



Universidade Federal de Uberlândia
Programa de Pós-Graduação em Química
Instituto de Química

**“DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO
APLICADO À DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO
EM AMOSTRAS DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL E
SOLOS POR GERAÇÃO DE VAPOR FRIO E
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA”**

Tese de Doutorado

Ione Lucenir Silva Almeida

Orientadora: Profa. Dra. Nívia Maria Melo Coelho

Uberlândia – MG

Fevereiro / 2014

Ione Lucenir Silva Almeida

**“DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO
APLICADO À DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO
EM AMOSTRAS DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL E
SOLOS POR GERAÇÃO DE VAPOR FRIO E
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção do título de doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Nívia Maria Melo Coelho

Fevereiro / 2014



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 27/PPQUI.

DATA: 20/02/2014

DISCENTE: Ione Lucenir Silva Almeida

MATRÍCULA: 11013QMI004

TÍTULO DO TRABALHO: Desenvolvimento de metodologias analíticas aplicadas à determinação de mercúrio em amostras de álcool combustível e solos por geração de vapor frio e espectrometria de absorção atômica.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Espectroanalítica Aplicada

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Técnicas analíticas espectroscópicas aplicadas à determinação de contaminantes inorgânicos em combustíveis.

Às treze horas do dia vinte de fevereiro do ano dois mil e quatorze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Maria Eliana Lopez Ribeiro de Queiroz, da Universidade Federal de Viçosa e Maria Valnice Boldrin Zanoni, da Universidade Estadual de São Paulo; Sebastião de Paula Eiras e Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, do Instituto de Química da UFU e Nívia Maria Melo Coelho, orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Regulamentar nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(o). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será "Desenvolvimento de um método aplicado à determinação de mercúrio em amostras de álcool combustível e solos por geração de vapor frio e espectrometria de absorção atômica".

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 16 horas e 45 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Profª Dra. Mª Eliana L. Ribeiro de Queiroz – UFV

Profª Dra. Mª Valnice Boldrin Zanoni – UNESP

Prof. Dr. Rodrigo A. Abarza Muñoz – IQUFU

Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras – IQUFU

Orientador(a): Profª Dra. Nívia Maria Melo Coelho – IQUFU

AGRADECIMENTOS

A Deus, inteligência suprema e causa primeira de todas as coisas.

Ao meu amado esposo, Pascoal, pelo carinho, companheirismo e incentivo.

À minha adorada mãe, Maria Ana, e aos meus queridos irmãos e sobrinhos, pelo amor e amparo.

À memória de meu Pai, Vicente, pelo amor e dedicação.

Aos meus estimados amigos, presentes e distantes, pela torcida e encorajamento.

À Profa. Dra. Nívia Maria Melo Coelho, pela orientação e apoio prestados ao longo deste trabalho.

Aos Profs. Drs., Sebastião de Paula Eiras, Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, Maria Valnice Boldrin Zanoni e Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz, pela atenção, disponibilidade e contribuições.

Ao Prof. Dr. José Bento Borba da Silva, da Universidade Federal de Minas Gerais, pelo fornecimento do Universol® e à Faculdade de Engenharia Civil, da Universidade Federal de Uberlândia, pelo fornecimento das amostras de solo.

Aos colegas do Laboratório de Espectroscopia Aplicada, Hélen, Maria Soledad, Simone, Thaís, Sângela, Fernanda e Danielle, pelo companheirismo, amizade, colaboração e pelos agradáveis cafés nas tardes de quarta feira.

Ao Thiago e Eliézer, pela amizade e companheirismo.

Ao Ildo do Laboratório de Análises, pela amizade e suporte material concedido.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, pela formação acadêmica.

À CAPES, pela bolsa de estudo concedida e ao CNPq e FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

"... Obrigada, Senhor, porque nasci,
Obrigada, porque creio em Ti.
... e porque me socorres com amor,
Hoje sempre,
Obrigada, Senhor!"

(Trecho do "Poema da Gratidão" de Amélia Rodrigues
(espírito), psicografia de Divaldo Pereira Franco)

“Há escolas que são gaiolas e há escolas que são asas.
Escolas que são gaiolas existem para que os pássaros
desaprendam a arte do vôo.
Pássaros engaiolados são pássaros sob controle.
Engaiolados, o seu dono pode levá-los para onde quiser.
Pássaros engaiolados sempre têm um dono.
Deixaram de ser pássaros.
Porque a essência dos pássaros é o vôo.

Escolas que são asas não amam pássaros engaiolados.
O que elas amam são pássaros em vôo.
Existem para dar aos pássaros coragem para voar.
Ensinar o vôo, isso elas não podem fazer,
porque o vôo já nasce dentro dos pássaros.
O vôo não pode ser ensinado.
Só pode ser encorajado.”

(Rubem Alves)

RESUMO

A geração de vapor frio acoplada a espectrometria de absorção atômica foi usada para o desenvolvimento de métodos simples e eficientes para a determinação de mercúrio em amostras de álcool combustível e solos.

No primeiro capítulo, foi proposto um método para a determinação de Hg^{2+} em amostras de etanol combustível, através da diluição das amostras em água, por geração de vapor frio acoplada a espectrometria de absorção atômica (CV AAS). As investigações realizadas neste estudo mostraram que as condições ótimas para a determinação de Hg^{2+} em amostras de álcool combustível são NaBH_4 0,4%, m/v, HCl 5 mol L⁻¹ e concentração de etanol na amostra de 50% v/v. A curva analítica mostrou uma resposta linear dentro do intervalo estudado (1,0-25,0 $\mu\text{g L}^{-1}$), com um coeficiente de correlação de 0,9999 e limites de detecção e quantificação de 0,06 e 0,19 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Os desvios padrão relativos foram menores que 3,2%. A precisão do método foi estimada pela aplicação do teste de adição e recuperação, onde valores entre 94 e 108% foram obtidos. A taxa de amostragem foi de 45 amostras por hora. Simplicidade e sensibilidade estão entre as vantagens oferecidas pelo método proposto.

No segundo capítulo, também usando a geração de vapor frio acoplada a espectrometria de absorção atômica, outro método foi desenvolvido, para a determinação de Hg_{Total} e Hg^{2+} em amostras de solo tratadas com um reagente alcalino, denominado Universol®. A extração seletiva das espécies de CH_3Hg^+ e Hg^{2+} foi realizada com o uso de NaBH_4 e SnCl_2 , respectivamente. Os parâmetros ótimos obtidos para a determinação de Hg_{Total} e Hg^{2+} por CV AAS foram NaBH_4 1,0 % (m/v), HCl 3 mol L⁻¹, KMnO_4 0,1% (m/v) e SnCl_2 0,75 % (m/v). Para a etapa de solubilização das amostras, as melhores condições de estudo foram obtidas com 150 mg de material certificado de referência, ERM CC580 (500 μL de Universol® 40% v/v), 500 mg de amostra de solo (1000 μL de Universol® 40% v/v), antiespumante 0,5% (v/v), L-cisteína 1,0 % (m/v), 30 minutos de solubilização, a 60 °C. As curvas analíticas para Hg_{Total} e Hg^{2+} , apresentaram respostas lineares dentro da faixa de concentração de 1,0 a 30,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, com coeficientes de correlação de 0,9998 e 0,9996, respectivamente. A exatidão do método foi avaliada pela análise de material de referência certificado e pelo teste de adição e recuperação em amostras de solo. O valor obtido para Hg_{Total} foi concordante com o valor certificado de acordo com o teste t, para um nível de confiança

de 95%. A concentração de Hg^{2+} , também foi condizente com o valor esperado ($\text{Hg}_{\text{Total}} - \text{CH}_3\text{Hg}^+$). Já o valor obtido para CH_3Hg^+ , foi maior do que o valor certificado, diferença esta justificada pela presença de outros compostos mercuriais no material certificado de referência (ERM CC580). Valores de recuperação foram obtidos na faixa de 98-102% para Hg_{Total} e de 96-100% para Hg^{2+} . Os desvios padrão relativos foram menores que 2,7%. Os limites de detecção para Hg_{Total} e Hg^{2+} foram 0,07 e 0,08 mg kg^{-1} , respectivamente. Somente uma das amostras, do total de cinco analisadas, apresentou concentrações de Hg_{Total} e Hg^{2+} acima do limite de quantificação do método, e estes valores não ultrapassaram o Valor de Prevenção (0,5 mg kg^{-1}) estabelecido pela legislação brasileira vigente. O uso do Universol[®] como solubilizante combinado com a técnica de CV AAS, mostrou-se simples e eficiente para a determinação de Hg_{Total} e Hg^{2+} em amostras de solo e sedimentos.

Palavras-chave: CV AAS, mercúrio, etanol combustível, solo, Universol[®].

ABSTRACT

The cold vapor generation coupled to atomic absorption spectrometry was used to develop a simple and efficient methods for the determination of mercury in ethanol fuel and soil samples.

In the first chapter, a method for the determination of Hg^{2+} in ethanol fuel samples diluted with water by atomic absorption spectrometry (AAS) after cold vapor (CV) generation is proposed. The optimized chemical conditions for these procedure were 0,4%, (w/v) NaBH_4 , 5,0 mol L^{-1} HCl and 50% (v/v) ethanol concentration. The calibration curve showed a linear response over the studied range (1,0-25,0 $\mu\text{g L}^{-1}$), with a correlation coefficient of 0,9999 and limits of detection and quantification of 0,06 e 0,19 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The relative standard deviations were lower than 3,2%. The accuracy of the method was estimated by applying the recovery test and recovery values between 94 and 108% were obtained. A sample throughput of 45 h^{-1} was achieved. Simplicity and sensitivity are among the advantages offered by the proposed method.

In the second chapter, using also the cold vapor generation coupled to atomic absorption spectrometry, another method was developed for the determination of Hg_{Total} and Hg^{2+} in soil samples treated with an alkaline reagent, called Universol[®]. The selectively reduction of the Hg^{2+} and CH_3Hg^+ was performed by use of SnCl_2 and NaBH_4 , respectively. The optimized chemical conditions for the determination of the Hg_{Total} and Hg^{2+} were, 1,0 % (w/v) NaBH_4 , 3 mol L^{-1} HCl, 0,1% (w/v) KMnO_4 and 0,75 % (w/v) SnCl_2 . For the step of sample solubilization, the optimized conditions were 150 mg of the ERM CC580 (500 μL of the 40% v/v Universol[®]), 500 mg of the soil sample (1000 μL of the 40% v/v Universol[®]), 0,5% (v/v) antifoam, 1,0 % (w/v) L-cysteine, 30 minutes of the solubilization (60 °C). The accuracy of the procedure was evaluated using a certified reference material (ERM CC580) and by applying the recovery test. The analytical results were in good agreement with the certified reference values of Hg_{Total} at a 95% confidence. The concentration of Hg^{2+} was consistent with the expected value ($\text{Hg}_{\text{Total}} - \text{CH}_3\text{Hg}^+$). The value obtained for CH_3Hg^+ was higher than the certified value, the difference can be explained by the presence of the other organic mercury compounds in the ERM CC580. Recovery values between 98 and 102% were obtained for Hg_{Total} , and 96-100% for Hg^{2+} . The relative standard deviations were lower than 2.7%. The detection limits were 0,07 and 0,08 mg kg^{-1} for Hg_{Total} and Hg^{2+} ,

respectively. Five samples were analyzed and Hg_{Total} e Hg²⁺ concentration was found only in one sample and the values does not exceed the value of prevention (0,5 mg kg⁻¹), established by the brazilian legislation. The use of Universol® combined with CV AAS technique proved to be simple and efficient for the determination of Hg_{Total} and Hg²⁺ in soil and sediment samples.

Keywords: CV AAS, mercury, ethanol fuel, soil, Universol®.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

APMax - Área Agrícola de Proteção Máxima.

CA - Coeficiente Angular.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente.

CV AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor frio.

CV AFS - Espectrometria de Fluorescência Atômica com Geração de Vapor frio.

CTC - Capacidade de Troca Catiônica.

EAC - Etanol Combustível Anidro.

EHC - Etanol Combustível Hidratado.

EPA - Agência de Proteção Ambiental.

ERM - Material de Referência Europeu.

ET AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com atomização Eletrotérmica.

PHOTO CVAAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Geração Fotoquímica de Vapor.

GC ICP MS - Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente e Cromatografia Gasosa.

GF AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de grafite.

HPLC PCO CV AFS: Cromatografia líquida com oxidação ultravioleta pós-coluna acoplada a espectrometria de fluorescência atômica.

HSDB - Banco de Dados de Substâncias Perigosas.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis.

ICP AES - Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente.

ICP MS - Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente.

INAA - Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental.

LD - Limite de Detecção.

LQ - Limite de Quantificação.

MO - Matéria Orgânica.

RNAA - Análise por Ativação com Nêutrons e Separação Radioquímica.

RSD - Desvio Padrão Relativo.

TMAH - Hidróxido de Tetrametilamônio.

VGA - Acessório de Geração de Vapor Frio.

VI - Valor de Intervenção.

VP - Valor de Prevenção.

VRQ - Valor de Referência de Qualidade.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Interações de ligações de hidrogênio entre moléculas de etanol (a), e entre moléculas de etanol e água (b).....	8
Figura 2 - Ciclo do mercúrio em ambientes naturais.....	11
Figura 3 - Diagrama esquemático de fluxos do acessório de geração de vapor frio VGA-77 empregado na determinação de mercúrio.....	24
Figura 4 - Efeito da variação da concentração de etanol (5-100% v/v) no sinal analítico de 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+}	30
Figura 5 - Efeito da variação da concentração de HCl (0,5-6,0 mol L^{-1}) no sinal analítico de 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+}	31
Figura 6 - Efeito da variação da concentração de NaBH ₄ (0,1-6,0% m/v) no sinal analítico de 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+}	32
Figura 7 - Efeito da variação da vazão de HCl (0,5-2,0 mL min^{-1}) no sinal analítico de 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+}	33
Figura 8 - Efeito da variação da vazão de NaBH ₄ (0,5-2,0 mL min^{-1}) no sinal analítico de 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+}	34
Figura 9 - Efeito da variação da vazão da amostra (1,0-13,0 mL min^{-1}) no sinal analítico de 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+}	35
Figura 10 - Curva analítica para Hg^{2+}	38
Figura 11 - Esquemas representativos das etapas envolvidas nos processos de solubilização e análise das amostras de solo por CV AAS.....	49
Figura 12 - Esquemas representativos das etapas envolvidas nos processos de solubilização e análise das amostras de ERM CC580 por CV AAS.....	50
Figura 13 - Efeito da variação da concentração de SnCl ₂ (0,25-10,0% m/v) no sinal analítico de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de CH_3Hg^+ e Hg^{2+}	54
Figura 14 - Efeito da variação da vazão de SnCl ₂ (0,5-2,0 mL min^{-1}) no sinal analítico de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de CH_3Hg^+ e Hg^{2+}	55
Figura 15 - Efeito da variação da vazão da água (0,5-2,0 mL min^{-1}) no sinal analítico de 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de CH_3Hg^+ e Hg^{2+}	56
Figura 16 - Efeito da variação da vazão da solução amostra (1,0-13,0 mL min^{-1}) no sinal analítico de 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de CH_3Hg^+ e Hg^{2+}	57

Figura 17 - Curvas analíticas de Hg ²⁺ e CH ₃ Hg ⁺ (sem KMNO ₄) usando NaBH ₄ como redutor.....	58
Figura 18 - Efeito da concentração do KMnO ₄ (0,0-0,5 % m/v) sobre o sinal analítico de 10,0 µg L ⁻¹ de CH ₃ Hg ⁺ e Hg ²⁺	59
Figura 19 - Curvas analíticas de Hg ²⁺ e CH ₃ Hg ⁺ (com KMNO ₄) usando NaBH ₄ como redutor.....	60
Figura 20 - Efeito da variação da concentração de NaBH ₄ de 0,1-5,0 % m/v (NaOH 0,5% m/v) no sinal analítico de 10,0 µg L ⁻¹ de CH ₃ Hg ⁺ e Hg ²⁺	61
Figura 21 - Efeito da variação da concentração de HCl (0,5-7,0 mol L ⁻¹) no sinal analítico de 10,0 µg L ⁻¹ de CH ₃ Hg ⁺ e Hg ²⁺	62
Figura 22 - Efeito da variação da vazão de NaBH ₄ (0,5-3,0 mL min ⁻¹) no sinal analítico de 10,0 µg L ⁻¹ de CH ₃ Hg ⁺ e Hg ²⁺	63
Figura 23 - Efeito da variação da vazão de HCl (0,5-3,0 mL min ⁻¹) no sinal analítico de 10,0 µg L ⁻¹ de CH ₃ Hg ⁺ e Hg ²⁺	64
Figura 24 - Efeito da variação da vazão da solução amostra (1,0-13,0 mL min ⁻¹) no sinal analítico de 10,0 µg L ⁻¹ CH ₃ Hg ⁺ e Hg ²⁺	65
Figura 25 - Efeito da variação do volume (100-1000 µL) do Universol® 40% (v/v) na recuperação (%) de Hg _{Total} e Hg ²⁺ no ERM CC580.....	67
Figura 26 - Efeito da variação da concentração do antiespumante (0,1-1,5% v/v) na recuperação (%) de Hg _{Total} e Hg ²⁺ no ERM CC580.....	68
Figura 27 - Efeito da variação da massa de amostra de solo (50,0-500,0 mg) na recuperação (%) de 10,0 µg L ⁻¹ de CH ₃ Hg ⁺ e Hg ²⁺	69
Figura 28 - Efeito da variação da massa de amostra de ERM CC580 (10,0-250,0 mg) na recuperação (%) de Hg _{Total} e Hg ²⁺	70
Figura 29 - Efeito da variação da concentração da L-cisteína (0,1-2,0% m/v) na recuperação (%) de Hg _{Total} e Hg ²⁺ no ERM CC580.....	71
Figura 30 - Efeito da variação do tempo de solubilização (0,0-60,0 min) na recuperação (%) de Hg _{Total} e Hg ²⁺ no ERM CC580.....	72
Figura 31 - Efeito da variação da temperatura de solubilização (30-70 °C) na recuperação (%) de Hg _{Total} e Hg ²⁺ no ERM CC580.....	73
Figura 32 - Estudo da interconversão das espécies de mercúrio.....	75
Figura 33 - Efeito de interferência do CH ₃ Hg ⁺ no sinal analítico do Hg ²⁺ (5,0 µg L ⁻¹).....	76

Figura 34 - Efeito de interferência do Hg ²⁺ no sinal analítico do CH ₃ Hg ⁺ .(5,0 µg L ⁻¹).....	77
Figura 35 - Curvas analíticas em meio aquoso e por ajuste de matriz para a determinação de Hg ²⁺ (Redução com SnCl ₂) em amostras de solo por CV AAS...	79
Figura 36 - Curvas analíticas em meio aquoso e por ajuste de matriz para a determinação de Hg _{Total} (Redução com NaBH ₄) em amostras de solo por CV AAS.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas do mercúrio.....	1
Tabela 2 - Principais espécies químicas do mercúrio.....	3
Tabela 3 - Limites de concentrações (mg kg^{-1}) de metais em combustíveis estabelecidos pela ANP em EAC e EHC.....	7
Tabela 4 - Valores de referência para alguns metais em solos.....	13
Tabela 5 - Técnicas usualmente empregadas na determinação de mercúrio e seus respectivos limites de detecção.....	14
Tabela 6 - Resultados obtidos na otimização dos parâmetros do sistema CV AAS para a determinação de Hg^{2+} em etanol combustível.....	36
Tabela 7 - Efeito de interferência de alguns íons na recuperação de $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} em solução de etanol 50% (v/v), usando o método proposto.....	37
Tabela 8 - Comparaçao dos métodos utilizados para a determinação de Hg^{2+} em combustíveis	40
Tabela 9 - Ensaios de adição e recuperação para o método proposto aplicados às amostras de etanol combustível.....	42
Tabela 10 - Condições operacionais do CV AAS para a geração de Hg^0 usando SnCl_2 e NaBH_4 como redutores.....	66
Tabela 11 - Condições otimizadas para a etapa de solubilização das amostras de solo e ERM CC580 com Universol®.....	74
Tabela 12 - Efeito de interferência de alguns íons na recuperação de Hg_{Total} ($\text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{Hg}^{2+}$) e Hg^{2+} em amostras de solo, usando o método proposto.....	78
Tabela 13 - Valores dos parâmetros t e F para as curvas analíticas obtidas no estudo do efeito de matriz para a determinação de Hg_{Total} e Hg^{2+} em amostras de solo por CV AAS.....	81
Tabela 14 - Parâmetros de mérito do método proposto para a determinação de Hg_{Total} ($\text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{Hg}^{2+}$) e Hg^{2+} em solução aquosa por CV AAS.....	81
Tabela 15 - Comparaçao dos métodos utilizados para a determinação de mercúrio em amostras de solo e sedimentos.....	83
Tabela 16 - Concentrações de Hg_{Total} e Hg^{2+} no material certificado ERM CC580 - Sedimento estuarino, obtidas por solubilização com Universol® 40% v/v e determinação por CV AAS.....	85
Tabela 17 - Caracterização físico-química das amostras de solo.....	87

LISTA DE EQUAÇÕES

1 - Reação de obtenção do mercúrio a partir do cinábrio.....	4
2 e 3 - Equações representativas do mecanismo de formação de hidretos proposto por Robbins e Caruso (1979).....	17
4, 5 e 6 - Equações representativas da formação de hidretos a partir de intermediários (hidroboranos) usando NaBH ₄ como redutor.....	18
7 - Equação de redução do Hg ²⁺ a Hg ⁰ pelo SnCl ₂	18
8 - Equação de redução do CH ₃ Hg ⁺ por NaBH ₄	19

SUMÁRIO

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
1 - MERCÚRIO.....	1
1.1 - As espécies Químicas do Mercúrio.....	1
1.2 - Ocorrência.....	3
1.3 - Produção.....	4
1.4 - Aplicações.....	5
1.5 - Fontes de Contaminação Ambiental.....	6
2 - MERCÚRIO NOS COMBUSTÍVEIS.....	6
2.1 - O Etanol.....	8
2.2 - A Classificação do Etanol Combustível.....	9
3 - MERCÚRIO NOS SOLOS.....	9
4 - LEGISLAÇÃO AMBIENTAL SOBRE O MERCÚRIO.....	12
5 - TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DO MERCÚRIO.....	13
6 - DETERMINAÇÃO DO MERCÚRIO POR GERAÇÃO DE VAPOR FRIO ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (CV AAS).....	16
7 - MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS HIDRETOS E DO Hg⁰	17
8 - REDUÇÃO SELETIVA DAS ESPÉCIES DE MERCÚRIO.....	19
9 - INTERFERÊNCIAS NA CV AAS.....	20
10 - PREPARO DE AMOSTRAS.....	21

CAPÍTULO 1 - DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DIRETA DE Hg²⁺ EM ÁLCOOL COMBUSTÍVEL POR CV AAS.....	
1.1 - OBJETIVOS.....	23
1.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	24
1.2.1- Instrumentação.....	24
1.2.2 - Reagentes, soluções e amostras.....	25
1.2.3 - Limpeza do material.....	25
1.2.4 - Otimização das condições de geração de Hg ⁰ para a determinação de Hg ²⁺ por CV AAS.....	26
1.2.5 - Estudo de interferências na determinação de Hg ²⁺ por CV AAS.....	26
1.2.6 - Parâmetros de mérito e aplicações analíticas.....	27
1.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
1.3.1 - Otimização do sistema CV AAS para determinação de Hg²⁺.....	29
1.3.1.1 - Efeito da variação da concentração de etanol na amostra....	29
1.3.1.2 - Efeito da variação da concentração de HCl.....	31
1.3.1.3 - Efeito da variação da concentração de NaBH ₄	32
1.3.1.4 - Efeito da variação da vazão de HCl.....	33
1.3.1.5 - Efeito da variação da vazão de NaBH ₄	34
1.3.1.6 - Efeito da variação da vazão da amostra.....	35
1.3.1.7 - Parâmetros otimizados para a determinação de Hg ²⁺ em etanol combustível por CV AAS.....	36
1.3.2 - Estudos de interferências na determinação de Hg²⁺ em etanol combustível por CV AAS.....	36
1.3.3 - Estudo da concentração de HCl para minimizar as interferências dos metais Cd²⁺, Ni²⁺ e Pb²⁺ na determinação de Hg²⁺ por CV AAS.....	37
1.3.4 - Parâmetros de mérito e aplicações analíticas.....	38
1.4 - CONCLUSÃO.....	43

CAPÍTULO 2 - DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO SELETIVA DE Hg²⁺ E Hg_{TOTAL} EM AMOSTRAS DE SOLO POR CV AAS APÓS SOLUBILIZAÇÃO COM UNIVERSOL®.....

2.1 - OBJETIVOS.....	44
2.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	45
2.2.1- Instrumentação.....	45
2.2.2 - Reagentes, soluções, amostras e material de referência.....	45
2.2.3 - Limpeza do material.....	46
2.2.4 - Otimização do sistema CV AAS para a geração de Hg ⁰ usando SnCl ₂ e NaBH ₄ como redutores.....	46
2.2.5 - Desenvolvimento da metodologia de solubilização das amostras....	47
2.2.6 - Quantificação de Hg _{Total} e Hg ²⁺ em amostras de ERM CC580 e solo tratadas com Universol®	48
2.2.7 - Estudo de interconversão das espécies de mercúrio.....	51
2.2.8 - Estudo de interferências na determinação de mercúrio por CV AAS.....	51
2.2.9 - Efeito de matriz.....	52
2.2.10 - Parâmetros de mérito e aplicações analíticas.....	53
2.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
2.3.1 - Otimização do sistema CV AAS para geração de Hg⁰ usando SnCl₂ como redutor.....	54
2.3.1.1 - Efeito da variação da concentração de SnCl ₂	54
2.3.1.2 - Efeito da variação da vazão de SnCl ₂	55
2.3.1.3 - Efeito da variação da vazão da solução carregadora (água).....	56
2.3.1.4 - Efeito da variação da vazão da amostra.....	57
2.3.2 - Otimização do sistema CV AAS para geração de Hg⁰ usando NaBH₄ como redutor.....	58
2.3.2.1 - Oxidação do CH ₃ Hg ⁺ a Hg ²⁺ com KMnO ₄	58
2.3.2.2 - Efeito da variação da concentração de NaBH ₄	60

2.3.2.3 - Efeito da variação da concentração de HCl.....	62
2.3.2.4 - Efeito da variação da vazão de NaBH ₄	63
2.3.2.5 - Efeito da variação da vazão de HCl.....	64
2.3.2.6 - Efeito da variação da vazão da amostra.....	65
2.3.3 - Parâmetros otimizados do sistema CV AAS para a geração de Hg⁰ usando SnCl₂ e NaBH₄ como redutores.....	66
2.3.4 - Desenvolvimento da metodologia de solubilização das amostras.	66
2.3.4.1 - Efeito da variação do volume de Universol®	67
2.3.4.2 - Efeito da variação da concentração do antiespumante	68
2.3.4.3 - Efeito da variação das massas das amostras (ERM CC580 e solo).....	69
2.3.4.4 - Efeito da variação da concentração da L-cisteína.....	71
2.3.4.5 - Efeito da variação do tempo de solubilização.....	72
2.3.4.6 - Efeito da variação da temperatura de solubilização.....	72
2.3.5 - Condições otimizadas da metodologia de solubilização das amostras com Universol® 40% (v/v).....	74
2.3.6 - Estudo de interconversão das espécies de mercúrio.....	75
2.3.7 - Estudo de interferências na determinação de mercúrio por CV AAS.....	75
2.3.7.1 - Interferência entre as espécies de mercúrio.....	75
2.3.7.2- Interferência de outros íons.....	77
2.3.8 - Efeito de matriz.....	79
2.3.9 - Parâmetros de mérito e aplicações analíticas.....	81
2.4 - CONCLUSÃO.....	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

APÊNDICE.....	105
----------------------	-----

- Produção científica

ANEXOS.....	109
--------------------	-----

I - ANP - Regulamento Técnico N° 3/2011.

II - CONAMA - Resolução N° 420.

III - CETESB - Decisão de diretoria N° 195-2005-E.

IV - Certificate of Analysis - ERM CC580 - Estuarine sediment.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1- MERCÚRIO.

O mercúrio é o único elemento metálico que é líquido à temperatura ambiente, seu símbolo químico, Hg, tem origem do grego “hydrargyrum” (hydro: água, e argyros: prata) cujo significado é “líquido prateado”. Devido à sua fluidez, seu nome homenageia o Deus romano que era o mensageiro dos Deuses, MERCÚRIO. Sua forma metálica é bastante densa, pesa cerca de 13,5 vezes mais que a água e pode expandir-se e contrair-se sempre que aquecido ou resfriado. O mercúrio é um metal pouco reativo, insolúvel em água e muito resistente à corrosão. O mercúrio é um metal de transição, pertencente ao Grupo (ou família) 12 da tabela periódica (LEE, 1999) e possui as propriedades descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas do mercúrio.

Propriedades físicas	
Número atômico	80
Massa atômica	200,59
Ponto de ebulação (°C)	356,9
Ponto de fusão (°C)	-38,87
Densidade (g cm ⁻³ , 20 °C)	13,55
Número de oxidação	+2; +1
Condutividade térmica	139
Calor de vaporização (kJ mol ⁻¹)	59,2

Fonte: LEE, 1999.

1.1 - As espécies Químicas do Mercúrio.

As formas nas quais o Mercúrio pode ser encontrado são: o mercúrio elementar (Hg^0), mercúrio(I), mercúrio(II), nas quais os átomos perdem um ou dois elétrons, respectivamente, formando o íon mercuroso (Hg_2^{2+}) e o íon mercúrico (Hg^{2+}). Estes dois últimos, mercuroso e mercúrico, formam diversos compostos orgânicos e

inorgânicos. Os compostos formados a partir do mercúrio(II) são mais abundantes que aqueles formados a partir do mercúrio(I), e são encontrados na forma de cloretos, nitratos e sulfatos (NASCIMENTO & CHASIN, 2001).

Os sais mais importantes são cloreto de mercúrio (HgCl_2), um sublimado corrosivo muito tóxico, cloreto mercuroso (Hg_2Cl_2), chamado calomelano, que já foi empregado como vermífugo e purgativo, fulminato de mercúrio $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, detonador usado em explosivos, e sulfeto de mercúrio (HgS), de cor vermelha, usado como pigmento em tintas (MIRANDA et al., 2007).

Quando se liga ao carbono, através de ligação covalente, o mercúrio forma compostos orgânicos chamados organomercuriais que são encontrados principalmente no solo e na água. Esses compostos são do tipo R_2Hg e RHgX , onde X representa átomos ou grupos como cloro, bromo, iodo, cianeto e hidroxila, e R representa um grupamento orgânico, como o radical metila (CH_3). A ligação Hg-C é quimicamente estável e não se rompe em meio aquoso contendo ácidos e bases fracos (NASCIMENTO & CHASIN, 2001).

Dentre os compostos organomercuriais, aqueles onde o mercúrio se encontra ligado aos radicais alquila de cadeia curta (metila, etila e propila) são os que causam maior preocupação (metilmercúrio, CH_3Hg^+ ; etilmercúrio, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ e dimetilmercúrio, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) (MICARONI et al., 2000; MIRANDA et al., 2007). As formas inorgânicas possuem importância secundária, quando comparadas ao metilmercúrio, uma vez que esta última provoca danos graves ao ser humano e também para toda a biota (CÉSAR et al., 2010; MICARONI et al., 2000).

As formas orgânicas do mercúrio são particularmente solúveis nas membranas lipídicas e nos tecidos encefálicos (WASSERMAN et al., 2001). A ligação carbono mercúrio não é prontamente quebrada e o compostos organomercuriais permanecem na célula por longo tempo. O metilmercúrio, por exemplo, devido à sua afinidade por grupos sulfidrilas, presentes em proteínas e enzimas, manifesta sua toxicidade principalmente em órgãos do sistema nervoso (HOLMES et al., 2009).

No sistema nervoso central, na maioria dos casos, o primeiro sinal clínico de intoxicação é a falta de coordenação dos movimentos. Sensação de formigamento, má coordenação da fala e surdez costumam aparecer nesta ordem, ocorrendo também redução no campo visual, com evolução para a cegueira, além de perdas olfativas e do paladar (CLARO et al., 2003).

Em casos de intoxicação durante a gravidez, o metilmercúrio permeia a barreira placentária e causa graves problemas neurológicos e má formação encefálica fetal, além de também ser eliminado através do leite materno (MICARONI et al., 2000).

Uma vez liberado ao ambiente aquático pela natureza ou ações antropogênicas, o metilmercúrio pode ser absorvido por peixes à medida que passa através de suas brânquias e/ou também bioacumulando-se, por meio de sua dieta alimentar. No decorrer da cadeia alimentar a concentração de mercúrio é aumentada progressivamente, ocorrendo o fenômeno chamado de biomagnificação (HOLMES et al., 2009).

A Tabela 2 apresenta as formas de mercúrio mais comumente encontradas na natureza.

Tabela 2 - Principais espécies químicas do mercúrio.

Espécies inorgânicas	Mercúrio elementar	Hg^0
	Íon mercúrico	Hg^{2+}
	Íon mercuroso	Hg^+
	Sulfeto de mercúrio	HgS
Espécies orgânicas	Metilmercúrio	CH_3Hg^+
	Etilmercúrio	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$
	Dimetilmercúrio	$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$
	Fenilmercúrio	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}$

Fonte: MORITA et al., 1998.

1.2 - Ocorrência.

O mercúrio encontra-se amplamente distribuído em baixas concentrações por toda a crosta terrestre, entretanto, raramente é encontrado livre na natureza. É constituinte de todos os tipos de rochas, sendo mais freqüente em calcário, arenito, serpentina, andesita, basalto e riolita (NASCIMENTO & CHASIN, 2001).

A maior parte do mercúrio é obtido a partir do Cinábrio (HgS), mineral com estruturado hexagonal, de cor vermelha, com alto brilho e transparência. O cinábrio ocorre em áreas com atividade vulcânica recente, em veios, fraturas minerais, e próximo

a fontes de águas termais. A província Espanhola de Almadén possui as maiores reservas de cinábrio, atualmente conhecidas (AZEVEDO, 1993).

Outras fontes naturais de mercúrio são: erupções vulcânicas, gaseificação da crosta terrestre, evaporação natural de corpos aquáticos e minas de mercúrio, as quais são responsáveis por emissões de mercúrio da ordem de 2700-6000 toneladas por ano (MICARONI et al., 2000).

1.3 - Produção.

O mercúrio é obtido a partir do cinábrio, por aquecimento com ar quente, onde o oxigênio combina-se com o enxofre do mineral formando dióxido de enxofre gasoso e precipitando o mercúrio metálico (LEE, 1999), de acordo com a reação 1:



O Brasil não produz mercúrio, importando a totalidade de seu consumo. As importações de mercúrio foram significativas desde 1972, em torno de 160 toneladas anuais. Até 1984, o México era o principal fornecedor de mercúrio para o Brasil, suprindo 85% das necessidades do país. O restante era comprado do Canadá, Estados Unidos e de alguns países europeus. A partir de 1985, a maior parte do mercúrio era importado, em particular do Reino Unido, Holanda e Alemanha (LACERDA, 1997; FERREIRA & APPEL, 1991). Entre os anos de 2003 e 2008, os maiores exportadores de mercúrio para o Brasil foram a Espanha, seguido do Quirquistão e do Reino Unido. Até o 1º semestre de 2012, o Brasil importou 14.771 kg de mercúrio metálico, sendo que 10.312,5 kg deste total, ou seja, cerca de 70% foi destinado à indústria de cloro-soda em Camaçari na Bahia. Os maiores exportadores para o Brasil foram o México, Japão, Estados Unidos e Alemanha (IBAMA, 2013).

1.4 - Aplicações.

O mercúrio e seus compostos são utilizados em células eletrolíticas, destinadas à produção de NaOH e Cl₂ (indústrias de cloro-soda), em indústrias de síntese e na extração de ouro nas regiões de garimpo (LACERDA, 1997). Devido às suas propriedades fungicidas, alguns compostos organomercuriais foram utilizados no passado, no tratamento de sementes (MOURA, 2007).

Por causa das questões ambientais envolvidas, a utilização de mercúrio em células eletrolíticas vêm sendo substituídas pelas células de membrana que, atualmente, são responsáveis pelo suprimento de quase 30% da produção mundial de cloro (PIRRONE et al., 2010). Porém, diversas empresas, inclusive no Brasil, estão resistentes à conversão do processo e mantêm essa tecnologia obsoleta apesar da poluição que esse processo ocasiona. As indústrias de cloro-soda são os terceiros maiores usuários de mercúrio no mundo (PACYNAA et al., 2010). No processo de eletrólise, o mercúrio atua como cátodo e as estimativas de emissão são da ordem de 200 a 250 gramas de mercúrio por tonelada de cloro-soda fabricada (BRABO, 2010).

Os barômetros e aparelhos de medir a pressão sangüínea empregam o mercúrio por sua alta densidade e baixa pressão gasosa. Sua expansão uniforme de volume no estado líquido e seu alto ponto de ebulição o torna útil na medição de temperaturas, enquanto sua boa condutividade elétrica é aproveitada na fabricação de interruptores e relés, bem como em lâmpadas ultravioleta e fluorescentes. O óxido de mercúrio é usado como eletrodo (misturado com grafita) em pilhas e baterias (HSDB, 2013).

O mercúrio era utilizado em odontologia como elemento principal para obturação de dentes. Foi substituído nos tratamentos dentários pelo bismuto que apresenta propriedades semelhantes, porém ligeiramente menos tóxico e atualmente pela resina composta (CLARO et al., 2003; QUINTELA et al., 2004).

Grande parte do mercúrio metálico usado no Brasil, encontra-se relacionado às atividades de garimpo desenvolvidas principalmente na Região Amazônica (LACERDA & MALM, 2008). No processo de produção do ouro por amalgamação, cerca de 90% do mercúrio é perdido para a atmosfera através da queima e consequente volatilização (TINÔCO et al., 2010).

1.5 - Fontes de contaminação ambiental.

As fontes de mercúrio encontradas no meio ambiente podem ser classificadas como naturais ou antropogênicas, sendo a primeira indicada como uma das maiores contribuidoras para a poluição atmosférica. As fontes naturais de mercúrio incluem: erupções vulcânicas, desgaseificação da crosta terrestre, emissões a partir da vegetação, das superfícies aquáticas e solo (CÉSAR et al., 2010; MICARONI et al., 2000). Existe uma enorme variedade de fontes antropogênicas, que provocam a liberação de mercúrio para a atmosfera, tais como os processos de fabricação de metais ferrosos e não ferrosos, produção de substâncias químicas onde se destaca a indústria cloro alcalis, processamento de minérios, aterros, fabricação de cimento, queima de carvão entre outros (HSDB, 2013; LEANER et al., 2010).

2 - MERCÚRIO NOS COMBUSTÍVEIS.

Os combustíveis fósseis, principalmente o petróleo, tendem a ser uma das causas mais significativas da contaminação ambiental, principalmente do ar, que posteriormente leva a contaminação de outros meios como o solo e a água (WON et al., 2007). O petróleo e seus gases brutos apresentam consideráveis quantidades de compostos mercuriais em suspensão, em sua maioria na forma de sulfeto de mercúrio. As espécies dominantes dissolvidas no petróleo são mercúrio elementar e os haletos iônicos (NASCIMENTO & CHASIN, 2001).

A presença de metais em combustíveis pode reduzir o desempenho dos motores e contribuir para a contaminação ambiental. Um dos aspectos importantes a serem considerados é o fenômeno da corrosão existente na câmara de combustão de motores automotivos, que é provocada pelas altas temperaturas e pelos próprios combustíveis (BETTINELLI et al., 1996; PIRNONE et al., 2010). A desativação de catalisadores por envenenamento, incrustação ou transformações no estado sólido que acarretam perda da atividade catalítica, também pode levar a grandes prejuízos econômicos e ambientais (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987; MEERAVALI & KUMAR, 2001).

A Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2011) estabelece limites de concentrações somente para alguns metais (cobre, ferro e sódio) em etanol combustível

destinado ao uso em motores de combustão (OLIVEIRA et al., 2009) e o mercúrio não está entre eles. Estes limites são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Limites de concentrações (mg kg^{-1}) de metais em combustíveis estabelecidos pela ANP em EAC e EHC.

Metal	Especificações	
	EAC	EHC
Sódio	2	2
Ferro	5	5
Cobre	0,07	-

Fonte: ANP, 2011.

EAC: Etanol Combustível Anidro de Referência.

EHC: Etanol Combustível Hidratado de Referência.

Considerando que o Brasil apresenta a particularidade de possuir grande parte de sua frota de veículos movida à etanol e que a gasolina utilizada é aditivada com 25% de etanol (aumento da octanagem, redução emissão de CO) (PEREIRA & PASA, 2005; OLIVEIRA et al., 2009) e que a queima de combustíveis é uma das principais fontes antropogênicas de emissão de mercúrio ao meio ambiente, sua determinação nestes produtos torna-se necessária para uma melhor avaliação sobre o fator de emissão do metal (WON et al., 2007).

A mais provável rota de contaminação do álcool combustível por mercúrio é a incorporação deste metal durante o crescimento da cana-de-açúcar, devido ao uso intensivo de fertilizantes (RAVEN & LOEPPERT, 2009), vinhaça (GOMES NETO et al., 2000) e lodo de esgoto (GOMES NETO et al., 2000; BARALKIEWICZ et al., 2005), os quais podem conter mercúrio em sua composição. A utilização destas substâncias tem como objetivo aumentar a produtividade da cana-de-açúcar (SILVA et al., 2007).

2.1 - O Etanol.

O etanol ou álcool etílico, é um composto orgânico de fórmula molecular $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, pertence à classe dos alcoóis. É obtido por meio da fermentação de substâncias açucaradas, como a sacarose existente no caldo da cana, e também mediante os processos sintéticos. O etanol é um líquido incolor, volátil, inflamável, solúvel em água, com cheiro e sabor característicos (ATKINS & JONES, 2001). A alta solubilidade do álcool em água se dá por se tratar de uma molécula polar e também por sua capacidade de formação de ligações de hidrogênio.

A adição de água ao etanol forma uma mistura não ideal (NAGASAWA et al., 2005), porque o volume final da mistura não corresponde ao volume total adicionado. Isso é consequência da formação de ligações de hidrogênio (Figura 1) entre as moléculas de água e as moléculas de etanol. Os espaços vazios, entre as moléculas de água, vão ser ocupados pelas moléculas de etanol, diminuindo assim o volume total (ARATONO et al., 1997).

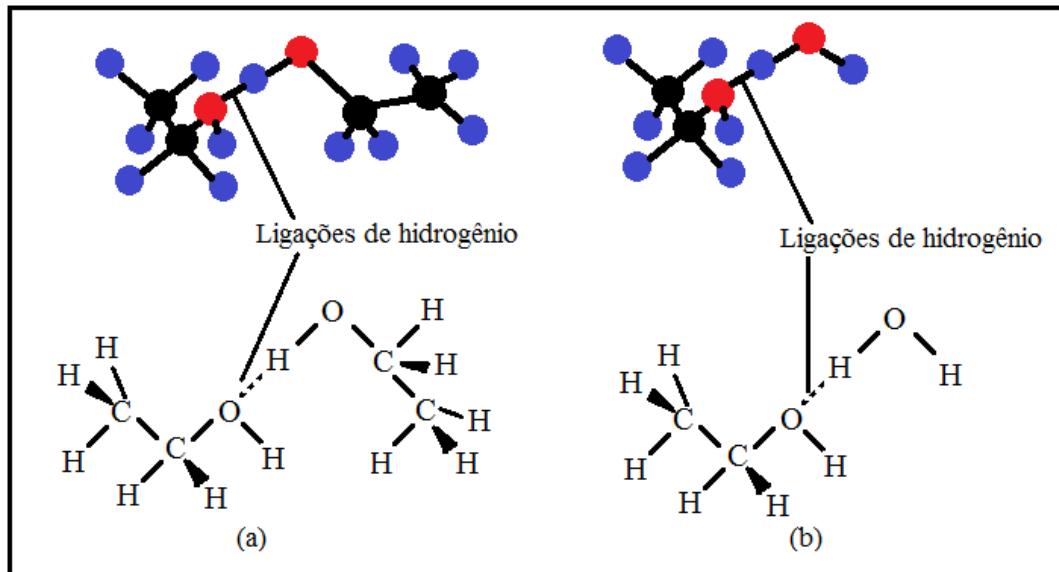


Figura 1 - Interações de ligações de hidrogênio entre moléculas de etanol (a) e entre moléculas de etanol e água (b). Fonte: BROWN et al., 2005.

Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos. Com 387 unidades de produção (MAPA, 2013), sendo a maioria concentrada na Região Sudeste, a produção deste biocombustível gera 4,5

milhão de empregos e gera recursos da ordem de 48 bilhões de dólares por ano. A produção estimada da safra 2013/2014 está prevista em torno de 27 bilhões de litros (CONAB, 2013).

2.2 - A classificação do etanol combustível.

Segundo especificações contidas no Regulamento Técnico da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) Nº 3/2010, da Resolução ANP Nº 23, de 6/07/2010, o etanol combustível é classificado nos seguintes tipos comerciais: o anidro e o hidratado.

O etanol combustível anidro ou absoluto é aquele que contém 99,5% de álcool puro e 0,5% de água (ANP, 2011). O álcool anidro é amplamente utilizado na indústria química como matéria prima para a fabricação dos ésteres e dos éteres, de solventes, tintas e vernizes, de cosméticos, de pulverizadores, dentre outros (SAINTPIERRE et al., 2008). Além disso, é utilizado como aditivo oxigenante à gasolina, proporcionalmente ao aumento da octanagem e redução das emissões dos gases precursores do efeito estufa, conforme demandado para alguns países pelo Protocolo de Quioto (OLIVEIRA et al., 2009).

O álcool hidratado possui 96% de pureza e 4% de água (ANP, 2011). A maior parte do álcool hidratado é também usada como combustível, mas uma parcela menor deste produto tem aplicações na indústria química e também na indústria de alimentos, na forma de álcool neutro e extrafino, além de uma parcela em expansão utilizada para exportação (CHAGAS, 2012).

3 - MERCÚRIO NOS SOLOS.

Os solos em si já contém níveis de mercúrio provenientes das formações geológicas subjacentes à sua formação, no entanto, os gases e partículas dispersos na atmosfera podem alterar estes níveis devido a processos de ação da chuva ou neve (deposição úmida), pela ação da gravidade em formas secas (deposição seca) ou através da liberação direta para o solo por fontes antropogênicas (SCHROEDER & MUNTHE, 1998).

