referência certificados. Os coeficientes de variação, CV, obtidos foram de 3,7% para SMR 2702 e de 3,6% para SRM 1646a. Os baixos coeficientes de variação revelam alta precisão desta técnica - maior que 95%.

4.4 Exatidão

A exatidão é avaliada numericamente pela combinação das porcentagens de recuperação analítica e o erro relativo, calculadas a partir da Tabela 4.

Cada material de referência certificado foi quantificado em sextuplicata, gerando os resultados apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5: Massa, área do pico obtido e concentração de Hg total de cada replicata do teste de repetibilidade para SRM 2702.

SRM 2702	<i>Massa (g)</i>	<i>Área (s⁻¹)</i>	<i>Hg (ng)</i>	<i>Hg (mg kg⁻¹)</i>
	0,1037	0,2922	45,9	0,443
	0,0999	0,3051	47,9	0,480
	0,0964	0,2701	42,4	0,440
	0,1052	0,3013	47,3	0,450
	0,1014	0,3011	47,3	0,466
	0,1022	0,2858	44,9	0,439
<i>Média</i>	0,1015	0,2926	46,0	0,453

Os resultados obtidos para o SRM 2702 foram de 103% de recuperação, com média e desvio padrão da média de 0,453 ($\pm 0,017$) mg kg⁻¹ Hg e erro relativo de 3,4%.

Tabela 6: Massa, área do pico obtido e concentração de Hg total de cada replicata do teste de repetibilidade para SRM 1646a.

SRM 1646a	<i>Massa (g)</i>	<i>Área (s⁻¹)</i>	<i>Hg (ng)</i>	<i>Hg (mg kg⁻¹)</i>
	0,1060	0,6794	4,22	0,0398
	0,1046	0,6891	4,28	0,0409
	0,1011	0,6821	4,23	0,0419
	0,11017	0,7113	4,42	0,0434
	0,1047	0,6902	4,28	0,0409
	0,1023	0,7170	4,45	0,0435
<i>Média</i>	0,1034	0,6949	4,31	0,0417

Os resultados obtidos para o SRM 1646a foram de 104% de recuperação, com média e desvio padrão da média de 0,0417 (\pm 0,0015) mg kg⁻¹ Hg e erro relativo de 4,4%.

O índice Z, ou *Z Score*, também é um modo de avaliar a exatidão desta técnica. O índice Z obtido foi de 0,909 para o SRM 2702 e de 1,166 para o SRM 1646a. O resultado é considerado satisfatório quando $|Z| \leq 2$.

O arranjo dos dados demonstra a alta exatidão deste método para as amostras analisadas, demonstrando grande aplicabilidade da técnica para este tipo de matriz. Esta técnica instrumental se mostrou eficiente, precisa, e exata, tanto quanto as outras técnicas instrumentais de determinação de Hg total já consolidadas.

5. CONCLUSÕES

A análise de amostras de matrizes sólidas pela análise direta de decomposição, amalgamação e quantificação por espectrometria de absorção atômica mostrou ser uma técnica analítica precisa, exata, e de grande aplicabilidade para esta matriz, tanto quanto os métodos clássicos mais utilizados.

Os parâmetros de eficiência analítica (linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão) apresentaram resultados que atendem os limites requeridos pelos órgãos fiscalizadores.

A utilização de padrões aquosos e a ausência do tratamento prévio das amostras aumentaram a frequência analítica para aproximadamente 8 amostras h⁻¹. O amostrador com 40 posições possibilita o aumento da produtividade de uma rotina analítica pesada.

Pode-se considerar, portanto, que a determinação de Hg total pelo método de decomposição, amalgamação e quantificação por espectrometria de absorção atômica

foi eficiente e que pode ser realizada para análises de matrizes sólidas ambientais, como solo sedimento e material dragado. No entanto, outros parâmetros devem ser avaliados como massa de amostra, homogeneidade, tamanho de partícula, para verificar se estes fatores podem afetar os resultados em amostras reais, já que estas apresentam grande heterogeneidade quando comparada com materiais de referência certificada.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MMA, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. *Mercúrio*. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/mercurio>>. Acessado em 17 de fevereiro de 2014, às 20h00.
2. CETESB, COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Ficha de Informação Toxicológica – Mercúrio e seus Compostos*. 2012. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/mercurio.pdf>>. Acessado em 17 de fevereiro de 2014, às 20h00.
3. IBAMA, INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. *Mercúrio Metálico*. Disponível em <<http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/mercurio-metalico-v2>>. Acessado em 17 de março de 2014, às 15h30.
4. FISPQ, FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA PARA PRODUTOS QUÍMICOS. *Mercúrio vivo*. FISPQ nº 050. Dezembro, 2009. Disponível em <http://www.quimidrol.com.br/site/admin/user/anexos/odonto_3bc776ef15876b3c076a7b8831b893c9.pdf>. Acessado em 1 de junho de 2014, às 11h00.
5. CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357/2005. Disponível em

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acessado em 17 de março de 2014, às 16h00.

6. CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n° 430/2011. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acessado em 17 de março de 2014, às 16h00.

7. CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n° 420/2009. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acessado em 06 de março de 2014, às 14h00.

8. CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n° 344/2004. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=445>>. Acessado em 06 de março de 2014, às 15h15.

9. FRANKLIN, R. L. *Determinação de Mercúrio Total e Orgânico e Avaliação dos Processos de Metilação e Desmetilação em Sedimento do Reservatório Rio Grande, Estado de São Paulo*. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. 2010. (Dissertação de Mestrado). Disponível em <www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/.../2010FranklinDeterminacao.pdf>. Acessado em 03 de junho de 2014, às 12h00.

10. MORAES, A. M. F., RIBEIRO, A. C. S., FERNANDES, H. M. G. *Determinação de mercúrio em alface por ICP MS*. Universidade de São Paulo. Disponível em <<https://uspdigital.usp.br/siicusp/cdOnlineTrabalhoVisualizarResumo?numeroInscricaoTrabalho=3505&numeroEdicao=15>>. Acessado em 03 de junho de 2014, às 14h00.

11. BAÊTA, A. P. *Mercúrio Total e Metilmercúio em Diferentes Espécies de Peixes da Baía de Guanabara . Cp.3. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2004. (Dissertação de Mestrado). Disponível em <http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0220296_04_cap_03.pdf> Acessado em 10 de março de 2014, às 16h00.*
12. US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. *Method 7473: Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absortion Spectrophotometry.* 2007. Disponível em <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/7473.pdf>>. Acessado em 18 de fevereiro de 2014, às 13h00.
13. STUBE, A.E., FREISER, H. H., SANTERRE, C. R. *A Method for the Measurement of Mercury in Human Whole Blood.* American Journal of Analytical Chemistry, 2, 752-756, 2011.
14. MELENDEZ-PEREZ, J. J.; FOSTIER, A. H. *Assessment of Direct Mercury Analyzer® to Quantify Mercury in Soils and Leaf Samples.* J. Braz. Chem. Soc., Vol. 24, No. 11, 1880-1886, 2013.
15. INMETRO, INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. *Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos.* 2010. Disponível em <http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/cgcre/doq/doq-cgcre-8_03.pdf>. Acessado em 29 de março de 2014, às 10h00.