A distribuição do mercúrio no solo tem um perfil característico e sua mobilidade pode ser condicionada pelo potencial de oxi-redução, pH, drenagem e tipo de solo (CÉSAR et al., 2010; BISINOTI & JARDIM, 2004). Geralmente, o mercúrio no solo é fortemente adsorvido pela matéria orgânica (ligação do mercúrio com grupos funcionais contendo enxofre), óxidos de ferro e argilas minerais (OLIVEIRA et al., 2011). A lixiviação e a erosão de solos contendo mercúrio são processos que o transferem para a água e o sedimento, tanto de ambientes marinhos como de água doce. O mercúrio do sedimento é transformado em forma alquiladas, principalmente metilmercúrio, que contribui com quantidades apreciáveis para o ciclo global do mercúrio (NASCIMENTO & CHASIN, 2001).

O primeiro grande desastre ambiental causado por exposição ao mercúrio ocorreu por volta de 1953 na Baía de Minamata, sudoeste do Japão. O metilmercúrio (usado como catalisador) que era despejado no esgoto por uma empresa que produzia acetaldeído, contaminou a biota marinha e águas de sua vizinhança, chegando até a população através da ingestão de peixes e frutos do mar. Somente 20 anos depois, começaram a surgir sintomas de contaminação: mortes de peixes, moluscos e aves. Em 1956 foi registrado o primeiro caso de contaminação humana - uma criança com danos cerebrais. Muitos casos foram observados após esta data, sendo que centenas de pessoas morreram e a moléstia ficou conhecida como Mal de Minamata (MICARONI et al., 2000; BISINOTI & JARDIM, 2004).

Em 1960, ocorreram várias mortes de pessoas no Estado de São Paulo, devido a ingestão de hortaliças pulverizadas com fungicidas contendo metilmercúrio. Os fungicidas mercuriais foram proibidos na década de 70 em vários países, no Brasil somente a partir de 1980 (MOURA, 2007).

Ao longo do ciclo, cada elemento é absorvido e reciclado por componentes bióticos (seres vivos) e abióticos (ar, água, solo) da biosfera, e às vezes pode se acumular durante um longo período de tempo num mesmo lugar. É por meio dos ciclos biogeoquímicos que os elementos químicos e compostos químicos são transferidos entre os organismos e, globalmente, entre diferentes locais do planeta. O estudo e a compreensão destes ciclos pode ajudar a identificar potenciais impactos ambientais causados pela introdução de substâncias tóxicas nos diversos ecossistemas (MORITA et al., 1998).

O mercúrio liberado para a atmosfera devido às fontes naturais ou antropogênicas, pode sofrer transformações e retornar ao ambiente aquático e terrestre

carreado pela água da chuva ou adsorvido a pequenas partículas. A Figura 2 apresenta um esquema do ciclo do mercúrio na natureza, indicando as principais reações que podem ocorrer no solo, sedimento, água e atmosfera.

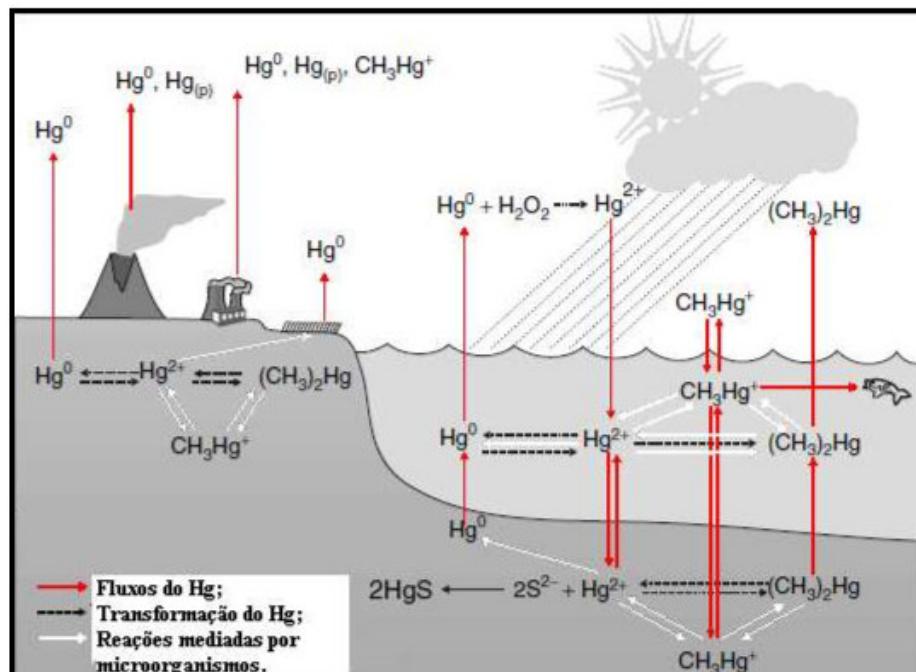


Figura 2 – Ciclo do mercúrio em ambientes naturais. Adaptado de Conellis et al., 2005.

Uma vez na água, o mercúrio iônico pode formar diferentes tipos de complexos e de quelantes com o material orgânico (AMYOT et al., 2000), aderindo-se, assim, às partículas em suspensão ou ao sedimento. Em condições redutoras apropriadas, ou por intervenção de bactérias em meio anaeróbico, o Hg^{2+} pode se reduzir a Hg^0 . A formação do mercúrio inorgânico e a do metálico constituem a etapa chave do ciclo, já que a redução da forma iônica à elementar possibilitará a liberação de vapores do mercúrio pelo processo de desgaseificação da crosta terrestre (AZEVEDO, 1993).

Nas camadas superiores do sedimento, que são biologicamente ativas, o mercúrio Hg^{2+} é, em parte, metilado por bactérias a metilmercúrio e depois a dimetilmercúrio. A concentração de metilmercúrio no sedimento é função da natureza da matéria orgânica e do pH. Sua liberação a partir do sedimento depende bastante do conteúdo de enxofre. Em presença de elevado teor de enxofre, a tendência do metilmercúrio é ficar retido no sedimento e, em caso contrário, será liberado à água na

forma de cátion metilmercúrio que será assimilado diretamente por algas, peixes e crustáceos. Ainda, sob a influência de bactérias redutoras, é convertido em mercúrio metálico e metano. (AZEVEDO, 1993).

4 - LEGISLAÇÃO AMBIENTAL SOBRE O MERCÚRIO.

Devido ao solo estar sob a influência de muitos fatores externos, tais como aspectos geológicos, climáticos, formas de uso e ocupação, não existe ainda uma abordagem internacional padronizada.

No Brasil, a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), órgão ambiental do Estado de São Paulo, através da decisão de diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005 e o CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente), órgão federal de meio ambiente, através da resolução nº 420, de 28/12/2009, estabelecem valores orientadores de qualidade para solos que se aplicam a todo o território nacional.

Estas leis dispõe sobre critérios e valores orientadores quanto à presença de substâncias químicas nos solos e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antropogênicas. Os valores orientadores são divididos em: Valor de Referência de Qualidade (VRQ), Valor de Prevenção (VP) ou Alerta e Valor de Intervenção (VI).

O Valor de Referência de Qualidade é a concentração de determinada substância no solo, que o define como limpo, sendo então utilizado como parâmetro em ações de prevenção da poluição e no controle de áreas contaminadas. O Valor de Prevenção é a concentração de determinada substância, através do qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo. Este valor deve ser utilizado para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida à nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes procederem ao monitoramento dos impactos decorrentes. O Valor de Intervenção é a concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico. Este valor é calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Área Agrícola de Proteção Máxima (APMax), Residencial e Industrial.

A Tabela 4 apresenta os valores de referência de metais em solos, do Estado de São Paulo, segundo a CETESB, 2005 e CONAMA, 2009.

Tabela 4 - Valores de referência para alguns metais em solos.

Substância de peso seco	(mg kg⁻¹)	Referência	Prevenção	Intervenção		
			Agrícola	Residencial	Industrial	
Cádmio	<0,5	1,3	3	8	20	
Cobre	35	60	200	400	600	
Cromo	40	75	150	300	400	
Níquel	13	30	70	100	130	
Ferro	-	-	-	-	-	
Zinco	60	300	450	1000	2000	
Mercúrio	0,05	<0,5	12	36	70	

Fonte: Adaptado de CETESB, 2005 e CONAMA, 2009.

5 - TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DO MERCÚRIO.

Considerando a alta toxicidade do mercúrio mesmo em baixas concentrações em diversos tipos de amostras, técnicas analíticas bastante sensíveis para determinação deste metal têm sido desenvolvidas (MICARONI et al., 2000). A escolha da técnica analítica é feita de acordo com a natureza da amostra, e principalmente, com o teor de mercúrio que se pretende quantificar. A Tabela 5 apresenta as técnicas usualmente empregadas para determinar mercúrio e seus respectivos limites de detecção. Os limites de detecção apresentados são dependentes do procedimentos analíticos utilizados, incluindo as etapas de coleta e preparação da amostra antes da quantificação (MICARONI et al., 2000).

Tabela 5 - Técnicas usualmente empregadas na determinação de mercúrio e seus respectivos limites de detecção.

Método	Amostra	Limite de detecção	Referências
Colorimétrico	Água doce	0,25 µg L ⁻¹	VIDOTTI et al., 2004
Espectrometria de Absorção Atômica:			
- Forno de grafite (GF AAS)	Solo e sedimento	100,0 µg kg ⁻¹	LÓPEZ-GARCÍA et al., 1997
- Vapor frio (CV AAS)	Sedimento	5,0 µg kg ⁻¹	LEAL-ACOSTA et al., 2010
Espectrometria de Fluorescência Atômica Com Geração de Vapor frio (CV AFS)	Alimento	0,0072 µg L ⁻¹	ZHANG et al., 2011
Análise por Ativação com Nêutrons:			
- Instrumental (INAA)	Cabelo humano	600-4400 µg kg ⁻¹	ABUGASSA et al., 1999
- Radioquímica (RNAA)	Solos e sedimento	54,0 e 14,0 µg·kg ⁻¹	GONÇALVES et al., 2000
Cromatografia Gasosa:			
- Detector de Captura de Elétrons	Peixe	0,0005 µg g ⁻¹	VOEBORLO et al., 2011
- Detector de Emissão Atômica	Água	0,1-0,3 µg L ⁻¹	CARRO et al., 2002
- Espectrometria de Massa	Água salgada	0,7-1,2 µg L ⁻¹	NEVADO et al., 2011
- CV AAS	Solo	7,0-16,0 µg	BIN et al., 1999
- CV AFS	Arroz	0,0000005 µg	SHI et al., 2005
Cromatografia Líquida de Alta Eficiência:			
- Detector de Ultra Violeta	Água doce	8,0-11,0 µg L ⁻¹	GÓMEZ-ARIZA et al., 2004
- CV AAS	Água doce	0,11 µg	RÍO-SEGADE & BENDICHO, 1999
- CV AFS	Petróleo	0,52 µg kg ⁻¹	YUN et al., 2013
- Eletroquímico	Água doce	1,0-2,0 µg L ⁻¹	EVANS et al., 1988
Plasma Acoplado Indutivamente:			
- Espectrometria de Massa (ICP MS)	Material de referência	0,60 µg kg ⁻¹	RIBEIRO et al., 2004
- Espectrometria de Emissão Atômica (ICP AES)	Peixe	0,012 µg g ⁻¹	SERAFOVSKI et al., 2008
Espectrometria Foto-Acústica	Água doce	0,0005 µg	VANDERNOOT et al., 1992
Fluorescência de Raios X	Água salgada	0,0064 µg L ⁻¹	HATZISTAVROS et al., 2014
Métodos Eletroquímicos	Água doce	0,008 µg L ⁻¹	AUGELLI et al., 2005
Analisador de filme de Ouro	Ar	3,0 µg L ⁻¹	SINGHV et al., 2001

Um dos métodos mais tradicionais para a determinação de mercúrio devido a sua simplicidade, baixo custo e rapidez é o método colorimétrico. A ditizona, é o agente colorimétrico mais empregado, este reage com o mercúrio para formar um complexo colorido (ditizonato de mercúrio) que absorve na região do visível (490nm). Elementos presentes na matriz, como por exemplo o cobre, podem concorrer diretamente com o mercúrio para formar complexos causando interferências no método, exigindo diversas etapas de separação. É também verificada uma sensibilidade aos raios ultravioletas, que podem promover a quebra do complexo de mercúrio formado (MUDAKAVI, 1984).

A espectrometria de absorção atômica com chama (AAS) foi inicialmente utilizada, entretanto o limite de detecção desta técnica não era adequado para a determinação de mercúrio na maioria das amostra ambientais (MORITA et al., 1995).

Atualmente, a espectrofotometria de absorção atômica por vapor frio (CV AAS) é a técnica mais utilizada para a determinação de mercúrio total, já que devido à volatilidade apresentada pelo mercúrio elementar, este pode ser determinado sem a necessidade de utilização da chama (SHAH et al., 2010).

A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) permite o uso de pequenas quantidades de amostra e a possibilidade de análise direta de amostras sólidas. Devido a alta volatilidade do mercúrio, interferências e temperatura de pirólise inadequada são observadas neste método. Plataformas de grafite compostas por fios de ouro e paládio como modificador permanente são utilizados com êxito para evitar estes problemas (SILVA et al., 2002).

A espectrofotometria de fluorescência atômica do vapor frio (CV AFS) consiste na detecção do sinal de fluorescência emitido pelo mercúrio, e este é considerado um bom elemento para a fluorescência porque absorve e emite no mesmo comprimento de onda. As interferências verificadas neste método são causadas por CO/CO₂, O₂ e N₂. Assim como a CV AAS, a CV AFS só detecta mercúrio na forma elementar (Hg⁰) (HIDEYOSHI & TANAKA 1995).

A análise por ativação com nêutrons é um método não destrutivo, específico e sensível para a determinação de mercúrio. No entanto, esta técnica é muito lenta e cara (MICARONI et al., 2000). O método consiste na irradiação da amostra com um fluxo de nêutrons onde são formados isótopos radioativos, por meio de reações nucleares. A medida das radiações emitidas por esses isótopos permite realizar análises quantitativas e qualitativas (ABUGASSA et al., 1999; GONÇALVES et al., 2000).

Quanto à analise de especiação química de mercúrio, a técnica mais utilizada é a cromatografia, tanto a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), quanto a cromatografia gasosa (GC), acopladas a detectores como AAS (BIN et al., 1999), AFS (YUN et al., 2013), espectrometria de massa (NEVADO et al., 2011), captura de elétrons (VOEGBORLO et al., 2011), UV (GOMEZ-ARIZA et al., 2004), AES (CARRO et al., 2002) e eletroquímico (EVANS et al., 1988).

Outras técnicas que podem ser empregadas são a espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP AES) (SERAFIMOSKI et al., 2008), espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP MS) (RIBEIRO et al., 2004), espectrometria foto-acústica (VANDERNOOT et al., 1992), fluorescência de raios X (HATZISTAVROS et al., 2014), técnicas eletroquímicas como a potenciometria (AUGELLI et al., 2005) e analisador de filme de ouro (SINGHVI et al., 2001).

6 - DETERMINAÇÃO DO MERCÚRIO POR GERAÇÃO DE VAPOR FRIO ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (CV AAS).

A CV AAS é a técnica mais tradicionalmente usada para determinação de mercúrio, por causa de um conjunto de fatores que incluem boa sensibilidade, custos operacionais relativamente baixos, simplicidade e rapidez das análises (SILVA et al., 2006; GOMES NETO et al., 2000).

É uma técnica específica para determinação de mercúrio, pois, este é o único elemento metálico cuja forma atômica (Hg^0) está presente na forma de vapor, à temperatura ambiente. Assim, o método consiste em submeter o Hg^{2+} existente em uma amostra líquida (ou de amostras sólidas, tais como solo, sedimento e amostras biológicas, que foram solubilizadas ou postas em suspensão) a uma redução química (usando cloreto estanoso, $SnCl_2$ ou borohidreto de sódio, $NaBH_4$) a fim de que ocorra a geração da espécie volátil Hg^0 . O vapor de mercúrio produzido é volatilizado a partir da matriz e carregado até o detector por um gás inerte (argônio ou nitrogênio) a fim de que se proceda a medição do sinal do mercúrio em uma cela de absorção. Como o elemento já chega à cela de absorção na forma atômica, esta não necessita ser aquecida, daí ser chamada técnica de vapor frio (WELZ & SPERLING, 1999).

A CV foi primeiramente utilizada em 1939, por Woodson (apud HELSBY, 1976) para monitoramento de mercúrio em ar atmosférico. Mais tarde o uso de SnCl_2 para a geração de vapor frio foi introduzido por Kimura e Muller (1962) usando o método fotométrico e complexação com ditizona, no entanto, o primeiro a utilizá-lo em conjunto com AAS foi Poluektov et al. (1963) (apud TAKASE et al., 2002). A CV tornou-se popular após o trabalho de Hatch & Ott (1968), os quais aplicaram esta técnica para a determinação de mercúrio em amostras de rochas e solos. Mais tarde, em 1972, NaBH_4 foi usado por Braman et al. (1972) (apud TAKASE et al., 2002) como agente redutor na reacão para geracão de arsina.

7 - MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS HIDRETOS E DO Hg⁰

Inicialmente, a geração do hidrogênio nascente (hidrogênio radical), necessário para a redução do componente de interesse presente na solução em hidreto volátil, era produzida empregando um metal na forma sólida (Al, Sn ou Zn) em meio ácido. O emprego desses agentes redutores limitou a técnica, devido à restrita quantidade de elementos que formavam seus respectivos hidretos (As, Se e Sb), aos sinais elevados para os brancos (devido à dificuldade de obtenção de metais com alto grau de pureza) e às medidas pouco reproduutíveis (DEDINA & TSALEV, 1995).

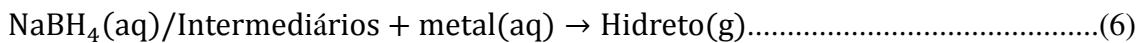
O primeiro mecanismo de geração de hidretos voláteis, foi proposto por Robbins e Caruso em 1979, sendo a reação representada pelas equações 2 e 3. O elemento E é o responsável pela formação do hidreto.



As reações acima referem-se ao mecanismo do hidrogênio nascente, que explica a formação de hidretos voláteis através da reação da espécie analítica com o hidrogênio atômico (DEDINA & TSALEV, 1995). No entanto, atualmente esse mecanismo tem

sido questionado por pesquisadores que estão pondo em debate diferentes hipóteses sobre o mecanismo quando o NaBH_4 é usado como agente redutor.

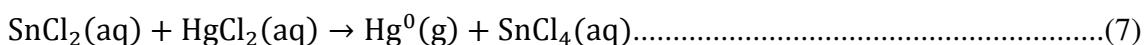
Outros mecanismos foram descritos por D'ulivo (2004) e D'ulivo et al., 2005, que propôs que a reação ocorre através da ação do hidrogênio ligado diretamente ao boro, por formação de alguns intermediários (hidroboranos). O processo pode ser representado pelas equações 4, 5 e 6:



Nas reações acima, a hidrólise do NaBH_4 gera uma ou mais espécies de hidroboranos (intermediários), que irão reduzir As^{3+} , Sb^{3+} , Se^{4+} , Te^{4+} e Sn^{4+} aos seus respectivos hidretos voláteis e no caso do Hg^{2+} , à espécie volátil (Hg^0) (D'ULIVO, 2012).

Através de outros estudos desenvolvidos por D'Ulivo et al. (2007, 2008, 2010), com o uso de NaBD₄ (borodeuterídeo de sódio) e outros reagentes deuterados, confirmou-se a hipótese de que o mecanismo envolvido no processo de geração do hidreto realmente ocorria a partir da formação de intermediários, seguido por transferência do hidrogênio ligado diretamente ao boro.

Atualmente, o SnCl_2 e o NaBH_4 são os agentes redutores normalmente utilizados na geração do vapor frio do mercúrio (VIEIRA et al., 2007), sendo o último um redutor mais forte. Na redução com SnCl_2 , soluções de mercúrio, água (solução carregadora) e solução de SnCl_2 são bombeados para o tubo de reação, para permitir a completa formação do vapor de mercúrio (Hg^0). É necessária a purga da solução com um gás inerte, para o transporte do vapor do Hg^0 até a cela de absorção. A solução de SnCl_2 é preparada em HCl . A redução ocorre segundo a equação 7 (FLORES, 2005):



Na redução com NaBH_4 , solução de mercúrio, ácido clorídrico (solução carregadora) e solução de NaBH_4 (em NaOH) são bombeados para o tubo de reação, para produzir o Hg^0 . O vapor de mercúrio formado, juntamente com o excesso de reagentes, água e hidrogênio produzidos, são transportados ao separador gás-líquido subsequentemente, através de fluxo de gás inerte. Na redução com NaBH_4 , ocorre adicionalmente a produção de H_2 , o qual contribui para a remoção e transporte do vapor de mercúrio até a cela de leitura. No entanto, ainda é necessário o uso do gás de arraste para auxiliar no transporte do vapor de mercúrio (CERVENY et al., 2013). As soluções de NaBH_4 , normalmente, devem ser preparadas diariamente, em solução alcalina, por exemplo NaOH , para estabilização do reagente.

O uso de uma solução de NaBH_4 em meio alcalino para a formação de hidretos voláteis é mais eficiente, com maior reproduzibilidade nas medidas e cinética de reação mais definida (TAKASE et al., 2002).

8 - REDUÇÃO SELETIVA DAS ESPÉCIES DE MERCÚRIO.

A redução seletiva foi inicialmente proposta por Magos em 1971, na qual o Hg^{2+} foi reduzido a Hg^0 pelo SnCl_2 , e em outra alíquota da amostra foi adicionado uma solução de Cd^{2+} ao SnCl_2 , ocorrendo, assim, a redução total, tanto do Hg^{2+} quanto do metilmercúrio a Hg^0 . A concentração do metilmercúrio foi obtida por diferença.

A redução de uma espécie orgânica de mercúrio com NaBH_4 , como o metilmercúrio (CH_3Hg^+), não leva a formação de Hg^0 . Entretanto, há a formação de outra espécie volátil, o hidreto de metilmercúrio (CH_3HgH), conforme pode ser observado na equação (8) (PUK & WEBER, 1994; CAPELLO & BENDICHO, 2000).



Em vista disso, antes da reação de geração do vapor de Hg^0 , é necessária a conversão de todas as espécies de mercúrio presentes na amostra para Hg^{2+} , para que haja efetiva redução de todo o Hg^{2+} a Hg^0 . A conversão dos compostos de mercúrio são feitas normalmente através do uso de oxidantes fortes como o HNO_3 , HClO_4 , BrCl , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e O_3 , combinados com aquecimento convencional ou radiação por

microondas, radiação ultravioleta ou a combinação destes (GUO & BAASNER, 1993; URÍA & SANZ-MEDEL, 1998; TORRES et al., 2009a).

Tao et al. (1999) utilizaram hidróxido de tetrametilâmônio (TMAH) para solubilização de tecidos biológicos e posterior determinação da concentração total de mercúrio por FI-CVAAS, empregando NaBH₄ como agente redutor. Como o CH₃Hg⁺ apresentou sensibilidade inferior ao Hg²⁺, foi utilizada uma solução de HNO₃ 15% (v/v) em KMnO₄ 0,2% (m/v) para oxidar o CH₃Hg⁺ e, com isso, ambas as espécies apresentaram a mesma sensibilidade. Neste estudo, os autores fizeram o uso de L-cisteína em associação com o SnCl₂, uma vez que a L-cisteína forma complexos estáveis com o CH₃Hg⁺, e com isso, pode colaborar com uma melhora na determinação específica apenas do Hg²⁺ em presença de SnCl₂.

A partir dos trabalhos desenvolvidos por Tao et al. (1998, 1999) e Río-Segade & Bendicho (1999), pode-se concluir que, empregando SnCl₂, apenas Hg²⁺ é determinado, enquanto que, quando o CH₃Hg⁺ é oxidado a Hg²⁺, é determinado a concentração total de mercúrio e, por diferença é possível obter a concentração de CH₃Hg⁺. Desta maneira, usando SnCl₂ e NaBH₄, é possível realizar a redução seletiva das espécies de mercúrio.

Outra forma de determinar seletivamente as espécies de mercúrio, foi proposta por Río-Segade & Tyson (2003). Os autores usaram como redutor apenas NaBH₄. As concentrações de mercúrio total e Hg²⁺ foram determinadas utilizando NaBH₄ 0,75% e 10% (m/v), respectivamente. Em concentrações muito baixas de NaBH₄ (0,75% m/v) não foi possível reduzir CH₃Hg⁺ a Hg⁰.

9 - INTERFERÊNCIAS NA CV AAS.

As interferências químicas na CV AAS, apesar de pouco pronunciadas, são praticamente todas relacionadas com a reação de redução. Alguns metais presentes concomitantemente na solução podem ser reduzidos ao estado metálico, formando pequenas partículas, que podem reter o mercúrio (LOPES et al., 2009).

As interferências podem ser divididas em dois grupos: interferências na fase líquida e interferências na fase gasosa. As interferências na fase líquida ocorrem no meio reacional, dentro da solução ou na interface solução/fase gasosa. Envolve os processos de formação do Hg⁰ e/ou de sua liberação da solução, neste caso devido a variações na velocidade de saída do Hg⁰ (interferência na cinética). Podem envolver,

ainda, a não disponibilização do Hg^0 pela presença de íons interferentes tais como Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} que o retenham ou o modifiquem. A interferência ocorre pela redução preferencial do íon metálico interferente, presente na solução, para uma forma coloidal, causando a co-precipitação do elemento de interesse ou a adsorção do hidreto volátil formado e sua decomposição catalítica (TAKASE et al., 2002, POHL & ZYRNICKI, 2002).

As interferências na fase gasosa podem ocorrer no volume morto do frasco de reação, na linha de transporte ou na cela de absorção, e se manifestam imediatamente ou por um efeito de memória. A interferência produzida, pode ser definida como interferência de transporte, que ocorre ao longo do transporte do Hg^0 , já liberado da solução, para a cela de absorção, causando atraso (interferência na cinética de transporte) e/ou perdas (interferência na eficiência de transporte) (KRATA et al., 2003).

10 - PREPARO DE AMOSTRAS.

A determinação de mercúrio em amostras sólidas por CV AAS requer uma etapa de tratamento das amostras, que constitui num conjunto de procedimentos realizados com o intuito de converter a amostra, física e quimicamente, em uma forma adequada para análise, de forma que a espécie química de interesse seja quantificada com precisão e exatidão.

A decomposição de matrizes complexas é uma etapa crítica, e uma variedade de combinações de ácidos fortes (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), oxidantes (H_2O_2 , $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $K_2S_2O_8$), temperaturas elevadas, radiação ultravioleta e exposição a microondas têm sido usadas e recomendadas (TSALEV et al., 1992a, TSALEV et al., 1992b; TINGGI & CRAVEN, 1996; CAPELLO & BENDICHO, 2000; LEEMARKERS et al., 2005; CAVA-MONTESINOS et al., 2004). As principais preocupações e desvantagens em relação à algumas destas técnicas de decomposição, estão relacionadas a perdas por volatilização quando as mesmas são realizadas em altas temperaturas e em sistemas abertos, ao risco de contaminação, a necessidade de utilizar grandes volumes de reagentes e a um maior tempo gasto neste processo de preparo que não é muito simples (RÍO-SEGADE & BENDICHO, 1999).

Os reagentes usados para extração de espécies de mercúrio em amostras de solos e sedimentos devem romper as ligações das espécies de mercúrio com as argilas,

substâncias húmicas e sulfetos, porém, a ligação C-Hg deve se manter inalterada, isto garante a completa separação das espécies da matriz, sem perdas e sem alterar a forma original das mesmas (URÍA & SANZ-MEDEL, 1998). Segundo Falter et al., (1999), uma possível fonte de erros na determinação de espécies de metilmercúrio ocorre nos processos de extração, o que têm gerado um interesse crescente no desenvolvimento de procedimentos analíticos para a extração de espécies de mercúrio em amostras sólidas.

Reagentes alcalinos tem sido empregados no desenvolvimento de procedimentos de preparo de amostras, envolvendo digestões, extrações ou formação de suspensões. Os reagentes mais utilizados são o TMAH, uma mistura de aminas terciárias solúveis em água (CFA-C) e bases fortes como NaOH ou KOH.

A utilização do TMAH para a solubilização de diversos materiais biológicos, resultou na obtenção de procedimentos de preparo de amostra extremamente simples (TAO et al., 1998; TAO et al., 1999; BARBOSA, 2004; PARK & DO, 2008; TORRES et al., 2009b, PEREIRA et al., 2011). O TMAH é fortemente alcalino, solúvel em meio aquoso e, proporciona um tratamento adequado, ideal para estudos de especiação, uma vez que as espécies de interesse são extraídas para a fase aquosa, sem a possibilidade de ocorrer a interconversão entre as espécies de mercúrio, como no caso quando ácidos são utilizados. A solução resultante da solubilização do material biológico apresenta um aspecto semelhante ao de uma suspensão (TORRES et al., 2005).

O ácido fórmico foi utilizado por KAN et al., 2006 e o hidróxido de potássio em meio de metanol por CANÁRIO et al., 2004, em procedimentos de solubilização seguidos da determinação de mercúrio.

Outro reagente alcalino, denominado Universol® ($\text{pH} \approx 14$), também tem sido empregado na solubilização de diversos tipos de amostras. Estudos descritos na literatura, mostram sua eficiência na solubilização de amostras sorológicas de cães com Leishmaniose Visceral Canina (SOUZA et al., 2013, SILVA et al., 2011a), peixes (PEREIRA et al., 2010), sangue (DONNICI et al., 2011b), cosméticos e derivados de petróleo (DONNICI et al., 2011a), cabelo humano (CLAUDINO et al., 2013) e amostras de origem vegetal (SILVA et al., 2011b).

CAPÍTULO 1:

**Desenvolvimento de metodologia para determinação
direta de Hg²⁺ em álcool combustível por CV AAS.**

1.1 - OBJETIVOS

Objetivo geral

Propor uma método para determinação de Hg^{2+} em etanol combustível por CV AAS.

Objetivos específicos

- Utilização da otimização univariada para obtenção das condições ótimas de determinação de Hg^{2+} por CV AAS.
- Propor estratégia para minimizar as interferências na determinação de Hg^{2+} em etanol combustível por CV AAS.
- Determinação dos parâmetros de mérito do método desenvolvido.
- Aplicação do método desenvolvido na determinação de Hg^{2+} em amostras de etanol combustível.

1.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1.2.1 - Instrumentação.

Para a determinação do mercúrio, foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica SpectrAA-220 da Varian (Victoria, Austrália), equipado com um acessório de geração de vapor frio VGA 77 da Varian (Victoria, Austrália). O acessório de geração de vapor frio (Figura 3) consiste de uma bomba peristáltica de três canais equipada com tubos de polietileno e Tygon® que transportam a amostra através de uma bobina de reação, onde é acidificada e misturada com um agente redutor adequado. O vapor de mercúrio formado é transportado pelo gás de arraste para um sistema de aprisionamento (cela de detecção), que é colocada no percurso ótico do espetrômetro de absorção atômica, onde há uma lâmpada de mercúrio emitindo radiação eletromagnética em seu comprimento de onda específico. A quantidade de energia absorvida é proporcional à quantidade do elemento de interesse na amostra (VARIAN, 2004).

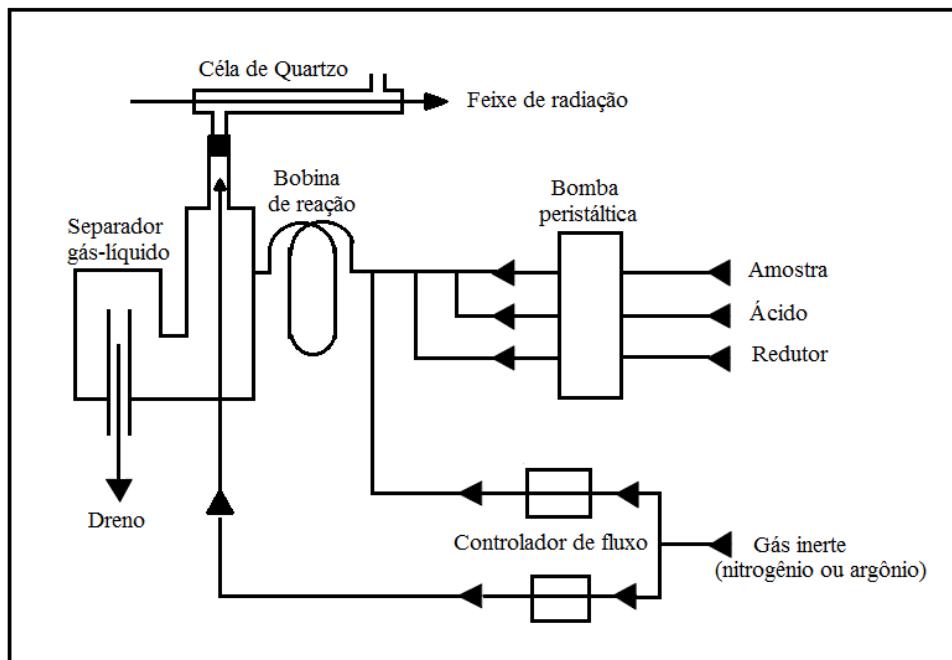


Figura 3 - Diagrama esquemático de fluxos do acessório de geração de vapor frio VGA-77 empregado na determinação de mercúrio (adaptado de Vapor Generation Accessory VGA-77 - Operation Manual) (VARIAN, 2004).

O nitrogênio (White Martins, São Paulo, Brasil) com uma pureza de 99,996% foi utilizado como gás de arraste. Utilizou-se uma cela de detecção em quartzo, com diâmetro interno de 1,0 mm e comprimento de 110,0 mm. Uma lâmpada de cátodo oco de mercúrio (VARIAN, Victória, Austrália), operando a 4,0 mA, no comprimento de onda de 253,7 nm, e uma fenda de 0,5 nm foi utilizada nas medidas. A altura de pico foi usada para avaliar o sinal, sendo que as medidas foram feitas em triplicatas e descontados os respectivos brancos. O tempo de reação (tempo necessário para ocorrer a reação de redução do Hg^{2+} a Hg^0 e a detecção na célula de absorção) obtido após a otimização foi de 60 s.

1.2.2 - Reagentes, soluções e amostras.

Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico. A água desionizada utilizada no preparo das soluções foi obtida de um sistema Milli-Q (Gehaka, São Paulo, Brasil).

As soluções de trabalho de Hg^{2+} foram preparadas por diluição apropriada de uma solução padrão de Hg^{2+} , 1000 mg L⁻¹ (Merck, Darmstadt, Alemanha) em meio de etanol.

Soluções do agente redutor foram preparadas pela dissolução de NaBH₄ (Merck, Darmstadt, Alemanha) em 0,5% (m/v) de estabilizante, NaOH (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil). Soluções de HCl foram obtidas por diluição apropriada de HCl concentrado de 36,5-38,0% de pureza (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil). O etanol de 95% de pureza foi adquirido da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil).

As amostras de etanol combustível foram obtidas a partir de fornecedores locais da cidade de Uberlândia. As soluções de calibração empregadas nas análises das amostras foram preparadas em etanol (95% de pureza).

1.2.3 - Limpeza do material.

Cuidados especiais foram tomados para que erros resultantes de contaminação fossem evitados, uma vez que o mercúrio pode estar presente como contaminante nos materiais do laboratório empregados durante as análises (CANÁRIO et al., 2004).

Para a descontaminação, ítems como vidrarias em geral e frascos de polietileno foram lavados em água corrente, colocados por 24 h em solução de detergente neutro 5%, enxaguados em água e, em seguida, por mais 24 h em solução de HNO_3 10%. Após esta última etapa, foram enxaguados com água desionizada e colocados para secar.

1.2.4 - Otimização das condições de geração de Hg^0 para a determinação de Hg^{2+} por CV AAS.

Para avaliar os parâmetros que afetam a redução do mercúrio à sua forma elementar, a separação para a fase gasosa e a sua subsequente determinação, empregou-se o método univariado, sendo as medidas dos sinais analíticos realizadas em triplicata.

As condições experimentais iniciais do sistema CV AAS utilizadas neste estudo, seguiram as recomendações propostas pelo manual do fabricante do acessório de geração de vapor frio (VARIAN, 2004), sendo a concentração do HCl de 5 mol L⁻¹, de NaBH₄ de 0,3 % (m/v) em NaOH 0,5 % (m/v), vazão do HCl de 1 mL min⁻¹, vazão do NaBH₄ de 1mL min⁻¹, vazão da amostra de 7 mL min⁻¹ e vazão do N₂ de 100 mL min⁻¹.

Tendo em vista a obtenção do melhor sinal analítico do Hg^{2+} , foram estudados os efeitos dos seguintes parâmetros sobre o sinal analítico do Hg^{2+} : concentração de etanol na amostra (5-100% v/v), concentração do ácido clorídrico (0,5-6,0 mol L⁻¹), concentração do NaBH₄ (0,1 a 0,6% m/v) em NaOH 0,5% m/v, vazão do HCl (0,5-2,0 mL min⁻¹), vazão do NaBH₄ (0,5-2,0 mL min⁻¹) e vazão da amostra (1,0-13,0 mL min⁻¹).

1.2.5 - Estudo de interferências para a determinação de Hg^{2+} por CV AAS.

O resultado das análises de amostras onde se encontram o elemento de interesse pode ser afetado pela presença de outros constituintes da matriz, que provocam interferências que induzem respostas analíticas diferentes para o componente presente na amostra em relação ao componente presente nos padrões utilizados como referência no procedimento de quantificação.

Neste estudo avaliaram-se os efeitos causados pelos íons Cd²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺ e Pb²⁺ sobre o sinal analítico de Hg^{2+} . Estes íons são comumente encontrados como contaminantes em amostras de álcool combustível (DIAS et al., 2010; SAINT'PIERRE

et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2009). Às soluções de etanol 50 % (v/v) contendo 3 µg L⁻¹ de Hg²⁺ foram adicionados os íons interferentes nas razões: 1:1, 1:6, 1:10 e 1:20 em relação a concentração de Hg²⁺. Foram utilizados NaBH₄ 0,4% (m/v) em 0,5% de NaOH e HCl 4 mol L⁻¹.

1.2.6 - Parâmetros de mérito e aplicações analíticas.

Os parâmetros de mérito foram avaliadas pelo estudo da linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão, segundo as normas da Resolução n° 899, da ANVISA (2011).

A linearidade, refere-se à capacidade de um método analítico de gerar sinais linearmente proporcionais à concentração de uma substância em análise, é avaliada através da análise de uma série de soluções padrão que abrangem a faixa de concentração de interesse gerando uma curva de analítica. O coeficiente de correlação (R^2) da reta gerada pela curva analítica deve ser igual ou maior que 0,99 (RIBEIRO et al., 2008).

O limite de detecção (LD) equivale à menor quantidade do elemento de interesse presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas (SHAH et al., 2010) e o limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade do elemento de interesse em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas. O LD e LQ podem ser calculados pelo método baseado em parâmetros da curva analítica. O LD é calculado com base em $3*SD/M$ e o LQ como $10*SD/M$, em que SD é o desvio padrão de 10 medições do branco e M é a inclinação da curva analítica (GONZÁLEZ et al., 2007; SHAH et al., 2010).

A precisão é definida como a estimativa da dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. Seu valor numérico é estimado pelo desvio padrão relativo (RSD). A precisão pode ser estimada em três níveis: repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade. Segundo as normas, é recomendado realizar nove determinações contemplando toda a faixa analítica, ou seja, três concentrações (baixa, média e alta) com amostras em triplicata, ou um mínimo de seis determinações em amostras contendo uma concentração equivalente à concentração média da faixa de calibração (RIBEIRO et al., 2008).

A exatidão reflete a proximidade entre o valor medido e um valor de referência considerado verdadeiro, e relaciona-se com o erro absoluto de uma medida. A exatidão pode ser estimada pelo uso de material de referência certificado (CRM), pela comparação do método proposto com um método de referência ou pelo uso de ensaios de recuperação na matriz (BRITO et al., 2003). No caso dos estudos de adição e recuperação , uma recuperação ideal seria de 100%, mas flutuações de 10% nos valores são considerado bons e dentro da faixa de 20% são considerados aceitáveis (WELS & SPERLING, 1999).

O método desenvolvido neste estudo, para determinação de Hg^{2+} em etanol combustível por CV AAS, foi aplicada em diferentes amostras de etanol combustível adquiridas de fornecedores locais da cidade de Uberlândia, MG.

1.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.3.1 - Otimização do sistema CV AAS para determinação de Hg²⁺.

1.3.1.1 - Efeito da variação da concentração de etanol na amostra.

A mistura etanol-água apresenta propriedades bastante diferentes daquelas observadas para os respectivos componentes puros (KHOLMURODOV et al., 2011; MIZUNO et al., 1995). Estas propriedades podem desempenhar um papel importante sobre a cinética da liberação do vapor de mercúrio a partir da solução de etanol, portanto, o efeito da variação do grau alcoólico da amostra sobre a intensidade do sinal de Hg²⁺ foi avaliado na faixa de 5-100% (v/v). Em todos os experimentos, observou-se um tempo de espera para que cessassem os efeitos resultantes da mistura etanol-água (contração de volume, mudanças de temperatura e liberação de bolhas de ar).

Conforme pode ser visto na Figura 4, a absorvância aumentou gradualmente com aumento da percentagem de etanol até 50% (v/v), após esta porcentagem uma diminuição no sinal foi observada. Este efeito pode ser atribuído às interações hidrofóbicas entre as moléculas de água e etanol e à formação de agregados “clusters” de moléculas de etanol (CORADIN et al., 2010; ANDOH & YASUOKA, 2006). Como consequência, é observado um comportamento não linear da viscosidade da mistura de etanol-água (ANDOH & YASUOKA, 2006) e uma queda na tensão superficial devido à adição de etanol (YANO, 2005). Na mistura etanol-água, a transferência de moléculas de etanol a partir da solução para a superfície aumenta com o aumento da concentração de álcool (NAGASAWA et al., 2005). Quando uma monocamada de moléculas de etanol é completamente formada na superfície (concentração de etanol superior a 50% (v/v), estas começam a agrregar-se, por conseguinte, o excesso de superfície diminui afetando a transferência do vapor de mercúrio a partir da solução para a fase gasosa (KOIRTYOHANN & KHALIL, 1976; TONG, 1978). Desta maneira adotou-se a porcentagem de etanol 50% v/v para a continuidade do trabalho.

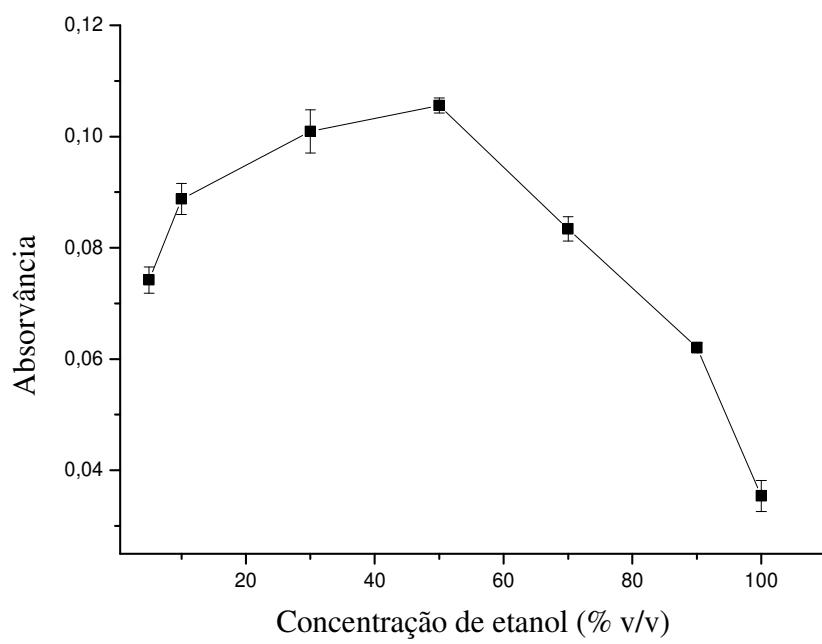


Figura 4 - Efeito da variação da concentração de etanol (5-100% v/v) no sinal analítico de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} . Condições experimentais: NaBH_4 0,3 % m/v, HCl 5,0 mol L^{-1} , vazão da amostra de $7,0 \text{ mL min}^{-1}$, vazão do NaBH_4 de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e vazão do HCl de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.

1.3.1.2 – Efeito da variação da concentração de HCl.

O HCl tem a função de promover a hidrólise do NaBH_4 e a consequente formação das espécies de hidroboranos que irão reduzir o Hg^{2+} a Hg^0 (DULIVO et al., 2010), portanto, o efeito da variação da sua concentração ($0,5\text{-}6,0 \text{ mol L}^{-1}$) foi estudado. Os resultados são mostrados na Figura 5. Observou-se um aumento no sinal analítico até a concentração de HCl igual a $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. Para concentrações maiores de HCl, o sinal analítico permaneceu constante. Foi adotada a concentração de HCl de $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ para os próximos experimentos.

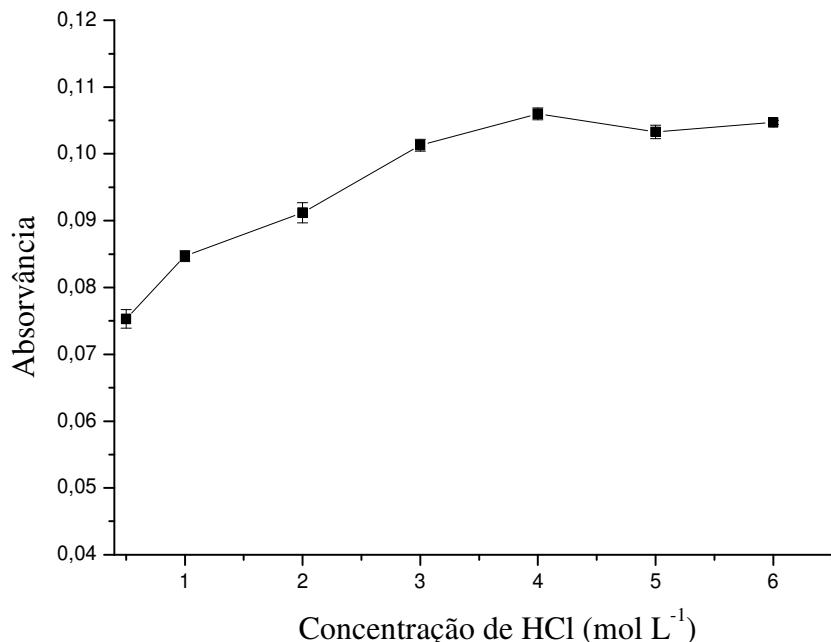


Figura 5 - Efeito da variação da concentração de HCl ($0,5\text{-}6,0 \text{ mol L}^{-1}$) no sinal analítico de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} . Condições experimentais: etanol 50% v/v, NaBH_4 0,3 % m/v, vazão da amostra de $7,0 \text{ mL min}^{-1}$, vazão do NaBH_4 de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e vazão do HCl de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.

1.3.1.3 – Efeito da variação da concentração de NaBH₄.

A eficiência de formação de espécies intermediárias (hidroboranos) responsáveis por reduzir o Hg²⁺ a Hg⁰ é dependente da concentração de NaBH₄ no sistema (D'ULIVO, 2010). O efeito da variação da concentração do NaBH₄ como redutor foi avaliada na faixa de 0,1 a 0,6% (m/v), e conforme pode ser visto na Figura 6, para concentrações NaBH₄ menores do que 0,4% (m/v), a taxa de transferência de hidrogênio para o Hg²⁺ e a consequente redução deste a Hg⁰, é prejudicada em consequência da baixa formação dos hidroboranos (D'ULIVO, 2004; D'ULIVO et al., 2005). O sinal analítico aumentou gradualmente com o aumento da concentração de NaBH₄ até 0,4%, após esta concentração, ocorreu um decréscimo no sinal. Este decréscimo no sinal para maiores concentrações do agente redutor pode estar relacionado com a diluição do vapor de mercúrio pelo excesso de gás hidrogênio produzido (POHL et al., 2008; TORRES et al., 2010). A concentração de 0,4% m/v de NaBH₄ foi selecionada para os próximos experimentos.

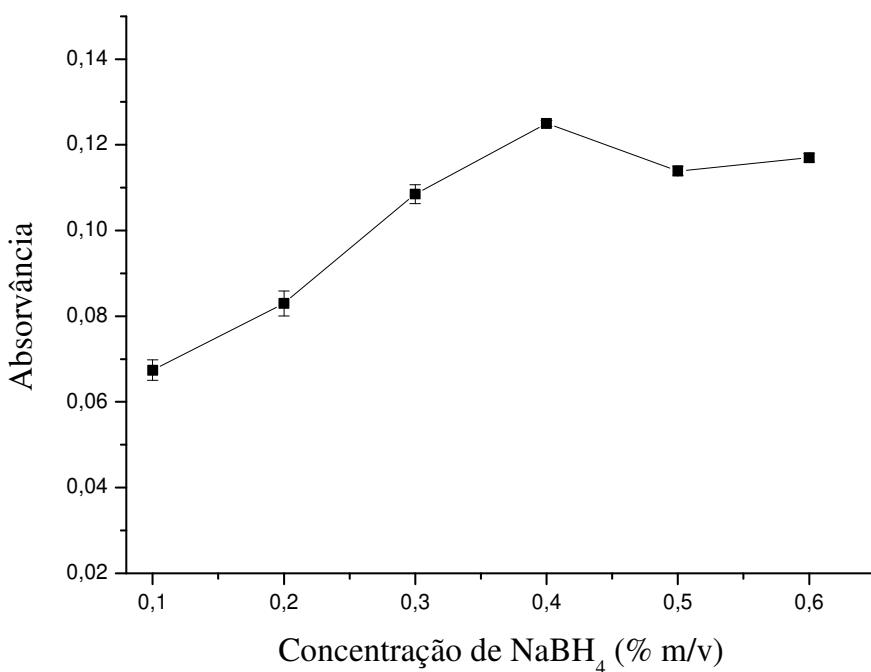


Figura 6 - Efeito da variação da concentração de NaBH₄ (0,1-0,6% m/v) no sinal analítico de 10,0 µg L⁻¹ de Hg²⁺. Condições experimentais: etanol 50% v/v, HCl de 3,0 mol L⁻¹, vazão da amostra de 7,0 mL min⁻¹, vazão do NaBH₄ de 1,0 mL min⁻¹ e vazão do HCl de 1,0 mL min⁻¹.

1.3.1.4 – Efeito da variação da vazão de HCl.

O efeito da vazão de HCl foi investigada na faixa de 0,5-2,0 mL min⁻¹. Na Figura 7 são mostrados os resultados obtidos. Observou-se que sinal analítico aumentou até a vazão de 1,5 mL min⁻¹. Acima desse valor, o sinal permaneceu constante. Escolheu-se a vazão de HCl de 1,5 mL min⁻¹ para os próximos experimentos.

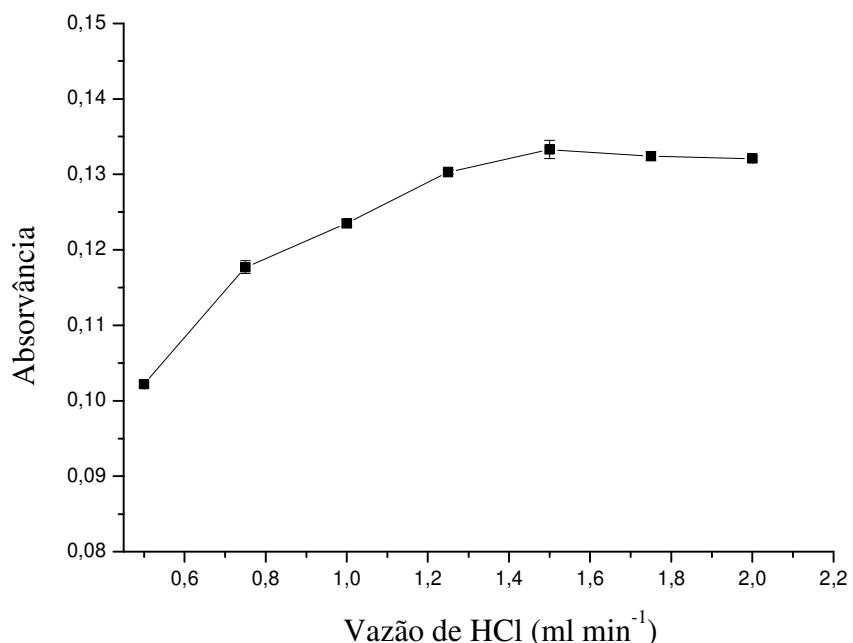


Figura 7 - Efeito da variação da vazão de HCl (0,5-2,0 mL min⁻¹) no sinal analítico de 10,0 µg L⁻¹ de Hg²⁺. Condições experimentais: etanol 50% v/v, NaBH₄ de 0,4% m/v, HCl de 3,0 mol L⁻¹, vazão da amostra de 7,0 mL min⁻¹ e vazão do NaBH₄ de 1,0 mL min⁻¹.

1.3.1.5 – Efeito da variação da vazão de NaBH₄.

O efeito da vazão do NaBH₄ foi investigada na faixa de 0,5-2,0 mL min⁻¹. Na Figura 8 são mostrados os resultados obtidos. Observou-se que o sinal analítico aumentou até a vazão de 1,0 mL min⁻¹, acima desse valor, o sinal decresceu consideravelmente. O aumento da vazão provocou um decréscimo no tempo de contato entre a solução de NaBH₄ e a solução de mercúrio, prejudicando assim a redução do Hg²⁺ a Hg⁰. A vazão de NaBH₄ de 1,0 mL min⁻¹ foi mantida para os próximos experimentos.

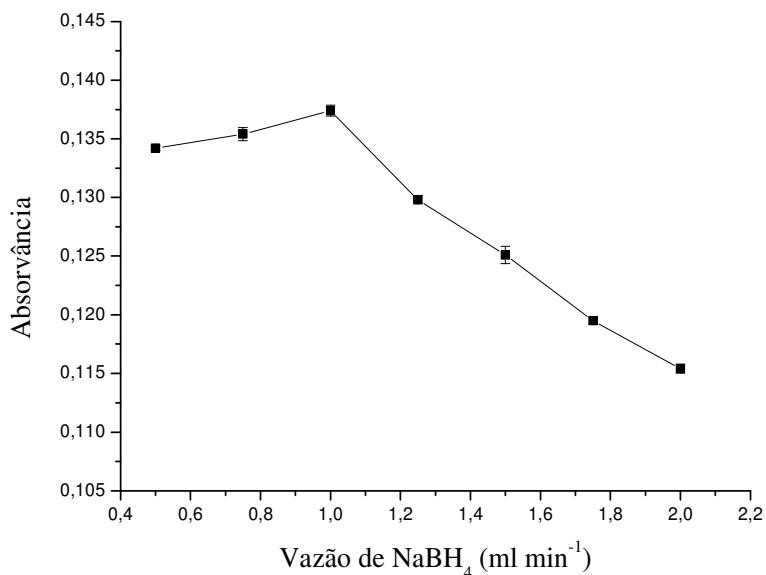


Figura 8 - Efeito da variação da vazão de NaBH₄ (0,5-2,0 mL min⁻¹) no sinal analítico de 10,0 µg L⁻¹ de Hg²⁺. Condições experimentais: etanol 50% v/v, NaBH₄ de 0,4% m/v, HCl de 3,0 mol L⁻¹, vazão da amostra de 7,0 mL min⁻¹ e vazão do HCl de 1,5 mL min⁻¹.

1.3.1.6 – Efeito da variação da vazão da amostra.

O efeito da variação da vazão da amostra sobre o perfil do sinal analítico do Hg^{2+} foi investigado na faixa de 1,0-13,0 mL min^{-1} . Observou-se a partir da Figura 9, que o sinal analítico aumentou até a vazão de 7,0 mL min^{-1} , acima desse valor, o sinal permaneceu constante. Selecionou-se a vazão da amostra de 7,0 mL min^{-1} para os próximos experimentos.

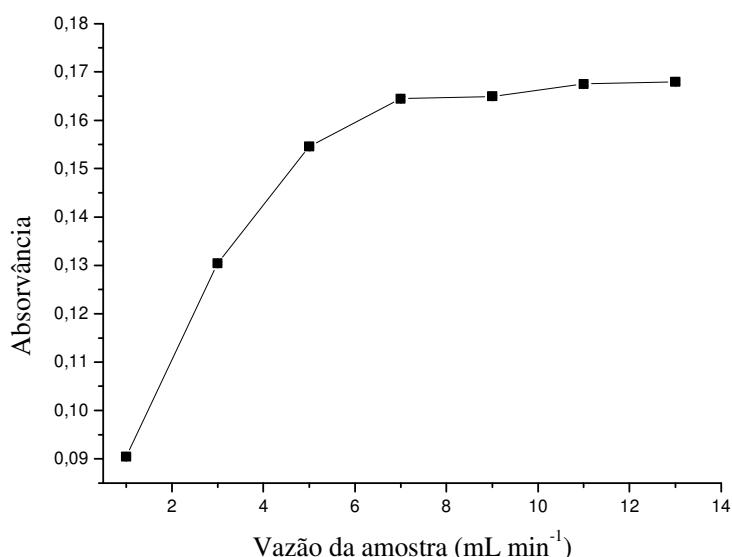


Figura 9 - Efeito da variação da vazão da amostra (1,0-13,0 mL min^{-1}) no sinal analítico de 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} . Condições experimentais: etanol 50% v/v, NaBH_4 de 0,4% m/v, HCl de 3,0 mol L^{-1} , vazão do NaBH_4 de 1,0 mL min^{-1} e vazão do HCl de 1,5 mL min^{-1} .

1.3.1.7 - Parâmetros otimizados para a determinação de Hg²⁺ em etanol combustível por CV AAS.

A Tabela 6 mostra os parâmetros otimizados na determinação de Hg²⁺ utilizando o sistema CV AAS.

Tabela 6 - Resultados obtidos na otimização dos parâmetros do sistema CV AAS para a determinação de Hg²⁺ em etanol combustível.

Parâmetro	Intervalo	Condição
	estudado	selecionada
Concentração de etanol na amostra (% v/v)	5-100	50
Concentração de HCl (mol L⁻¹)	0,5-6,0	4,0
Concentração de NaBH₄ (% m/v)	0,1-0,6	0,4
Vazão de HCl (mL min⁻¹)	0,5-2,0	1,5
Vazão de NaBH₄ (mL min⁻¹)	0,5-2,0	1,0
Vazão da amostra (mL min⁻¹)	1,0-13,0	7,0

1.3.2 - Estudos de interferências para a determinação de Hg²⁺ em etanol combustível por CV AAS.

Os fatores de interferência calculados para os íons Cd²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺ e Pb²⁺ sobre o sinal analítico de Hg²⁺ estão apresentados na Tabela 7. Um íon foi considerado interferente quando provocou uma variação negativa ou positiva superior a 10% no sinal analítico (SMITH, 1975; DEDINA, 1982) referente à recuperação de 3,0 µg L⁻¹ de Hg²⁺. Os resultados obtidos mostraram que Cu²⁺, Fe²⁺ e Ni²⁺ não interferiram na determinação de Hg²⁺. Porém, Cd²⁺ e Pb²⁺ apresentaram significativas interferências na determinação de Hg²⁺. O íon Cd²⁺ foi considerado interferente quando a razão Hg²⁺: Cd²⁺ foi da ordem de 1:1 e 1:6 e Pb²⁺ quando a razão foi 1:1, 1:6 e 1:10.

Tabela 7 - Efeito de interferência de alguns íons na recuperação de $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} em solução de etanol 50% (v/v), usando o método proposto.

Interferente	Interferente : Hg^{2+}	Recuperação (%)
Cd^{2+}	1:1	$116 \pm 0,6$
	6:1	$114 \pm 0,8$
	10:1	$103 \pm 0,6$
	20:1	$91 \pm 0,2$
Cu^{2+}	1:1	$101 \pm 1,3$
	6:1	$102 \pm 0,5$
	10:1	$106 \pm 2,7$
	20:1	$104 \pm 0,3$
Fe^{3+}	1:1	$106 \pm 3,9$
	6:1	$110 \pm 5,6$
	10:1	$97 \pm 0,9$
	20:1	$94 \pm 4,8$
Ni^{2+}	1:1	$105 \pm 1,2$
	6:1	$111 \pm 1,1$
	10:1	$102 \pm 6,3$
	20:1	$108 \pm 1,9$
Pb^{2+}	1:1	$111 \pm 5,4$
	6:1	$113 \pm 0,7$
	10:1	$114 \pm 1,6$
	20:1	$104 \pm 4,2$

Condições experimentais: NaBH_4 0,4% (m/v) em NaOH 0,5% m/v, HCl 4 mol L^{-1} .

1.3.3 - Estudo da concentração de HCl para minimizar as interferências dos metais Cd^{2+} e Pb^{2+} na determinação de Hg^{2+} por CV AAS.

Visando minimizar os efeitos dos interferentes, variou-se a concentração de HCl (5,0-6,0 mol L^{-1}) na mesma razão Hg^{2+} : íon interferente estudada anteriormente. Observou-se que as interferências de Cd^{2+} e Pb^{2+} foram eliminadas usando HCl 5 mol L^{-1} . De acordo com Welz e Schubert-Jacobs (1986) o aumento na concentração de HCl provavelmente impediu a redução dos íons interferentes e suas interações com o vapor de mercúrio formado.

1.3.4 - Parâmetros de mérito e aplicações analíticas.

A curva analítica de Hg^{2+} apresentou linearidade na faixa de concentração de 1,0 a 25,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. A equação de regressão linear foi $y = 0,0039 + 0,0164X$, com um coeficiente de correlação de 0,9998. A Figura 10 mostra a curva analítica para o Hg^{2+} em condições otimizadas.

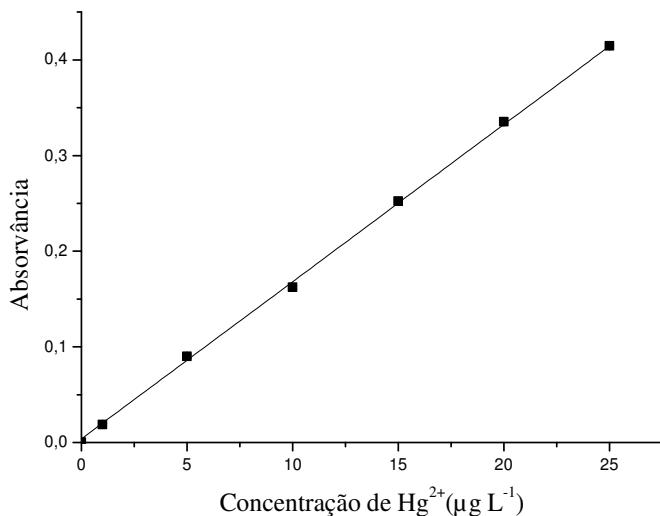


Figura 10 - Curva analítica para Hg^{2+} . Condições experimentais: NaBH_4 0,4% (m/v) em NaOH 0,5% m/v, HCl 5 mol L^{-1} e solução de etanol 50% (v/v), vazão do NaBH_4 de 1,0 mL min^{-1} , vazão do HCl de 1,5 mL min^{-1} e vazão da amostra de 7,0 mL min^{-1} .

Os valores obtidos para os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), foram de 0,06 e 0,19 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Como mostrado na Tabela 8, o LD do método proposto é comparável ao obtido por SILVA et al. (2012), para a determinação de mercúrio em etanol por geração fotoquímica de vapor acoplada a espectrometria de absorção atômica (PHOTO CV AAS) e melhor do que os relatados na literatura para determinação de mercúrio em gasolina por CV ICP MS (CHEN & JIANG, 2009), de gás natural condensado por GC ICP MS (BOUYSSIÈRE et al., 2006) de petróleo por ET AAS (SANTOS et al., 2006) e a gasolina por CV-AAS (BRANDÃO et al., 2005) e CV GF AAS (TORRES et al., 2010). Alguns destes métodos não oferecem uma sensibilidade suficiente para a determinação direta, e uma etapa de pré-concentração é necessária. Outros métodos podem ser mais atraentes por causa de seus limites de detecção mais baixos, no entanto, empregam técnicas mais caras. O método

desenvolvido neste estudo é rápido e somente uma simples diluição da amostra foi realizada, tornado-se assim, adequado para a determinação de mercúrio em amostras de etanol combustível. A frequência de amostragem do método é de 45 amostras por hora.

Tabela 8 - Comparaçao dos métodos utilizados para a determinação de Hg²⁺ em combustíveis.

Amostra	Mercúrio encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Técnica de detecção ^a	Estratégia analítica	Referências
Gasolina, diesel, biodiesel e óleo lubrificante	-	0,20	CV ICP MS	Diluição isotópica	(CHEN & JIANG, 2009)
Gás natural condensado	370,0-1550,0	0,5	GC ICP MS	Diluição da amostra em solventes orgânicos	(BOUYSSIÈRE et al., 2006)
Petróleo	7,0-14,0	0,78	ET AAS	Pre-concentração em tubo de grafite	(SANTOS et al., 2006)
Gasolina	0,1-0,3	0,14	CV AAS	Microemulsão	(BRANDÃO et al., 2005)
Etanol combustível	-	0,05	PHOTO CV AAS	Amostras tratadas com ácido fórmico ou ácido acético	(SILVA et al., 2012)
Gasolina	0,4-0,9	0,14	CV GF AAS	Pré-concentração em coluna de ouro	(TORRES et al., 2010)
Etanol combustível	-	0,06	CV AAS	Análise direta	Este estudo

^aGF AAS: Espectrometria de absorção atômica por forno de grafite; CV ICP MS: Geração de vapor frio acoplada a espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente; GC ICP MS: Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente; ET AAS: Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica; PHOTO CV AAS: Espectrometria de absorção atômica com geração fotoquímica de vapor.

A precisão foi determinada em termos de repetibilidade. Os ensaios foram realizados em três níveis de concentrações de Hg²⁺ (3,0; 13,0; e 23,0 µg L⁻¹). O desvio padrão relativo (RSD, n = 3) para os dados de recuperação para cada nível foi calculado e considerado menor do que 3,2%, indicando que este método oferece uma boa precisão.

A exatidão foi estudada através de testes de adição e recuperação, que consistiram em adicionar à amostra concentrações de 3,0; 10,0 e 15,0 µg L⁻¹ de Hg²⁺, tendo em vista que para este tipo de amostra, não existe material de referência certificado disponível comercialmente. Valores de recuperação foram obtidos na faixa de 94-108% (Tabela 9), indicando uma razoável exatidão.

A metodologia desenvolvida foi aplicada em quatro diferentes amostras de etanol combustível adquiridas de diferentes fornecedores locais da cidade de Uberlândia-MG. Para todas as amostras, as concentrações de Hg²⁺ ficaram abaixo do limite de detecção do método (Tabela 9).

Tabela 9 - Ensaios de adição e recuperação para o método proposto aplicados às amostras de etanol combustível.

Amostra	Hg ²⁺ adicionado	Hg ²⁺ encontrado	Recuperação
	($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)
1	0	$\leq \text{LD}$	-
	3	$3,20 \pm 0,04$	$108 \pm 1,2$
	10	$10,6 \pm 0,06$	$106 \pm 0,6$
	15	$15,0 \pm 0,21$	$100 \pm 1,4$
2	0	$\leq \text{LD}$	-
	3	$2,90 \pm 0,07$	$95 \pm 2,4$
	10	$9,40 \pm 0,16$	$94 \pm 1,6$
	15	$15,7 \pm 0,23$	$104 \pm 1,6$
3	0	$\leq \text{LD}$	-
	3	$3,00 \pm 0,21$	$101 \pm 2,4$
	10	$10,1 \pm 0,15$	$101 \pm 1,5$
	15	$14,9 \pm 0,25$	$100 \pm 1,7$
4	0	$\leq \text{LD}$	-
	3	$3,0 \pm 0,25$	$101 \pm 3,3$
	10	$10,4 \pm 0,52$	$104 \pm 1,3$
	15	$15,0 \pm 0,32$	$100 \pm 2,1$

LD = 0,06 $\mu\text{g L}^{-1}$, Replicatas: n=3. Condições experimentais: NaBH₄ 0,4% (m/v) em NaOH 0,5% m/v, HCl 5 mol L^{-1} e solução de etanol 50% (v/v).

1.4 - CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste estudo mostram claramente que o método CV AAS pode ser utilizado para a determinação direta de Hg^{2+} em amostras de etanol combustível. Utilizou-se HCl ($5,0 \text{ mol L}^{-1}$) como solução carregadora e NaBH_4 (0,4%, m/v) como agente redutor. As amostras de combustível de etanol foram preparadas através de uma simples diluição em água (50% v/v). O método mostrou-se eficiente, rápido (45 amostras/hora) e simples, com boa precisão (<3,2%), e um baixo valor de LD ($0,06 \mu\text{g L}^{-1}$). As concentrações de Hg^{2+} nas amostras de etanol combustível ficaram abaixo do limite de detecção do método. Testes de adição e recuperação em amostras de etanol apresentaram bons resultados. O efeito de interferência observada para alguns íons foi eliminado com o uso de HCl 5 mol L^{-1} . Considerando-se todas estas vantagens, este método representa uma técnica atraente para a determinação de Hg^{2+} em amostras de etanol combustível.

CAPÍTULO 2:

**Desenvolvimento de método para determinação
seletiva de Hg²⁺ e Hg_{Total} por CV AAS
em amostras de solo.**

2.1 - OBJETIVOS

Objetivo geral

Desenvolvimento de método para determinação de mercúrio Hg_{Total} e Hg²⁺ em amostras de solo por CV AAS, após solubilização com uma mistura de reagentes denominada Universol®.

Objetivos específicos

- Investigar o desempenho do reagente alcalino, Universol®, na solubilização de amostras de solo para determinação de Hg_{Total} e Hg²⁺ por CV AAS.
- Otimização univariada das condições ótimas de determinação de Hg_{Total} e Hg²⁺ por CV AAS.
- Otimização univariada para determinação das condições ótimas de solubilização das amostras com Universol®.
- Determinação dos parâmetros de mérito da metodologia desenvolvida.
- Aplicação da metodologia desenvolvida na determinação de Hg_{Total} e Hg²⁺ em amostras de solo e em material de referência certificado.

2.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.2.1 - Instrumentação.

A determinação de mercúrio foram feitas em um espectrômetro de absorção atômica SpectrAA-220 (Varian, Austrália), equipado com um acessório de geração de vapor frio VGA 77 (Varian, Austrália). Os equipamentos foram descritos anteriormente no ítem 1.2.1.

2.2.2 - Reagentes, soluções, amostras e material de referência.

Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico. A água desionizada utilizada no preparo das soluções foi obtida de um sistema Milli-Q (Gehaka, São Paulo, Brasil).

As soluções de trabalho de Hg^{2+} foram preparadas por diluição apropriada de uma solução padrão de Hg^{2+} , 1000 mg L⁻¹ (Merck, Darmstadt, Alemanha). A solução estoque de CH_3Hg^+ (100 mg L⁻¹) foi preparada pela dissolução de CH_3HgCl de 99,9% de pureza (Fluka, Steinheim, Alemanha) em metanol e armazenada (por no máximo 2 meses) em recipiente de vidro a 4 °C, ao abrigo da luz. As soluções de trabalho de Hg^{2+} e CH_3Hg^+ para as curvas analíticas foram preparadas por diluição apropriada das soluções estoque em água.

Soluções dos agentes redutores foram preparadas pela dissolução de NaBH_4 (Merck, Darmstadt, Alemanha) em 0,5% (m/v) de NaOH (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck, Darmstadt, Alemanha) em HCl 20% (v/v). Soluções de HCl foram obtidas por diluição apropriada de HCl concentrado de 36,5-38,0% de pureza (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil).

Como agente antiespumante foi utilizado o Antifoam A (Sigma Adrich, Missouri, EUA).

A solução do agente oxidante foi preparada pela dissolução de KMnO_4 , sólido (Merck, Darmstadt, Alemanha). O excesso de KMnO_4 foi reduzido pela adição de solução de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, P.A. (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil). A solução de L-cisteína, de pureza de 97% (Sigma Aldrich, Missouri, EUA) foi preparada em meio aquoso.

Uma mistura de reagentes denominada Universol® 40% v/v, com solicitação de patente junto ao Instituto Nacional de Propriedade Intelectual, número de pedido 01400003467, foi utilizada na solubilização das amostras de solo e do material certificado. O Universol® é uma mistura que possui em sua composição um reagente alcalino ($\text{pH} \approx 14$) e foi cedido pelo Prof. Dr. José Bento Borba da Silva, da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

As amostras de solos utilizadas neste trabalho, cedidas pela Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia, são provenientes de um depósito de resíduos sólidos, situado no município de Romaria, MG. A coleta das amostras foi realizada através de furos de sondagem a trado na profundidade de 0,0 a 0,5 m, secas ao ar, homogeneizadas, quarteadas e passadas por peneira de 2 mm.

O material de referência certificado utilizado neste estudo foi o ERM (European Reference Material) CC580, amostra certificada de sedimento estuarino ($\text{Hg}_{\text{Total}}: 132 \pm 3 \text{ mg kg}^{-1}$ e $\text{CH}_3\text{Hg}^+: 75 \pm 4 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$).

2.2.3 - Limpeza do material.

Cuidados especiais também foram tomados para a devida limpeza da vidraria e do materiais utilizados nos experimentos, conforme descrito no ítem 1.2.3.

2.2.4 - Otimização do sistema CV AAS para a geração de Hg^0 usando SnCl_2 e NaBH_4 como redutores.

Visando obter o melhor desempenho do sistema CV AAS fez-se o ajuste dos principais parâmetros que influenciam na geração do Hg^0 . Para estes estudos foram utilizados soluções aquosas de Hg^{2+} e CH_3Hg^+ . As condições experimentais iniciais do sistema de CV AAS utilizadas neste estudo, seguiram as recomendações propostas pelo manual do fabricante do acessório de geração de vapor frio (VARIAN, 2004), conforme descrito no ítem 1.2.4. Empregou-se o método univariado, sendo que cada solução foi medida em triplicata.

Baseado no conhecimento de que o CH_3Hg^+ não é reduzido a Hg^0 por SnCl_2 e não completamente reduzido por NaBH_4 (CAPELLO et al., 2000; RÍO-SEGADE &

BENDICHO, 1999; TAO et al., 1998), utilizou-se o KMnO₄ para oxidá-lo a Hg²⁺. Assim, a concentração total de mercúrio foi determinada pelo uso do NaBH₄, já que este também reduz Hg²⁺.

Para avaliar as condições de geração de Hg⁰ a partir do Hg²⁺ e CH₃Hg⁺ usando SnCl₂ como redutor, foram estudadas as concentrações do SnCl₂ (0,25 a 10,0% m/v) em HCl 20,0 % v/v, as vazões do SnCl₂ (0,5-2,0 mL min⁻¹), da água como solução carregadora (0,5-2,0 mL min⁻¹) e da amostra (1,0-13,0 mL min⁻¹). As condições experimentais iniciais foram: uso da água como solução carregadora (vazão: 1 mL min⁻¹), vazão do SnCl₂ de 1,0 mL min⁻¹ e vazão da amostra de 7,0 mL min⁻¹. Utilizou-se soluções aquosas de 10 µg L⁻¹ de Hg²⁺ e CH₃Hg⁺ nas otimizações.

Para avaliar as condições de geração de Hg⁰ a partir de Hg²⁺ e CH₃Hg⁺ usando NaBH₄ como redutor, primeiramente foi avaliada a etapa de oxidação do CH₃Hg⁺ a Hg²⁺ com o uso de KMnO₄ na faixa de 0,02 a 0,5% (m/v) em HNO₃ 0,1% (v/v). Foi utilizada NH₂OH.HCl 2,0% m/v para reduzir o excesso de KMnO₄ (coloração rósea da solução). Somente depois, foram estudadas as condições ideais para a geração de Hg⁰ a partir do CH₃Hg⁺ (oxidado com KMnO₄) e a partir da solução de Hg²⁺. Estudou-se as variações das concentrações de NaBH₄ (0,1 a 5,0% m/v) em NaOH 0,5% m/v e do HCl (0,1-7,0 mol L⁻¹), e as vazões do NaBH₄ (0,5-3,0 mL min⁻¹); do HCl como solução carregadora (0,5-3,0 mL min⁻¹) e da amostra (1,0-13,0) mL min⁻¹. As condições experimentais iniciais foram: NaBH₄ 0,3% m/v) em NaOH 0,5% m/v, solução carregadora: HCl 5,0 mol L⁻¹, KMnO₄ 0,1 %, NH₂OH.HCl 0,2% (m/v); vazão da amostra de 7,0 mL min⁻¹, vazão de HCl de 1,0 mL min⁻¹ e vazão de NaBH₄ de 1,0 mL min⁻¹. Utilizou-se soluções aquosas de 10 µg L⁻¹ de Hg²⁺ e CH₃Hg⁺ nas otimizações.

2.2.5 - Desenvolvimento da método de solubilização das amostras.

A etapa de preparo da amostra é de extrema importância em procedimentos de determinação seletiva de espécies químicas. É necessário que haja uma eficiente solubilização da amostra sem que ocorra possíveis interconversões das espécies (SHAH et al., 2012).

Neste estudo, foi testada a solubilização da amostra utilizando o reagente Universol® 40 % v/v, com aquecimento em banho termostático.

O sedimento estuarino certificado ERM CC580 foi usado nos experimentos de otimização da etapa de solubilização com Universol®. Os teste foram feitos visando investigar quais condições poderiam fornecer uma recuperação completa de mercúrio. Amostras de solo também foram usadas no teste de variação da massa da amostra. A eficiência da extração do mercúrio no ERM CC580 nas soluções obtidas após solubilização das amostras, foi determinada pela relação percentual do teor de Hg_{Total}. Para as amostras de solo, as quantificações foram feitas a partir da adição/recuperação de 10 µg L⁻¹ de Hg²⁺ e CH₃Hg⁺.

O material certificado e a amostra de solo, foram pesados em frascos cônicos de polipropileno (50 mL). Determinado volume do Universol® foi adicionado à amostra e a mistura mantida em banho-maria (banho termostático) até a completa solubilização. Após resfriamento da amostra, o volume do frasco foi completado para 5 mL com água destilada, sendo a mistura submetida à centrifugação por 15 minutos (3000 rpm) e filtrada em seguida.

Os parâmetros volume da solução de Universol® (100-1000 µL), concentração do agente antiespumante (0,1-1,5% v/v), massa de ERM CC580 (10,0-250,0 mg), massa do solo (50,0-500,0 mg), concentração da L-cisteína (0,1-1,0% m/v), tempo de solubilização (0,0-60,0 min) e temperatura de solubilização (30-70 °C) foram investigados.

As condições previamente otimizadas para a geração de Hg⁰ a partir da redução de Hg²⁺ com SnCl₂ e redução do (CH₃Hg⁺ Hg²⁺ e Hg²⁺) com NaBH₄ (Tabela 10), foram utilizadas neste experimento e o método univariado foi escolhido para estabelecer as condições ótimas de solubilização das amostras, sendo as medidas dos sinais analíticos realizadas em triplicata.

2.2.6 - Quantificação de Hg_{Total} e Hg²⁺ nas amostras de ERM CC580 e solo tratadas com Universol®.

Para todas as amostras, as quantificações de Hg_{Total} e Hg²⁺ foram realizadas em frascos distintos.

Para a determinação de Hg²⁺ usando SnCl₂, alíquotas de 1,0 mL das amostras de ERM CC580 solubilizadas, foram diluídas em frascos de polipropileno de 50 mL com água desionizada.

Para a determinação de Hg_{Total} ($\text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{Hg}^{2+}$) usando NaBH₄, alíquotas de 1,0 mL das amostras de ERM CC580 solubilizadas, foram transferidas para os frascos de polipropileno de 50 mL e adicionados na sequência, 2,0 mL de solução de KMnO₄ 0,1% m/v (em HNO₃ 0,1 % v/v), 3,0 mL de NH₂OH.HCl 0,2% m/v e completado o volume para 50 mL com solução de antiespumante 0,5% v/v.

Para as amostras de solo, o procedimento se difere no volume do extrato utilizado, que foi de 5,0 mL (volume total após solubilização). Pela diferença entre a concentração de Hg_{Total} e Hg²⁺, determinou-se a concentração de CH_3Hg^+ .

Os esquemas das etapas dos processos de solubilização e análise das amostras de solo e do ERM CC580 estão demonstrados nas Figuras 11 e 12, respectivamente.

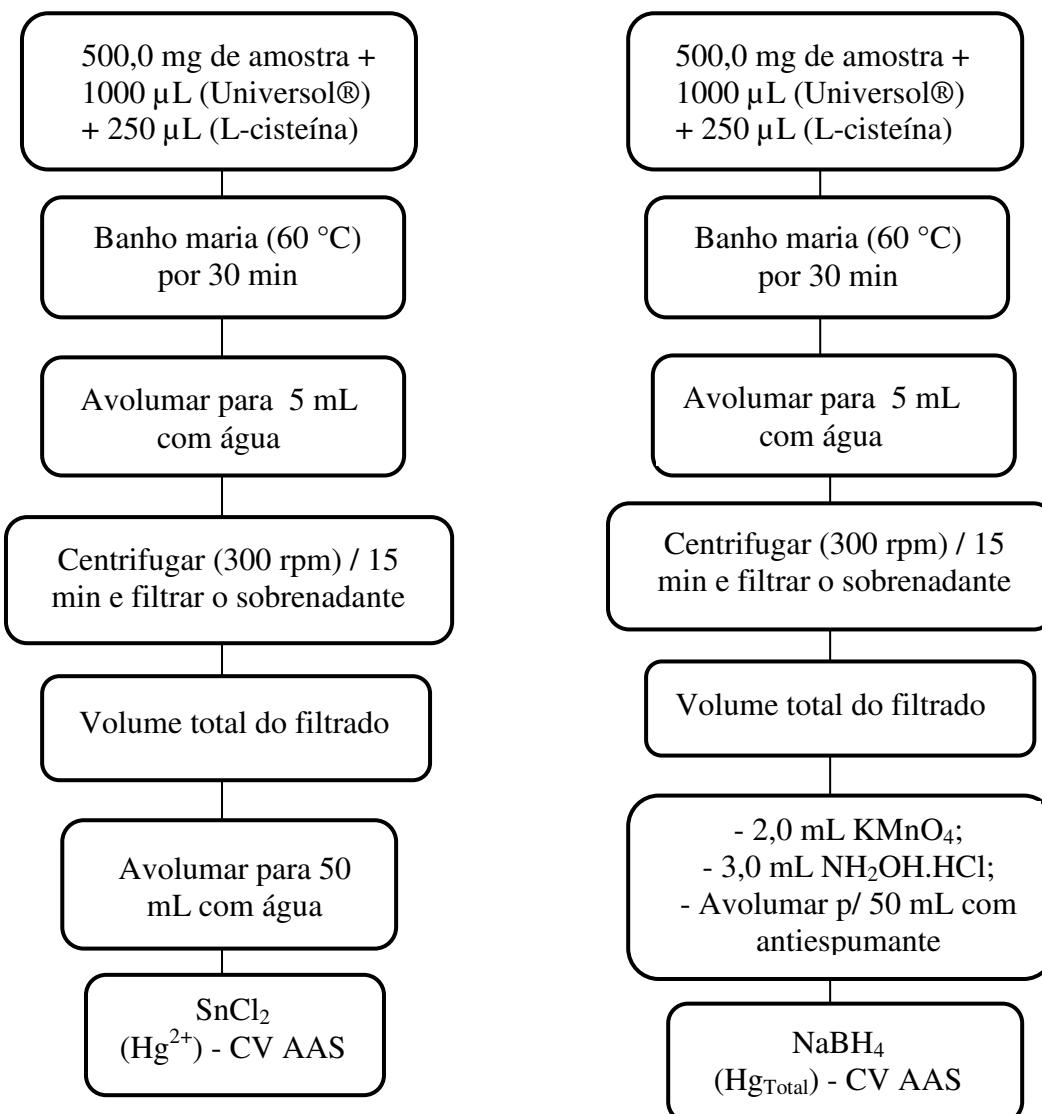


Figura 11 - Esquemas representativos das etapas envolvidas nos processos de solubilização e análise das amostras de solo por CV AAS.

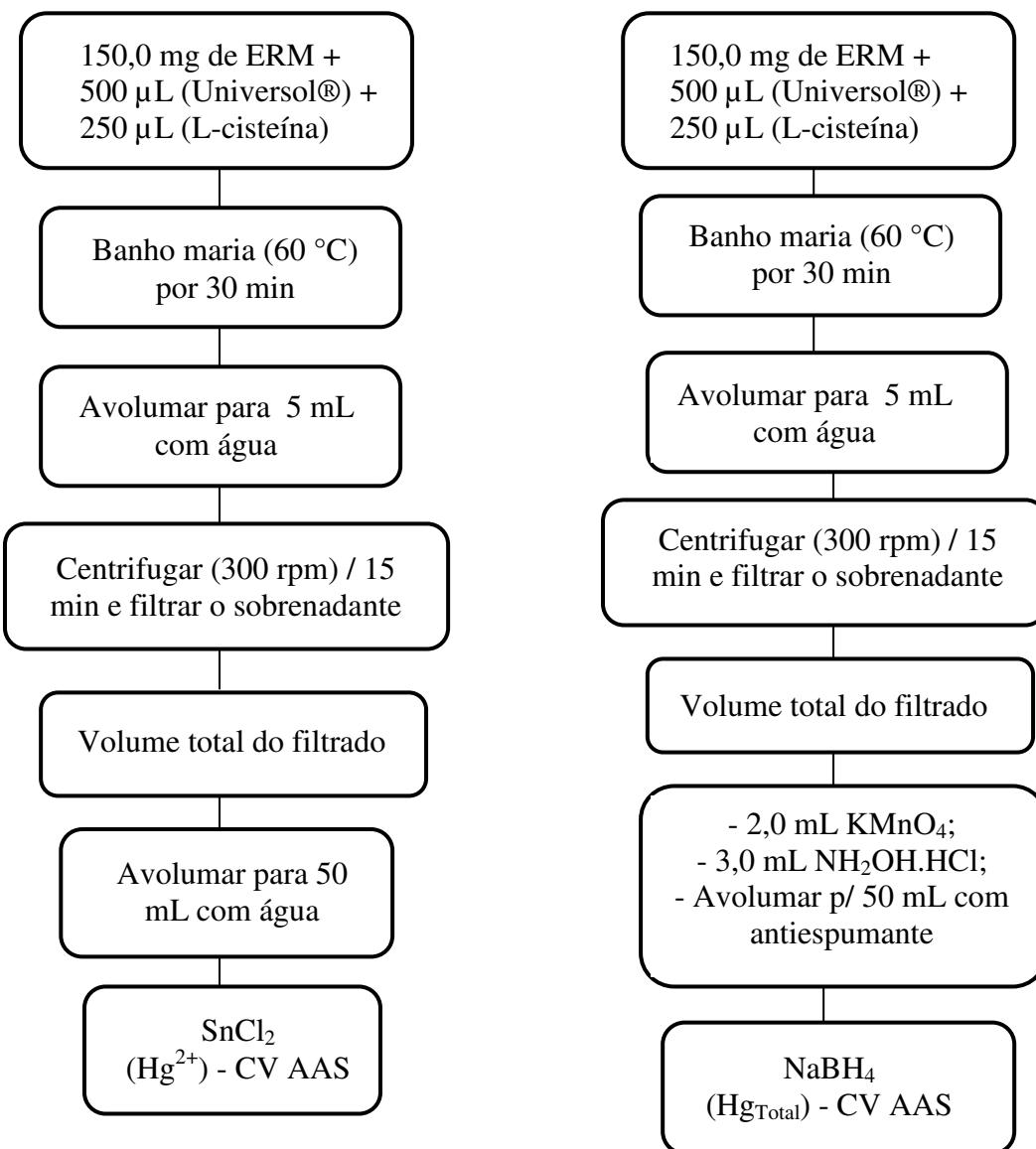


Figura 12 - Esquemas representativos das etapas envolvidas nos processos de solubilização e análise das amostras de ERM CC580 por CV AAS.

2.2.7 - Estudo de interconversão das espécies de mercúrio.

Devido a possibilidade de interconversão das espécies de Hg durante o procedimento de preparo das amostras utilizando Universol®, soluções contendo CH₃Hg⁺ e Hg²⁺ foram preparadas e analisadas sem e com a aplicação do método de extração proposto. Foram utilizadas soluções contendo uma mistura equimolar de CH₃Hg⁺ e Hg²⁺ nas concentrações finais de 5,0; 10,0 e 15,0 µg L⁻¹. Estas concentrações foram adicionadas às amostras de solo antes da etapa de extração. Para fins de comparação, soluções contendo as mesmas concentrações anteriores foram analisadas, mas sem passar pela etapa de extração.

2.2.8 - Estudo de interferências na determinação de mercúrio por CV AAS.

Foram avaliados neste estudo as interferências entre as espécies de mercúrio e as interferências de outros íons sobre o sinal analítico do Hg²⁺ e CH₃Hg⁺. Amostras de solo foram utilizadas nos dois estudos.

Para avaliar a possível interferência entre as espécies de mercúrio, foram utilizadas soluções mistas, preparadas fixando-se a concentração de uma espécie e variando a concentração da outra. Na interferência sobre o Hg²⁺, preparou-se soluções individuais de Hg²⁺ na concentração de 5,0 µg L⁻¹ na presença de soluções de CH₃Hg⁺ nas concentrações de 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 µg L⁻¹. Foram determinadas as concentrações de Hg²⁺ (redução com SnCl₂) e Hg_{Total} (redução com NaBH₄).

Na interferência sobre o CH₃Hg⁺, preparou-se soluções individuais de CH₃Hg⁺ na concentração de 5,0 µg L⁻¹ na presença de soluções de Hg²⁺ nas concentrações de 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 µg L⁻¹. Foram determinadas as concentrações de Hg²⁺ (redução com SnCl₂) e Hg_{Total} (redução com NaBH₄), sendo a concentração do CH₃Hg⁺ obtida por diferença.

No estudo da interferência de outros íons, avaliou-se os efeitos causados por Fe³⁺, Cu²⁺, Cr²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ sobre o sinal analítico de Hg²⁺ (redução com SnCl₂) e Hg_{Total} (redução com NaBH₄). Estes íons foram encontrados por Oliveira (2012) nas amostras de solo do depósito de resíduos utilizadas neste estudo. As soluções contendo 2,5 µg L⁻¹ de CH₃Hg⁺ e 2,5 µg L⁻¹ de Hg²⁺ foram adicionados os íons interferentes nas razões: 1:10, 1:100, 1:1000 e 1:10000 em relação às concentrações de CH₃Hg⁺ e Hg²⁺.

Um íon foi considerado interferente quando provocou uma variação negativa ou positiva superior a 10% no sinal analítico referente à recuperação de 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg_{Total} e de 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg²⁺.

2.2.9 - Efeito de matriz.

Para avaliar o efeito de matriz e escolher a técnica de calibração para o procedimento, um experimento envolvendo a técnica de adição de padrão foi realizado utilizando uma amostra de solo que não apresentou contaminação por mercúrio. Alíquotas de soluções padrão de CH₃Hg⁺ e Hg²⁺ foram adicionadas às amostras de solo antes da etapa de solubilização com Universol® em frascos de 50 mL, de modo a obter-se as concentrações finais de 1,0; 3,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Outra curva em meio aquoso (sem a matriz) foi preparada nas mesmas concentrações da curva com ajuste de matriz. Cada curva, aquosa e por ajuste de matriz foram feitas em triplicatas.

O efeito de matriz foi avaliado aplicando-se o teste F (Snedecor) de homogeneidade de variâncias e o teste t (Student) de comparação de médias. Foram feitas comparações entre as inclinações e dos interceptos obtidos para as curvas analíticas por adição de padrões com aqueles obtidos para as curvas construídas por ajuste de matriz (BUSSAB & MORETIN, 2003; INMETRO, 2007).

Se o teste F não for significante ($F_{\text{Calculado}} < F_{\text{Tabelado}}$), as variâncias podem ser consideradas iguais, isto é, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método na faixa de concentração em estudo. Se o teste F for significante ($F_{\text{Calculado}} > F_{\text{Tabelado}}$), as variâncias não podem ser consideradas iguais, e a matriz tem efeito importante sobre a precisão do método na faixa de concentração em estudo. O valor de F_{Tabelado} é obtido pela tabela de distribuição F para graus de liberdade e confiança desejada (INMETRO, 2007).

Se o valor de $|t_{\text{Calculado}}| < t_{\text{Tabelado}}$ (Tabela de distribuição t de Student, com graus de liberdade e confiança desejada), pode-se concluir que a matriz não afeta o ensaio. Se o valor de t for maior do que o esperado, conclui-se que a matriz tem um efeito estatisticamente significante sobre o resultado do ensaio (INMETRO, 2007).

2.2.10 - Parâmetros de mérito e aplicações analíticas.

Os parâmetros de mérito foram avaliados pelo estudo da linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão, segundo definições apresentadas no ítem 1.2.6.

O método desenvolvido para determinação de mercúrio Hg_{Total} e Hg^{2+} em amostras de solo por CV AAS, foi aplicado em amostras de solo provenientes de um aterro de resíduos sólidos, situado no município de Romaria, MG.

2.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 - Otimização do sistema CV AAS para a geração de Hg⁰ usando SnCl₂ como redutor.

2.3.1.1 - Efeito da variação da concentração de SnCl₂.

O efeito da variação da concentração de SnCl₂, usando água como solução carregadora, foi estudado na faixa de 0,25 a 10,0% m/v e os dados estão apresentados na Figura 13. Verificou-se em toda a faixa de concentração do SnCl₂ utilizada, que o Hg²⁺ foi satisfatoriamente reduzido a Hg⁰. Nestas condições, a redução do CH₃Hg⁺ a Hg⁰ pelo SnCl₂ não foi significativa, sendo portanto, uma condição ideal para a determinação seletiva destas espécies e confirmando os resultados já observados por vários autores (TAO et al., 1998; CAPELLO & BENDICHO, 2000; RÍO-SEGADÉ & BENDICHO, 1999). A concentração de 0,75 % m/v de SnCl₂ foi fixada como ótima para a próxima etapa.

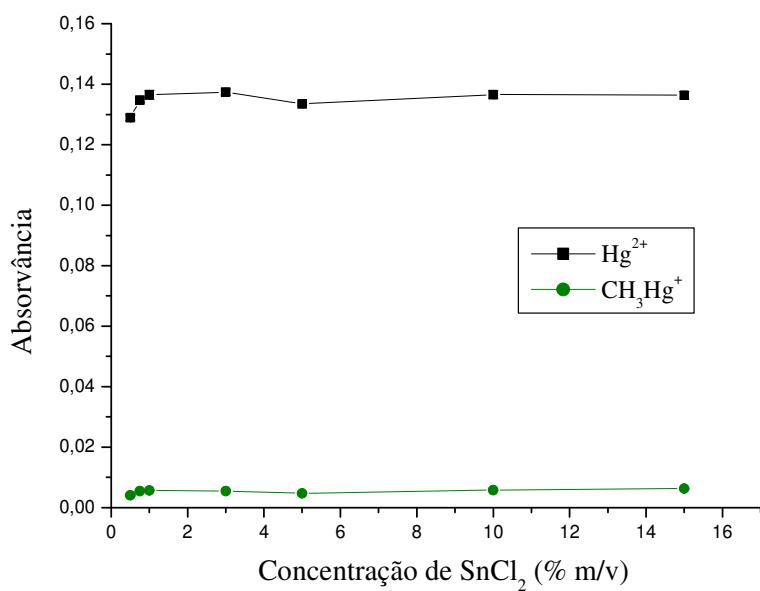


Figura 13 - Efeito da variação da concentração de SnCl₂(0,25-10,0% m/v) no sinal analítico de 10,0 µg L⁻¹ de CH₃Hg⁺ e Hg²⁺. Condições experimentais: Vazão da amostra de 7,0 mL min⁻¹; vazão da água de 1,0 mL min⁻¹ e vazão do SnCl₂ de 1,0 mL min⁻¹.

2.3.1.2 - Efeito da variação da vazão de SnCl₂.

Estudou-se o efeito da variação da vazão de SnCl₂ de 0,5 a 2,0 mL min⁻¹. Como pode ser visto na Figura 14, já em vazões iniciais a intensidade do sinal de Hg²⁺ mostrou-se adequada, apresentando um aumento até a vazão de 1,0 mL min⁻¹. Após este valor uma queda no sinal foi observada, em virtude da dispersão e diluição do vapor de mercúrio. Manteve-se a vazão de 1,0 mL min⁻¹ para a continuidade dos trabalhos.

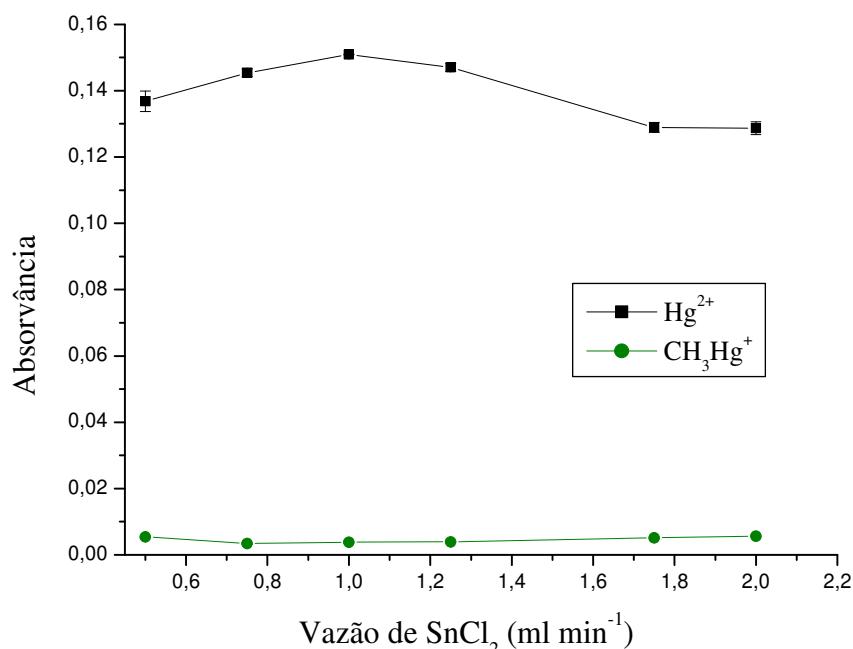


Figura 14 - Efeito da variação da vazão de SnCl₂ (0,5-2,0 mL min⁻¹) no sinal analítico de 10,0 µg L⁻¹ de CH₃Hg⁺ e Hg²⁺. Condições experimentais: SnCl₂ 0,75 % m/v, vazão da amostra de 7,0 mL min⁻¹ e vazão da água de 1,0 mL min⁻¹.

2.3.1.3 - Efeito da variação da vazão da solução carregadora (água).

O efeito da vazão da água como solução carregadora foi estudado na faixa de 0,5 a 2,0 mL min^{-1} e os resultados são mostrados na Figura 15. O melhor sinal foi obtido com vazão de 0,75 mL min^{-1} . Em virtude da diluição do vapor de mercúrio, a partir de 0,75 mL min^{-1} , o sinal decresceu. A vazão de 0,75 mL min^{-1} foi mantida para os próximos experimentos.

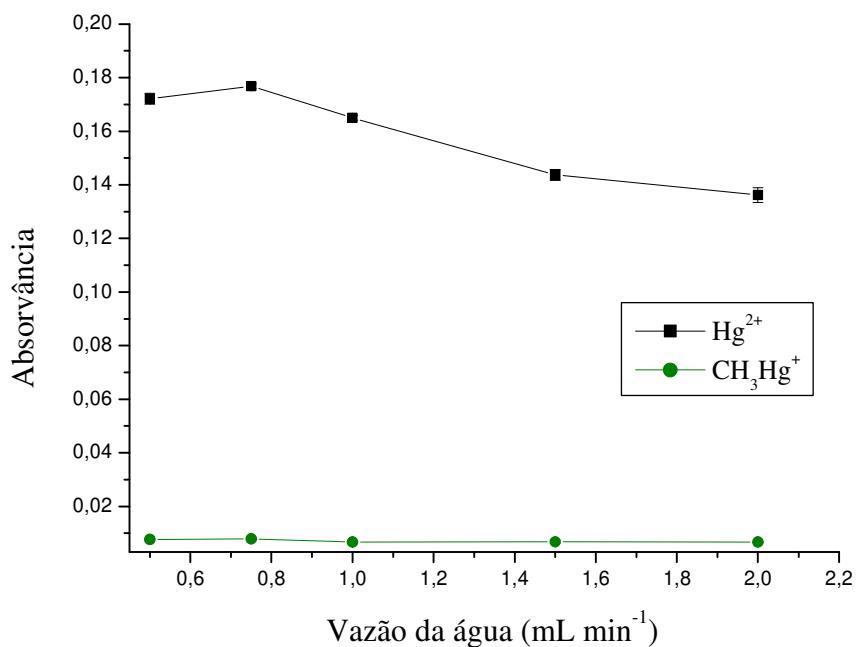


Figura 15 - Efeito da variação da vazão da água ($0,5-2,0 \text{ mL min}^{-1}$) no sinal analítico de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de CH_3Hg^+ e Hg^{2+} . Condições experimentais: $\text{SnCl}_2 0,75 \% \text{ m/v}$, vazão do SnCl_2 de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e vazão da amostra de $7,0 \text{ mL min}^{-1}$.

2.3.1.4 - Efeito da variação da vazão da amostra.

A variação da vazão da amostra foi estudada na faixa de 1,0 a 13,0 mL min^{-1} e os resultados estão mostrados na Figura 16. Observou-se um aumento linear do sinal analítico até a vazão de 9,0 mL min^{-1} , para vazões maiores, o sinal analítico diminuiu. Assim considerou-se a vazão de 9,0 mL min^{-1} como ótima para este estudo.

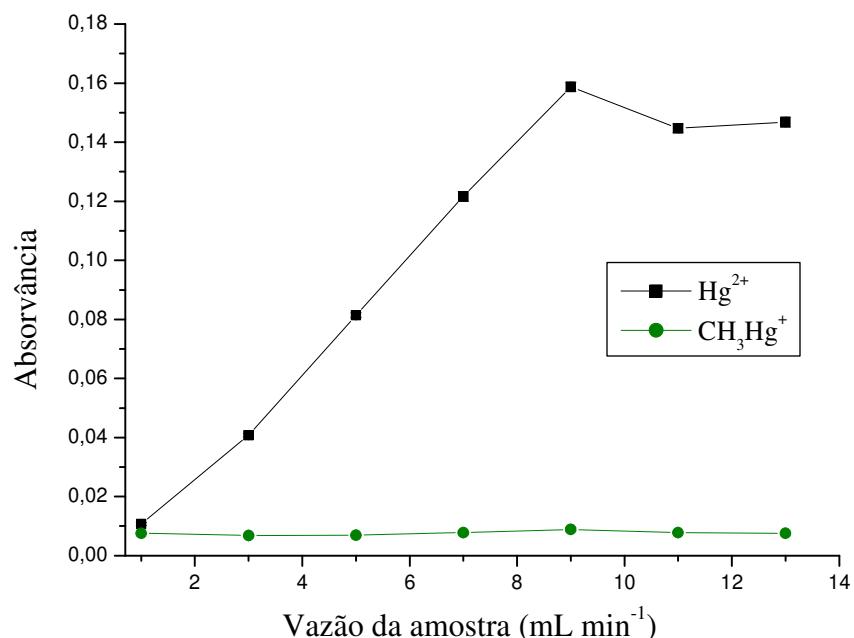


Figura 16 - Efeito da variação da vazão da solução amostra (1,0-13,0 mL min^{-1}) no sinal analítico de 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de CH_3Hg^+ e Hg^{2+} . Condições experimentais: SnCl_2 0,75 % m/v, vazão do SnCl_2 de 1,0 mL min^{-1} e vazão da água de 0,75 mL min^{-1} .

2.3.2 - Otimização do sistema CV AAS para a geração de Hg⁰ usando NaBH₄ como redutor.

2.3.2.1 - Oxidação do CH₃Hg⁺ a Hg²⁺ com KMnO₄.

A partir da Figura 17, que mostra as curvas analíticas de 1,0 a 30,0 µg L⁻¹ obtidas para Hg²⁺ e CH₃Hg⁺ (sem oxidação com KMnO₄) e segundo observado por Capello & Bendicho (2000), Río-Segade & Bendicho (1999) e Tao et al. (1998), podemos verificar que o CH₃Hg⁺ não é completamente reduzido a Hg⁰ por NaBH₄. É verificada uma sensibilidade muito menor para a curva usando CH₃Hg⁺ sem o emprego de uma etapa de oxidação, quando comparada com a curva de Hg²⁺.

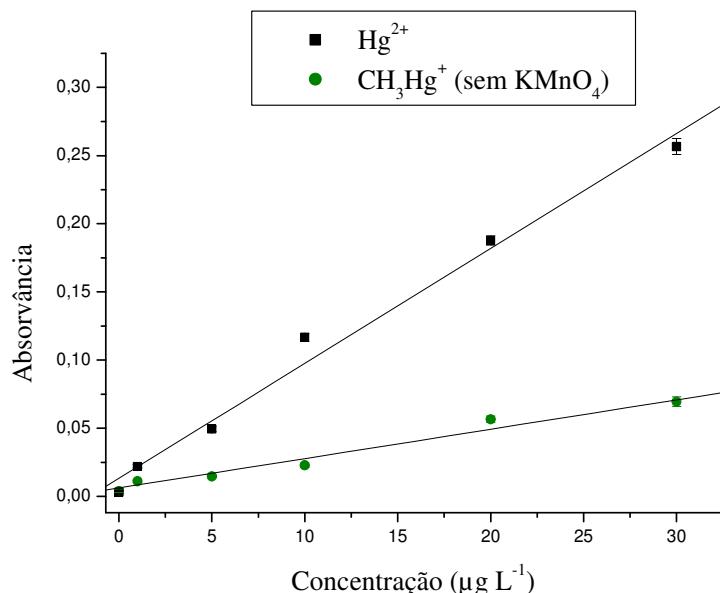


Figura 17 - Curvas analíticas de Hg²⁺ e CH₃Hg⁺ (sem KMnO₄) usando NaBH₄ como redutor. Condições experimentais: NaBH₄ 0,3% m/v, HCl 5,0 mol L⁻¹, KMnO₄ 0,1% m/v, vazão da amostra de 7,0 mL min⁻¹, vazão do NaBH₄ de 1,0 mL min⁻¹ e vazão do HCl de 1,0 mL min⁻¹.

Então, para que fosse possível quantificar Hg_{Total}, uma oxidação prévia do CH₃Hg⁺ foi necessária (TAO et al., 1998), o que nesta parte do trabalho foi realizado através do uso de KMnO₄, conforme já mencionado. O efeito da variação da concentração do KMnO₄ (em HNO₃ 0,1%) na oxidação de CH₃Hg⁺, foi estudado na faixa de 0,0-0,5 % (m/v). Pela Figura 18, pode ser visto que sem a adição de KMnO₄, o sinal da solução contendo CH₃Hg⁺ é relativamente baixo, porque sob estas condições somente o Hg²⁺ está efetivamente sendo reduzido a Hg⁰ pelo NaBH₄. Com adição de KMnO₄, observou-se um aumento do sinal analítico para a solução contendo CH₃Hg⁺ até a concentração de KMnO₄ 0,1% (m/v), como resultado da completa conversão de CH₃Hg⁺ a Hg²⁺. Após esta concentração o sinal permaneceu constante. A concentração de KMnO₄ de 0,1% (m/v) foi escolhida como ótima e usada nos experimentos posteriores.

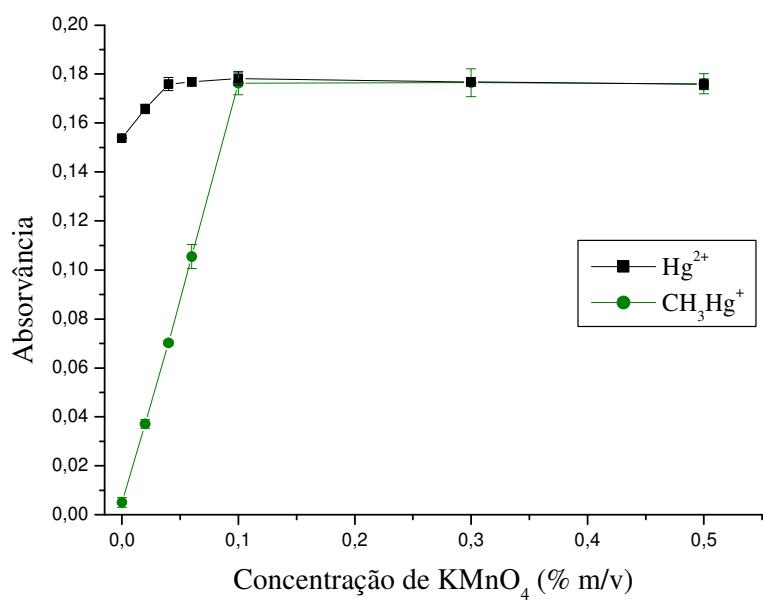


Figura 18 - Efeito da concentração do KMnO₄ (0,0-0,5 % m/v) sobre o sinal analítico de 10,0 µg L⁻¹ de CH₃Hg⁺ e Hg²⁺ usando NaBH₄ como redutor. Condições experimentais: NaBH₄ 0,3% m/v, HCl 5,0 mol L⁻¹, vazão da amostra de 7,0 mL min⁻¹, vazão do NaBH₄ de 1,0 mL min⁻¹ e vazão do HCl de 1,0 mL min⁻¹.

A Figura 19 mostra as curvas analíticas (1,0 a 30,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) de Hg^{2+} e CH_3Hg^+ (após a oxidação com KMnO_4 0,1% m/v). Foi observado que nesta etapa da otimização as curvas analíticas apresentam sensibilidades semelhantes, indicando que o KMnO_4 foi eficiente na oxidação de CH_3Hg^+ a Hg^{2+} e consequentemente na redução de Hg^{2+} a Hg^0 pelo NaBH_4 , permitindo assim, uma adequada quantificação das espécies utilizando a metodologia proposta.

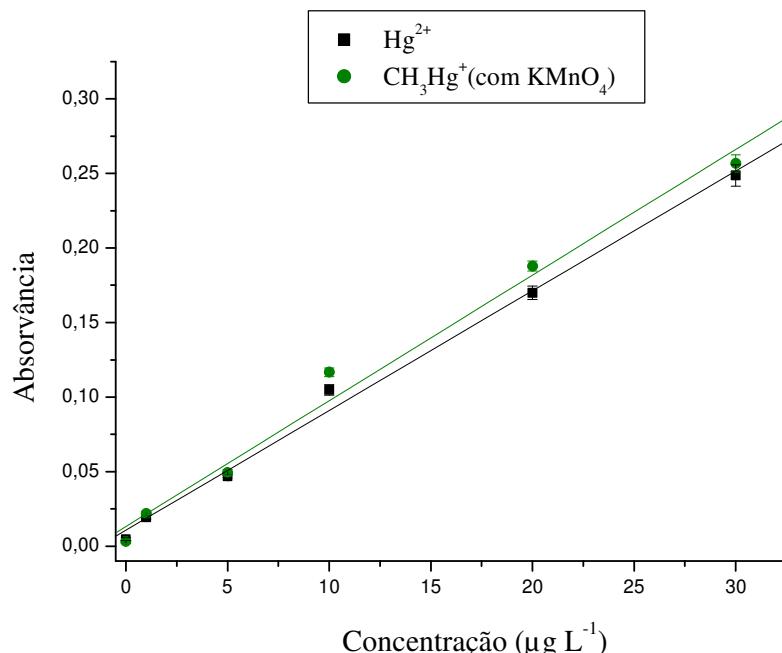


Figura 19 - Curvas analíticas de Hg^{2+} e CH_3Hg^+ (com KMnO_4) usando NaBH_4 como redutor. Condições experimentais: NaBH_4 0,3% m/v, HCl 5,0 mol L^{-1} , KMnO_4 0,1% m/v, vazão da amostra de 7,0 mL min^{-1} , vazão do NaBH_4 de 1,0 mL min^{-1} e vazão do HCl de 1,0 mL min^{-1} .

2.3.2.2 - Efeito da variação da concentração de NaBH_4 .

Tendo em vista que o KMnO_4 é eficiente na oxidação de CH_3Hg^+ a Hg^{2+} e consequentemente na redução de Hg^{2+} a Hg^0 pelo NaBH_4 , a concentração de NaBH_4 foi investigada na faixa de 0,1 a 5,0% m/v. Como apresentado na Figura 20, a maior intensidade do sinal analítico para ambas as espécies de mercúrio foi obtida quando a concentração de NaBH_4 foi de 1,0 % m/v. Para concentrações entre 1,0% e 5,0% m/v, houveram decréscimos nos sinais em virtude do excesso de H_2 formado. Visto que na

concentração de 1,0 % m/v, as intensidades dos sinais de ambas as espécies são semelhantes, esta foi escolhida nas determinações subsequentes.

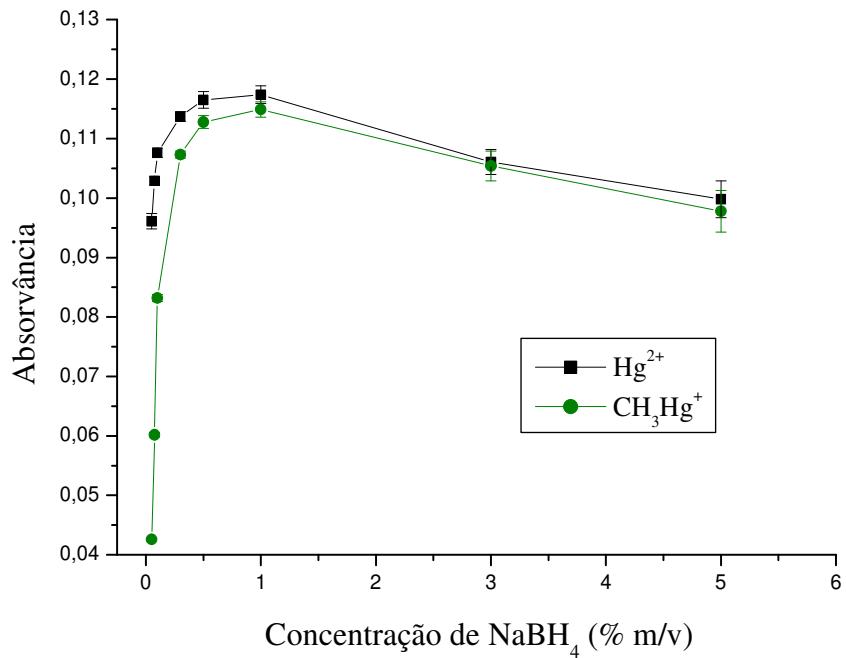


Figura 20 - Efeito da variação da concentração de NaBH₄ de 0,1-5,0 % m/v (NaOH 0,5% m/v) no sinal analítico de 10,0 µg L⁻¹ de Hg²⁺ e CH₃Hg⁺. Condições experimentais: HCl 5,0 mol L⁻¹, KMnO₄ 0,1% m/v, vazão da amostra de 7,0 mL min⁻¹, vazão do NaBH₄ de 1,0 mL min⁻¹ e vazão do HCl de 1,0 mL min⁻¹.

2.3.2.3 - Efeito da variação da concentração de HCl.

Estudou-se o efeito da variação da concentração de HCl na faixa de 0,5 a 7,0 mol L⁻¹ e os dados obtidos estão apresentados na Figura 21. Foi observado que sinal analítico aumentou até a concentração de 3,0 mol L⁻¹. Acima desse valor, o sinal permaneceu constante. Escolheu-se a concentração de HCl de 3,0 mol L⁻¹ para os próximos experimentos.

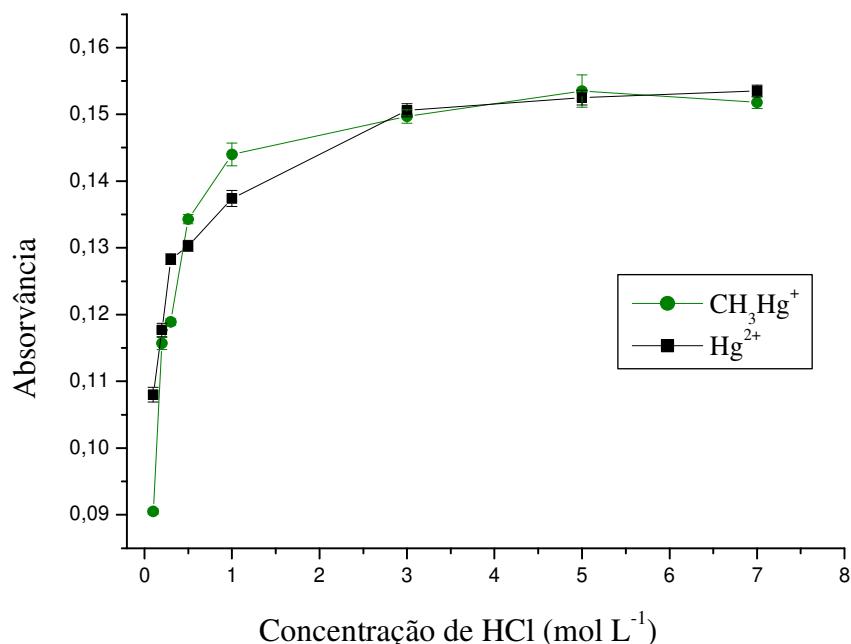


Figura 21 - Efeito da variação da concentração de HCl (0,5-7,0 mol L⁻¹) no sinal analítico de 10,0 µg L⁻¹ de Hg^{2+} e CH_3Hg^+ . Condições experimentais: NaBH₄ 1,0 % m/v, KMnO₄ 0,1% m/v, vazão da amostra de 7,0 mL min⁻¹, vazão do NaBH₄ de 1,0 mL min⁻¹ e vazão do HCl de 1,0 mL min⁻¹.

2.3.2.4 - Efeito da variação da vazão de NaBH₄.

A vazão do NaBH₄ foi variada de 0,5-3,0 mL min⁻¹. As maiores intensidades dos sinais (Figura 22) para Hg²⁺ e CH₃Hg⁺ foram obtidas na vazão de 2,0 mL min⁻¹. Acima desse valor, houve uma queda no sinal, justificada pela diluição do vapor de mercúrio. A vazão de NaBH₄ de 2,0 mL min⁻¹ foi mantida para os próximos experimentos.

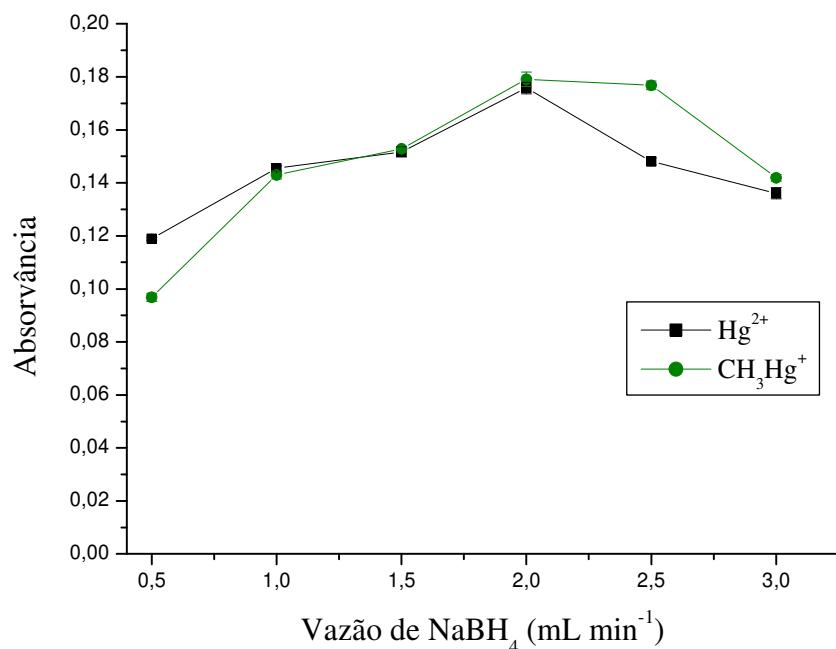


Figura 22 - Efeito da variação da vazão de NaBH₄ (0,5-3,0 mL min⁻¹) no sinal analítico de 10,0 µg L⁻¹ de Hg²⁺ e CH₃Hg⁺. Condições experimentais: NaBH₄ 1,0 % m/v , HCl 3,0 mol L⁻¹ , KMnO₄ 0,1% m/v, vazão da amostra de 7,0 mL min⁻¹ e vazão do HCl de 1,0 mL min⁻¹.

2.3.2.5 - Efeito da variação da vazão de HCl.

Estudou-se o efeito da variação da vazão de HCl de 0,5 a 3,0 mL min^{-1} (Figura 23). O melhor sinal analítico foi observado na vazão correspondente a 1,0 mL min^{-1} . Acima de 1,0 mL min^{-1} houve um decréscimo no sinal, mas de 1,5 a 3 mL min^{-1} o sinal manteve-se constante. A vazão de 1,0 mL min^{-1} foi mantida nos próximos experimentos.

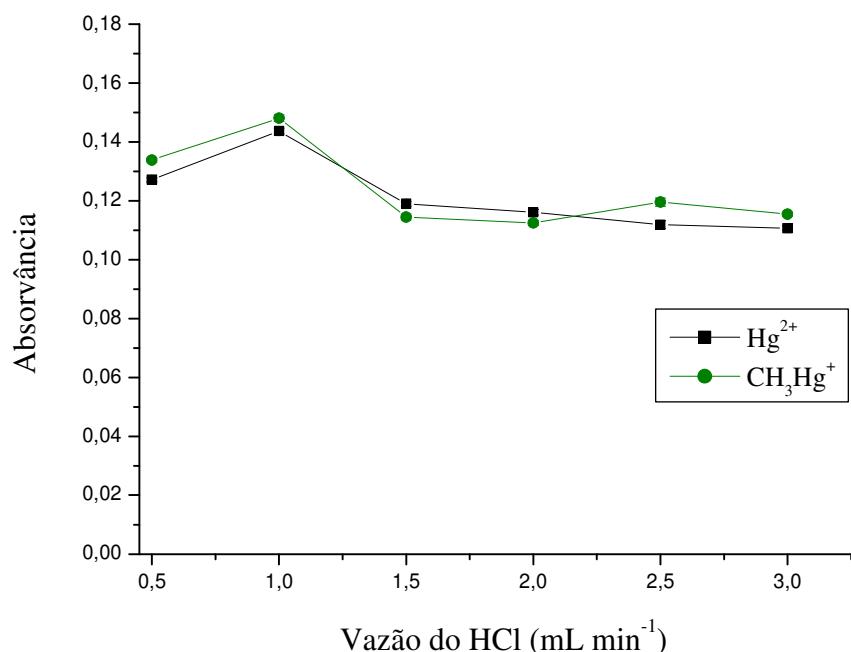


Figura 23 - Efeito da variação da vazão de HCl (0,5-3,0 mL min^{-1}) no sinal analítico de 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} e CH_3Hg^+ . Condições experimentais: NaBH_4 1,0 % m/v, HCl 3,0 mol L^{-1} , KMnO_4 0,1% m/v, vazão da amostra de 7,0 mL min^{-1} e vazão do NaBH_4 de 1,0 mL min^{-1} .

2.3.2.6 - Efeito da variação da vazão da amostra.

A faixa de 1,0 a 13,0 mL min^{-1} foi escolhida para o estudo da variação da vazão da amostra. Como pode ser observado na Figura 24, a vazão de 7,0 mL min^{-1} foi a condição que levou a obtenção de sinais mais intensos e próximos para Hg^{2+} e CH_3Hg^+ , sendo, portanto, esta a vazão escolhida como ótima.

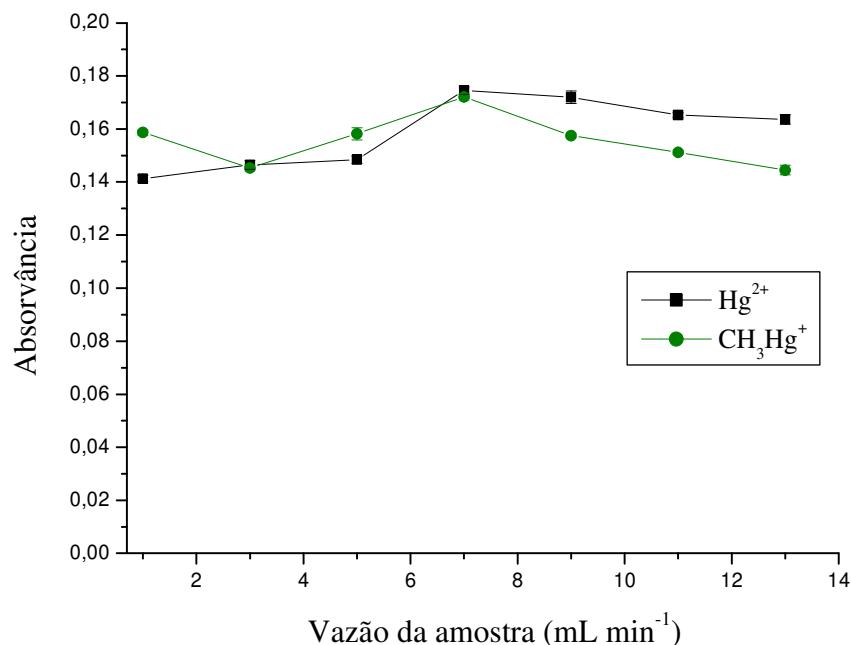


Figura 24 - Efeito da variação da vazão da solução amostra (1,0-13,0 mL min^{-1}) no sinal analítico de 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} e CH_3Hg^+ . Condições experimentais: NaBH_4 1,0 % m/v, HCl 3,0 mol L^{-1} , KMnO_4 0,1% m/v, vazão de NaBH_4 de 1,0 mL min^{-1} e vazão de HCl de 1,0 mL min^{-1} .

2.3.3 - Parâmetros otimizados do sistema CV AAS para a geração de Hg⁰ usando SnCl₂ e NaBH₄ como redutores.

Os parâmetros otimizados para a geração de Hg⁰ a partir da redução de Hg²⁺ com SnCl₂ e de Hg²⁺ e CH₃Hg⁺ com NaBH₄ estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Condições operacionais otimizadas do CV AAS para a geração de Hg⁰ usando SnCl₂ e NaBH₄ como redutores.

Parâmetro	Intervalo estudado	Condição selecionada
Redução de Hg²⁺ com SnCl₂		
Concentração de SnCl ₂ (% m/v)	0,25-10,0	0,75
Vazão de SnCl ₂ (mL min ⁻¹)	0,5-2,0	1,0
Vazão da água (mL min ⁻¹)	0,5-2,0	0,75
Vazão da amostra (mL min ⁻¹)	1,0-13,0	9,0
Redução do Hg²⁺ e CH₃Hg⁺ com NaBH₄		
Concentração de KMnO ₄ (% m/v)	0,0-0,5	0,1
Concentração de NaBH ₄ (% m/v)	0,1-2,0	1,0
Concentração de HCl (mol L ⁻¹)	0,5-7,0	3,0
Vazão de NaBH ₄ (ml min ⁻¹)	0,5-2,0	2,0
Vazão de HCl (mL min ⁻¹)	0,5-3,0	1,0
Vazão da amostra (mL min ⁻¹)	1,0-13,0	7,0

2.3.4 - Desenvolvimento da método de solubilização das amostras.

As otimizações da etapa de solubilização das amostras foram realizadas considerando as condições estabelecidas na Tabela 10. A eficiência de extração do mercúrio das amostras foi expressa como porcentagem de recuperação. Nos experimentos utilizando o ERM, a recuperação foi determinada pela relação percentual do teor de Hg_{Total} nas soluções após solubilização. Quando utilizou-se amostras de solo, a recuperação foi determinada pela relação percentual de Hg_{total} e Hg²⁺.

Foram avaliados os seguintes parâmetros: volume da solução de Universol®, concentração do antiespumante, massas das amostras de ERM CC580 e de solo, concentração da L-cisteína, tempo de solubilização e temperatura de solubilização.

2.3.4.1 - Efeito da variação do volume de Universol®.

Foi feito um estudo da variação do volume da solução de Universol®, necessário para a extração quantitativa de Hg_{Total} e Hg²⁺. Variou-se o volume do Universol® de 100 a 1000 µL, e uma massa de ERM CC580 de 10,0 mg foi usada. O efeito dessa variação sobre a recuperação de Hg_{Total} e Hg²⁺ é mostrado na Figura 25. Nota-se que a porcentagem de recuperação aumentou até o volume de 500 µL, a partir desse volume a recuperação permaneceu constante. Assim o volume de 500 µL de Universol® foi mantido nas próximas etapas.

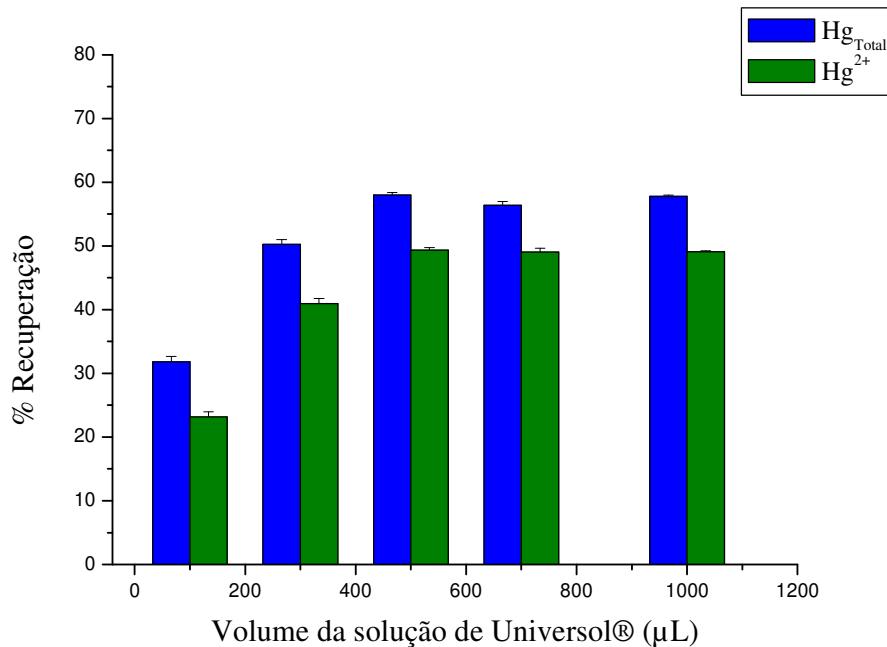


Figura 25 - Efeito da variação do volume (100-1000 µL) de Universol® 40% (v/v) na recuperação (%) de Hg²⁺ e Hg_{Total} no ERM. Condições experimentais: Universol® 40% (v/v), 10,0 mg de ERM, temperatura de 60 °C, e tempo de 30,0 minutos.

2.3.4.2 - Efeito da variação da concentração do antiespumante.

Devido à formação de grande quantidade de espuma nas amostras tratadas com Universol® em contato com NaBH₄, houve a necessidade de se utilizar alguma substância que evitasse a sua formação. A formação de espuma no separador gás/líquido acarreta efeitos negativos na liberação dos vapores de mercúrio das soluções (TAKASE et al., 2002). O antiespumante utilizado neste estudo foi o Antiofam A (a base de silicone), cuja função é desestabilizar os filmes formados por agentes presentes na solução, ou seja, as bolhas de espuma (MAGALHÃES & ARRUDA, 1998). O antiespumante penetra nesses filmes e desestabiliza suas estruturas, causando o rompimento do filme e, consequentemente, a não formação das espumas (FARIAS et al., 2009).

Uma massa de ERM CC580 de 10 mg foi utilizada e a concentração de antiespumante estudada na faixa de 0,1 a 1,5 % (v/v). Foi observado (Figura 26) que a porcentagem de recuperação aumentou até concentração de 0,5% (v/v), de 0,5 a 1,5% (v/v) o sinal manteve-se constante. O aumento do sinal de 0,1 a 0,5% (v/v) pode estar relacionado com as alterações promovidas nas propriedades das soluções (adição do antiespumante), especialmente da tensão superficial, favorecendo a liberação do Hg⁰ das soluções. A concentração de antiespumante de 0,5% (v/v) foi escolhida como ótima e mantida para os próximos experimentos.

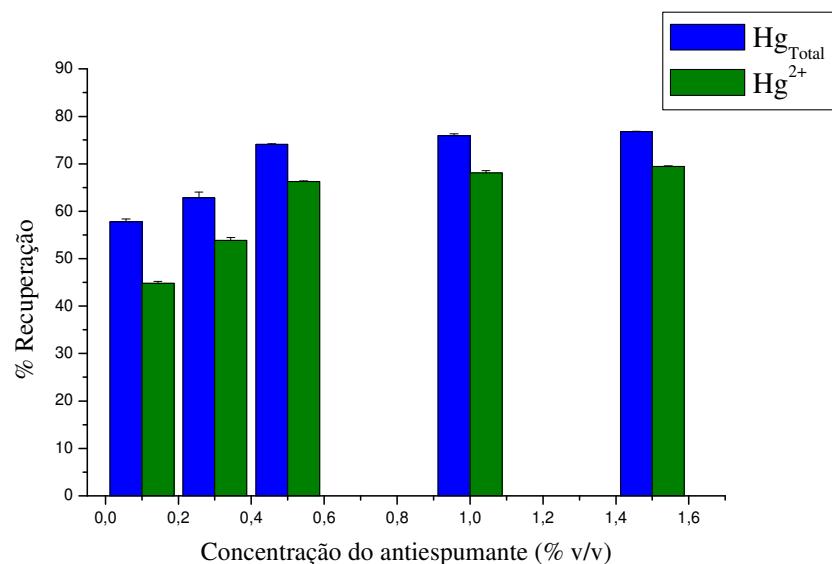


Figura 26 - Efeito da variação da concentração do antiespumante (0,1-1,5% v/v) na recuperação (%) de Hg²⁺ e HgTotal no ERM. Condições experimentais: 500 µL de Universol® 40% (v/v), 10,0 mg de ERM, antiespumante 0,5% (v/v), temperatura de 60 °C e tempo de 30,0 minutos.

2.3.4.3 - Efeito da variação das massas das amostras (ERM CC580 e solo).

A massa da amostra tem substancial importância na extração, portanto, influencia diretamente na precisão e na exatidão do procedimento proposto. De acordo com Lavila et al., 2008, um excesso de massa pode resultar em baixa recuperação por diminuir a taxa de extração. Então, foi investigado o efeito da variação da massa de amostras de solo (50,0-500,0 mg) e de amostras de ERM CC580 (10,0-150,0 mg) na recuperação do Hg_{Total}, mantendo-se fixo o volume do Universol® e a concentração do antiespumante de 0,5% (v/v). Tendo em vista que a faixa de estudo das massas de solo se estende a valores maiores do que a faixa do ERM, foi utilizado um volume de 1000 µL de Universol® para as amostras de solo e 500 µL para as amostras de ERM. Conforme observado na Figura 27, é possível utilizar até 500,0 mg de amostras de solo, para a extração com 1000 µL de Universol®, sem diminuição da eficiência de extração. Já para as amostras de ERM CC580 (Figura 28), é possível utilizar até 150,0 mg, para um volume de 500 µL de Universol®. Para massas maiores a recuperação fica comprometida. As massas de 500,0 mg de solo e 150,0 mg de ERM CC580 foram escolhidas para estudos posteriores.

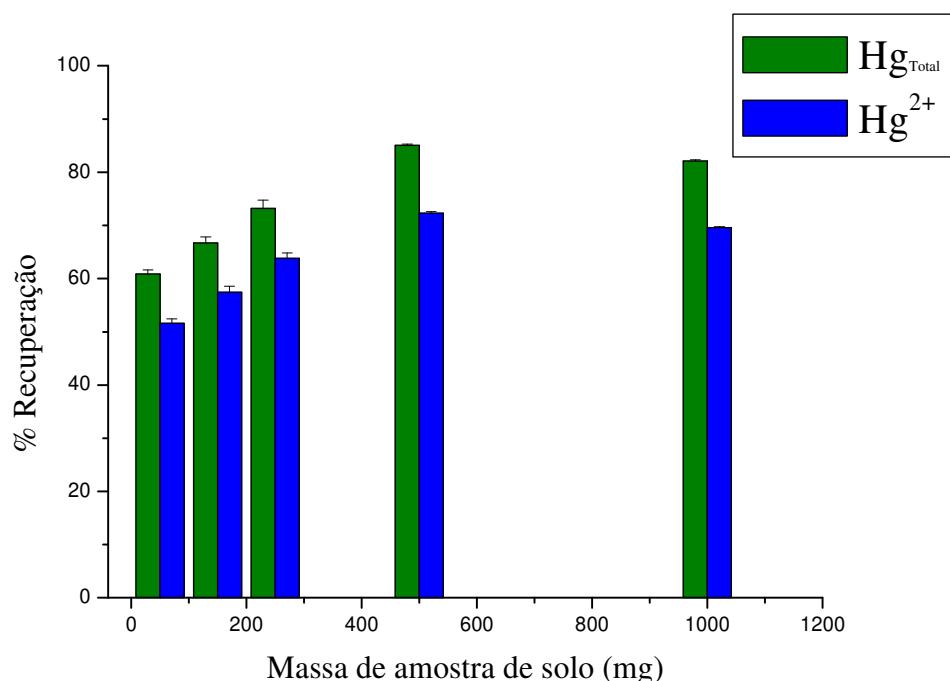


Figura 27 - Efeito da variação da massa de amostra de solo (50,0-500,0 mg) na recuperação (%) de 10,0 µg L⁻¹ de H_{total} e Hg²⁺. Condições experimentais: 1000 µL de Universol® 40% (v/v), antiespumante 0,5% (v/v), temperatura de 60 °C e tempo de 30,0 minutos.

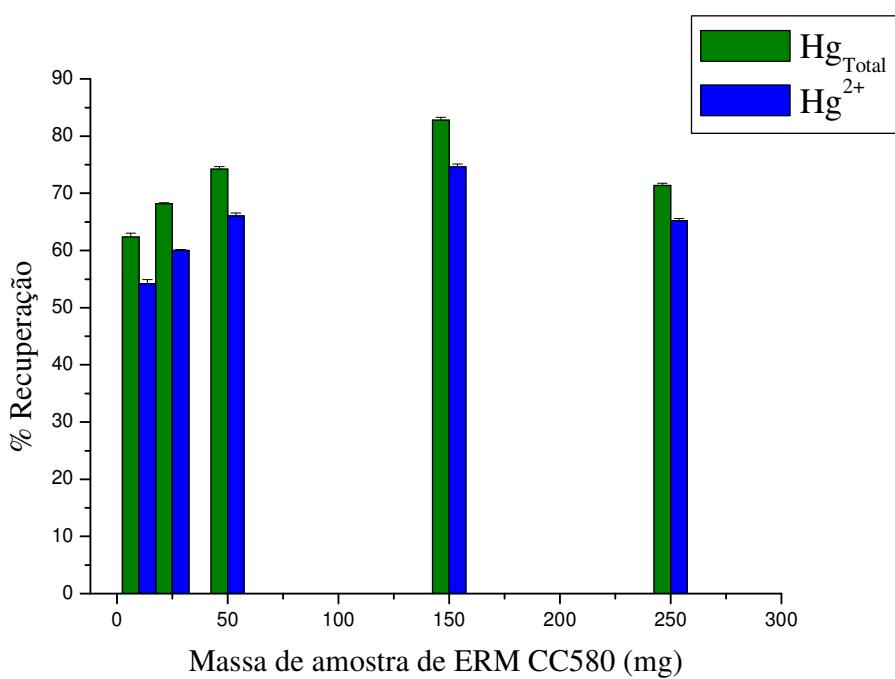


Figura 28 - Efeito da variação da massa de amostra de ERM CC580 (10,0-250,0 mg) na recuperação (%) de Hg_{Total} e Hg²⁺. Condições experimentais: 500 µL de Universol® 40% (v/v), antiespumante 0,5% (v/v), temperatura de 60 °C e tempo de 30,0 minutos.

2.3.4.4 - Efeito da variação da concentração da L-cisteína.

Visando garantir especificidade e sensibilidade à determinação de Hg^{2+} e Hg_{Total} por CV AAS, adicionou-se L-cisteína à amostra, uma vez que esta forma complexos sulfomercuriais com as espécies orgânicas de mercúrio, impedindo-as de serem reduzidas pela ação do SnCl_2 (TAO et al., 1999; RODRIGUES et al., 2009). A L-cisteína foi adicionada na faixa de 0,1 a 2,0% (m/v), na etapa de solubilização de amostras de ERM CC580 com Universol®. A concentração de L-cisteína foi calculada em função do volume do extrato obtido após solubilização (5,0 mL). Um aumento na concentração da L-cisteína (Figura 29) resultou num aumento gradual da recuperação de Hg_{Total} e Hg^{2+} . Resultados satisfatórios foram obtidos quando a concentração de 1,0 % (m/v) foi usada, por isso L-cisteína 1,0 % (m/v) foi escolhida para os experimentos seguintes.

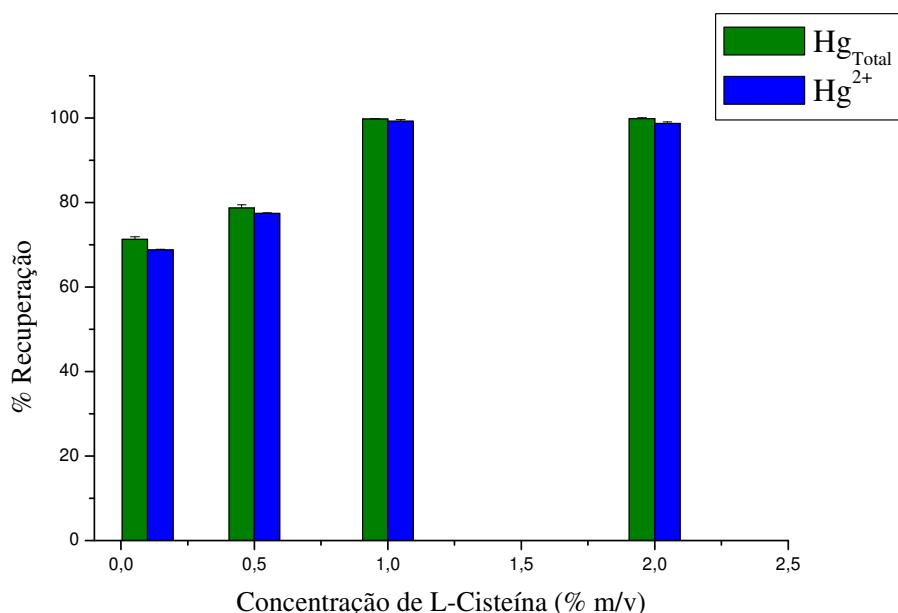


Figura 29 - Efeito da variação de concentração da L-cisteína (0,1-2,0% m/v) na recuperação (%) de Hg^{2+} e Hg_{Total} no ERM. Condições experimentais: 150,0 mg de ERM; 500 μL de Universol® 40% (v/v), antiespumante 0,5% (v/v), temperatura de 60 °C e tempo de 30,0 minutos.

2.3.4.5 - Efeito da variação do tempo de solubilização.

Para a avaliação de um tempo de solubilização que resultasse em uma recuperação quantitativa, foi escolhida a faixa de 0,0 a 60,0 min. Os resultados do estudo são mostrados na Figura 30, onde se observa que o sinal de absorvância aumenta com o aumento do tempo de solubilização até o tempo de 30,0 minutos. O sinal tende a se estabilizar para tempos de solubilização maiores. Desta forma, o tempo de solubilização de 30,0 minutos foi escolhido para ser usado no preparo das amostras.

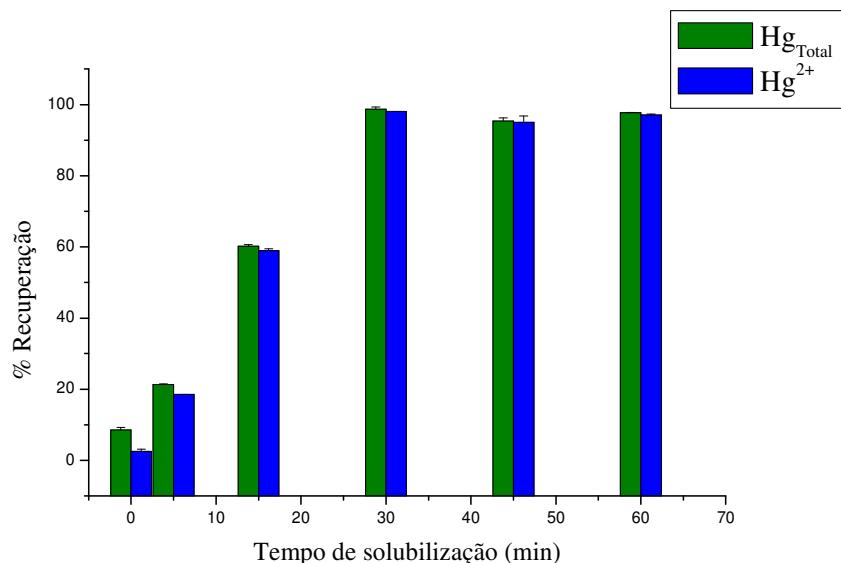


Figura 30 - Efeito da variação do tempo de solubilização (0,0-60,0 min) na recuperação (%) de Hg²⁺ e HgTotal no ERM. Condições experimentais: Condições experimentais: 150,0 mg de ERM; 500 µL de Universol® 40% (v/v), antiespumante 0,5% (v/v) e L-cisteína 1,0 % (m/v) e temperatura de 60 °C.

2.3.4.6 - Efeito da variação da temperatura de solubilização.

Uma vez que a temperatura é um parâmetro importante na etapa de solubilização das amostras, uma série de extrações nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C foram realizadas. Como mostrado na Figura 31, as recuperações de Hg_{Total} e Hg²⁺ aumentaram com a temperatura no intervalo de 30 a 60 °C, de 60 a 70 °C, houve um decréscimo nas recuperações de Hg_{Total} e um aumento nas recuperações de Hg²⁺. Estes resultados podem indicar uma possível degradação de CH₃Hg⁺ a Hg²⁺ após 60 °C, uma vez que o

sinal de Hg^{2+} aumentou após 60° C. Consequentemente, a temperatura de 60 °C foi selecionada como ideal na solubilização das amostras.

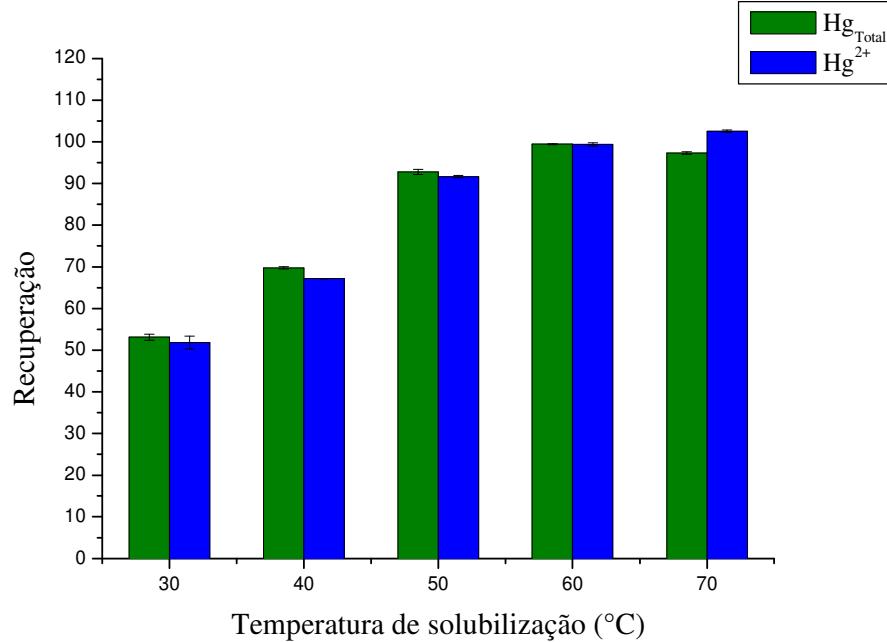


Figura 31 - Efeito da variação da temperatura de solubilização (30-70 °C) na recuperação (%) de Hg^{2+} e HgTotal no ERM. Condições experimentais: 150,0 mg de ERM; 500 μL de Universol® 40% (v/v), antiespumante 0,5% (v/v), L-cisteína 1,0 % (m/v), tempo de 30,0 minutos.

2.3.5 - Condições otimizadas da metodologia de solubilização das amostras com Universol® 40% (v/v).

As condições otimizadas da etapa de solubilização das amostras de solo e ERM CC580 com Universol® como solubilizante, estão mostradas na Tabela 11.

Tabela 11 - Condições otimizadas para a etapa de solubilização das amostras de solo e ERM CC580 com Universol®.

Parâmetro	Intervalo estudado	Condição selecionada
Volume do Universol® (µL)	100-1000	500 (ERM) 1000 (solo)
Concentração do agente espumante (% v/v)	0,1-1,5	0,5
Massa de amostra de solo (mg)	50,0-500,0	500,0
Massa de amostra ERM CC580 (mg)	10,0-250,0	150,0
Concentração da L-cisteína (% m/v)	0,1-1,0	1,0
Tempo de solubilização (min)	0,0-60,0	30,0
Temperatura de aquecimento (°C)	30,0-70	60,0

2.3.6 - Estudo de interconversão das espécies de mercúrio.

Os resultados obtidos no estudo de interconversão das espécies de mercúrio estão apresentados na Figura 32, e como podemos observar, não houve variações significativas nas concentrações ao longo do procedimento de extração, podendo-se concluir, que não ocorreram interconversões das espécies de mercúrio durante o preparo utilizando Universol® como solubilizante.

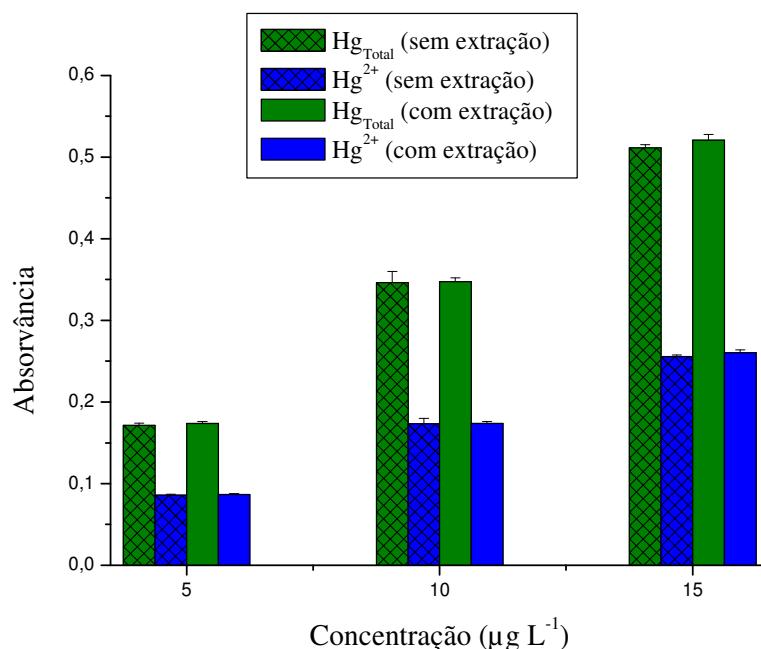


Figura 32 - Estudo de interconversão das espécies de mercúrio. Condições experimentais: 500,0 mg de solo, 1000 μL de Universol® 40% (v/v), NaBH₄ 1,0 % m/v, HCl 3,0 mol L^{-1} , KMnO₄ 0,1% m/v, antiespumante 0,5% (v/v), SnCl₂ 0,75 % m/v, L-cisteína 1,0 % (m/v) e temperatura de 60 °C e tempo de 30,0 minutos.

2.3.7 - Estudo de interferências nas determinações de mercúrio por CV AAS.

2.3.7.1 - Interferências entre as espécies de mercúrio.

Amostras naturais geralmente apresentam ambas espécies de Hg²⁺ e CH₃Hg⁺, desta maneira um estudo para avaliar até qual concentração uma das espécies pode estar

presente sem que ocorram erros na determinação da outra espécie se faz necessário. Utilizando-se as condições otimizadas para geração de Hg^0 (Tabela 10 e 11), este estudo foi realizado variando as concentrações de uma espécie de 5,0 a 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ e mantendo constante a concentração da outra espécie a 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. SnCl_2 e NaBH_4 foram usados como agentes redutores no experimento. Os resultados estão demonstrados na Figura 33 (interferência do CH_3Hg^+ no Hg^{2+}) e na Figura 34 (interferência do Hg^{2+} no CH_3Hg^+), e foi verificado que não houveram interferências significativas entre as espécies de mercúrio.

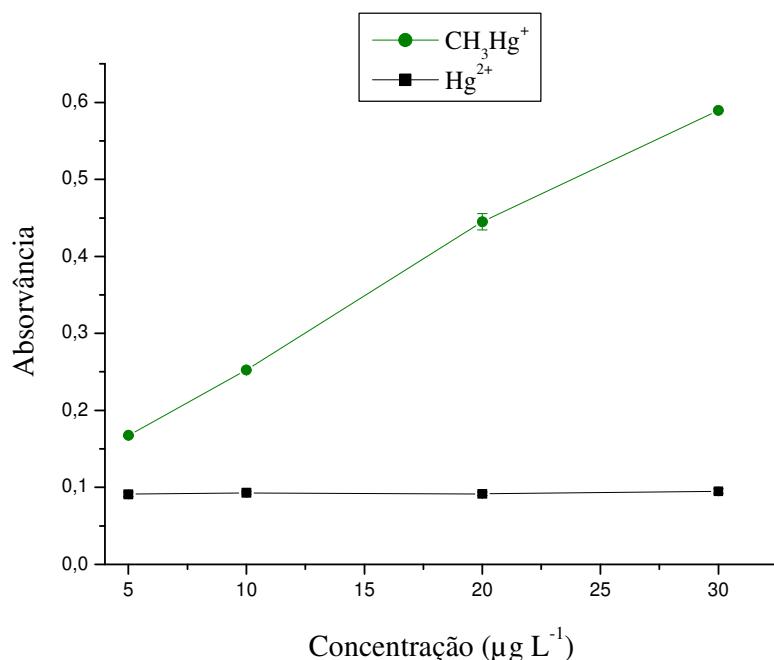


Figura 33 - Efeito de interferência do CH_3Hg^+ no sinal analítico do Hg^{2+} (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$). Condições experimentais: 500,0 mg de solo, 1000 μL de Universol® 40% (v/v), NaBH_4 1,0 % m/v, HCl 3,0 mol L^{-1} , KMnO_4 0,1% m/v, antiespumante 0,5% (v/v), temperatura de 60 °C e tempo de 30,0 minutos.

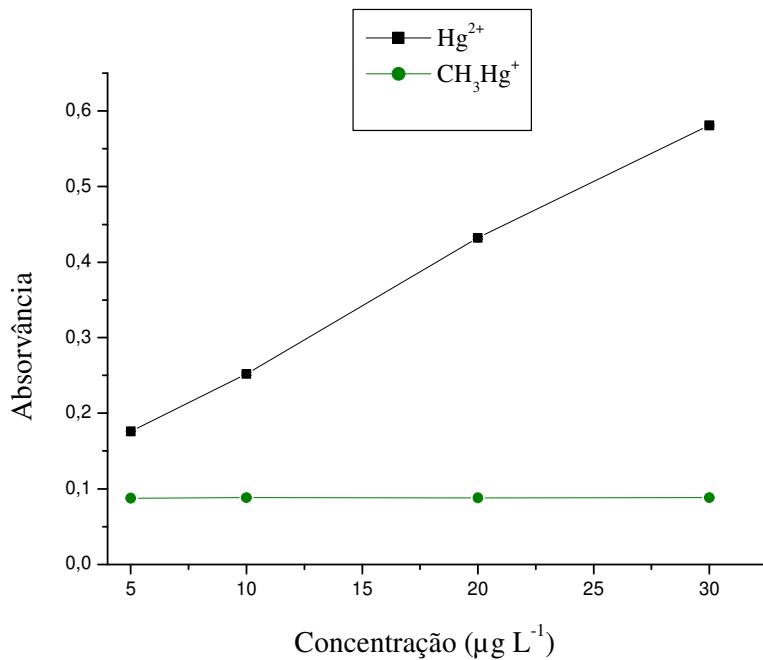


Figura 34 - Efeito de interferência do Hg^{2+} no sinal analítico do CH_3Hg^+ (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$). Condições experimentais: 500,0 mg de solo, 1000 μL de Universol® 40% (v/v), NaBH_4 1,0 % m/v, HCl 3,0 mol L^{-1} , KMnO_4 0,1% m/v, antiespumante 0,5% (v/v), temperatura de 60 °C e tempo de 30,0 minutos.

2.3.7.2- Interferência de outros íons.

A Tabela 12 mostra os valores obtidos para o estudo de interferência (já definido no ítem 1.2.5), para Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} sobre o sinal analítico de Hg^{2+} e Hg_{Total} ($\text{Hg}^{2+} + \text{CH}_3\text{Hg}^+$), usando SnCl_2 e NaBH_4 como redutores, respectivamente. Os resultados obtidos mostraram que as determinações de Hg_{Total} e Hg^{2+} em amostras de solo por CV AAS, não é afetada de forma significativa por nenhum dos íons estudados.

Tabela 12 - Efeito de interferência de alguns íons na recuperação de Hg_{Total} ($\text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{Hg}^{2+}$) e Hg²⁺ em amostras de solo, usando o método proposto.

Interferente	Interferente : Hg	Recuperação (%)	
		Hg _{Total}	Hg ²⁺ ($\text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{Hg}^{2+}$)
Fe ³⁺	1:10	93 ± 0,6	92 ± 2,0
	1:100	94 ± 1,3	95 ± 0,3
	1:1000	96 ± 0,3	93 ± 0,8
	1:10000	92 ± 1,6	93 ± 0,7
Cu ²⁺	1:10	109 ± 0,3	109 ± 0,1
	1:100	99 ± 0,4	107 ± 0,1
	1:1000	109 ± 0,3	107 ± 0,3
	1:10000	107 ± 0,2	106 ± 0,3
Cr ³⁺	1:10	101 ± 0,9	106 ± 2,0
	1:100	102 ± 2,4	104 ± 0,4
	1:1000	105 ± 0,7	98 ± 1,0
	1:10000	95 ± 0,4	95 ± 0,1
Ni ²⁺	1:10	103 ± 0,3	102 ± 1,6
	1:100	101 ± 0,2	100 ± 0,8
	1:1000	97 ± 0,3	100 ± 2,0
	1:10000	98 ± 0,3	99 ± 1,3
Zn ²⁺	1:10	102 ± 0,3	106 ± 3,2
	1:100	106 ± 0,5	107 ± 0,1
	1:1000	99 ± 0,4	97 ± 0,1
	1:10000	100 ± 0,1	97 ± 0,5

Condições experimentais: 500,0 mg de solo, 1000 µL de Universol® 40% (v/v), NaBH₄ 1,0 % m/v, HCl 3,0 mol L⁻¹, KMnO₄ 0,1% m/v, antiespumante 0,5% (v/v), SnCl₂ 0,75 % m/v, L-cisteína 1,0 % (m/v) e temperatura de 60 °C e tempo de 30,0 minutos.

2.3.8 - Efeito de matriz.

As Figuras 35 e 36 apresentam as médias das curvas analíticas ($n=3$) em água e por ajuste de matriz ($n=3$) utilizando NaBH_4 e SnCl_2 como agentes redutores, bem como as equações médias das retas e dos coeficientes de correlação (R^2). O método apresentou respostas lineares às concentrações de mercúrio compreendidas na faixa de 1,0 a 30,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ com coeficientes de correlação maiores que 0,99 para ambas as curvas. As equações de regressão linear para as curvas aquosa e ajuste de matriz usando o SnCl_2 como redutor, foram respectivamente, $Y = 0,0006 + 0,0167X$, com $R^2 = 0,9997$ e $Y = 0,0016 + 0,0163X$, com $R^2 = 0,9998$. Para a redução com NaBH_4 , foram $Y = 0,0029 + 0,0164X$, com $R^2 = 0,9999$ e $Y = 0,0034 + 0,0161X$, com $R^2 = 0,9999$.

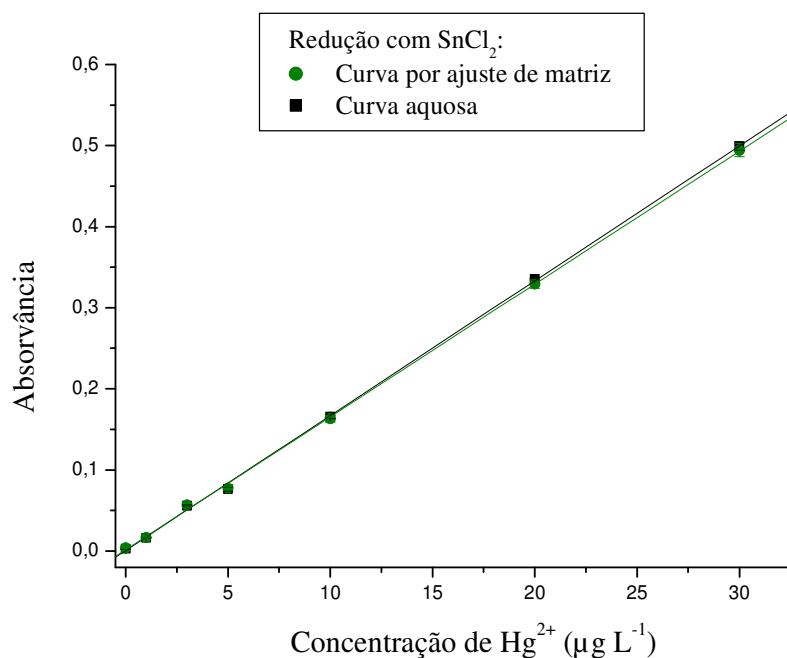


Figura 35 - Curvas analíticas em meio aquoso e por ajuste de matriz para a determinação de Hg^{2+} (Redução com SnCl_2) em amostras de solo por CV AAS. Condições experimentais: 500,0 mg de solo; 1000 μL de Universol® 40% (v/v); SnCl_2 0,75 % m/v, água como solução carregadora; L-cisteína 1,0 % (m/v) e temperatura de 60 °C e tempo de 30,0 minutos.

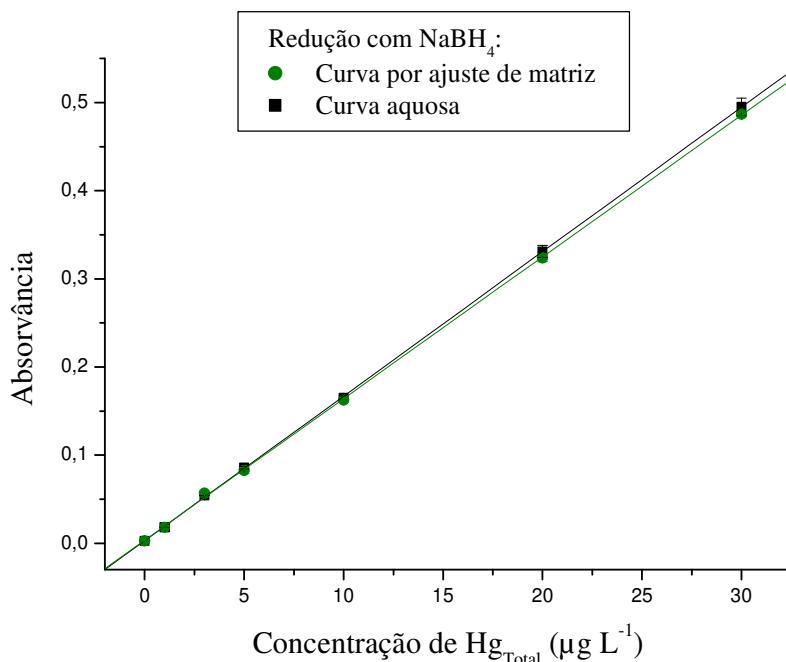


Figura 36 - Curvas analíticas em meio aquoso e por ajuste de matriz para a determinação de Hg_{Total} (Redução com NaBH_4) em amostras de solo por CV AAS. Condições experimentais: 500,0 mg de solo, 1000 μL de Universol® 40% (v/v), NaBH_4 1,0 % m/v, HCl 3,0 mol L^{-1} , KMnO_4 0,1% m/v, antiespumante 0,5% (v/v), temperatura de 60 °C e tempo de 30,0 minutos.

O teste F foi aplicado considerando um grau de liberdade igual a 2 e nível de confiança de 95%, e como pode ser observado na Tabela 13, os valores de $F_{\text{Calculado}}$ para os interceptos e inclinações das curvas de Hg_{Total} e Hg^{2+} (com e sem o ajuste de matriz), foram menores do que o valor de F_{Tabelado} , o que indica que não houve diferenças entre as variâncias, ou seja, que a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método na faixa de concentração em estudo.

Como não houve diferenças entre as variâncias dos interceptos e das inclinações das curvas, realizou-se o teste t "com dados pareados". Foi considerado um grau de liberdade igual a 2 e nível de confiança de 95%. Os resultados obtidos (Tabela 13) indicaram que não houve diferenças estatísticas entre os coeficientes angulares e lineares das curvas analíticas de Hg_{Total} e Hg^{2+} (Figura 34 e 35) com e sem o ajuste de matriz, e, portanto, a determinação de mercúrio utilizando o método proposto neste trabalho, pode ser realizada usando padrões preparados em soluções aquosas. Assim, em todos os estudos posteriores soluções padrão preparadas em água foram utilizadas para a construção das curvas analíticas.

Tabela 13 - Valores dos parâmetros t e F para as curvas analíticas obtidas no estudo do efeito de matriz para a determinação de Hg_{Total} e Hg²⁺ em amostras de solo por CV AAS.

Redutor	F _c (F _t)	F _c (F _t)	t _c (t _t)	t _c (t _t)
	inclinação	intercepto	inclinação	intercepto
NaBH ₄	0,53 (19,0)	0,64 (19,0)	1,98 (2,13)	0,81 (2,13)
SnCl ₂	0,07 (19,0)	0,18 (19,0)	0,57 (2,13)	1,5 (2,13)

F_c: F calculado; F_t: F tabelado; t_c: t calculado e t_t: t tabelado.

2.3.9 - Parâmetros de mérito e aplicações analíticas.

Foram construídas duas curvas analíticas no intervalo de 1,0 a 30,0 µg L⁻¹, uma para Hg_{Total} (CH₃Hg⁺ + Hg²⁺) e outra para Hg²⁺ nas condições otimizadas anteriormente (Tabela 10). Na curva de Hg_{Total}, foi feita a oxidação do CH₃Hg⁺ a Hg²⁺ com solução de KMnO₄ e redução a Hg⁰ com NaBH₄ e na curva de Hg²⁺, a redução a Hg⁰ foi feita com SnCl₂.

Os parâmetros das equações de regressão linear (inclinação, intercepto e coeficiente de correlação), bem como os valores calculados para o LD e LQ (equações descritas no ítem 1.2.6), estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros de mérito para o método proposto para determinação de Hg_{Total} e Hg²⁺ em solução aquosa de CH₃Hg⁺ e Hg²⁺ por CV AAS.

Curva	Intercepto	Inclinação	R ²	LD	LQ	Intervalo
				mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	
Hg _{Total}	0,0029	0,0159	0,9998	0,07	0,22	1,0-30,0
Hg ²⁺	0,0021	0,0161	0,9996	0,08	0,27	1,0-30,0

Condições experimentais: HgTotal (NaBH₄ 1,0 % m/v, HCl 3,0 mol L⁻¹, KMnO₄ 0,1% m/v, antiespumante 0,5% v/v) e Hg²⁺(SnCl₂ 0,75 % m/v, L-cisteína 1,0 % m/v).

Como pode ser observado na Tabela 15, o LD obtido para este método é melhor do que os limites de detecção obtidos para determinação de espécies de mercúrio em sedimentos por HPLC CV AFS (RAMALHOSA et al. 2001a), por HPLC PCO CV AFS (RAMALHOSA et al. 2001b), por CG ECD (VASQUEZ et al., 1997), por FI ICP MS

(WOLLER et al., 1997) e em amostras de solo por CV AAS (COLLASIOL et al., 2004). Podemos ressaltar, a boa frequência analítica (45 amostras/hora) do método proposto e o menor custo de análise, frente a outras técnicas descritas na literatura como o ICP MS. Sendo assim, o método proposto se apresenta como um alternativa viável e precisa para a determinação de Hg_{Total} e Hg²⁺ em amostras de solo e sedimentos.

Tabela 15 - Comparação dos métodos utilizados para a determinação de mercúrio em amostras de solo e sedimentos.

Espécies	Amostras	LD (mg Kg ⁻¹)	Técnica de detecção ^a	Preparo da amostra	Referências
Hg _{Total}	Sedimento	1 ^{**}	FI ICP MS	Digestão com HNO ₃ e H ₂ O ₂ 30% e complexação com EDTA 0,1 %	WOLLER et al., 1997
CH ₃ Hg ⁺	Sedimento	0,04*	HPLC PCO CV AFS	Digestão com NaCl 10% , H ₂ SO ₄ 50% em frascos de destilação e pré-concentração em coluna C18	EIDEN et al., 1997
CH ₃ Hg ⁺	Sedimento	8***	CG ECD	Digestão com HCl e extração com tolueno	VASQUEZ et al., 1997
CH ₃ Hg ⁺	Sedimento	12*	HPLC PCO CV AFS	Digestão com KOH/metanol 25% e separação com CH ₂ Cl ₂ e HCl	RAMALHOSA et al., 2001a
Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺	Sedimento	4,6*	HPLC CV AFS	Digestão (KOH/CH ₃ OH 25%) e oxidação com UV	RAMALHOSA et al., 2001b
Hg ²⁺	Solo e Sedimento	0,2*	CV AAS	Digestão com KCl 0,15% e HNO ₃ 30%	COLLASIOL et al., 2004
Hg ²⁺ e CH ₃ Hg ⁺	Sedimento	0,0001***	CV AAS	Digestão com HNO ₃ /H ₂ O ₂ , HF, HCl 6 mol L ⁻¹ e extração com benzeno, L-cisteína e H ₃ COONa	BARALKIEWICZ et al., 2007
Hg _{Total} , CH ₃ Hg ⁺	Sedimento	0,0025*	CV AAS	Digestão com HCl/HNO ₃ (3:1)	RIVARO et al., 2007
CH ₃ Hg ⁺ , C ₂ H ₃ Hg ⁺	Sedimento	0,03 (AFS) e 0,02 (ICP MS)*	CG AFS e CG ICP MS	Extração com KBr/CuSO ₄	MAO et al., 2008
Hg _{Total} , Hg ²⁺	Solo	0,07 (Hg _{Total}) e 0,08 (Hg ²⁺)**	CV AAS	Solubilização (Universol® 40%), a 60 °C e oxidação do CH ₃ Hg ⁺ com KMNO ₄ 0,1%)	Este estudo

^a FI ICP MS: Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente e sistema de injeção em fluxo; HPLC PCO CV AFS: Cromatografia líquida com oxidação ultravioleta em pós-coluna acoplada a espectrometria de fluorescência atômica; CG ECD: Cromatografia gasosa acoplada a um detector de captura de elétrons; HPLC CV AFS: Espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio acoplada a cromatografia gasosa; CV AAS: Geração de vapor frio acoplada a espectrometria de absorção atômica; CG AFS: Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de fluorescência atômica; CG ICP MS: cromatografia gasosa com plasma acoplado indutivamente acoplada a espectrometria de massa.

*3xS.D. (branco).

**3xS.D. (branco) / CA.

***Não informou como foi feito o cálculo.

A precisão, em termos de repetibilidade, foi determinada calculando-se o desvio padrão relativo (RSD, %) de ensaios realizados em 3 níveis de fortificações (2,0; 16,0, e 28,0 µg L⁻¹). O RSD obtido para os dados de recuperação foi menor do que 2,7%, indicando que este método oferece uma boa precisão.

A exatidão foi avaliada de duas formas, empregando a quantificação de amostra de material de referência certificado ERM CC580 - Sedimento estuarino e através de estudos de adição e recuperação de mercúrio em amostras de solo. A exatidão do método, utilizando o material certificado, foi avaliada empregando o teste t de Student.

Para os ensaios de adição e recuperação de Hg²⁺ e Hg_{Total}, as amostras de solo foram dopadas em 3 níveis de concentrações: 2,0; 16,0; 28,0 µg L⁻¹ (CH₃Hg⁺ + Hg²⁺) antes da etapa de solubilização. Os ensaios foram feitos em triplicata. Valores de recuperação foram obtidos na faixa de 98-102% para Hg_{Total} e de 96-100% para Hg²⁺, indicando que a metodologia proposta é confiável para a determinação de Hg²⁺ e Hg_{Total} em amostras de solo utilizadas.

Os resultados das determinações de Hg_{Total} e Hg²⁺ na amostra de material de referência certificado (ERM CC580) pelo método proposto estão mostrados na Tabela 16. Para o método proposto, a concentração de CH₃Hg⁺, foi obtida pela diferença entre as concentrações de Hg_{Total} e Hg²⁺. O ERM CC580 apresenta valores certificados para Hg_{Total} e CH₃Hg⁺, portanto, o valor para Hg²⁺ foi considerado como sendo a diferença entre as concentrações de Hg_{Total} e CH₃Hg⁺. O valor obtido para Hg_{Total} ($131,8 \pm 0,14$ mg kg⁻¹) no ERM CC580 está dentro do limite de tolerância dado pela precisão do valor certificado (132 ± 3 mg kg⁻¹), uma vez que o valor de $t_{tabelado}$ (2,92, $p = 0,05$) foi maior do que o valor de $t_{calculado}$ (0,46) (Teste t). O valor obtido para Hg²⁺ ($131,7 \pm 0,15$ mg kg⁻¹), também está de acordo com o valor esperado ($Hg_{Total} - CH_3Hg^+ = 131,925$ µg kg⁻¹). Já o valor obtido para CH₃Hg⁺ ($100 \pm 0,03$ µg kg⁻¹), foi maior do que o valor certificado (75 ± 4 µg kg⁻¹). Esta diferença pode ser justificada pela provável presença de outros compostos mercuriais no ERM CC580, como por exemplo, o dimetilmercúrio (KODAMATANI & TOMIYASU, 2013). Em trabalho realizado por BISINOTI et al., 2006 com água e sedimentos, também foi observado que a concentração de mercúrio orgânico foi maior do que o valor certificado, o que fortalece a hipótese de que o sedimento estuarino ERM CC580 pode apresentar outros compostos organomercuriais. A metodologia desenvolvida foi considerada satisfatória quanto à exatidão.

Tabela 16 - Concentrações de Hg_{Total} e Hg²⁺ no material certificado ERM CC580 - Sedimento estuarino, obtidas por solubilização com Universol® 40% v/v e determinação por CV AAS.

Valor certificado		Valor não certificado		Valor encontrado		
Hg _{Total} (mg/kg)	CH ₃ Hg ⁺ (μg/kg)	Hg ²⁺ (mg/kg) [*]	Hg _{Total} (mg/kg)	CH ₃ Hg ⁺ (μg/kg) ^{**}	Hg ²⁺ (mg/kg)	
132 ± 3	75 ± 4	131,925	131,8 ± 0,14	100 ± 0,03	131,7 ± 0,15	

^{*}Valor calculado pela diferença entre as concentrações do Hg_{Total} e CH₃Hg⁺.

^{**}Valor calculado pela diferença entre as concentrações do Hg_{Total} e Hg²⁺.

Condições experimentais: 500 μL de Universol®, Hg_{Total} (NaBH₄ 1,0 % m/v, HCl 3,0 mol L⁻¹, KMnO₄ 0,1% m/v, antiespumante 0,5% v/v) e Hg²⁺ (SnCl₂ 0,75 % m/v, L-cisteína 1,0 % m/v).

O método desenvolvido neste estudo foi aplicado para a determinação de Hg_{Total} e Hg²⁺ (de acordo com as condições otimizadas das Tabelas 10 e 11) em 6 amostras de solo de aterro de resíduos sólidos. Na Tabela 17, encontram-se algumas características fisico-químicas das amostras.

A concentração de CH₃Hg⁺ foi calculada como sendo a diferença entre Hg_{Total} e Hg²⁺. Somente uma das amostras apresentou concentrações de Hg_{Total} e Hg²⁺ acima do limite de quantificação do método. Os valores obtidos para Hg_{Total} e Hg²⁺ foram: 0,2900 ± 0,006 mg kg⁻¹ e 0,2800 ± 0,003 mg kg⁻¹, respectivamente, e não ultrapassaram o valor de prevenção (0,5 mg kg⁻¹) estabelecido pela legislação brasileira vigente (CONAMA, 2009; CETESB, 2005). O Valor de Prevenção é a concentração de mercúrio, através do qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo. Para as demais amostras, os teores de mercúrio ficaram abaixo do limite de quantificação do método (0,22 mg kg⁻¹ para Hg_{Total} e 0,27 mg kg⁻¹ para Hg²⁺), mas acima do valor de referência (0,05 mg kg⁻¹) estabelecido pela legislação.

Baseado na composição (argila e silte), nos baixos teores de CTC (Capacidade de Troca Catiônica) e matéria orgânica apresentados pelas amostras de solo analisadas (Tabela 17), justifica-se a contaminação das mesmas por mercúrio e por outros metais, e a disponibilidade destes para serem transportados para outros compartimentos do meio ambiente.

Segundo Oliveira et al. (2007), a CTC, que está diretamente ligada à quantidade de cargas negativas existentes no solo e com o teor de matéria orgânica, pode reter mais cátions se apresentar um alto teor, já em baixos teores de CTC, ocorre uma maior mobilidade dos contaminantes no solo. Solos com maior teor de matéria orgânica, apresentam maiores valores de CTC .

Os diversos materiais como, baterias, medicamentos, pigmentos, tintas e lâmpadas fluorescentes, presentes nos resíduos sólidos dispostos no aterro (OLIVEIRA, 2012), podem ser as prováveis fontes de mercúrio nas amostras de solo. Além da contaminação do solo, o mercúrio presente nos líquidos provenientes da degradação dos resíduos, pode misturar-se com a água da chuva e contaminar as águas superficiais, ou infiltrar no solo e contaminar as águas subterrâneas.

Apesar das concentrações de mercúrio encontradas nas amostras de solo se apresentarem em níveis inferiores ao estabelecido pela legislação, observa-se uma significativa contaminação do ambiente, o que sugere a necessidade de medidas de gerenciamento da área de estudo, para minimização do impacto causado.

Tabela 17- Caracterização físico-química das amostras de solo.

Amostras	MO	pH	Composição	CTC	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Cr ²⁺	Ni ²⁺	Hg _{Total}	Hg ²⁺
	dag kg ⁻¹			Cmolc kg ⁻¹	mg kg ⁻¹					
1	2,7	7,7	Argila silto-arenosa	4,4	14.684±3,6	*	207,2±3,7	*	≤ LQ	≤ LQ
2	1,6	7,5	Argila silto-arenosa	1,2	18.593±3,9	121,7±3,9	255,5±3,6	*	0,29±0,006	0,28±0,003
3	1,3	7,3	Argila silto-arenosa	2,5	11.953±0,9	*	118,1±0,5	*	≤ LQ	≤ LQ
4	1,9	5,8	Argila silto-arenosa	0,5	15.273±3,9	69,4±3,3	197,5±1,5	33,4	≤ LQ	≤ LQ
5	1,2	5,0	Silto arenoso-argiloso	2,6	6.642±2,2	71,7±2,6	*	*	≤ LQ	≤ LQ
6	2,0	5,3	Silto arenoso-argiloso	2,2	9.151±2,8	*	*	*	≤ LQ	≤ LQ

MO: Matéria orgânica.

CTC: Capacidade de troca catiônica.

LQ: 0,22 mg kg⁻¹(Hg_{Total}) e 0,27 mg kg⁻¹(Hg²⁺).

(*) Menor que os valores de prevenção: 300 mg kg⁻¹ (Fe³⁺); 60 mg kg⁻¹ (Cu²⁺); 75 mg kg⁻¹ (Cr²⁺); 30 mg kg⁻¹ (Ni²⁺); 300 mg kg⁻¹ (Zn²⁺), de acordo com o CONAMA (2009) e CETESB (2005).

Fonte: OLIVEIRA et al., 2012.

2.4 - CONCLUSÃO

Um método simples para determinação de Hg_{Total} e Hg²⁺ em amostras de solo e sedimento solubilizados com Universol® por CV AAS foi proposto.

A método desenvolvido, forneceu limites de detecção melhores do que aqueles obtidos por alguns métodos convencionais utilizados para determinar o mercúrio em amostras de solos e sedimentos.

O procedimento de tratamento das amostras com Universol® é um método de solubilização simples, seguro, rápido, reprodutivo e efetivo nas extrações de CH₃Hg⁺ e Hg²⁺ em amostras de solo e material certificado. Foi observado, que o Universol® não destrói as espécies de mercúrio na amostra, não produz interconversão das espécies e minimiza/elimina os efeitos dos interferentes presentes nas amostras.

O uso do Universol® como solubilizante combinado com a técnica de CV AAS, mostrou-se adequado para a determinação de Hg_{Total} e Hg²⁺ em amostras de solo.

Verificou-se o papel fundamental do KMnO₄ na oxidação do CH₃Hg⁺ e da matéria orgânica presente na amostra. Este oxidante mostrou-se eficiente na concentração de 0,1% (m/v).

O papel da L-cisteína na formação de complexos com as espécies orgânicas foi importante na determinação seletiva das espécies, mostrando grande eficiência quando se utiliza soluções-padrão equimolares de (CH₃Hg⁺ e Hg²⁺).

Com relação às amostras de solo do aterro, os teores de mercúrio encontrados, apesar de estarem abaixo do valor de prevenção previsto pela legislação, representam um sério risco à saúde humana e ao meio ambiente, e medidas devem ser adotadas para minimizar ou eliminar as fontes de contaminação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUGASSA, I.; SARMANI, S.B.; SAMAT, S.B. Multielement analysis of human hair and kidney stones by instrumental neutron activation analysis with the k0-standardization method. **Applied Radiation and Isotopes**, v.50, p.989-994, 1999.

ALVES R., Gaiolas ou asas - A arte do vôo ou a busca da alegria de aprender. Porto, Edições Asa, 2004.

AMYOT, M.; LEAN, D.R.S.; POISSANT, L.; DOYON, M.R. Distribution and transformation of elemental mercury in the St. Lawrence River and Lake Ontario. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v.57, p.155-163, 2000.

ANDOH, Y.; YASUOKA, K. Hydrogen-bonded clusters on the vapor/ethanol-aqueous-solution interface. **Journal of Physical Chemistry B**, v.110, p.23264-23273, 2006.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Regulamento Técnico ANP N° 3/2011 da Resolução N° 07 de 09/02/2011. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>. Acesso em: 10 fev. 2014.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia para validação de métodos analíticos e Bioanalíticos. Resolução RE n° 899, Maio 2003.

ARATONO, M.; TOYOMASU, T.; VILLENEUVE, M.; UCHIZONO, Y.; TAKIUE, T.; MOTOMURA, K.; IKEDA, N. Thermodynamic study on the surface formation of the mixture of water and ethanol. **Journal of Colloids and Interface Science**, v.191, p.146-153, 1997.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química - Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2001.

AUGELLI, M.A.; MUÑOZ, R.A.A.; RICHTER, E.M.; GOUVEIA JUNIOR, A.; ANGLES, L. Chronopotentiometric stripping analysis using gold electrodes, an efficient technique for mercury quantification in natural waters. **Electroanalysis**, v.17, p.755-761, 2005.

AZEVEDO, F.A. Dinâmica ambiental e riscos do mercúrio. **Revista Baiana de Tecnologia**, v.1, p.32-48, 1993.

BARALKIEWICZ, D.; GRAMOWSKA, H.; KÓZKA, M.; KANECKA, A. Determination of mercury in sewage sludge by direct slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta B**, v.60, p.409-413, 2005.

BARALKIEWICZ, D.; GRAMOWSKA, H.; GOŁDYN, R.; WASIAK, W.; KOWALCZEWSKA-MADURA, K. Inorganic and methyl-mercury speciation in sediments of the Swarzedzkie Lake. **Chemistry and Ecology**, v. 23, p.93-103, 2007.

BARBOSA, F., JR.; PALMER, C.D.; KRUG, F.J.; PARSONS, P.J. Determination of total mercury in whole blood by flow injection cold vapor atomic absorption spectrometry with room temperature digestion using tetramethylammonium hydroxide. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.19, p.1000-1005, 2004.

BETTINELLI, M.; SPEZIA, S.; BARONI, U.; BIZZARI, G. The use of reference materials in the fossil fuels quality control. **Mikrochimica Acta**, v.123, p.217-230, 1996.

BIN, H., GUIBIN, J. Analysis of organomercuric species in soils from orchards and wheat fields by capillary gas chromatography on-line coupled with atomic absorption spectrometry after in situ hydride generation and headspace solid phase microextraction. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.365, p.615-618, 1999.

BISINOTI, M.C.; JARDIM, W.F. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. **Química Nova**, v.27, p.593-600, 2004.

BISINOTI, M.C.; JARDIM, W.F.; BRITO JÚNIOR, J.L.; MALM, O.; GUIMARÃES, J.R. Um novo método para quantificar mercúrio orgânico ($Hg_{orgânico}$) empregando a espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio. **Química Nova**, v.29, 1169-1174, 2006.

BOUYSSIÈRE, B.; ORDÓÑEZ, Y.N.; LIENEMANN, C.; SHAUMLÖFFEL, D.; LOBINSKI, R. Determination of mercury in organic solvents and gas condensates by flow-injection - inductively coupled plasma mass spectrometry using a modified total consumption micronebulizer fitted with single pass spray chamber. **Spectrochimica Acta B**, v.61, p.1063-1068, 2006.

BRABO, E.S. **Geoquímica do mercúrio na bacia do rio Tapajós: do natural ao antropogênico.** 1^a ed. Ananindeua-PA: Ed. IEC, p.19, 2010.

BRANDÃO, G.P.; CAMPOS, R.C.; LUNA, A.S. Determination of mercury in gasoline by cold vapor atomic absorption spectrometry with direct reduction in microemulsion media. **Spectrochimica Acta B**, v.60, p.625-631, 2005.

BRITO, N.M.; JUNIOR, O.P.A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M.L. Validação de métodos analíticos: Estratégia e discussão. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v.13, p.129-146, 2003.

BROWN, T.L. , LEMAY, H.E.; BURSTEN B.E. **Química: A ciência central.** 9. ed. São Paulo: Ed. Prentice Hall, 2005.

BUSSAB, W.O.; MORETIN, P.A. **Estatística Básica.** 4. ed. São Paulo: Saraiva, 2003.

CANÁRIO, J.; ANTUNES, P.; LAVRADO, J.; VALE, C. Simple method for monomethylmercury determination in estuarine sediments. **Trends in Analytical Chemistry**, v.23, p.10-11, 2004.

CAPELLO, J.L.; LAVILLA, I. BENDICHO, C. Room temperature sonolysis-based advanced oxidation process for degradation of organomercurials: application to determination of inorganic and total mercury in waters by flow injection-cold vapor atomic absorption spectrometry. **Analytical Chemistry**, v.72, p.4979-4984, 2000.

CARRO; A.M.; NEIRA; I.; RODIL; R.; LORENZO, R.A. Speciation of mercury compounds by gas chromatography with atomic emission detection. Simultaneous optimization of a headspace solid-phase microextraction and derivatization procedure by use of chemometric techniques. **Chromatographia**, v.56, p.733-738, 2002.

CAVA-MONTESINOS, P.; DOMÍNGUEZ-VIDAL, A.; CERVERA, M.L.; PASTOR, A.; GUARDIA, M. On-line speciation of mercury in fish by cold vapour atomic fluorescence through ultrasound-assisted extraction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.19, p.1386-1390, 2004.

CERVENY, V.; HORVÁTH, M.; BROEKAERT, J.A.C. Determination of mercury in water samples by electrochemical cold vapor generation coupled to microstrip microwave induced helium plasma optical emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v.107, p.10-36, 2013.

CÉSAR, R.; COLONESE, J.; SILVA, M.; BERTOLINO, L.C.; CASTILHOS, Z.; EGLER, S.; POLIVANOV. H.; BIDONE, H.; PEREZ, D. Avaliação da ecotoxicidade de mercúrio em três tipos de solos utilizando ensaios ecotoxicológicos com oligoquetas. **Geochimica Brasiliensis**, v.24, p.3-12, 2010.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Decisão de diretoria Nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo./relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2014.

CHAGAS, A.L.S. **Economia de baixo carbono: avaliação de impactos de restrições e perspectivas tecnológicas**, Ribeirão Preto, 2012. Disponível em: http://www.bnDES.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bnDES_pt/Galerias/Arquivos/produtos/download/chamada_publica_baixo_carbono_Biocombustiveis.pdf. Acesso em: 11 fev. 2014.

CHEN, F.; JIANG, S. Determination of Hg and Pb in fuels by inductively coupled plasma mass spectrometry using flow injection chemical vapor generation. **Analytical Sciences**, v.25, p.1471-1476, 2009.

CLARO, F.A.; ITO, F.R.; BASTOS, F.M.; RIBEIRO, M.E. Mercúrio no amálgama odontológico: riscos da exposição, toxicidade e métodos de controle - Revisão da literatura. **Revista de Biociências**, v.9, p.47-54, 2003.

CLAUDINO, M.O.; SOUZA, C.C.; DONNICI, C.D.; BEINNER, M.A. ; SILVA, J.B.B. Universol a powerful solubilizing agent for sample solubilization: application for iron and zinc determination by GF AAS in human hair and serum. In: XIII ENCONTRO NACIONAL SOBRE CONTAMINANTES INORGÂNICOS - VIII SIMPÓSIO SOBRE ESSENCIALIDADE DE ELEMENTOS DA NUTRIÇÃO HUMANA, 2013, Ribeirão Preto. Livro de resumos do XIII ENCI, 2013. p. 108-110.

COLLASIOL, A.; POZEBON, D.; MAIA, S.M. Ultrasound assisted mercury extraction from soil and sediment. **Analytica Chimica Acta**, v.518, p.157-164, 2004.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento de safra brasileira : cana-de-açúcar. Agosto/2013. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_08_08_09_39_29_boletim_cana_portugues_-_abril_2013_1o_lev.pdf>. Acesso em: nov. 2013.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE . Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em:<<http://www.conama.br>>. Acesso em: 04 fev. 2014.

CONELLIS, R.; CARUSO, J.; CREWS, H.; HEUMANN, K. G. **Handbook of Elemental Speciation**. Vol. II, Ed. Wiley & Sons, 2005.

CORADIN, F.K.; POSSETTI, G.R.C.; KAMIKAWACHI, R.C.; MULLER, M.; FABRIS, J.L. Etched fiber bragg gratings sensors for water-ethanol mixtures: a comparative study. **Journal of Microwaves, Optoelectronics Electromagnetic Applications**, v.9, p.131-143, 2010.

DEDINA, J. Interference of volatile hydride forming elements in selenium determination by atomic-absorption spectrometry with hydride generation. **Analytical Chemistry**, v.54, p.2097-2102, 1982.

DEDINA, J.; TSALEV, D.L., **Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry**. New York: John Wiley & Sons, 1995.

DIAS, J.C.; KUBOTA, L.T.; NESTERENKO, P.N; DICINOSKI, G.W.; HADDAD, P.R. A new high-performance chelation in chromatographic system for the direct determination of trace transition metals in fuel ethanol. **Analytical Methods**, v.2, p.1565-1570, 2010.

DONNICI, C.L.; FERREIRA, K.; FERREIRA, W.; CARVALHO, L.A. ; RAMOS, J.M. M.; SILVA, J.B.B. Emprego de um novo reagente no preparo de suspensões para determinação de cobre em sangue por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. In: XVI ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 2011, Campos do Jordão. Resumos do XVI ENQA, 2011b.

DONNICI, C.L.; FERREIRA, K.; FERREIRA, W.; CARVALHO, L.A.; RAMOS, J. M.M.; SILVA, J.B.B. Estudo de um novo reagente para a solubilização de amostras de cosméticos e derivados do petróleo. Parte 3. In: XVI ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 2011, Campos do Jordão. XVI Livro de resumos do ENQA, 2011a.

D'ULIVO, A. Chemical vapor generation by tetrahydroborate(III) and other borane complexes in aqueous media. A critical discussion of fundamental processes and mechanisms involved in reagent decomposition and hydride formation. **Spectrochimica Acta B**, v.59, p.793-825, 2004.

D'ULIVO, A. Mechanism of generation of volatile species by aqueous boranes towards the clarification of most controversial aspects. **Spectrochimica Acta B**, v.65, p.360-375, 2010.

D'ULIVO, A. Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace elements determination (IUPAC Technical Report). **Spectrochimica Acta B**, 69, p.67-68, 2012.

D'ULIVO, A.; MESTER, Z.; MEJA, J.; STURGEON, R.E. Mechanism of generation of volatile hydrides by tetrahydroborate(III) derivatization: A mass spectrometric study performed with deuterium labeled reagents. **Spectrochimica Acta B**, v.60, p.423-438, 2005.

D'ULIVO, A.; MESTER, Z.; MEJA, J.; STURGEON, R.E. Mechanism of generation of volatile hydride of trace elements by aqueous tetrahydroborate(III). Mass spectrometric studies on reaction products and intermediates. **Analytical Chemistry**, v.79, p.3008-3015, 2007.

D'ULIVO, A.; ONOR, M.; SPINIELLO, R.; PITZALLIS, E. Mechanism involved in chemical vapor generation by aqueous tetrahydroborate(III) derivatization. Role of hexacyanoferrate(III) in plumbane generation, **Spectrochimica Acta B**, v.63, p.835-842, 2008.

EIDEN, R.; FALTER, R.; AUGUSTIN-CASTRO, B.; SCHÖLER, H.F. Distillation, on-line RP C18 preconcentration and HPLC-UV-PCO-CVAAS as a new combination for the determination of methylmercury in sediments and fish tissue. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v.357, p.439-44, 1997.

EVANS, O.; MCKEE, G.D. Determination of mercury(II) and organomercury compounds by reversed-phase liquid chromatography with reductive electrochemical detection. **Analyst**, v.113, p.243-246, 1988.

FALTER, R.; HINTELMANN, H.; QUEVAUVILLER, P. Conclusion of the workshop on "Sources of error in methylmercury determination during sample preparation, derivatisation and detection". **Chemosphere**, v.39, p.1039-1049, 1999.

FARIAS K.V.; AMORIM L.V.; LIRA H.L. Desenvolvimento de fluidos aquosos para aplicação em perfuração de poços de petróleo – Parte I. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.4.1, p.14-25, 2009.

FERREIRA, R.C.H.; APPEL, L.E. **Fontes e usos de mercúrio no Brasil**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1991.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FLORES, E.L.M. **Separação e pré-concentração on-line para especiação de Hg em chorume por FI-CVG AAS.** 2005. 97 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2005. Disponível em: <http://cascavel.cpd.ufsm.br/tede/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1428>. Acesso em: 15 abr. 2012.

FRANCO, D.P. Poema da Gratidão, Revista Cristã de Espiritismo. Disponível em: <http://www.rcespiritismo.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=611:poema-da-gratidao&Itemid=64>. Acesso em: 05 nov. 2013.

GOMES NETO, J.A.; ZARA, L.F.; ROCHA, J.C.; SANTOS, A.; DAKUZAKU, C.S.; NÓBREGA, J.A. Determination of mercury in agroindustrial samples by flow injection cold vapor atomic absorption spectrometry using ion exchange and reductive elution. **Talanta**, v.51, p.587-594, 2000.

GÓMEZ-ARIZA J.L., LORENZO F., GARCÍA-BARRERA T. Simultaneous determination of mercury and arsenic species in natural freshwater by liquid chromatography with on-line UV irradiation, generation of hydrides and cold vapor and tandem atomic fluorescence detection. **Journal Chromatographic**, v.1056, p.139-44, 2004.

GONÇALVES, C.; FÁVARO, D.I.T.; MELFI, A.J.; OLIVEIRA, S.M.B.; VASCONCELLOS, M.B.A.; FOSTIER, A.H.; GUIMARÃES, J. R.D.; BOULET, R.; FORTI, M.C. Evaluation of Mercury Levels in Sediment and Soil Samples from Vila Nova River Basin, in Amapá State, Brazil, Using Radiochemical Neutron Activation Analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 243, p. 789-796, 2000.

GONZÁLEZ, A.G.; HERRADOR, M.A. A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles. **Trends in Analytical Chemistry**, v.26, p.227-238, 2007.

GUO, T.; BAASNER, J. Determination of mercury in urine by flow injection cold vapour atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.278, p.189-196, 1993.

HATCH, W.R.; OTT, W.L. Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic absorption spectrometry. **Analytical Chemistry**, v.40, p.2085-2087, 1968.

HATZISTAVROS, V.S.; KALLITHRAKAS-KONTOS, N.G. X-ray fluorescence mercury determination using cation selective membranes at sub-ppb levels. **Analytica Chimica Acta**, v.809, p.25-29, 2014.

HELSBY, C.A. Development and application of the cold-vapour techniques for the determination of mercury in biological materials - A review. **Microchimica Acta**, v.65, p.307-320, 1976.

HIDEYOSHI, M.; TANAKA, H.; Shimomura, S. Atomic fluorescence spectrometry of mercury: Principles and developments. **Spectrochimica Acta**, v.50B, p.69-84, 1995.

HOLMES, P.; JAMES, K.A.F.; LEVY, L.S. Is low-level environmental mercury exposure of concern to human health ? **Science of the Total Environment**, v.408, p. 171-182, 2009.

HSDB - HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. Mercury. Disponível em: <<http://toxnet.nlm.nih.gov>>. Acesso em: 10 nov. 2013.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Disponível em: <<http://ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/mercurio-metalico-v2>>. Acesso em: 20 dez. 2013.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. rev. 2. Rio de Janeiro: INMETRO, 2007.

KAN, M.; WILLIE, S.N.; SCRIVER, C.; STURGEON, R.E. Determination of total mercury in biological samples using flow injection CVAAS following tissue solubilization in formic acid. **Talanta**, v.68, p.1259-1263, 2006.

KHOLMURODOV, K.; DUSHANOV, E.; YASUOKA, K.; KHALIL, H.; GALAL, A.; AHMED, S.; SWEILAM, N.; MOHARRAM, H. Molecular dynamics simulation of the interaction of ethanol-water mixture with a Pt surface. **Natural Science**, v.3, p.1011-1021, 2011.

KIMURA, Y.; MULLER, V.L. Mercury determination at the microgram level by a reduction-aeration method of concentration. **Analytical Chimica Acta**, v.27, p.325-331, 1962.

KODAMATANI, H.; TOMIYASU, T. Selective determination method for measurement of methylmercury and ethylmercury in soil/sediment samples using high-performance liquid chromatography–chemiluminescence detection coupled with simple extraction technique. **Journal of Chromatography A**, v.1288, p.155-159, 2013.

KOIRTYOHANN, S.R.; KHALIL, M. Variables in the determination of mercury by cold vapor atomic absorption. **Analytical Chemistry**, v.48, p.136-139, 1976.

KRATA, A.; PYRZYNSKA, K.; BULSKA, E. Use of solid-phase extraction to eliminate interferences in the determination of mercury by flow-injection CVAAS. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v.377, p.735-739, 2003.

LACERDA, L.D. Contaminação por mercúrio no Brasil: fontes industriais vs garimpo de ouro. **Química Nova**, v.20, p.196-199, 1997.

LACERDA, L.D.; MALM, O. Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas. **Estudos Avançados**. v.22, p.173-190, 2008.

LEAL-ACOSTA, M.L.; SHUMILIN, E.; MIRLEAN, N.; SAPOZHNIKO, D.; GORDEEV, V. Arsenic and mercury contamination of sediments of geothermal springs, Mangrove lagoon and the Santispac bight, Bahía Concepción, Baja California Peninsula. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.85, p. 609-613, 2010.

LEANER, J.; MASON, R.; MUKHERJEE, A.B.; STRACHER, G.; STREETS, D.G.; TELMER, K. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v.10, p.5951-5964, 2010.

LEE, J.D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1999.

LEEMARKERS, M.; BAEYENS, W.; QUEVAUVILLER, P. HORVART, M. Mercury in environmental samples: Speciation, artifacts and validation, **Trends in Analytical Chemistry**, v.24, p.383-393, 2005.

LOPES, W.L.; SANTELLI, R.E.; OLIVEIRA, E.P.; DE CARVALHO, M.F.B.; BEZERRA, M.A. Application of multivariate techniques in the optimization of a procedure for the determination of bioavailable concentrations of Se and As in estuarine sediments by ICP OES using a concomitant metals analyser as a hydride generator. **Talanta**, v.79, p.1276-1282, 2009.

LÓPEZ-GARCÍA, I.; SÁNCHEZ-MERLOS, M.; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, M. Determination of mercury in soils and sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry sampling. **Spectrochimica Acta B**, v.52; p.2085-2092, 1997.

MAGALHÃES, C.E.C.; ARRUDA, M.A.Z. Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras. **Química Nova**, v.21, p.487-495, 1998.

MAGOS, L. Selective atomic-absorption determination of inorganic mercury and methylmercury in undigested biological samples. **Analyst**, v.96, p.847-853, 1971.

MAO, Y.; LIU, G.; MEICHEL, G.; CAI, Y.; JIANG, G. Simultaneous speciation of monomethylmercury and monoethylmercury by aqueous phenylation and purge-and-trap preconcentration followed by atomic spectrometry detection. **Analytical Chemistry**; v.80, p.7163-7168, 2008.

MAPA - Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Relação das unidades produtoras cadastradas no Departamento da Cana-de-açúcar e Agronergia. Agosto 2013. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Agroenergia/Orientacoes_Tecnicas/Usinas%20e%20Destilarias%20Cadastradas/ADOS_PRODUTORES_23-08-2013.pdf> Acesso em: 10 set. 2013.

MEERAVALI, N.N.; KUMAR, S.J. The utility of a W-Ir permanent chemical modifier for the determination of Ni and V in emulsified fuel oils and naphta by transverse heated electrothermal atomic absorption spectrometer. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.16, p.527-532, 2001.

MICARONI, R.C.C.M.; BUENO, M.I.M.S.; JARDIM, W.F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte, **Química Nova**, v.23, p.487-495, 2000.

MIRANDA, M.R.; COELHO-SOUZA, S.A.; GUIMARÃES, J.R.D.; CORREIA, R.R.S.; OLIVEIRA, D. Mercúrio em sistemas aquáticos: Fatores ambientais que afetam a metilação. **Oecologia Brasilienses**, v.11, p.240-251, 2007.

MIZUNO, K.; MIYASHITA, Y.; SHINDO, Y. N.M.R and FT-IR studies of hydrogen bonds in ethanol-water mixtures. **The Journal of Physical Chemistry**, v.99, p.3225-3228, 1995.

MORITA, H.; TANAKA, H.; SHINOMOURA, S. Atomic fluorescence spectrometry of mercury: principles and developments. **Spectrochimica Acta B**, v.50, p.69-84, 1995.

MORITA, M.; YOSHINAGA, J.; EDMONDST, J.S. The Determination of mercury species in environmental and biological samples: Technical Report. **Pure & Applied Chemistry**, v.70, p.1585-1615, 1998.

MOURA, R.M. Agrotóxicos: heróis ou vilões? A face da questão que todos devem saber. **Anais da Academia Pernambucana de Ciência Agronômica**, v.4, p.23-49, 2007.

MUDAKAVI, J.R. Spectrophotometric determination of trace amounts of mercury with phenanthroline and eosin. **Analyst**, v.109, p.1577-1579, 1984.

NAGASAWA, I.; NAKAGAWA, Y.; NAGAFUJI,A. ; OKADA, T.; MIYASAKA, H. The microscopic viscosity of water-alcohol binary solvenst studied by ultrafast spectroscopy utilizing diffusive phenyl ring rotation of malachite green as a probe. **Journal of Molecular Structure**, v.735-736, p.217-223, 2005.

NASCIMENTO, E.S.; CHASIN A.A.M. **Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos**. Cadernos de Referência Ambiental, v.1, Salvador : CRA, 2001. Disponível em:<<http://www.seia.ba.gov.br/>>. Acesso: 20 jan. 2014.

NEVADO, J.J.; MARTÍN-DOIMEADIOS, R.C.; KRUPP, E.M.; BERNARDO, F.J.; FARIÑAS, N.R.; MORENO, M.J.; WALLACE, D.; ROPERO, M.J. Comparison of gas chromatographic hyphenated techniques for mercury speciation analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p.4545-4551, 2011.

OLIVEIRA, L.C.; BOTERO, W.G.; SANTOS, A.; CORDOVIL, M.C.O.; ROCHA, J.C.; SILVA, H.C. Influência das características físico-químicas dos solos no ciclo hidrobiogeoquímico do mercúrio na região do Rio Aracá - AM. **Química Nova**, v.34, p.1303-1308, 2011.

OLIVEIRA, L.C.; SERUDO, R.L.; BOTERO, W.G.; MENDONÇA, A.G.R.; SANTOS, A.; ROCHA, J.C.; CARVALHO NETO, F.S. Distribuição de mercúrio em diferentes solos da bacia do médio Rio Negro-AM. Influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio. **Química Nova**, v.30, p.274-280, 2007.

OLIVEIRA, M.D.R.O. Avaliação da contaminação do solo pela disposição inadequada de resíduos sólidos em Romaria-MG. 2012. 123 f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Civil. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2012. Disponível em: <<http://www.ppgec.feciv.ufu.br/sites/ppgec.feciv.ufu.br/files/Anexos?Bookpage?M%C3%BCnica%20Diene%20Rodrigues%20de%20Oliveira.pdf>>. Acesso em: 20 mai. 2013.

OLIVEIRA, M.F.; SACZK, A.A.; OKMURA, L.L.; STRADOTTO, N.R. Analytical methods employed at quality control of fuel ethanol. **Energy & Fuels**, v.23, p.4852-4859, 2009.

PACYNA, E.G.; PACYNA, J.M.; SUNDSETH, K.; MUNTHE, J.; KINDBOM, K.; WILSON, S.; STEENHUISEN, F.; MAXSON, P. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. **Atmospheric Environment**, v.44, p.2487-2499, 2010.

PARK, C.J.; DO, H. Determination of inorganic and total mercury in marine biological samples by cold vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry after tetramethylammonium hydroxide digestion. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.23, p.997-1002, 2008.

PEREIRA, L.A.; WINDMOLLER, C.C.; SILVA, J.B.B.; BORGES NETO, W. Solubilização alcalina de peixes e otimização multivariada para determinação de chumbo e manganês usando espectrometria de absorção atômica por forno de grafite. **Química Nova**, v.34, p.1167-1172, 2011.

PEREIRA, L.M. **Desenvolvimento de metodologia espectrométrica para determinação de metais em água, sedimentos e peixe empregando suspensões e solubilização alcalina**. 2010. 114 f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2010. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/SFSA-8ZRBW/tese_luciano_almeida.pdf?sequence=1>. Acesso em: 7 abr. 2012.

PEREIRA, R.C.C.; PASA, V.M.D. Effect of alcohol and copper content on the stability of automotive gasoline. **Energy & Fuels**, v.19, p.426-432, 2005.

PIRRONE, N.; CINNIRELLA, S.; FENG, X.; FINKELMAN, R.B.; FRIEDLI, H.R.; LEANER, J.; MASON, R.; MUKHERJEE, A.B.; STRACHER, G.B.; STREETS, D.G.; TELMER, K. Global mercury emission to the atmosphere from a anthropogenic and natural sources. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v.10, p.5951-5964, 2010.

POHL, P.; ZAPATA, I.J.; VOGES, E.; BINGS, N.H.; BROEKAERT, J.A.C. Comparison of the cold vapor generation using NaBH₄ and SnCl₂ as reducing agents and atomic emission spectrometry for the determination of Hg with a microstrip microwave induced argon plasma exiting from the wafer. **Microchimica Acta**, v.161, p.175-184, 2008.

POHL, P.; ZYRNICKI, W. Study of chemical and spectral interferences in the simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se and Sn by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.468, p.71-79, 2002.

PUK, R.; WEBER, J.H. Determination of mercury(II), monomethylmercury cation, dimethylmercury and diethylmercury by hydride generation, cryogenic trapping and atomic absorption spectrometry detection. **Analytica Chimica Acta**, v.292, p.175-183, 1994.

QUINTELA, B.L.B.; MARQUES, J.A.M.; COSTA, J.P.; SOUZAOURIVES, L.R.; ARAÚJO, S.S.C.; MACEDO, Y.H.A. Resinas condensáveis: Relato de uma caso clínico. **Sitientibus**, v.30 , p.165-172, 2004.

RAMALHOSA, E.; SEGADE, S.R.; PEREIRA, E.; VALE, C.; DUARTE, A. Microwave-assisted extraction for methylmercury determination in sediments by high performance liquid chromatography-cold vapour-atomic fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.16, p.643-64, 2001a.

RAMALHOSA, E.; SEGADE, S.R.; PEREIRA, E.; VALE, C.; DUARTE , A. Simple methodology for methylmercury and inorganic mercury determinations by high-performance liquid chromatography-cold vapour atomic fluorescence spectrometry E. **Analytica Chimica Acta**,v.448, p.135-143, 2001b.

RAVEN, K.P.; LOEPPERT, R.H. Trace element composition of fertilizers and soil amendments. **Journal of Environmental Quality**, v.26, p.551-557, 2009.

RIBEIRO, A.S.; VIEIRA, M.A.; CURTIUS, A.J. Determination of hydride forming elements (As, Sb, Se, Sn) and Hg in environmental reference materials as acid slurries by on-line hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry, **Spectrochimica Acta B**, v.59, p. 243-253, 2004.

RIBEIRO, F.A.L.; FERREIRA, M.M.C.; MORANO, S.C; SILVA, L.R.; SCHNEIDER, R.P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v.31, p.164-171, 2008.

RÍO-SEGADE, S.; BENDICHO, C. On-line high-performance liquid-chromatographic separation and cold vapor atomic absorption spectrometric determination of methylmercury and inorganic mercury. **Talanta**, v.48, p.477-484, 1999.

RÍO-SEGADE, S.; BENDICHO, C. Selective reduction method for separate determination of inorganic and total mercury in mussel tissue by flow-injection cold vapor technique. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.42, p.245-252, 1999.

RÍO-SEGADE, S.; TYSON, J. Determination of inorganic mercury and total mercury in biological and environmental samples by injection-cold vapor-atomic absorption spectrometry using borohydride as the sole reducing agent. **Spectrochimica Acta B**, v.58; p.797-807, 2003.

RIVARO, P.; IANNI, C.; SOGGIA, F.; FRACHE, R. Mercury speciation in environmental samples by cold vapour atomic absorption spectrometry with in situ preconcentration on a gold trap. **Microchimica Acta**, v.158, p.345-352, 2007.

ROBBINS, W.B.; CARUSO, J.A., Development of hydride generation methods for atomic spectroscopic analysis, **Analytical Chemistry**, v.51, p.889-899, 1979.

RODRIGUES, J.I.; TORRES, D.P.; SOUZA, V.C.O.; BATISTA, B.L.; SOUZA, S.S.; CURTIS, A.J.; JÚNIOR, F.B. Determination of total mercury and inorganic mercury in whole blood by cold vapor inductively coupled plasma spectrometry (CV ICP-MS) with alkaline sample preparation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.24, p.1414-1420, 2009.

SAINT'PIERRE, T.D.; FRESCURA, V.L.A.; CURTIUS, A.J. The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by ETV-ICP-MS using isotope dilution calibration. **Talanta**, v.68, p.957-962, 2006.

SAINT'PIERRE, T.D.; MARANHÃO, T.A.; FRESCURA, V.L.A.; CURTIUS, A.J. Determination of Cd and Pb in fuel ethanol by filter furnace electrothermal atomic absorption spectrometry. **Química Nova**, v. 31, p.1626-1630, 2008.

SANTOS, W.N.L.; DIAS, F.S.; REBOUÇAS, M.V.; PEREIRA, M.G.; LEMOS, V.A.; TEIXEIRA, L.S.G. Mercury determination in petroleum products by electrothermal atomic absorption spectrometry after in situ preconcentration using multiple injections. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.21, p.1327-1330, 2006.

SCHROEDER,W.H.; MUNTHE, J. Atmospheric mercury - an overview. **Atmospheric Environment**, v. 32, p.809-822, 1998.

SERAFOVSKI, I.; KARADJOVA, I.; SATFILOV, T.; CVTKOVIC, J. Determination of inorganic and methylmercury in fish by cold vapor atomic spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v.89, p.42-47, 2008.

SHAH, A.Q.; KAZI, T.G.; BAIG, J.A.; AFRIDI, H.I.; KANDHRO, G.A.; KHAN, S.; KOLACHI, N.F.; WADHWA, S.K. Determination of total mercury in muscle tissues of marine fish species by ultrasonic assisted extraction followed by cold vapor atomic absorption spectrometry. **Pakistan Journal of Analytical Environmental Chemistry** v.11, p.12-17, 2010.

SHAH, A.Q.; KAZI, T.G.; BAOG, J.A.;AFRIDI,H.J.; ARAIN, M.B Simultaneously determination of methyl and inorganic mercury by cold vapor vapour generation atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v.134, p.2345-2349, 2012.

SHI, J.B.; LIANG, L.N.; JIANG, G.B. Simultaneous determination of methylmercury and ethylmercury in rice by capillary gas chromatography coupled on-line with atomic fluorescence spectrometry. **Journal of AOAC International**, v.88, p.665-669, 2005.

SILVA, A.F.; BERNHARD, W.; CURTIUS, A.J. Noble metals as permanent chemical modifiers for the determination of mercury in environmental reference materials using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry and calibration against aqueous standarts. **Spectrochimica Acta B**, v.57, p. 2031-2045, 2002.

SILVA, C.S.; ORESTE, E.Q.; NUNES, A.M.; VIEIRA, M.A.; RIBEIRO, A.S. Determination of mercury in ethanol by photochemical vapor generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.27, p.689-694, 2012.

SILVA, F.A.; ALCÂNTARA, I.L.; ROLDAN, P.S.; PADILHA, C.C.F.; ARAÚJO, A.B.; VALENTE, J.P.S.; FLORENTINO, A.O.; PADILHA, P.M. Determination of Hg in water by CVAAS using 2-aminothiazole modified silica. **Eclética Química**, v.30, p.47-55, 2005.

SILVA, J.B.B., DONNICI, C.L.; FERREIRA, K.; FERREIRA, W.; CARVALHO, L.A.; RAMOS, J.M.M. Estudo de um novo reagente para a solubilização de amostras de origem animal. Parte 2. In: XVI ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 2011, Campos do Jordão. Livro de Resumos do XVI ENQA, 2011a.

SILVA, J.B.B.; DONNICI, C.L.; FERREIRA, K. ; FERREIRA, W.; CARVALHO, L.A.; RAMOS, J.M.M. Estudo de um novo reagente para solubilização de amostras de origem vegetal. Parte 1. In: XVI ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 2011, Campos do Jordão. Livro de Resumos do XVI ENQA, 2011b.

SILVA, M.A.S; GRIEBELE, N.P.R; BORGES, L.C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.11, p.108-114, 2007.

SILVA, M.F.; TÓTH, I.V.; RANGEL, A.O.S.S. Determination of mercury in fish by cold vapor atomic absorption spectrophotometry using a multicommutated flow injection analysis system. **Analytical Sciences**, v.22, p.861-864, 2006.

SINGHVI, R.; TURPIN, R., KALNICKY, D.J.; PATEL, J. Comparison of field and laboratory methods for monitoring metallic mercury vapor in indoor air. **Journal of Hazardous Materials**, v.83, p.1-10, 2001.

SMITH, A.E. Interferences in the determination of elements that form volatile hydrides with sodium borohydride using atomic-absorption spectrometry and the argon-hydrogen flame. **Analyst**, v.100, p.300-306, 1975.

SOUZA, C.C.; FABRINO, J.H.F.; BEINNER, M.A.; BORGES NETO, W.; CANGUSSU, S.D.; TAFURIA, W.L.; SILVA, J.B.B. Development and validation of methods for the determination of copper and iron in serum of dogs with canine visceral Leishmaniasis using multivariate optimization and GF AAS. **Analytical Methods**, v.5, p.3129-3135, 2013.

TAKASE; I., PEREIRA; H.B., LUNA; A.S., GRINBERG , P.; CAMPO, R.C., A geração química de vapor em espectrometria atômica. Review. **Química Nova**, v.25, p.1132-1144, 2002.

TAO, G.; WILLIE, S.N.; STURGEON, R.E. Determination of inorganic mercury in biological tissues by cold vapor atomic absorption spectrometry following tetramethylammonium hydroxide solubilization. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.14, p.1929-1931, 1999.

TAO, G.; WILLIE, S.N.; STURGEON, R.E. Determination of total mercury in biological tissues by flow injection cold vapour generation atomic absorption spectrometry following tetramethylammonium hydroxide digestion. **Analyst**, v.123, p.1215- 1218, 1998.

TINGGI, U.; CRAVEN, G.; Determination of total mercury in biological materials by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry After Microwave Digestion, **Microchemical Journal**, v.54, p.168-173, 1996.

TINÔCO, A.A.P.; AZEVEDO, I.C.A.D; MARQUES, E.A.G.; MOUNTER, A.H.; MARTINS, C.P; NASCENTES, R.; REIS, E.L; NATALINO, R. Avaliação de contaminação por mercúrio em Descoberto, MG, **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.15, p.305-314, 2010.

TONG, S. Stationary cold-vapor atomic absorption spectrometric method for mercury determination. **Analytical Chemistry**, v.50, p.412-414, 1978.

TORRES, D.P.; BORGES, D.L.; FRESCURA, V.L.A.; CURTIS, A.J. A simple and fast approach for the determination of inorganic and total mercury in aqueous slurries of biological samples using cold vapor atomic absorption spectrometry and in situ oxidation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.24, p.1119-1124, 2009a.

TORRES, D.P.; DITTERT, I.M.; HÖHN, H.; FRESCURA, V.L.A.; CURTIUS, A.J. Determination of mercury in gasoline diluted in ethanol by GF AAS after cold vapor generation, pre-concentration in gold column and trapping on graphite tube. **Microchemical Journal**, v.96, p.32-36, 2010.

TORRES, D.P.; FRESCURA, V.L.A.; CURTIUS, A.J. Simple determination fractionation in biological samples by CV AAS following microwave-assisted acid digestion or TMAH pre-treatment. **Microchemical Journal**, v.93, p.206-210, 2009b.

TORRES, D.P.; VIEIRA, M.A.; RIBEIRO A.S.; CURTIUS, A.J. Determination of inorganic and total mercury in biological samples treated with tetramethylammonium hydroxide by cold vapor atomic absorption spectrometry using different temperatures in the quartz cell. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.20, p.289-294, 2005.

TSALEV, D.; SPERLING, M.; WELZ, B. On-line microwave sample pre-treatment for hydride generation and cold vapour atomic absorption spectrometry. Part 1. The Manifold, **Analyst**, v.117, p.1729-1733, 1992a.

TSALEV, D.; SPERLING, M.; WELZ, B. On-line microwave sample pre-treatment for hydride generation and cold vapour atomic absorption spectrometry. Part 2. Chemistry and Applications. **Analyst**, v.117, p.1735-1741, 1992b.

URÍA, J.E.S.; SANZ-MEDEL, A. Inorganic and methylmercury speciation in environmental samples - Review. **Talanta**, v.47, p.509-524, 1998.

VANDERNOOT, V.A.; LAI; E.P.C. Determination of Mercury(II) in dithizone-impregnated latex microparticles by photochromism-induced photoacoustic spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v.64, p.3187-3190, 1992.

VARIAN, INC. Vapor Generation Accessory VGA 77. Operation Manual; Varian, Inc.: Mulgrave, Victoria, Australia, May 2004; Publication 8510104700. Disponível em: <<http://www.chem.agilent.com/Library/usermanuals/Public/1047.pdf>>. Acesso em: 15 nov. 2012.

VAZQUEZ, M.J.; CARRO, A.M.; LORENZO, R.A., CELA; R. Optimization of methylmercury microwave-assisted extraction from aquatic sediments. **Analytical Chemistry**, v.69, p.221-225, 1997.

VIDOTTI, E.C; ALMEIDA V.C.; OLIVEIRA C.C. Exploiting the bead injection concept for sequential determination of copper and mercury ions in river-water samples. **Talanta**, v.64, p.993-999, 2004.

VIEIRA, M.A.; RIBEIRO, A.S.; CURTIUS, A.J.; STURGEON, R.E.. Determination of total mercury and methylmercury in biological samples by photochemical vapor generation. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v.388, p. 837-847, 2007.

VOEBORLO, R.B.; MATSUYAMA; A.; ADIMADO; A.A.; AKAGI, H. Determination of methylmercury in marine and freshwater fish in Ghana using a combined technique of dithizone extraction and gas-liquid chromatography with electron capture detection. **Food Chemistry**, v.124, p.1244-1248, 2011.

WASSERMAN, J.C.; HACON, S.S.; WASSERMAN, M.A. O ciclo do mercúrio no ambiente amazônico. **Mundo & Vida**, v.2, p.46-53, 2001.

WELZ, B.; SCHUBERT-JACOBS, M. Mechanisms of transition metal interference in hydride generation atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.1, p.23-27, 1986.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**, 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

WOLLER, A.; GARRAUD, H.; MARTIN, F.; DONARD, O.F.X.; FODOR, P. Determination of total mercury in sediments by microwave-assisted digestion-flow injection-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 12, p.53-56, 1997.

WON, J.H.; PARK, J.Y.; LEE, T.G. Mercury emissions from automobiles using gasoline, diesel, and LPG. **Atmospheric Environment**, v.41, p.7547-7552, 2007.

YANO, Y.F. Correlation between surface and bulk-structures of alcohol-water mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.284, p.255-259, 2005.

YUN, Z.; HE B.; WANG, Z.; WANG, T.; JIANG, G. Evaluation of different extraction procedures for determination of organic Mercury species in petroleum by highperformance liquid chromatography coupled with cold vapor atomic fluorescence spectrometry. **Talanta**, v.106, p.60-65, 2013.

ZHANG,W.; XUE, J.; YANG, X.; WANG, S. Determination of inorganic and total mercury in seafood samples by a new ultrasound-assisted extraction system and cold vapor atomic fluorescence spectrometry. **Analytical Atomic Spectrometry**, v.26, p.2023-2029, 2011.

APÊNDICE

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS:

1. ARAUJO, C.S.T.; ALVES, V.N.; REZENDE, H.C.; ALMEIDA, I.L.S.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; TARLEY, C.R.T.; SEGATELLI; M.G.; COELHO, N.M.M. Characterization and use of *Moringa oleifera* seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents. **Water Science and Technology**, v.62, p.2198-2203, 2010.
2. ALMEIDA, I.L.S.; ANTONIOSI FILHO, N.R.; ALVES, M.I.R.; CARVALHO, B.G.; COELHO, N.M.M. Removal of BTEX from aqueous solution using *Moringa oleifera* seed cake. **Environmental and Technology**, v.33, p.1299-1305, 2012.
3. ALMEIDA, I.L.S.; COELHO, N.M.M. Direct determination of mercury in fuel alcohol by cold vapor generation coupled atomic absorption spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 26, p. 6003-6007, 2012.

- CAPÍTULO DE LIVRO PUBLICADOS EM PERIÓDICO:

1. ARAÚJO, C.S.T.; CARVALHO, D.C.; REZENDE, H.C.; ALMEIDA, I.L.S.; COELHO, L.M.; COELHO, N.M.M.; MARQUES, T.L.; ALVES, V.N. Bioremediation of waters contaminated with heavy metals using *Moringa oleifera* seeds as biosorbent. **Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches**. 1ed.: InTech, v. 10, p. 225-253, 2013.

- ARTIGOS ACEITOS EM PERIÓDICOS:

1. REZENDE, H.C. ; ALMEIDA, I.L.S.; MARQUES, T.L.; COELHO, L. M.; COELHO, N.M.M. Sample preparation methods focused on speciation of arsenic and selenium in food and environmental samples - Review. **Versita**, v.XX, p.XX, 2013.

- TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS:

1. OLIVEIRA, E.; COELHO, N.M.M. ; REZENDE, H.C.; RIBEIRO, G.C.; ALMEIDA, I.L.S. Tratamento dos resíduos químicos gerados nas aulas de Química Analítica Qualitativa da Universidade Federal de Uberlândia. 50º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, Cuiabá, 2010.
2. ALMEIDA, I.L.S.; COELHO, L.M.; COELHO, N.M.M.; ANTONIOSI FILHO, N.R.; CARVALHO, B.G. Avaliação da capacidade de adsorção da torta da semente da *Moringa oleifera* para BTEX em amostras aquosas. 5º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA AMBIENTAL, São Pedro, 2010.

3. OLIVEIRA, G.S.; ALMEIDA, I.L.S.; ALVES, V.N.; COELHO, N.M.M. Study on removal of Cu(II), Cd(II) and Co(II) using Moringa oleifera seeds cake and detection by FASS. 11th ELEVENTH RIO SIMPOSIUM ON ATOMIC SPECTROMETRY, Mar del Plata, Argentina, 2010. **Programa e Resumos**. University of Buenos Aires. p. 200.
4. ALMEIDA, I.L.S.; OLIVEIRA, E.; FREITAS, A.P.; COELHO, N.M.M. Avaliação da biodisponibilidade de Cr e Cu em sedimentos do Rio Uberabinha, Uberlândia-MG. 16º ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ESPECIAÇÃO QUÍMICA, São Pedro, 2010. **Programa e Resumos**. p.15.
5. OLIVEIRA, G.S.; ALVES, V.N.; ALMEIDA, I.L.S.; COELHO, N.M.M. Caracterização e uso da torta das sementes de Moringa oleifera para adsorção de cobre em solução aquosa, Revista Horizonte Científico. ANO INTERNACIONAL DA QUÍMICA, UBERLÂNDIA, 2011. **Programa e Resumos**. Universidade Federal de Uberlândia. p.31.
6. ALMEIDA, I.L.S.; OLIVEIRA, E.; FREITAS, A.P.; COELHO, N.M.M. Determinação dos teores biodisponíveis de Ni(II) e Zn(II) em sedimentos do Rio Uberabinha em Uberlândia-MG. 34ª REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Florianópolis, 2011. **Programa e Resumos**. p.37.
7. GOBBI, I.S.; MOSQUETTA, R.; RIBEIRO, G.C.; OLIVEIRA, G.S.; ALMEIDA, I.L.S.; COELHO, N.M.M. Remoção de níquel pela semente do Baru (*Dipteryx alata* Vog.) em matrizes aquosas. 34ª REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Florianópolis, 2011. **Programa e Resumos**. p.38.
8. ALVES, V.N.; OLIVEIRA, G.S.; ALMEIDA, I.L.S.; COELHO, N.M.M. Extração seletiva de cromo por fase sólida utilizando sementes de Moringa Oleifera como biosorvente. 34ª REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Florianópolis, 2011. **Programa e Resumos**. p.38.
9. MELO, D.; OLIVEIRA, V.; REZENDE, H.C.; ALMEIDA, I.L.S.; ALVES, V.N.; COELHO, N.M.M.; ALCÂNTARA, M.M.; ARAÚJO, C.S.T. Remoção de cádmio em resíduos químicos utilizando vagens da Moringa oleifera. In: 16º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, Campos do Jordão, 2011. **Programa e Resumos**. Universidade de São Paulo. p.78.
10. GOBBI, I.S.; OLIVEIRA, G.S.; ALMEIDA, I.L.S.; COELHO, N.M.M. Estudo de remoção de prata pelo carvão da casca da semente da Moringa oleifera. In: 16º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, Campos do Jordão, 2011. **Programa e Resumos**. Universidade de São Paulo. p.76.
11. OLIVEIRA, G.S.; GOBBI, I.S.; ALMEIDA, I.L.S.; COELHO, N.M.M. Avaliação da adsorção de íons ferro utilizando a torta das sementes de Moringa oleifera como bioadsorvente. In: 16º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, Campos do Jordão, 2011. **Programa e Resumos**. Universidade de São Paulo. p.76.
12. OLIVEIRA, G.S.; ALMEIDA, I.L.S.; ALVES, V.N.; COELHO, N.M.M. Caracterização e uso da torta das sementes de Moringa oleifera para adsorção de cobre em solução aquosa. In: 16º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, Campos do Jordão, 2011. **Programa e Resumos**. Universidade de São Paulo. p.76.

13. OLIVEIRA, E.; ALMEIDA, I.L.S.; COELHO, N.M.M. Aplicação do carvão da casca do baru na adsorção de cobre em amostras aquosas. In: 16º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, Campos do Jordão, 2011. **Programa e Resumos**. Universidade de São Paulo. p.77.
14. ALMEIDA, I.L.S.; COELHO, N.M.M. Determinação direta de mercúrio em álcool combustível por geração de vapor a frio acoplado a espectrometria de absorção atômica. In: 16º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, Campos do Jordão, 2011. **Programa e Resumos**. p.83.
15. OLIVEIRA, E.; ALMEIDA, I.L.S.; COELHO, N.M.M. Estudos preliminares dos parâmetros experimentais para pré-concentração de cádmio em amostras aquosas utilizando ponto nuvem. In: 5º CONGRESSO IBEROAMERICANO DE QUÍMICA ANALÍTICA E 2º CONGRESSO URUGUAIO DE QUÍMICA ANALÍTICA, Montevidéu, 2012. Facultad de Química. p.235.
16. GOBBI, I.S.; OLIVEIRA, G.S.; ALMEIDA, I.L.S.; BORGES, S.S.O.; COELHO, N.M.M. Adsorção de Cr(VI) pelo carvão da casca da semente da Moringa oleifera. In: 5º CONGRESSO IBEROAMERICANO DE QUÍMICA ANALÍTICA E 2º CONGRESSO URUGUAIO DE QUÍMICA ANALÍTICA, Montevidéu, 2012. Facultad de Química. p.230.
17. GOBBI, I.S.; OLIVEIRA, G.S.; ALMEIDA, I.L.S.; ACEVEDO, M.S.M.S.F.; COELHO, N.M.M. Uso do carvão da casca da semente da Moringa oleifera para adsorção de prata em amostras aquosas. In: 5º CONGRESSO IBEROAMERICANO DE QUÍMICA ANALÍTICA E 2º CONGRESSO URUGUAIO DE QUÍMICA ANALÍTICA, Montevidéu, 2012. Facultad de Química. p.225.
18. ALMEIDA, I.L.S.; COELHO, N.M.M. Avaliação do efeito de interferentes na determinação de mercúrio em álcool combustível por geração de vapor frio e espectrometria de absorção atômica. In: 5º CONGRESSO IBEROAMERICANO DE QUÍMICA ANALÍTICA E 2º CONGRESSO URUGUAIO DE QUÍMICA ANALÍTICA, Montevidéu, 2012. Facultad de Química. p.105.
19. ALMEIDA, I.L.S.; COELHO, N.M.M. Avaliação da influência do ultra-som na oxidação de metilmercúrio para determinação de mercúrio total por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV-AAS). 53º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, Rio de Janeiro, 2013. Associação Brasileira de Química.
20. ALMEIDA, I.L.S.; ROCHA, C.; OLIVEIRA, M.; COELHO, N.M.M. Avaliação da distribuição de Zn e Cu em solo de aterro de resíduos sólidos urbanos na cidade de Romaria-MG. 53º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, Rio de Janeiro, 2013. Associação Brasileira de Química.
21. REZENDE, H.C.; ALMEIDA, I.L.S.; COELHO, N.M.M.; SANTOS, D.M.; PEREIRA, A.G.; BUKZEM, A.L.; ASCHERI, D.P.R.; ARAÚJO, C.S.T. Bioassorção de Pb(II) utilizando sub-produto derivado da produção de cerveja. 53º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, Rio de Janeiro, 2013. Associação Brasileira de Química.

ANEXOS

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 9.2.2011 - DOU 10.2.2011

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP, no uso de suas atribuições, tendo em vista o disposto no art. 8º e nos seus incisos I e XVIII da Lei nº 9.478, de 06 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e com base na Resolução de Diretoria nº 114, de 8 de fevereiro de 2011,

Considerando que compete à ANP implementar a política nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis, com ênfase na garantia do suprimento de derivados de petróleo, gás natural e seus derivados e biocombustíveis, em todo o território nacional;

Considerando que cabe à ANP proteger os interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e oferta de produtos, bem como especificar a qualidade dos derivados de petróleo, gás natural e seus derivados e dos biocombustíveis;

Considerando o interesse do governo de incrementar a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional;

Considerando a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que define os Biocombustíveis como os combustíveis derivados de biomassa renovável para, dentre outras utilizações, uso em motores a combustão interna;

Considerando o percentual obrigatório de adição do álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível à gasolina;

Considerando a Resolução ANP nº 9, de 1º de abril de 2009, que amplia a nomenclatura do álcool etílico combustível para álcool etílico combustível ou etanol combustível; e

Considerando ser essencial a adoção de dispositivos regulatórios que evitem a comercialização de álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível como álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível, com vistas a reprimir práticas fraudulentas no mercado,

Resolve:

Art. 1º Ficam estabelecidas, por meio da presente Resolução, as especificações do álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível e do álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível, contidas no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução, e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializem o produto em todo o território nacional.

Art. 2º Fica vedada a comercialização de álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível e álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível que não se enquadrem nas especificações estabelecidas no Regulamento Técnico nº 3/2011, parte integrante desta Resolução.

Das Definições

Art. 3º Para efeito desta Resolução define-se:

I - Amostra-testemunha: amostra representativa de produto caracterizado por um Certificado da Qualidade, Boletim de Conformidade ou Boletim de Análise;

II - Boletim de Análise: documento utilizado para composição do Certificado da Qualidade e do Boletim de Conformidade, que contempla análise completa ou parcial da qualidade do produto a ser comercializado, emitido por laboratório pertencente ao agente econômico ou contratado por este;

III - Boletim de Conformidade: documento emitido pelo distribuidor, cujos resultados das características analisadas deverão estar enquadrados nos limites estabelecidos pelo Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução;

IV - Certificado da Qualidade: documento que comprova o atendimento do produto comercializado às especificações constantes desta regulamentação, emitido pelo fornecedor de etanol, firma inspetora, no caso de importação de etanol combustível, ou fornecedor de corante;

V - Distribuidor: pessoa jurídica, constituída sob as leis brasileiras, autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, etanol combustível, biodiesel e outros combustíveis automotivos;

VI - Etanol combustível: combustível destinado ao uso em motores Ciclo Otto e que possui como principal componente o etanol, especificado sob as formas de álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível e de álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível, produzido e/ou comercializado pelos agentes econômicos, conforme regulamentação da ANP;

VII - Etanol anidro combustível (EAC): álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível destinado ao distribuidor para compor mistura com gasolina A na formulação da gasolina C, em proporção definida por legislação aplicável, devendo ser comercializado conforme especificação contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução;

VIII - Etanol hidratado combustível (EHC): álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível destinado à venda no posto revendedor para o consumidor final, conforme especificação contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução;

IX - Corante: produto registrado na ANP e fornecido por fornecedor de corante, que confere coloração laranja ao etanol anidro combustível com intuito de diferenciá-lo do etanol hidratado combustível, especificado segundo a Tabela IV do Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução, que confere coloração laranja ao etanol anidro combustível;

X - Firma inspetora: pessoa jurídica credenciada pela ANP, nos termos de Resolução aplicável, sem vínculo societário ou econômico direto ou indireto com agentes que exerçam atividade regulada ou autorizada pela ANP, e que não exerce a representação de agentes que comercializem produtos regulados, para realização de atividades de controle da quantidade e da qualidade de produtos indicados pela ANP, e de adição de marcador aos produtos de marcação compulsória e de corante ao etanol anidro combustível, conforme regulamentos da ANP;

XI - Fornecedor de corante: pessoa jurídica, constituída sob as leis brasileiras, cadastrada na ANP e responsável pelo registro do corante para o etanol anidro combustível;

XII - Produtor: pessoa jurídica, constituída sob as leis brasileiras, cadastrada na ANP para as atividades de produção e comercialização de etanol combustível, conforme Resolução ANP nº 43, de 22 de dezembro de 2009, ou regulamento que venha a substituí-la;

XIII - Fornecedor de etanol: pessoa jurídica, constituída sob as leis brasileiras, cadastrada na ANP conforme Resolução ANP nº 43, de 22 de dezembro de 2009, ou regulamento que venha a substituí-la, que não seja enquadrado como importador;

XIV - Importador: pessoa jurídica, constituída sob as leis brasileiras, que adquire etanol combustível exclusivamente do mercado externo para comercialização no mercado interno;

XV - Navegação de cabotagem: navegação realizada entre portos ou pontos do território brasileiro, que utiliza a via marítima ou esta e as vias navegáveis interiores;

XVI - Amostragem em fluxo contínuo: amostragem em linhas que contém produto em movimento ou em tanques de armazenagem com carga contínua;

XVII - Amostragem em produto segregado: amostragem em produto estocado no tanque de armazenagem sem que nova carga seja recebida;

XVIII - Transportador aquaviário: pessoa jurídica ou consórcio de empresas, constituídas sob as leis brasileiras, que tenham por objeto o transporte aquaviário, que detenham Autorização de Operação para Empresa Brasileira de Navegação emitida pela Agência Nacional de Transportes Aquaviários (ANTAQ) para operar na navegação de cabotagem e que atendam as normas e regulamentos estabelecidos pela Autoridade Marítima Brasileira;

XIX - Transportador dutoviário: pessoa jurídica ou consórcio de empresas, constituídas sob as leis brasileiras, que operem instalações dutoviárias de transporte ou transferência;

XX - Volume certificado: quantidade de produto caracterizada por um Certificado da Qualidade;

Do Fornecedor de Etanol e do Importador

Art. 4º O fornecedor de etanol e o importador ficam obrigados a garantir a qualidade do etanol combustível a ser comercializado em todo o território nacional e a emitir o Certificado da Qualidade, cujos resultados deverão atender aos limites estabelecidos nas especificações constantes do Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução.

§ 1º No caso da importação de etanol combustível, a emissão do Certificado da Qualidade deverá ser realizada por firma inspetora contratada pelo importador, conforme regulamentação aplicável, o que não exclui a responsabilidade do importador sobre a qualidade do produto.

§ 2º Nos casos em que o fornecedor de etanol não adquirir produto físico em suas instalações no ato de comercialização, a garantia da qualidade e a emissão do Certificado da Qualidade caberão ao produtor responsável pelo armazenamento e entrega do etanol combustível.

§ 3º Os agentes econômicos tratados no § 2º serão co-responsáveis pela qualidade do produto e a identificação das partes nos documentos da qualidade é obrigatória.

§ 4º Após a emissão do Certificado da Qualidade, o fornecedor de etanol e o importador deverão manter o produto especificado.

§ 5º O produto somente poderá ser liberado para a entrega após análise e a emissão do respectivo Certificado da Qualidade.

§ 6º Para o produtor, quando a certificação do etanol combustível for realizada a partir de amostragem em fluxo contínuo, a emissão do Certificado da Qualidade deverá ser realizada em intervalos máximos de 12 horas, considerando o Volume Certificado a quantidade de produto transferida entre dois instantes de amostragem.

§ 7º O Certificado da Qualidade referente ao produto comercializado deverá conter:

I - os resultados dos ensaios de determinação das características especificadas com indicação dos métodos empregados e os respectivos limites constantes da especificação, conforme Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução;

II - a data e a hora da amostragem do produto para emissão do Certificado da Qualidade, o tanque de origem e a identificação do lacre da amostra-testemunha, previsto no art. 5º deste regulamento;

III - os resultados obtidos na última análise quinzenal, indicados no § 13 deste artigo, como valores de referência;

IV - o número do Certificado da Qualidade base composto com os resultados mencionados no inciso III deste parágrafo;

V - identificação própria por meio de numeração sequencial anual;

VI - assinatura do químico responsável pela qualidade do produto na empresa, inclusive quando emitido eletronicamente, conforme legislação vigente, com indicação legível de seu nome e número de inscrição no órgão de classe;

VII - indicação do laboratório responsável por cada ensaio efetuado e da identificação de cada Boletim de Análise utilizado para compor o respectivo Certificado da Qualidade, atentando ao disposto nos parágrafos 11 e 12 deste artigo.

§ 8º O Boletim de Análise deverá ser firmado pelo químico responsável pelos ensaios laboratoriais efetuados, inclusive quando emitido eletronicamente, conforme legislação vigente, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 9º O fornecedor de etanol e a firma inspetora deverão emitir um Certificado da Qualidade contendo todos os resultados das análises realizadas, inclusive quando forem utilizados resultados de mais de um laboratório para certificação de um Volume Certificado.

§ 10. O fornecedor de etanol e a firma inspetora somente poderão utilizar o Boletim da Análise como Certificado da Qualidade quando o mesmo for emitido por laboratório próprio e contemplar todas as características necessárias à certificação do produto.

§ 11. O fornecedor de etanol deverá comunicar previamente à ANP, por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio: www.anp.gov.br, as seguintes informações referentes aos laboratórios responsáveis pelas análises utilizadas para compor o Certificado da Qualidade:

I - razão social;

II - número de registro no Cadastro Nacional de Pessoa Jurídica (CNPJ);

III - número no conselho de classe;

IV - endereço completo;

V - métodos utilizados para realização das análises.

§ 12. As informações previstas no § 11 deverão ser enviadas em formato eletrônico, segundo orientações de preenchimento disponibilizadas no sítio: www.anp.gov.br.

§ 13. Os ensaios para determinação do teor de sulfato, ferro, cobre e sódio, requeridos nas especificações contidas no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução, deverão ser realizados pelo fornecedor de etanol, no mínimo, uma vez a cada quinze dias corridos.

§ 14. As análises do teor de sulfato, ferro e sódio somente são obrigatorias na emissão do Certificado da Qualidade para etanol hidratado combustível, o que não isenta responsabilidade por parte do fornecedor de etanol em atender o limite previsto na especificação para o etanol anidro combustível.

§ 15. A determinação do teor de cobre para certificação do etanol anidro combustível somente será necessária quando o produto for transportado ou produzido em plantas que possuam equipamentos ou linhas de cobre, bem como ligas que contenham este metal.

§ 16. No Certificado da Qualidade emitido pelo importador, não se aplica o disposto nos parágrafos 13, 14 e 15 e nos incisos III e IV do § 7º deste artigo, sendo obrigatória a realização dos ensaios de teor de sulfato, ferro, cobre e sódio.

§ 17. Além dos ensaios indicados no § 16 deste artigo, também cabe ao importador realizar de forma obrigatória o teor de metanol, teor de etanol e teor de água.

Art. 5º Deverão ser mantidas pelo fornecedor de etanol, em local protegido de luminosidade e de aquecimento, duas amostras-testemunhas de 1 (um) litro cada, representativas do Volume Certificado,

devidamente identificadas com o número do Certificado da Qualidade e de seu respectivo lacre.

§ 1º Cada amostra-testemunha deverá ser armazenada em recipiente de vidro, de polietereftalato de etila (PET) ou de polietileno de alta densidade (PEAD), translúcido de cor âmbar ou opaco, de 1 (um) litro de capacidade, com batoque e tampa plástica.

§ 2º O recipiente indicado no § 1º deste artigo deverá ser lacrado, com lacre de numeração controlada, que deixe evidências no caso de violação.

§ 3º Deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária:

I - as amostras-testemunha, pelo prazo mínimo de 2 meses, a contar da data de saída do produto das instalações do fornecedor de etanol;

II - o Certificado da Qualidade, acompanhado dos originais dos Boletins de Análise utilizados na sua composição, quando for o caso, pelo prazo mínimo de 12 meses, a contar da data de saída do produto das instalações do fornecedor de etanol.

§ 4º O Certificado da Qualidade deverá ser obrigatoriamente rastreável às suas respectivas amostras-testemunha.

§ 5º Fica dispensada a adição de corante às amostras-testemunha.

Art. 6º A documentação fiscal e o Documento Auxiliar da Nota Fiscal Eletrônica (DANFE), emitidos pelo fornecedor de etanol ou pelo importador, para fins de entrega do produto e referentes às operações de comercialização do mesmo, deverão indicar o número do Certificado da Qualidade e do lacre da amostra-testemunha correspondentes ao produto.

Parágrafo único. O produto, ao ser transportado, deverá ser acompanhado de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade.

Art. 7º O fornecedor de etanol deverá enviar mensalmente à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês subsequente à comercialização do produto, todas as informações constantes dos Certificados da Qualidade emitidos no mês referência e respectivos Volumes Certificados, por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio: www.anp.gov.br.

§ 1º O agente citado no caput deste artigo deverá enviar os dados, em formato eletrônico, segundo orientações de preenchimento disponibilizadas no sítio da ANP: www.anp.gov.br.

§ 2º Quando não houver comercialização de etanol combustível em um determinado mês, o fornecedor de etanol deverá enviar obrigatoriamente o formulário eletrônico informando esta situação.

Do Distribuidor

Art. 8º O distribuidor somente poderá adquirir etanol combustível cujo Certificado da Qualidade esteja de acordo com os dispositivos deste regulamento.

Parágrafo único. A cópia do Certificado da Qualidade recebida pelo distribuidor, no ato do recebimento do produto, deverá ficar à disposição da ANP pelo prazo mínimo de 12 (doze) meses, a contar da data de recebimento, para qualquer verificação julgada necessária.

Art. 9º Para o etanol hidratado combustível, o distribuidor deverá atestar a qualidade do produto a ser entregue ao revendedor varejista mediante emissão de Boletim de Conformidade com os resultados dos ensaios laboratoriais realizados em amostra representativa do mesmo.

§ 1º O produto somente poderá ser liberado para a entrega após a emissão do respectivo Boletim de Conformidade.

§ 2º O Boletim de Conformidade referente ao produto comercializado deverá:

I - conter os resultados de análise das seguintes características: aspecto, cor, massa específica, teor alcoólico, potencial hidrogeniônico e condutividade elétrica;

II - indicar os métodos empregados e os respectivos limites constantes da especificação, conforme Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução;

III - indicar o tanque e a data da amostragem de produto para emissão do Boletim de Conformidade;

IV - ter numeração sequencial anual;

V - ser firmado pelo químico responsável pela análise do produto, inclusive quando emitido eletronicamente, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 3º Em caso de produto proveniente de transporte dutoviário ou aquaviário, o Boletim de Conformidade deverá contemplar, adicionalmente, as características resíduo por evaporação e teor de hidrocarbonetos, o que não exclui atendimento em toda a cadeia.

§ 4º Além das características mencionadas no § 3º deste artigo, o Boletim de Conformidade também deverá conter a característica teor de cloreto no caso de etanol combustível oriundo de transporte aquaviário por navegação marítima, o que não exclui atendimento ao longo de toda a cadeia.

§ 5º A utilização de aditivos no etanol combustível é permitida desde que os aditivos utilizados estes

sejam registrados na ANP, conforme regulamentação vigente.

§ 6º Quando o etanol combustível for aditivado, a característica resíduo por evaporação poderá ser substituída pelo ensaio de goma lavada.

§ 7º As análises dos teores de metanol, sulfato, ferro, sódio e cobre não são obrigatorias para o etanol hidratado combustível, entretanto os limites previstos na especificação contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução, devem ser atendidos.

§ 8º Deverá ficar à disposição da ANP, pelo prazo mínimo de 12 (doze) meses, a contar da data de comercialização do produto, o Boletim de Conformidade que trata este artigo acompanhado, quando for o caso, dos originais dos Boletins de Análise utilizados na sua composição, para qualquer verificação julgada necessária.

§ 9º O Boletim de Conformidade poderá ser assinado digitalmente, conforme legislação vigente.

§ 10. Embora a emissão do Boletim de Conformidade não seja obrigatoria para o etanol anidro combustível, os limites previstos na especificação contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução, devem ser atendidos.

Art. 10. A documentação fiscal e o Documento Auxiliar da Nota Fiscal Eletrônica (DANFE), emitidos pelo distribuidor, para fins de entrega do produto e referente às operações de comercialização deste, deverão indicar o número do Boletim de Conformidade correspondente ao produto.

Parágrafo único. O produto, ao ser transportado, deverá ser acompanhado de cópia legível de seu Boletim de Conformidade.

Da Adição de Corante

Art. 11. Produtor, firma inspetora, transportador dutoviário e transportador aquaviário deverão adicionar corante ao etanol anidro combustível antes da comercialização do produto, observando-se cada disposição específica tratada nesta Resolução.

§ 1º A aquisição do corante e sua adição ao etanol anidro combustível ficam restritas aos agentes mencionados no caput deste artigo.

§ 2º O corante para adição ao etanol anidro combustível deverá ter registro na ANP e atender à especificação estabelecida na Tabela IV, contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução.

§ 3º A adição de corante ao etanol anidro combustível ficará diferida no caso de transporte de etanol anidro combustível em dutos, bem como em transporte aquaviário por navegação de cabotagem, cabendo ao transportador dutoviário ou aquaviário adicionar o corante antes da entrega do produto ao distribuidor.

§ 4º No caso de importação de etanol anidro combustível, fica o importador obrigado a contratar firma inspetora credenciada na ANP para efetuar a adição do corante, antes da entrega do produto ao distribuidor.

§ 5º No caso de entrega de etanol anidro combustível por fornecedor de etanol diverso de produtor, fica este agente obrigado a contratar firma inspetora credenciada na ANP para efetuar a adição de corante, antes da entrega do produto ao distribuidor.

Art. 12. Fica vedada a adição de qualquer corante ao etanol hidratado combustível.

Art. 13. Somente poderá ser comercializado corante para etanol anidro combustível cujo registro junto à ANP tenha sido publicado da União (DOU).

Parágrafo único. O fornecimento do corante somente poderá ser exercida por fornecedor de corante.

Art. 14. A solicitação de cadastro como fornecedor de corante e de registro do corante para etanol anidro combustível deverá ser efetuada mediante o encaminhamento à ANP de:

I - ficha cadastral como fornecedor de corante, no caso de a empresa não ser cadastrada, com indicação de representante da empresa junto à ANP, conforme modelo constante do sítio da ANP, www.anp.gov.br, devidamente preenchido;

II - formulário de Registro de Corante para etanol anidro combustível, conforme modelo que constante do sítio da ANP, www.anp.gov.br, devidamente preenchido;

III - ficha de Informações de Segurança de Produto Químico (FISPQ), em língua portuguesa, firmada por químico responsável, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe, conforme norma ABNT NBR 14725 - Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos;

IV - um frasco de cor âmbar ou opaco, apropriado para acondicionamento do corante a ser registrado, devidamente identificado, contendo 200 mL do produto.

Art. 15. As empresas atualmente detentoras de registro de corante para etanol anidro combustível deverão renovar seu cadastro e registro do produto na ANP, conforme as novas disposições.

Parágrafo único. Fica concedido o prazo de 180 (cento e oitenta) dias, a contar da data de publicação desta Resolução, para o atendimento às disposições previstas no caput deste artigo.

Art. 16. É vedado o uso do registro emitido para o corante como forma de propaganda do produto, em qualquer veículo de comunicação.

Art. 17. O corante deverá ser adicionado ao etanol anidro combustível obrigatoriamente em uma concentração de 15 mg/L.

Art. 18. A ANP poderá solicitar ao fornecedor de corante, quando julgar necessário, amostras e informações adicionais acerca do produto em processo de registro ou já registrado, bem como ter acesso e inspecionar as instalações em que este seja produzido e armazenado, coletando amostras e verificando a documentação fiscal referente à comercialização do corante e de suas matérias-primas.

Art. 19. As empresas fornecedoras de corante para o etanol anidro combustível deverão certificar a qualidade do produto a ser comercializado por meio da emissão de Certificado da Qualidade, cujos resultados devem atender aos limites estabelecidos na especificação constantes no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução.

§ 1º A especificação indicada na Tabela IV do Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução, deverá ser atendida no ato da comercialização do produto.

§ 2º O Certificado da Qualidade do corante deverá:

I - conter os resultados de todas as características indicadas na Tabela IV do Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução com a indicação dos respectivos limites da especificação;

II - indicar a data da amostragem do produto para emissão do Certificado da Qualidade;

III - ter numeração sequencial anual;

IV - ser firmado pelo químico responsável pela análise do produto, inclusive quando emitido eletronicamente, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe;

V - apresentar o número de registro na ANP e a marca comercial do produto.

§ 3º Deverá ficar à disposição da ANP, pelo prazo mínimo de 12 (doze) meses, a contar da data de comercialização do produto, o Certificado da Qualidade correspondente ao produto para qualquer verificação julgada necessária.

§ 4º Fica concedido ao fornecedor de corante para o etanol anidro combustível o prazo de 180 (cento e oitenta) dias, a contar da data de publicação desta Resolução, para atendimento às exigências quanto à emissão de Certificado da Qualidade.

Art. 20. Para manutenção do registro do corante, o fornecedor deverá encaminhar à ANP, anualmente, entre as datas de 1º a 31 de janeiro, as seguintes informações:

I - Nome do produto;

II - Número de registro na ANP;

III - Pedido de manutenção do registro segundo o Formulário de Registro de Corante para etanol anidro combustível, conforme modelo que consta no sítio da ANP, www.anp.gov.br, devidamente preenchido.

Art. 21. O fornecedor de corante deverá enviar mensalmente à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês subsequente à comercialização do produto, a indicação da quantidade em massa do corante comercializado com cada produtor, firma inspetora, transportador dutoviário ou transportador aquaviário.

Parágrafo único. Os dados deverão ser enviados, em formato eletrônico, segundo orientações de preenchimento disponibilizadas no sítio da ANP: www.anp.gov.br.

Art. 22. O registro de corante de que trata esta Resolução será cancelado nos seguintes casos:

I - extinção da empresa, judicial ou extrajudicialmente;

II - por requerimento da empresa interessada;

III - pelo não atendimento à disposições estabelecidas por esta Resolução, em especial nos arts. 11, 15, 16, 17, 19, 20 e 21;

IV - a qualquer tempo, quando houver fundadas razões de interesse público, justificadas pela autoridade competente ou que as atividades executadas estejam em desacordo com as demais legislações vigentes.

§ 1º O cancelamento apresentado nos incisos III e IV deste artigo serão aplicados quando comprovada infração do agente, em processo administrativo, com garantia do contraditório e ampla defesa.

§ 2º No caso da ANP tomar conhecimento de que a empresa encontra-se em situação de irregularidade perante os órgãos da administração pública federal, estadual, distrital ou municipal, encarregados da arrecadação de tributos e da fiscalização dos contribuintes, poderá, de forma motivada, cancelar o registro concedido, quando comprovada pela autoridade competente, em processo administrativo, com garantia do contraditório e ampla defesa, a existência de fundadas razões de interesse público.

Da Dispensa da Adição de Corante

Art. 23. Fica dispensada a adição de corante ao etanol anidro combustível destinado à exportação.

Art. 24. O produtor ou importador poderão ser dispensados de adicionar o corante ao etanol anidro combustível destinado ao mercado interno, somente quando o produto for destinado para movimentação em dutos ou em transporte aquaviário por navegação de cabotagem, devendo ser observado o § 3º do art. 11 da presente Resolução.

§ 1º A dispensa de que trata o caput deste artigo será condicionada à avaliação da ANP, observados os seguintes procedimentos:

I - Encaminhamento pelo transportador dutoviário ou aquaviário, em nome do produtor ou importador de etanol anidro combustível, de solicitação de dispensa de adição de corante;

II - A solicitação indicada no inciso anterior deverá ser encaminhada por meio de fax, conforme orientações indicadas no sítio: www.anp.gov.br;

III - No ato da solicitação das referidas dispensas, deverão ser informados os volumes comercializados, discriminados por:

a) produtor ou importador;

b) firma inspetora contratada, quando for o caso;

c) por distribuidor;

d) por centro coletor de produto, quando for o caso;

e) por duto, por ponto de recepção e por ponto de entrega, no caso de transporte dutoviário; e

f) por navio, balsa ou barco, por ponto de embarque e por ponto de recepção, no caso de transporte aquaviário.

§ 2º A ANP terá, no mínimo, sete dias úteis, a contar da data de recebimento da solicitação na ANP, para avaliar e, de acordo com o caso, expedir o aceite da dispensa em tela.

Art. 25. O produtor, o distribuidor, o transportador dutoviário e o transportador aquaviário deverão enviar mensalmente à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês subsequente ao carregamento do produto, informações sobre o volume transportado de etanol anidro combustível sem corante, por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio da ANP: www.anp.gov.br.

Parágrafo único. As informações citadas no caput deste artigo deverão ser enviadas, em formato eletrônico, os dados relativos aos volumes corrigidos para a temperatura de 20 °C e discriminados segundo orientações de preenchimento disponibilizadas no sítio da ANP: www.anp.gov.br.

Das Disposições Gerais

Art. 26. A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter o fornecedor de etanol, importador, firma inspetora, fornecedor de corante, transportador dutoviário ou aquaviário, distribuidor, posto revendedor e outros agentes participantes na movimentação de etanol anidro combustível corado ou não corado e etanol hidratado combustível à inspeção técnica da qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostras de etanol para análise em laboratório da ANP ou por ela contratado.

§ 1º Esta inspeção técnica poderá ser executada diretamente pela ANP com apoio de entidade contratada ou órgão competente sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto na qualidade e confiabilidade das atividades de que trata esta Resolução.

§ 2º Os agentes econômicos ficam obrigados a apresentar documentação comprobatória das atividades envolvidas no controle da qualidade do etanol combustível e do corante, caso sejam solicitados.

Art. 27. Os Postos Revendedores ficam obrigados a fixar nas bombas de etanol hidratado combustível, para perfeita visualização do consumidor, adesivo com logotipo da ANP e com o dizer: "Consumidor, este etanol hidratado combustível não poderá ser comercializado se possuir coloração alaranjada ou aspecto diverso de límpido e isento de impurezas.".

Parágrafo único. O texto indicado no caput deste artigo deverá ser escrito em fonte de cor vermelha, do tipo Arial, de tamanho 42 e com fundo branco.

Das Disposições Finais

Art. 28. O não atendimento ao disposto nesta Resolução ou o desvio de etanol anidro combustível sem corante para outros destinos não contemplados por este regulamento sujeita o infrator às penalidades previstas na Lei nº [9.847](#), de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº [11.097](#), de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº [2.953](#), de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal. Dec. 2953 (31/2007)

Art. 29. Os casos não contemplados nesta Resolução serão objeto de análise e deliberação pela Diretoria da ANP.

Art. 30. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 31. Ficam revogadas a Portaria ANP nº 126, de 08 de agosto de 2002, e a Resolução ANP nº 36, de 06 de dezembro de 2005.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 3/2011

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao etanol anidro combustível e ao etanol hidratado combustível, nacional ou importado, e estabelece as suas especificações.

2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do etanol combustível deverá ser feita mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e/ou normas da ASTM International.

Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade, fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento, devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados.

A análise deverá ser realizada em amostra representativa do produto, coletada segundo as normas ABNT NBR 5764 - Amostragem de Produtos Químicos Industriais Líquidos de uma só Fase, ASTM D4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products ou ASTM E300 - Practice for Sampling Industrial Chemicals.

Nas Tabelas I e II estão dispostos, respectivamente, os métodos ABNT e ASTM a serem considerados neste regulamento.

Tabela I - Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 5992	Álcool etílico e suas misturas com água - Determinação da massa específica e do teor alcoólico - Método do densímetro de vidro.
NBR 8644	Álcool etílico combustível - Determinação do teor de resíduo por evaporação.
NBR 9866	Álcool etílico - Determinação da acidez total.
NBR 10422	Álcool etílico - Determinação da concentração de sódio - Método da fotometria de chama.
NBR 10547	Álcool etílico - Determinação da condutividade elétrica.
NBR 10891	Álcool etílico hidratado - Determinação do pH - Método potenciométrico.
NBR 10894	Álcool etílico - Determinação da concentração de cloreto e sulfato - Método dacromatografia de íons.
NBR 11331	Álcool etílico - Determinação da concentração de ferro e cobre - Método da espectrofotometria de absorção atômica.
NBR 13993	Álcool etílico combustível - Determinação do teor de gasolina.
NBR 15531	Álcool etílico - Determinação do teor de água - Método volumétrico de Karl Fischer
NBR 15639	Álcool etílico e suas misturas com água - Determinação da massa específica e do teor alcoólico - Método da densimetria eletrônica.
NBR 15888	Etanol - Determinação do teor de água - Método coulométrico de Karl Fischer.

Tabela II - Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
D381	Gum Content in Fuels by Jet Evaporation.
D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter.

D5501	Determination of Ethanol Content of Denatured Fuel Ethanol by Gas Chromatography.
D7319	Total and Potential Sulfate and Inorganic Chloride in Fuel Ethanol by Direct Injection Suppressed Ion Chromatography.
D7328	Determination of Total and Potential Inorganic Sulfate and Total Inorganic Chloride in Fuel Ethanol by Ion Chromatography Using Aqueous Sample Injection.
E203	Water Using Volumetric Karl Fischer Titration.
E1064	Water in Organic Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration.

3. Especificações

Na Tabela III estão dispostas as especificações do etanol anidro combustível e do etanol hidratado combustível.

As características presentes nas especificações contidas na Tabela III deste Regulamento Técnico deverão ser determinadas conforme a publicação mais recente de cada método de ensaio.

Tabela III - Especificações do etanol anidro combustível (EAC) e o etanol hidratado combustível (EHC)
(1)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		EAC	EHC	NBR	ASTM
Aspecto	-	Límpido e Isento de Impurezas (LII)		Visual	
Cor	-	(2) (3)		Visual	
Acidez total, máx.(em miligramas de ácido acético)	mg/L	30		9866	-
Condutividade elétrica, máx.	µS/m	350		10547	-
Massa específica a 20ºC (4) (5) (6)	kg/m3	791,5máx.	807,6 a 811,0	5992 e 15639	D4052
Teor alcoólico (5) (6) (7) (8)	% volume	99,6 mín.	95,1 a 96,0	5992 e 15639	-
	% massa	99,3 mín.	92,5 a 93,8		
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0	10891	-
Teor de etanol, mín. (9)	% volume	98,0	94,5	-	D5501
Teor de água, máx. (9) (10)	% volume	0,4	4,9	15531 15888	E203
Teor de metanol, máx. (11)	% volume	1		cromatografia	
Resíduo por evaporação, máx. (12) (13)	mg/100 mL	5		8644	-
Goma Lavada (12) (13)	mg/100 mL	5		-	D381
Teor de hidrocarbonetos, máx. (12)	% volume	3		13993	-
Teor de cloreto, máx. (12) (14)	mg/kg	1		10894	D7328 D7319
Teor de sulfato, máx. (14) (15)	mg/kg	4		10894	D7328 D7319
Teor de ferro, máx. (14) (15)	mg/kg	5		11331	-

Teor de sódio, máx. (14) (15)	mg/kg	2		10422	-
Teor de cobre, máx. (15) (16)	mg/kg	0,07	-	11331	-

(1) A ANP poderá acrescentar características adicionais, métodos complementares e/ou impor novos limites às especificações dispostas na Tabela III, deste Regulamento Técnico, para o caso de etanol combustível produzido a partir de métodos ou processos distintos ao da rota fermentativa, que utiliza o caldo e/ou melaço de cana-de-açúcar como matéria-prima.

(2) Laranja após adição do corante especificado segundo a Tabela IV deste Regulamento Técnico.

(3) Não pode conter qualquer corante e, em caso de dúvidas, uma amostra do produto deve ser analisada em laboratório quanto à presença de corante.

(4) Os limites mínimo para a massa específica e máximo para o teor alcoólico do etanol hidratado combustível serão, respectivamente, de 805,0 kg/m³ e 96,6 % em volume (94,7 % massa) na importação, distribuição e revenda do produto, somente quando o teor de hidrocarbonetos for maior do que zero e menor do que o limite permitido, ficando inalterados os respectivos limites superior e inferior.

(5) Será aceita a comercialização de etanol hidratado combustível com limites de massa específica de 799,8 a 802,7 kg/m³ e de teor alcoólico de 95,5 a 96,5 % massa (97,1 a 97,8 % volume), o qual deverá atender aos demais requisitos da qualidade exigidos para o etanol hidratado combustível, sendo permitida, nesse caso, a utilização da nomenclatura etanol hidratado combustível premium.

(6) No caso de etanol hidratado combustível premium, ou seja, o que atender aos limites indicados na nota 5 desta especificação, será aceita a comercialização com limites de massa específica de 796,4 a 802,7 kg/m³ e de teor alcoólico de 95,5 a 97,7 % massa (97,1 a 98,6 % volume) na importação, distribuição ou revenda, quando o teor de hidrocarbonetos for maior do que zero e menor do que o limite permitido.

(7) A unidade °INPM é equivalente à unidade % massa para o teor alcoólico.

(8) Para o etanol anidro combustível, quando o teor de hidrocarbonetos for maior do que zero e menor do que o limite permitido, o item teor alcoólico não será considerado para a importação, distribuição e revenda.

(9) Análise obrigatória quando o etanol combustível for originado de importação, bem como em caso de dúvida quanto da possibilidade de contaminação por metanol ou outros produtos ou por solicitação da ANP.

(10) No caso de etanol anidro combustível importado a metodologia ASTM E1064 poderá ser utilizada para determinação do teor de água.

(11) A análise do teor de metanol para etanol combustível somente é obrigatória na certificação de produto pelo importador e em caso de dúvida quanto da possibilidade de contaminação por metanol, o que não isenta de responsabilidade cada agente econômico que comercializa o combustível em atender o limite previsto na especificação ao longo de toda a cadeia.

(12) Análise obrigatória na importação, distribuição e revenda, não sendo exigida esta para emissão do Certificado da Qualidade pelo fornecedor de etanol, sendo a determinação do teor de cloreto obrigatória apenas no caso de transporte aquaviário por navegação marítima.

(13) No caso de etanol combustível aditivado a determinação da característica resíduo por evaporação poderá ser substituída pela de goma lavada na emissão do Certificado da Qualidade ou do Boletim de Conformidade.

(14) A análise dos teores de cloreto, sulfato, ferro e sódio para etanol anidro combustível somente são obrigatórias na certificação pelo importador, o que não isenta de responsabilidade cada agente econômico que comercializa o combustível em atender os limites previstos na especificação ao longo de toda a cadeia.

(15) O fornecedor de etanol deverá transcrever no Certificado da Qualidade, para o etanol hidratado combustível, o resultado obtido na última determinação quinzenal, conforme previsto no § 13 do art. 4º da presente Resolução.

(16) Item obrigatório somente quando o etanol anidro combustível for produzido, armazenado ou transportado em equipamentos ou linhas que contenham ligas metálicas compostas por cobre, conforme § 14 do art. 4º.

Na Tabela IV estão relacionadas as especificações do corante a ser adicionado ao etanol anidro combustível.

Tabela IV - Especificação do corante a ser adicionado ao etanol anidro combustível

CARACTERÍSTICA	ESPECIFICAÇÃO	MÉTODO
Estado físico	Líquido	visual
Família química - Color index	Solvent Red 19 ou Solvent Red 164	-
	Solvent Yellow 174 ou Solvent Yellow 175	-
Cor	Laranja	Visual
Absorvância a 420 nm	0,150 a 0,190	
Absorvância a 530 nm	0,100 a 0,135	
Solubilidade	Solúvel em etanol anidro combustível e in-	(16)

(16) A absorvância, que deve ser determinada em amostra contendo 15 mg/L do corante em etanol anidro combustível, e a solubilidade devem ser avaliadas considerando metodologia descrita em procedimento disponibilizado no sítio da ANP: www.anp.gov.br.



imprimir

"Este texto não substitui o publicado no Diário Oficial da União"



**MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE
CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE**

RESOLUÇÃO Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009

Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, no uso das atribuições e competências que lhe são conferidas pelo art. 8º, inciso VII, da Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, tendo em vista o disposto em seu Regimento Interno, e

Considerando a necessidade de prevenção da contaminação do solo visando à manutenção de sua funcionalidade e a proteção da qualidade das águas superficiais e subterrâneas;

Considerando que a existência de áreas contaminadas pode configurar sério risco à saúde pública e ao meio ambiente;

Considerando a necessidade de prevenir a contaminação do subsolo e das águas subterrâneas que são bens públicos e reservas estratégicas para o abastecimento público e o desenvolvimento ambientalmente sustentável;

Considerando a necessidade de estabelecer critérios para definição de valores orientadores para a prevenção da contaminação dos solos e de definir diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas;

Considerando que a Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, impõe ao poluidor e ao degradador a obrigação de recuperar e/ou indenizar danos causados;

Considerando que a Lei nº 10.406, de 10 de janeiro de 2002, determina, em seu art. 1.228, § 1º, que o direito de propriedade deve ser exercido de modo que sejam preservados a flora, a fauna, as belezas naturais, o equilíbrio ecológico e o patrimônio histórico e artístico, bem como evitada a poluição do ar e das águas; e

Considerando a necessidade de estabelecimento de procedimentos e critérios integrados entre os órgãos da União, dos Estados, do Distrito Federal e dos Municípios em conjunto com a sociedade civil organizada, para o uso sustentável do solo, de maneira a prevenir alterações prejudiciais que possam resultar em perda de sua funcionalidade, resolve:

**CAPÍTULO I
DAS DISPOSIÇÕES GERAIS**

Art. 1º Esta resolução dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

Parágrafo único. Na ocorrência comprovada de concentrações naturais de substâncias químicas que possam causar risco à saúde humana, os órgãos competentes deverão desenvolver ações específicas para a proteção da população exposta.

Art. 2º Esta Resolução não se aplica em áreas e solos submersos no meio aquático marinho e estuarino.

Art. 3º A proteção do solo deve ser realizada de maneira preventiva, a fim de garantir a manutenção da sua funcionalidade ou, de maneira corretiva, visando restaurar sua qualidade ou recuperá-la de forma compatível com os usos previstos.

Parágrafo único. São funções principais do solo:

I - servir como meio básico para a sustentação da vida e de habitat para pessoas, animais, plantas e outros organismos vivos;

II - manter o ciclo da água e dos nutrientes;

III - servir como meio para a produção de alimentos e outros bens primários de consumo;

IV - agir como filtro natural, tampão e meio de adsorção, degradação e transformação de substâncias químicas e organismos;

V - proteger as águas superficiais e subterrâneas;

VI - servir como fonte de informação quanto ao patrimônio natural, histórico e cultural;

VII - constituir fonte de recursos minerais; e

VIII - servir como meio básico para a ocupação territorial, práticas recreacionais e propiciar outros usos públicos e econômicos.

Art. 4º As diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas abrangem o solo e o subsolo, com todos seus componentes sólidos, líquidos e gasosos.

Art. 5º Os critérios para prevenção, proteção e controle da qualidade das águas subterrâneas observarão a legislação específica.

Art. 6º Para efeito desta Resolução são adotados os seguintes termos e definições:

I - Avaliação de risco: processo pelo qual são identificados, avaliados e quantificados os riscos à saúde humana ou a bem de relevante interesse ambiental a ser protegido;

II - Avaliação preliminar: avaliação inicial, realizada com base nas informações históricas disponíveis e inspeção do local, com o objetivo principal de encontrar evidências, indícios ou fatos que permitam suspeitar da existência de contaminação na área;

III - Bens a proteger: a saúde e o bem-estar da população; a fauna e a flora; a qualidade do solo, das águas e do ar; os interesses de proteção à natureza/paisagem; a infra-estrutura da ordenação territorial e planejamento regional e urbano; a segurança e ordem pública;

IV - Cenário de exposição padronizado: padronização do conjunto de variáveis relativas à liberação das substâncias químicas de interesse, a partir de uma fonte primária ou secundária de contaminação; aos caminhos de exposição e às vias de ingresso no receptor considerado, para derivar os valores de investigação, em função dos diferentes usos do solo;

V - Contaminação: presença de substância(s) química(s) no ar, água ou solo, decorrentes de atividades antrópicas, em concentrações tais que restrinjam a utilização desse recurso ambiental para os usos atual ou pretendido, definidas com base em avaliação de risco à saúde humana, assim como aos bens a proteger, em cenário de exposição padronizado ou específico;

VI - Fase livre: ocorrência de substância ou produto imiscível, em fase separada da água;

VII - Ingresso diário tolerável: é o aporte diário tolerável a seres humanos de uma substância presente no ar, na água, no solo ou em alimentos ao longo da vida, sem efeito deletério comprovado à saúde humana;

VIII - Investigação confirmatória: etapa do processo de identificação de áreas contaminadas que tem como objetivo principal confirmar ou não a existência de substâncias de origem antrópica nas áreas suspeitas, no solo ou nas águas subterrâneas, em concentrações acima dos valores de investigação;

IX - Investigação detalhada: etapa do processo de gerenciamento de áreas contaminadas, que consiste na aquisição e interpretação de dados em área contaminada sob investigação, a fim de entender a dinâmica da contaminação nos meios físicos afetados e a identificação dos cenários específicos de uso e ocupação do solo, dos receptores de risco existentes, dos caminhos de exposição e das vias de ingresso;

X - Limite de Detecção do Método-LDM - menor concentração de uma substância que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, pelo método utilizado;

XI - Limite de Quantificação Praticável-LQP - menor concentração de uma substância que pode ser determinada quantitativamente, com precisão e exatidão, pelo método utilizado;

XII - Limite de Quantificação da Amostra-LQA - LQP ajustado para as características específicas da amostra analisada;

XIII - Monitoramento: medição ou verificação, que pode ser contínua ou periódica, para acompanhamento da condição de qualidade de um meio ou das suas características;

XIV - Nível Tolerável de Risco à Saúde Humana, para Substâncias Carcinogênicas: probabilidade de ocorrência de um caso adicional de câncer em uma população exposta de 100.000 indivíduos;

XV - Nível Tolerável de Risco à Saúde Humana, para Substâncias Não Carcinogênicas: aquele associado ao ingresso diário de contaminantes que seja igual ou inferior ao ingresso diário tolerável a que uma pessoa possa estar exposta por toda a sua vida;

XVI - Perigo: Situação em que estejam ameaçadas a vida humana, o meio ambiente ou o patrimônio público e privado, em razão da presença de agentes tóxicos, patogênicos, reativos, corrosivos ou inflamáveis no solo ou em águas subterrâneas ou em instalações, equipamentos e construções abandonadas, em desuso ou não controladas;

XVII - Remediação: uma das ações de intervenção para reabilitação de área contaminada, que consiste em aplicação de técnicas, visando a remoção, contenção ou redução das concentrações de contaminantes;

XVIII - Reabilitação: ações de intervenção realizadas em uma área contaminada visando atingir um risco tolerável, para o uso declarado ou futuro da área;

XIX - Regional: toda ocorrência que envolva dois ou mais estados;

XX - Risco: é a probabilidade de ocorrência de efeito(s) adverso(s) em receptores expostos a contaminantes;

XXI - Valores Orientadores: são concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a qualidade e as alterações do solo e da água subterrânea;

XXII - Valor de Referência de Qualidade-VRQ: é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos;

XXIII - Valor de Prevenção-VP: é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais de acordo com o art. 3º.

XXIV - Valor de Investigação-VI: é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

CAPÍTULO II

DOS CRITÉRIOS E VALORES ORIENTADORES DE QUALIDADE DO SOLO

Art. 7º A avaliação da qualidade de solo, quanto à presença de substâncias químicas, deve ser efetuada com base em Valores Orientadores de Referência de Qualidade, de Prevenção e de Investigação.

Art. 8º Os VRQs do solo para substâncias químicas naturalmente presentes serão estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes dos Estados e do Distrito Federal, em até 04 anos após a publicação desta Resolução, de acordo com o procedimento estabelecido no Anexo I.

§ 1º Nas regiões limítrofes entre unidades federativas, cujos solos tenham características semelhantes, os respectivos órgãos ambientais deverão estabelecer VRQs comuns.

§ 2º Os órgãos ambientais, a seu critério e quando tecnicamente justificado, poderão estabelecer VRQs para substâncias orgânicas naturalmente presentes, listadas ou não no Anexo II.

Art. 9º Serão adotados como VPs os valores apresentados no Anexo II, os quais foram estabelecidos com base em ensaios de fitotoxicidade ou em avaliação de risco ecológico.

Art. 10. Serão adotados como VIs, os valores apresentados no Anexo II, os quais foram derivados com base em avaliação de risco à saúde humana, em função de cenários de exposição padronizados para diferentes usos e ocupação do solo.

Art. 11. A requerimento dos órgãos ambientais competentes, quando tecnicamente justificado e aprovado pelo CONAMA, poderão ser revistos os VPs e VIs estabelecidos nesta Resolução,

bem como serem estabelecidos VPs e VIs estaduais ou regionais para substâncias químicas listadas ou não no Anexo II, com base na mesma metodologia e garantindo o mesmo nível de risco.

Art. 12. As substâncias não listadas no Anexo II, quando necessária sua investigação, terão seus valores orientadores definidos pelo órgão ambiental competente.

Art. 13. Ficam estabelecidas as seguintes classes de qualidade dos solos, segundo a concentração de substâncias químicas:

I - Classe 1 - Solos que apresentam concentrações de substâncias químicas menores ou iguais ao VRQ;

II - Classe 2 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP;

III - Classe 3 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VP e menor ou igual ao VI; e

IV - Classe 4 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VI.

CAPÍTULO III

DA PREVENÇÃO E CONTROLE DA QUALIDADE DO SOLO

Art. 14. Com vista à prevenção e controle da qualidade do solo, os empreendimentos que desenvolvem atividades com potencial de contaminação dos solos e águas subterrâneas deverão, a critério do órgão ambiental competente:

I - implantar programa de monitoramento de qualidade do solo e das águas subterrâneas na área do empreendimento e, quando necessário, na sua área de influência direta e nas águas superficiais; e

II - apresentar relatório técnico conclusivo sobre a qualidade do solo e das águas subterrâneas, a cada solicitação de renovação de licença e previamente ao encerramento das atividades.

§ 1º Os órgãos ambientais competentes publicarão a relação das atividades com potencial de contaminação dos solos e das águas subterrâneas, com fins de orientação das ações de prevenção e controle da qualidade do solo, com base nas atividades previstas na Lei nº 10.165, de 27 de dezembro de 2000.

§ 2º O programa de monitoramento para as águas subterrâneas, bem como o relatório técnico, mencionados nos incisos I e II, deverão ser estabelecidos observadas as ações implementadas no âmbito do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos-SINGREH.

Art. 15. As concentrações de substâncias químicas no solo resultantes da aplicação ou disposição de resíduos e efluentes, observada a legislação em vigor, não poderão ultrapassar os respectivos VPs.

Art. 16. São procedimentos para avaliação das concentrações de substâncias químicas e controle da qualidade do solo, dentre outros:

I - realização de amostragens e ensaios de campo ou laboratoriais, de acordo com os artigos 16, 17 e 18;

II - classificação da qualidade do solo conforme artigo 12; e

III - adoção das ações requeridas conforme estabelecido no artigo 19.

Art. 17. Para atendimento desta Resolução nas amostragens, análises e controle de qualidade para caracterização e monitoramento do solo e das águas subterrâneas deverão ser observadas, no mínimo, as seguintes diretrizes:

I - adotar procedimentos de coleta, manuseio, preservação, acondicionamento e transporte de amostras de acordo com normas nacionais e internacionais, respeitando-se os prazos de validade;

II - realizar as análises físicas, químicas, físico-químicas e biológicas, utilizando-se metodologias que atendam às especificações descritas em normas reconhecidas internacionalmente;

III - no caso do limite de quantificação da amostra - LQA ser maior do que o LQP, o LQA será aceito para atendimento desta resolução, desde que tecnicamente justificado;

IV - caso a substância seja identificada na amostra em concentração entre o limite de detecção do método - LDM e o LQA, o fato deverá ser reportado no laudo analítico com a nota de que a concentração não pode ser determinada com confiabilidade;

V - no caso de áreas submetidas à aplicação de produtos agrotóxicos, o momento da coleta deve ter correspondência com o período de carência dos mesmos; e

VI - no caso de aplicação de fertilizantes, o momento da coleta da amostra deverá estar correlacionado à colheita do produto, quando houver.

Art. 18. Os resultados das análises devem ser reportados em laudos analíticos contendo, no mínimo:

I - identificação do local da amostragem, data e horário de coleta e entrada da amostra no laboratório, anexando a cadeia de custódia;

II - indicação do método de análise utilizado para cada parâmetro analisado;

III - os LQAs, para cada parâmetro analisado;

IV - os resultados dos brancos do método e rastreadores ("surrogates");

V - as incertezas de medição para cada parâmetro; e

VI - ensaios de adição e recuperação dos analitos na matriz ("spike").

Parágrafo único. Outros documentos, tais como cartas-controle, cromatogramas, resultados obtidos em ensaios de proficiência e em amostras certificadas, podem ser solicitados a qualquer tempo pelo órgão ambiental competente.

Art. 19. As análises para caracterização e monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea deverão ser realizadas em laboratórios acreditados pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial-INMETRO para os parâmetros de interesse.

Parágrafo único. Por um prazo de cinco anos serão admitidas análises realizadas por instituição aceita pelos órgãos ambientais ou de recursos hídricos, para os respectivos parâmetros de interesse.

Art. 20. Após a classificação do solo deverão ser observados os seguintes procedimentos de prevenção e controle da qualidade do solo:

I - Classe 1: não requer ações;

II - Classe 2: poderá requerer uma avaliação do órgão ambiental, incluindo a verificação da possibilidade de ocorrência natural da substância ou da existência de fontes de poluição, com indicativos de ações preventivas de controle, quando couber, não envolvendo necessariamente investigação;

III - Classe 3: requer identificação da fonte potencial de contaminação, avaliação da ocorrência natural da substância, controle das fontes de contaminação e monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea; e

IV - Classe 4: requer as ações estabelecidas no Capítulo IV.

CAPÍTULO IV

DAS DIRETRIZES PARA O GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS

Art. 21. São princípios básicos para o gerenciamento de áreas contaminadas:

I - a geração e a disponibilização de informações;

II - a articulação, a cooperação e integração interinstitucional entre os órgãos da União, dos estados, do Distrito Federal e dos municípios, os proprietários, os usuários e demais beneficiados ou afetados;

III - a gradualidade na fixação de metas ambientais, como subsídio à definição de ações a serem cumpridas;

IV - a racionalidade e otimização de ações e custos;

V - a responsabilização do causador pelo dano e suas consequências; e,

VI - a comunicação de risco.

Art. 22. O gerenciamento de áreas contaminadas deverá conter procedimentos e ações voltadas ao atendimento dos seguintes objetivos:

- I - eliminar o perigo ou reduzir o risco à saúde humana;
- II - eliminar ou minimizar os riscos ao meio ambiente;
- III - evitar danos aos demais bens a proteger;
- IV - evitar danos ao bem estar público durante a execução de ações para reabilitação; e
- V - possibilitar o uso declarado ou futuro da área, observando o planejamento de uso e ocupação do solo.

Art. 23. Para o gerenciamento de áreas contaminadas, o órgão ambiental competente deverá instituir procedimentos e ações de investigação e de gestão, que contemplem as seguintes etapas, conforme ilustrado no Anexo III:

I - Identificação: etapa em que serão identificadas áreas suspeitas de contaminação com base em avaliação preliminar, e, para aquelas em que houver indícios de contaminação, deve ser realizada uma investigação confirmatória, as expensas do responsável, segundo as normas técnicas ou procedimentos vigentes.

II - Diagnóstico: etapa que inclui a investigação detalhada e avaliação de risco, as expensas do responsável, segundo as normas técnicas ou procedimentos vigentes, com objetivo de subsidiar a etapa de intervenção, após a investigação confirmatória que tenha identificado substâncias químicas em concentrações acima do valor de investigação.

III - Intervenção: etapa de execução de ações de controle para a eliminação do perigo ou redução, a níveis toleráveis, dos riscos identificados na etapa de diagnóstico, bem como o monitoramento da eficácia das ações executadas, considerando o uso atual e futuro da área, segundo as normas técnicas ou procedimentos vigentes.

Art. 24. Será considerada Área Suspeita de Contaminação – AS, pelo órgão ambiental competente, aquela em que, após a realização de uma avaliação preliminar, forem observados indícios da presença de contaminação ou identificadas condições que possam representar perigo.

Art. 25. Será declarada Área Contaminada sob Investigação – AI, pelo órgão ambiental competente, aquela em que comprovadamente for constatada, mediante investigação confirmatória, a contaminação com concentrações de substâncias no solo ou nas águas subterrâneas acima dos valores de investigação.

Parágrafo único. Quando a concentração de uma substância for reconhecida pelo órgão ambiental competente como de ocorrência natural, a área não será considerada contaminada sob investigação, entretanto será necessária à implementação de ações específicas de proteção à saúde humana pelo poder público competente.

Art. 26. Será declarada Área Contaminada sob Intervenção-ACI, pelo órgão ambiental competente, aquela em que for constatada a presença de substâncias químicas em fase livre ou for comprovada, após investigação detalhada e avaliação de risco, a existência de risco à saúde humana.

Art. 27. Será declarada Área em Processo de Monitoramento para Reabilitação-AMR, pelo órgão ambiental competente, aquela em que o risco for considerado tolerável, após a execução de avaliação de risco.

§ 1º Nas situações em que a existência de determinada AI ou ACI possa implicar em impactos significativos aos recursos ambientais, o gerenciamento do risco poderá se basear nos resultados de uma avaliação de risco ecológico, a critério do órgão ambiental competente.

§ 2º Na impossibilidade de execução de uma avaliação de risco ecológico, em uma determinada área, o órgão ambiental competente deverá estabelecer valores específicos e metas para subsidiar a reabilitação da área utilizando-se de metodologia tecnicamente justificada.

§ 3º Em caso de identificação de fase livre, a avaliação de risco deverá ser efetuada após a sua eliminação ou redução a níveis mínimos estabelecidos a critério do órgão ambiental competente, com base nos recursos tecnológicos disponíveis, sem prejuízo à implementação das etapas de gerenciamento das outras fontes de contaminação da área.

Art. 28. No caso da identificação de condição de perigo, em qualquer etapa do gerenciamento, deverão ser tomadas ações emergenciais compatíveis para a eliminação desta condição e a continuidade da investigação e do gerenciamento.

Art. 29. Após a declaração de AI ou ACI, o órgão ambiental competente, em conjunto com os demais órgãos envolvidos, deverá adotar medidas cabíveis para resguardar os receptores do risco já identificados nestas etapas.

Art. 30. Os órgãos ambientais competentes devem planejar suas ações, observando, para a priorização, os seguintes aspectos:

- I - população potencialmente exposta;
- II - proteção dos recursos hídricos; e
- III - presença de áreas de interesse ambiental.

Art. 31. Para o gerenciamento de áreas contaminadas, os VIs para água subterrânea são os listados no Anexo II, definidos com base em risco à saúde humana.

§ 1º Para substâncias não listadas e nas áreas onde as condições naturais apresentem valores anômalos para as substâncias químicas, o órgão ambiental competente, em conjunto com órgão gestor de recursos hídricos, deverá definir ações específicas para cada caso.

§ 2º Na hipótese da revisão da legislação específica que define os padrões de potabilidade para risco à saúde humana, os valores previstos no Anexo II ficam automaticamente alterados.

Art. 32. Para o cumprimento dos procedimentos e ações no gerenciamento de áreas contaminadas, o órgão ambiental competente deverá:

- I - definir, em conjunto com outros órgãos, ações emergenciais em casos de identificação de condições de perigo;
- II - definir os procedimentos de identificação e diagnóstico;
- III - avaliar o diagnóstico ambiental;
- IV - promover a comunicação de risco após a declaração da área como contaminada sob intervenção;
- V - avaliar, em conjunto com outros órgãos, as propostas de intervenção da área;
- VI - acompanhar, em conjunto com outros órgãos, as ações emergenciais, de intervenção e de monitoramento;
- VII - avaliar a eficácia das ações de intervenção; e
- VIII - dar ampla publicidade e comunicar a situação da área ao proprietário, ao possuidor, ao Cartório de Registro de Imóveis da Comarca onde se insere o imóvel, bem como ao cadastro imobiliário das prefeituras e do Distrito Federal.

Parágrafo único. No desenvolvimento das ações deverão ser observados os usos preponderantes, o enquadramento e os planos de recursos hídricos.

Art. 33. Para fins de reabilitação da área contaminada, o proprietário informará o uso pretendido à autoridade competente que decidirá sobre sua viabilidade ambiental, com fundamento na legislação vigente, no diagnóstico da área, na avaliação de risco, nas ações de intervenção propostas e no zoneamento do uso do solo.

Art. 34. Os responsáveis pela contaminação da área devem submeter ao órgão ambiental competente proposta para a ação de intervenção a ser executada sob sua responsabilidade, devendo a mesma, obrigatoriamente, considerar:

- I - o controle ou eliminação das fontes de contaminação;
- II - o uso atual e futuro do solo da área objeto e sua circunvizinhança;
- III - a avaliação de risco à saúde humana;
- IV - as alternativas de intervenção consideradas técnica e economicamente viáveis e suas consequências;
- V - o programa de monitoramento da eficácia das ações executadas; e

VI - os custos e os prazos envolvidos na implementação das alternativas de intervenção propostas para atingir as metas estabelecidas.

Parágrafo único. As alternativas de intervenção para reabilitação de áreas contaminadas poderão contemplar, de forma não excludente, as seguintes ações:

I - eliminação de perigo ou redução a níveis toleráveis dos riscos à segurança pública, à saúde humana e ao meio ambiente;

II - zoneamento e restrição dos usos e ocupação do solo e das águas superficiais e subterrâneas;

III - aplicação de técnicas de remediação; e

IV - monitoramento.

Art. 35. Após a eliminação dos riscos ou a sua redução a níveis toleráveis, a área será declarada, pelo órgão ambiental competente, como área em processo de monitoramento para reabilitação – AMR.

Art. 36. Após período de monitoramento, definido pelo órgão ambiental competente, que confirme a eliminação do perigo ou a redução dos riscos a níveis toleráveis, a área será declarada pelo órgão ambiental competente como reabilitada para o uso declarado – AR.

Art. 37. Os órgãos ambientais competentes, quando da constatação da existência de uma área contaminada ou reabilitada para o uso declarado, comunicarão formalmente:

I - ao responsável pela contaminação;

II - ao proprietário ou ao possuidor da área contaminada ou reabilitada;

III - aos órgãos federais, estaduais, distrital e municipais de saúde, meio ambiente e de recursos hídricos;

IV - ao poder público municipal;

V - à concessionária local de abastecimento público de água; e

VI - ao Cartório de Registro de Imóveis da Comarca onde se insere determinada área, bem como ao cadastro imobiliário das prefeituras e do Distrito Federal.

Parágrafo único. Deverão ser criados pelo Poder Público mecanismos para comunicação de riscos à população adequados aos diferentes públicos envolvidos, propiciando a fácil compreensão e o acesso à informação aos grupos social e ambientalmente vulneráveis.

Art. 38. Os órgãos ambientais competentes, observando o sigilo necessário, previsto em lei, deverão dar publicidade principalmente em seus portais institucionais na rede mundial de computadores, às informações sobre áreas contaminadas identificadas e suas principais características, na forma de um relatório que deverá conter no mínimo:

I - a identificação da área com dados relativos à toponímia e georreferenciamento, características hidrogeológicas, hidrológicas e fisiografia;

II - a(s) atividade(s) poluidora(s) ativa(s) e inativa(s), fonte poluidora primária e secundária ou potencial, extensão da área afetada, causa da contaminação (acidentes, vazamentos, disposição inapropriada do produto químico ou perigoso, dentre outros);

III - as características das fontes poluidoras no que se refere à disposição de resíduos, armazenamento de produtos químicos e perigosos, produção industrial, vias de contaminação e impermeabilização da área;

IV - a classificação da área em AI, ACI, AMR e AR;

V - o uso atual do solo da área e seu entorno, ação em curso e pretérita;

VI - os meios afetados e concentrações de contaminantes;

VII - a descrição dos bens a proteger e distância da fonte poluidora;

VIII - os cenários de risco e rotas de exposição;

IX - as formas de intervenção; e

X - as áreas contaminadas críticas

§ 1º As informações previstas no caput deverão ser tornadas disponíveis pelos órgãos estaduais de meio ambiente ao IBAMA, o qual definirá e divulgará, em seu portal institucional, forma de apresentação e organização sistematizada das informações.

§ 2º O IBAMA implementará módulo no sistema de informação institucional, que tornará públicas as informações enviadas pelos órgãos estaduais de meio ambiente, na forma organizada e sistematizada necessária.

§ 3º As informações constantes do relatório mencionado no caput constituirão o Banco de Dados Nacional sobre Áreas Contaminadas.

CAPÍTULO V

DAS DISPOSIÇÕES FINAIS E TRANSITÓRIAS

Art. 39. Os critérios e procedimentos estabelecidos nesta Resolução não se aplicam a substâncias radioativas.

Parágrafo único. No caso de suspeitas ou evidências de contaminação por substâncias radioativas o órgão ambiental notificará a Comissão Nacional de Energia Nuclear-CNEN.

Art. 40. Esta Resolução deverá ser revista após 5 (cinco) anos contados a partir da sua publicação.

Art. 41. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação.

CARLOS MINC
Presidente do Conselho

ANEXO I

PROCEDIMENTO PARA O ESTABELECIMENTO DE VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE SOLOS

Os valores de referência de qualidade (VRQs) para as substâncias inorgânicas de ocorrência natural no solo são estabelecidos a partir de interpretação estatística dos resultados analíticos obtidos em amostras coletadas nos principais tipos de solo do Estado, conforme as etapas descritas abaixo.

1 - Seleção dos tipos de solo

Identificar os tipos de solo em cada estado, com base em critérios tais como o material de origem do solo (litologia), relevo e clima, de modo a se obter um conjunto de tipos de solo que representem os compartimentos geomorfológicos, pedológicos, geológicos mais representativos do estado.

2- Seleção de parâmetros para caracterização do solo

Os parâmetros a serem determinados para caracterização do solo são: carbono orgânico, pH em água, capacidade de troca catiônica (CTC) e teores de argila, silte, areia e de óxidos de alumínio, ferro e manganês. Considerando as peculiaridades regionais, outros parâmetros poderão ser incluídos.

Em cada compartimento selecionado conforme o item 1 deverão ser definidas estações de amostragem, em trechos sem interferência antropogênica ou com interferência antropogênica desprezível, que devem ser distribuídas de modo a representar estatisticamente a área geográfica de ocorrência de cada tipo de solo.

A amostra de cada estação será do tipo composta, formada por subamostras de 10 (dez) pontos amostrais, obtidas na profundidade de 0-20 cm. Amostragens simples ou para outras profundidades poderão ser adotadas em função de especificidades regionais. As coordenadas geográficas e a altitude dos pontos amostrais devem ser anotadas, especificando o sistema geodésico de referência.

Deverão ser adotados procedimentos de coleta, manuseio, preservação, acondicionamento e transporte de amostras, descritos em normas nacionais e internacionais, respeitando-se os prazos de validade.

3 – Metodologias analíticas

Para análise das substâncias inorgânicas listadas no Anexo II, utilizar a fração de solo menor que 2mm. A metodologia analítica para a extração das substâncias inorgânicas (exceto mercúrio) das amostras será a USEPA 3050 ou USEPA 3051 ou em suas atualizações. As determinações do pH em água, CTC e dos teores de carbono orgânico, argila, silte, areia, óxidos de ferro, alumínio, manganês e silício devem seguir as metodologias analíticas definidas pela EMBRAPA.

No caso de ocorrência natural, reconhecida pelo órgão ambiental competente, de substâncias não contempladas nas metodologias citadas anteriormente, deverão ser adotadas metodologias que atendam às especificações descritas em normas reconhecidas internacionalmente, que incluem a edição mais recente dos métodos publicados pela USEPA (United States Environmental Protection Agency), série SW-846 – Test Methods for Evaluating Solid Waste; pela ISO (International Standardization Organization) e pela DIN (Deutsches Institut für Normung).

As análises químicas deverão contemplar rastreabilidade analítica, validação, cartas controle elaboradas com faixas de concentração significativamente próximas daquelas esperadas nas matrizes sólidas) e ensaios com materiais de referência certificados, a fim de comprovar a exatidão dos resultados por meio de ensaios paralelos.

4 – Interpretação dos dados e obtenção dos VRQs

Cada estado poderá estabelecer, por substância, um único VRQ ou um VRQ para cada tipo de solo.

O VRQ de cada substância poderá ser estabelecido com base no percentil 75 ou percentil 90 do universo amostral, retiradas previamente as anomalias. O referido VRQ será determinado utilizando tratamento estatístico aplicável e em conformidade com a concepção do plano de amostragem e com o conjunto amostral obtido.

As anomalias deverão ser avaliadas em estudos específicos e interpretadas estatisticamente.

Para as determinações das substâncias químicas em que todos os resultados analíticos forem menores do que o limite de quantificação praticável (LQP) do respectivo método analítico, eleger “< LQP” como sendo o VRQ da substância e excluí-las dos demais procedimentos de interpretação estatística.

Para interpretação estatística das substâncias químicas em que parte dos resultados analíticos forem menores que o limite de quantificação praticável (LQP), considerar como resultado na matriz de dados o valor LQP/2.

Para as substâncias que apresentarem mais do que 60% de resultados superiores ao limite de quantificação, a definição de agrupamento de tipos de solo deverá ser realizada com base em teste estatístico que comprove semelhança entre os grupos amostrais.

Para estabelecimento do VRQ de cada substância, avaliar a necessidade de se excluir da matriz de dados os resultados discrepantes (outliers), identificados por métodos estatísticos.

As substâncias cujo percentil selecionado for igual ao LQP/2, adotar “< LQP” como sendo o VRQ da substância.

5 – Base de dados

Os dados obtidos pelos estados na amostragem, determinações analíticas e os VRQs, deverão compor a base de dados sobre qualidade de solos.

ANEXO II
LISTA DE VALORES ORIENTADORES PARA SOLOS E PARA ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Substâncias	CAS nº	Solo (mg.kg-1 de peso seco) (1)					Água Subterrânea ($\mu\text{g.L-1}$)	
		Referência de Prevenção qualida de	Investigação			Investigação		
			Agrícola APMax	Residencial	Industrial			
Inorgânicos								
Alumínio	7429-90-5	E	-	-	-	-	3.500**	
Antimônio	7440-36-0	E	2	5	10	25	5*	
Arsênio	7440-38-2	E	15	35	55	150	10*	
Bário	7440-39-3	E	150	300	500	750	700*	
Boro	7440-42-8	E	-	-	-	-	500	
Cádmio	7440-48-4	E	1,3	3	8	20	5*	
Chumbo	7440-43-9	E	72	180	300	900	10*	
Cobalto	7439-92-1	E	25	35	65	90	70	
Cobre	7440-50-8	E	60	200	400	600	2.000*	
Cromo	7440-47-3	E	75	150	300	400	50*	
Ferro	7439-89-6	E	-	-	-	-	2.450**	
Manganês	7439-96-5	E	-	-	-	-	400**	
Mercúrio	7439-97-6	E	0,5	12	36	70	1*	
Molibdênio	7439-98-7	E	30	50	100	120	70	
Níquel	7440-02-0	E	30	70	100	130	20	
Nitrato (como N)	797-55-08	E	-	-	-	-	10.000*	
Prata	7440-22-4	E	2	25	50	100	50	
Selênio	7782-49-2	E	5	-	-	-	10*	
Vanádio	7440-62-2	E	-	-	-	1000	-	
Zinco	7440-66-6	E	300	450	1.000	2.000	1.050**	
Hidrocarbonetos aromáticos voláteis								
Benzeno	71-43-2	na	0,03	0,06	0,08	0,15	5*	
Estireno	100-42-5	na	0,2	15	35	80	20*	
Etilbenzeno	100-41-4	na	6,2	35	40	95	300**	
Tolueno	108-88-3	na	0,14	30	30	75	700**	
Xilenos	1330-20-7	na	0,13	25	30	70	500**	
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos								
Antraceno	07/12/20	na	0,039	-	-	-	-	
Benzo(a)antraceno	56-55-3	na	0,025	9	20	65	1,75	
Benzo(k)fluoranteno	207-06-9	na	0,38	-	-	-	-	
Benzo(g,h,i)perileno	191-24-2	na	0,57	-	-	-	-	
Benzo(a)pireno	50-32-8	na	0,052	0,4	1,5	3,5	0,7*	
Criseno	218-01-9	na	8,1	-	-	-	-	
Dibenzo(a,h)antraceno	53-70-3	na	0,08	0,15	0,6	1,3	0,18	

Substâncias	CAS nº	Solo (mg.kg-1 de peso seco) (1)					Água Subterrânea ($\mu\text{g.L-1}$)	
		Referência de qualida de	Prevenção	Investigação				
				Agrícola APMax	Residencial	Industrial		
Fenanreno	85-01-8	na	3,3	15	40	95	140	
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	193-39-5	na	0,031	2	25	130	0,17	
Naftaleno	91-20-3	na	0,12	30	60	90	140	
Benzenos clorados								
Clorobenzeno (Mono)	108-90-7	na	0,41	40	45	120	700**	
1,2-Diclorobenzeno	95-50-1	na	0,73	150	200	400	1000	
1,3-Diclorobenzeno	541-73-1	na	0,39	-	-	-	-	
1,4-Diclorobenzeno	106-46-7	na	0,39	50	70	150	300	
1,2,3-Triclorobenzeno	87-61-6	na	0,01	5	15	35	(a)*	
1,2,4-Triclorobenzeno	120-82-1	na	0,011	7	20	40	(a)*	
1,3,5-Triclorobenzeno	108-70-3	na	0,5	-	-	-	(a)*	
1,2,3,4-Tetraclorobenzeno	634-66-2	na	0,16	-	-	-	-	
1,2,3,5-Tetraclorobenzeno	634-90-2	na	0,01	-	-	-	-	
1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	95-94-3	na	0,01	-	-	-	-	
Hexaclorobenzeno	118-74-1	na	0,003(3)	0,005	0,1	1	1*	
Etanos clorados								
1,1-Dicloroetano	75-34-2	na	-	8,5	20	25	280	
1,2-Dicloroetano	107-06-2	na	0,075	0,15	0,25	0,50	10*	
1,1,1-Tricloroetano	71-55-6	na	-	11	11	25	280	
Etenos clorados								
Cloreto de vinila	75-01-4	na	0,003	0,005	0,003	0,008	5*	
1,1-Dicloroeteno	75-35-4	na	-	5	3	8	30*	
1,2-Dicloroeteno - cis	156-59-2	na	-	1,5	2,5	4	(b)	
1,2-Dicloroeteno - trans	156-60-5	na	-	4	8	11	(b)	
Tricloroeteno – TCE	79-01-6	na	0,0078	7	7	22	70*	
Tetracloroeteno – PCE	127-18-4	na	0,054	4	5	13	40*	
Metanos clorados								
Cloreto de Metileno	75-09-2	na	0,018	4,5	9	15	20*	
Clorofórmio	67-66-3	na	1,75	3,5	5	8,5	200	
Tetracloroeteno de carbono	56-23-5	na	0,17	0,5	0,7	1,3	2*	
Fenóis clorados								
2-Clorofenol (o)	95-57-8	na	0,055	0,5	1,5	2	10,5	
2,4-Diclorofenol	120-83-2	na	0,031	1,5	4	6	10,5	
3,4-Diclorofenol	95-77-2	na	0,051	1	3	6	10,5	
2,4,5-Triclorofenol	95-95-4	na	0,11	-	-	-	10,5	
2,4,6-Triclorofenol	88-06-2	na	1,5	3	10	20	200*	
2,3,4,5-Tetraclorofenol	4901-51-3	na	0,092	7	25	50	10,5	
2,3,4,6-Tetraclorofenol	58-90-2	na	0,011	1	3,5	7,5	10,5	
Pentaclorofenol (PCP)	58-90-2	na	0,16	0,35	1,3	3	9*	

Substâncias	CAS nº	Solo (mg.kg-1 de peso seco) (1)					Água Subterrânea ($\mu\text{g.L-1}$)	
		Referência de Prevenção qualida de	Investigação			Investigação		
			Agrícola APMax	Residencial	Industrial			
Fenóis não clorados								
Cresóis	-	na	0,16	6	14	19	175	
Fenol	108-95-2	na	0,20	5	10	15	140	
Ésteres ftálicos								
Dietilexil ftalato (DEHP)	117-81-7	na	0,6	1,2	4	10	8	
Dimetil ftalato	131-11-3	na	0,25	0,5	1,6	3	14	
Di-n-butil ftalato	84-74-2	na	0,7	-	-	-	-	
Pesticidas organoclorados								
Aldrin	309-00-2	na	0,015	0,003	0,01	0,03	(d)*	
Dieldrin	60-57-1	na	0,043	0,2	0,6	1,3	(d)*	
Endrin	72-20-8	na	0,001	0,4	1,5	2,5	0,6*	
DDT	50-29-3	na	0,010	0,55	2	5	(c)*	
DDD	72-54-8	na	0,013	0,8	3	7	(c)*	
DDE	72-55-9	na	0,021	0,3	1	3	(c)*	
HCH beta	319-85-7	na	0,011	0,03	0,1	5	0,07	
HCH – gama (Lindano)	58-89-9	na	0,001	0,02	0,07	1,5	2*	
PCBs								
TOTAL	-	na	0,0003 (3)	0,01	0,03	0,12	3,5	

(1) – Para comparação com valores orientadores, utilizar as recomendações dos métodos 3050b (exceto para o elemento mercúrio) ou 3051 da USEPA-SW-846 ou outro procedimento equivalente, para digestão ácida de amostras de solos na determinação das substâncias inorgânicas por técnicas espectrométricas.

E - a ser definido pelo Estado.

na - não se aplica para substâncias orgânicas.

(a) somatória para triclorobenzenos = 20 $\mu\text{g.L-1}$.

(b) somatória para 1,2 dicloroetenos; = 50 $\mu\text{g.L-1}$.

(c) somatória para DDT-DDD-DDE = 2 $\mu\text{g.L-1}$.

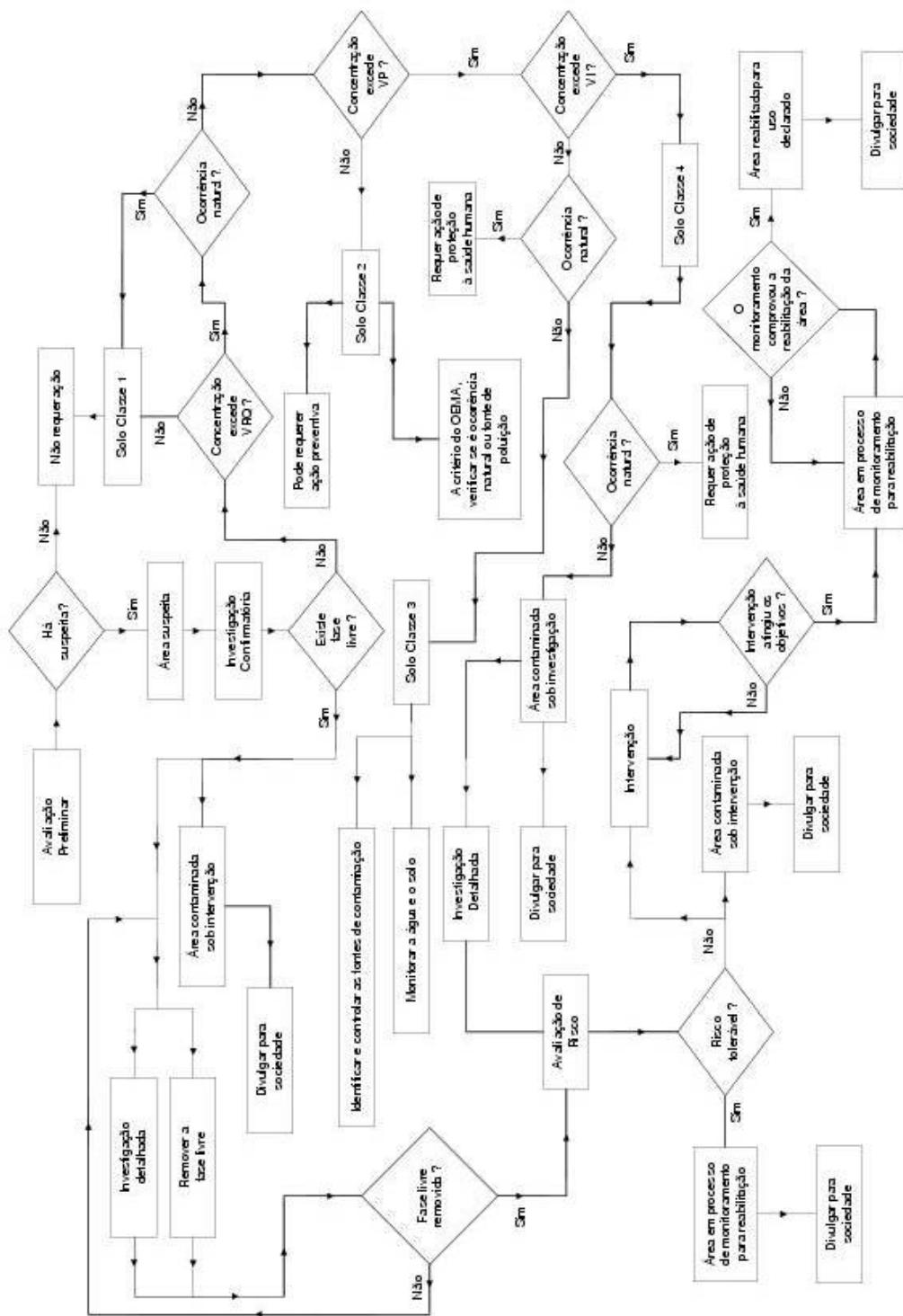
(d) somatória para Aldrin e Dieldrin = 0,03 $\mu\text{g.L-1}$.

* Padrões de potabilidade de substâncias químicas que representam risco à saúde definidos na Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde (Tabela 3).

** Valores calculados com base em risco à saúde humana, de acordo com o escopo desta Resolução. Diferem dos padrões de aceitação para consumo humano definidos na Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde (Tabela 5) e dos valores máximos permitidos para consumo humano definidos no Anexo I da Resolução CONAMA nº 396/2008.

Adaptado de: CETESB, SP. Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. DOE, Poder Executivo, SP, 3/12/2005, seção 1, v.115, n.227, p.22-23. Retificação no DOE, 13/12/2005, v.115, n.233, p.42.

ANEXO III



Fluxograma das etapas de gerenciamento de áreas contaminadas, conforme preconizado no art. 21.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

DECISÃO DE DIRETORIA Nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005

Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências.

A Diretoria Plena da CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, à vista do que consta do Processo nº E-532-2005, considerando a manifestação do Departamento Jurídico, contida na Folha de Despacho PJ nº 1799-2005, juntada às fls. 026, bem como o Relatório à Diretoria nº 060-2005-E, que acolhe, DECIDE:

Artigo 1º – Aprovar os Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, constantes do Anexo Único que integra esta Decisão de Diretoria, em substituição à Tabela de Valores Orientadores aprovada pela Decisão de Diretoria nº 014-01-E, de 26 de julho de 2001, e publicada no Diário Oficial do Estado, Empresarial, de 26 de outubro de 2001, continuando em vigor o Relatório “Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo”, também aprovado pela Decisão de Diretoria nº 014-01-E.

Parágrafo Único – Os Valores Orientadores aprovados por este artigo deverão ser revisados em até 4 (quatro) anos, ou a qualquer tempo, e submetidos à deliberação da Diretoria Plena da CETESB.

Artigo 2º – No prazo de 6 (seis) meses, contado da publicação desta Decisão de Diretoria, as áreas técnicas competentes deverão submeter à Deliberação da Diretoria proposta de Norma Técnica CETESB, dispondo sobre a atualização do Relatório “Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo”, de que trata a Decisão de Diretoria nº 014-01-E.

Artigo 3º – Os Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas - 2005 deverão ser adotados, no que couber, em todas as regras pertinentes da CETESB e nas Normas Técnicas, já editadas ou a serem publicadas, especialmente as Normas Técnicas P 4.230 (agosto de 1999) e P 4.233 (setembro de 1999) com alterações posteriores, que dispõem, respectivamente, sobre a “Aplicação de Lodos de Sistemas de Tratamento Biológico em Áreas Agrícolas – Critérios para Projeto e Operação” e “Lodos de Curtumes – Critérios para o Uso em Áreas Agrícolas e Procedimentos para Apresentação de Projetos”, que utilizem Valores Orientadores para a fixação de limite de concentração de substâncias no solo ou nas águas subterrâneas por elas estabelecido.

Artigo 4º – As áreas contaminadas somente serão reclassificadas nos casos em que todos os Valores de Intervenção (VI) das substâncias responsáveis pela contaminação tenham sofrido alteração.

Artigo 5º – A Diretoria de Controle de Poluição Ambiental, no prazo de 160 (cento e sessenta) dias, contado da publicação desta Decisão de Diretoria, deverá fixar procedimento técnico-administrativo adequando as suas ações de controle aos novos Valores de Intervenção (VI).

Artigo 6º – Esta Decisão de Diretoria entra em vigor na data de sua publicação, surtindo seus efeitos na seguinte conformidade:

I – a partir de 1º de junho de 2006 – aplicação dos Valores de Intervenção (VI) para as substâncias que, em relação aos publicados em 2001, tenham sofrido alteração para valores mais restritivos;

II – a partir da publicação desta Decisão – aplicação dos Valores de Intervenção (VI) para as substâncias que, em relação aos publicados em 2001, tenham mantidos os valores anteriores ou que tenham sofrido alteração para valores menos restritivos, bem como dos Valores de Intervenção para as novas substâncias relacionadas no Anexo Único que integra esta Decisão

ANEXO ÚNICO

**a que se refere o artigo 1º da Decisão de Diretoria Nº 195-2005-E,
de 23 de novembro de 2005**

VALORES ORIENTADORES PARA SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO ESTADO DE SÃO PAULO

Os Valores Orientadores são definidos e têm a sua utilização como segue:

Valor de Referência de Qualidade - VRQ é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea, e é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos e amostras de águas subterrâneas de diversos aquíferos do Estado de São Paulo. Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas.

Valor de Prevenção - VP é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Foi determinado para o solo com base em ensaios com receptores ecológicos. Deve ser utilizado para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida a nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes proceder o monitoramento dos impactos decorrentes.

Valor de Intervenção - VI é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima – APMax, Residencial e Industrial. Para a água subterrânea, considerou-se como valores de intervenção as concentrações que causam risco à saúde humana listadas na Portaria 518, de 26 de março de 2004, do Ministério da Saúde - MS, complementada com os padrões de potabilidade do Guia da Organização Mundial de Saúde - OMS de 2004, ou calculados segundo adaptação da metodologia da OMS utilizada na derivação destes padrões. Em caso de alteração dos padrões da Portaria 518 do MS, os valores de intervenção para águas subterrâneas serão consequentemente alterados. A área será classificada como Área Contaminada sob Investigação quando houver constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

VALORES ORIENTADORES PARA SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA NO ESTADO DE SÃO PAULO

Substância	CAS Nº	Referência de qualidade	Prevenção	Solo (mg.kg ⁻¹ de peso seco) ⁽¹⁾			Água Subterrânea (µg.L ⁻¹)	
				Intervenção				
				Agrícola	Residencial	Industrial		
Inorgânicos								
Alumínio	7429-90-5	-	-	-	-	-	200	
Antimônio	7440-36-0	<0,5	2	5	10	25	5	
Arsênio	7440-38-2	3,5	15	35	55	150	10	
Bário	7440-39-3	75	150	300	500	750	700	
Boro	7440-42-8	-	-	-	-	-	500	
Cádmio	7440-48-4	<0,5	1,3	3	8	20	5	
Chumbo	7440-43-9	17	72	180	300	900	10	
Cobalto	7439-92-1	13	25	35	65	90	5	
Cobre	7440-50-8	35	60	200	400	600	2.000	
Cromo	7440-47-3	40	75	150	300	400	50	
Ferro	7439-89-6	-	-	-	-	-	300	
Manganês	7439-96-5	-	-	-	-	-	400	
Mercúrio	7439-97-6	0,05	0,5	12	36	70	1	
Molibdênio	7439-98-7	<4	30	50	100	120	70	
Níquel	7440-02-0	13	30	70	100	130	20	
Nitrito (como N)	797-55-08	-	-	-	-	-	10.000	
Prata	7440-22-4	0,25	2	25	50	100	50	
Selênio	7782-49-2	0,25	5	-	-	-	10	
Vanádio	7440-62-2	275	-	-	-	-	-	
Zinco	7440-66-6	60	300	450	1000	2000	5.000	
Hidrocarbonetos aromáticos voláteis								
Benzeno	71-43-2	na	0,03	0,06	0,08	0,15	5	
Estireno	100-42-5	na	0,2	15	35	80	20	
Etilbenzeno	100-41-4	na	6,2	35	40	95	300	
Tolueno	108-88-3	na	0,14	30	30	75	700	
Xilenos	1330-20-7	na	0,13	25	30	70	500	
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos ⁽²⁾								
Antraceno	120-12-7	na	0,039	-	-	-	-	
Benzo(a)antraceno	56-55-3	na	0,025	9	20	65	1,75	
Benzo(k)fluoranteno	207-06-9	na	0,38	-	-	-	-	
Benzo(g,h,i)períleno	191-24-2	na	0,57	-	-	-	-	
Benzo(a)pireno	50-32-8	na	0,052	0,4	1,5	3,5	0,7	
Criseno	218-01-9	na	8,1	-	-	-	-	
Dibenzo(a,h)antraceno	53-70-3	na	0,08	0,15	0,6	1,3	0,18	
Fenantreno	85-01-8	na	3,3	15	40	95	140	
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	193-39-5	na	0,031	2	25	130	0,17	
Naftaleno	91-20-3	na	0,12	30	60	90	140	
Benzenos clorados ⁽²⁾								
Clorobenzeno (Mono)	108-90-7	na	0,41	40	45	120	700	
1,2-Diclorobenzeno	95-50-1	na	0,73	150	200	400	1.000	
1,3-Diclorobenzeno	541-73-1	na	0,39	-	-	-	-	
1,4-Diclorobenzeno	106-46-7	na	0,39	50	70	150	300	
1,2,3-Triclorobenzeno	87-61-6	na	0,01	5	15	35	(a)	
1,2,4-Triclorobenzeno	120-82-1	na	0,011	7	20	40	(a)	
1,3,5-Triclorobenzeno	108-70-3	na	0,5	-	-	-	(a)	
1,2,3,4-Tetraclorobenzeno	634-66-2	na	0,16	-	-	-	-	
1,2,3,5-Tetraclorobenzeno	634-90-2	na	0,0065	-	-	-	-	
1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	95-94-3	na	0,01	-	-	-	-	
Hexaclorobenzeno	118-74-1	na	0,003 ⁽³⁾	0,005	0,1	1	1	
Etanos clorados								
1,1-Dicloroetano	75-34-2	na	-	8,5	20	25	280	
1,2-Dicloroetano	107-06-2	na	0,075	0,15	0,25	0,50	10	
1,1,1-Tricloroetano	71-55-6	na	-	11	11	25	280	
Etenos clorados								
Cloreto de vinila	75-01-4	na	0,003	0,005	0,003	0,008	5	

1,1-Dicloroeteno	75-35-4	na	-	5	3	8	30
1,2-Dicloroeteno - cis	156-59-2	na	-	1,5	2,5	4	(b)
1,2-Dicloroeteno - trans	156-60-5	na	-	4	8	11	(b)
Tricloroeteno - TCE	79-01-6	na	0,0078	7	7	22	70
Tetracloroeteno - PCE	127-18-4	na	0,054	4	5	13	40
Metanos clorados							
Cloreto de Metileno	75-09-2	na	0,018	4,5	9	15	20
Clorofórmio	67-66-3	na	1,75	3,5	5	8,5	200
Tetracloreto de carbono	56-23-5	na	0,17	0,5	0,7	1,3	2
Fenóis clorados							
2-Clorofenol (o)	95-57-8	na	0,055	0,5	1,5	2	10,5
2,4-Diclorofenol	120-83-2	na	0,031	1,5	4	6	10,5
3,4-Diclorofenol	95-77-2	na	0,051	1	3	6	10,5
2,4,5-Triclorofenol	95-95-4	na	0,11	-	-	-	10,5
2,4,6-Triclorofenol	88-06-2	na	1,5	3	10	20	200
2,3,4,5-Tetraclorofenol	4901-51-3	na	0,092	7	25	50	10,5
2,3,4,6-Tetraclorofenol	58-90-2	na	0,011	1	3,5	7,5	10,5
Pentaclorofenol (PCP)	87-86-5	na	0,16	0,35	1,3	3	9
Fenóis não clorados							
Cresóis		na	0,16	6	14	19	175
Fenol	108-95-2	na	0,20	5	10	15	140
Esteres ftálicos							
Dietilexil ftálico (DEHP)	117-81-7	na	0,6	1,2	4	10	8
Dimetyl ftálico	131-11-3	na	0,25	0,5	1,6	3	14
Di-n-butyl ftálico	84-74-2	na	0,7	-	-	-	-
Pesticidas organoclorados							
Aldrin ⁽²⁾	309-00-2	na	0,0015 ⁽³⁾	0,003	0,01	0,03	(d)
Dieldrin ⁽²⁾	60-57-1	na	0,043 ⁽³⁾	0,2	0,6	1,3	(d)
Endrin	72-20-8	na	0,001 ⁽³⁾	0,4	1,5	2,5	0,6
DDT ⁽²⁾	50-29-3	na	0,010 ⁽³⁾	0,55	2	5	(c)
DDD ⁽²⁾	72-54-8	na	0,013	0,8	3	7	(c)
DDE ⁽²⁾	72-55-9	na	0,021	0,3	1	3	(c)
HCH beta	319-85-7	na	0,011	0,03	0,1	5	0,07
HCH – gama (Lindano)	58-89-9	na	0,001	0,02	0,07	1,5	2
PCBs							
total		na	0,0003 ⁽³⁾	0,01	0,03	0,12	3,5

(1) - Procedimentos analíticos devem seguir SW-846, com metodologias de extração de inorgânicos 3050b ou 3051 ou procedimento equivalente.

(2) - Para avaliação de risco, deverá ser utilizada a abordagem de unidade toxicológica por grupo de substâncias.

(3) - Substância banida pela Convenção de Estocolmo, ratificada pelo Decreto Legislativo nº 204, de 07-05-2004, sem permissão de novos aportes no solo.

na - não se aplica para substâncias orgânicas.

(a) somatória para triclorobenzenos = 20 µg.L⁻¹.

(b) somatória para 1,2 dicloroetenos; = 50 µg.L⁻¹.

(c) somatória para DDT-DDD-DDE = 2 µg.L⁻¹.

(d) somatória para Aldrin e Dieldrin = 0,03 µg.L⁻¹.

oOo

CERTIFICATE OF ANALYSIS

ERM®- CC580

ESTUARINE SEDIMENT

Parameter	Mass fraction (based on dry mass)	
	Certified value ¹	Uncertainty ²
Total Hg	132 mg / kg	3 mg / kg
CH ₃ Hg ⁺	75 µg / kg	4 µg / kg

1) Unweighted mean value of the means of 11 to 13 accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and / or with a different method of determination. Certified value is based on dry mass. The certified values are traceable to SI.

2) The certified uncertainty is the half-width of the 95 % confidence interval of the mean defined in 1). *k*-factors were chosen according to the t-distribution depending of the number of accepted sets of results and were 2.179 for total Hg and 2.228 for MeHg.

This certificate is valid until 4/2006; this validity may be extended as further evidence of stability becomes available.

The minimum sample intake is 250 mg.

NOTE

European Reference Material ERM®-CC580 was originally certified as BCR-580. It was produced and certified under the responsibility of the IRMM according to the principles laid down in the technical guidelines of the European Reference Materials® co-operation agreement between BAM-IRMM-LGC. Information on these guidelines is available on the Internet (<http://www.erm-crm.org>).

Accepted as an ERM®, Geel, May 2004

Signed: _____

Prof. Dr. Hendrik Emons
Unit for Reference Materials
EC-DG JRC-IRMM
Retieseweg 111
2440 Geel, Belgium

DESCRIPTION OF THE SAMPLE

The material consists of a sediment sample in a glass bottle containing about 40 g of powder. Additional information on the preparation of the material and the certified values is given in the certification report.

ANALYTICAL METHOD USED FOR CERTIFICATION

- Cold vapour atomic absorption spectrometry (total Hg)
- Cold vapour atomic absorption spectrometry after HPLC separation (MeHg)
- Cold vapour atomic absorption spectrometry after GC separation (MeHg)
- Cold vapour atomic fluorescence spectrometry (total Hg)
- Cold vapour atomic fluorescence spectrometry after GC separation (MeHg)
- Cold vapour atomic fluorescence spectrometry after HPLC separation (MeHg)
- Electron capture detection after GC separation (MeHg)
- Inductively coupled plasma mass spectrometry (total Hg)
- Inductively coupled plasma mass spectrometry after HPLC separation (MeHg)
- Microwave induced plasma atomic emission spectrometry after GC separation (MeHg)
- Quartz furnace atomic absorption spectrometry after GC separation (MeHg)

PARTICIPANTS

Coordination

Studio di Ingegneria Ambientale, Milano (IT)

Sample preparation

Ecoconsult, Gavirate (IT)
Joint Research Centre, Environment Institute, Ispra (IT)

Homogeneity and stability

Presidio Multizonale di Prevenzione, Lab. Chimico, La Spezia (IT)
Presidio Multizonale di Prevenzione, Sezione Chimico Ambientale, Venezia (IT)

Analyses

CNRS, Service Central d'Analyse, Vernaison (FR)
ENEA, Divisione Chimica Ambientale, Roma (IT)
GKSS Forschungszentrum Geesthacht (DE)
Kernforschungsanlage, Institut für Angewandte Physikalische Chemie, Jülich (DE)
Presidio Multizonale di Prevenzione, Lab. Chimico, La Spezia (IT)
Presidio Multizonale di Prevenzione, Sezione Chimico Ambientale, Venezia (IT)
Swedish Environmental Research Institute, Göteborg (SE)
Université de Bordeaux I, Laboratoire de Photophysique et Photochimie Moléculaire, Talence (FR)
Universität Bayreuth, Institut für Terrestrische Ökosystemforschung, Bayreuth (DE)
Universität Heidelberg, Institut für Sedimentforschung, Heidelberg (DE)

Universidad de Santiago de Compostela, Departamento de Química Analítica (ES)

University of Umeå, Department of Analytical Chemistry, Umeå (SE)

Vrije Universiteit Amsterdam, Instituut voor Milieuvraagstukken, Amsterdam (NL)

Vrije Universiteit Brussel, Lab. Analytical Chemistry, Brussel (BE)

SAFETY INFORMATION

Not applicable.

INSTRUCTIONS FOR USE

The sample can be used as it is from the bottle. The correction to dry mass should be made by taking a separate portion of 100 mg and drying it in an oven at 105 ± 2 °C for 3-4 h. The minimum portion recommended is 250 mg.

The reference material is intended for method validation.

STORAGE

It is recommended to store the material in the dark.

LEGAL NOTICE

Neither IRMM, its contractors nor any person acting on their behalf:

- (a) make any warranty or representation, express or implied, that the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document does not infringe any privately owned intellectual property rights; or
- (b) assume any liability with respect to, or for damages resulting from, the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document save for loss or damage arising solely and directly from the negligence of IRMM.

NOTE

A detailed technical report is available on www.erm-crm.org. A paper copy can be obtained from IRMM on explicit request.

European Commission – Directorate General Joint Research Centre
Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)
Retieseweg 111, B - 2440 Geel (Belgium)
Telephone: +32-14-571.722 - Telefax: +32-14-590.406