

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

CÍNTIA DIEHL FREITAS

**VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO DE
MERCÚRIO TOTAL EM ÁGUAS EMPREGANDO A ANÁLISE DIRETA POR
DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA, AMALGAMAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

Porto Alegre, 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

CÍNTIA DIEHL FREITAS

**VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO DE
MERCÚRIO TOTAL EM ÁGUAS EMPREGANDO A ANÁLISE DIRETA POR
DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA, AMALGAMAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Química Industrial.

Profa. Dra. Morgana Bazzan Dessuy

Orientadora

Dr. William Boschetti

Coorientador

Porto Alegre, 2017

Agradeço primeiramente aos meus pais, que sempre foram a minha base e me deram todo o suporte para que conseguisse completar mais esta etapa da minha vida. Agradeço também à minha orientadora, Dra. Morgana Bazzan Dessuy, e ao meu coorientador, Dr. Wiliam Boschetti, por terem me ajudado e guiado ao decorrer deste trabalho. Aos meus colegas de trabalho, em especial à Katia Gabriel, e à coordenação do DEAL pela oportunidade de realização deste trabalho e auxílio durante o seu desenvolvimento. E ao meu amor, por ter me acompanhado nesta jornada.

RESUMO

O mercúrio é um elemento químico de alta toxicidade, capaz de se acumular no meio ambiente e nos seres vivos. Os níveis de concentração de mercúrio total na água potável são controlados de acordo com a legislação vigente, afim de evitar danos a saúde humana. O objetivo deste trabalho é a validação de um novo método analítico para a determinação de mercúrio total em águas, através da técnica de decomposição térmica, amalgamação e quantificação por espectrometria de absorção atômica. A principal vantagem da implementação deste novo método é a análise direta da amostra, eliminando a etapa de preparo (decomposição) das mesmas, possibilitando, também, a automação do processo e o aumento da frequência analítica. Além disso, há a redução da quantidade de resíduos gerados, quando comparado à técnica de absorção atômica por geração de vapor frio, anteriormente aplicada no laboratório, reduzindo o impacto ambiental e o custo com tratamento de resíduos. Os parâmetros avaliados durante o estudo de validação foram a seletividade, a linearidade, a faixa de trabalho, a sensibilidade, os limites de detecção e quantificação, a exatidão, a precisão e a robustez. A faixa linear de trabalho foi de 0,0145 a 1,00 ng de Hg total, apresentando coeficiente de determinação(r^2) de 0,9997. A influência da matriz sobre o sinal analítico do Hg foi avaliada estatisticamente pelos testes F e *t-Student*, indicando que o método é seletivo. Os limites de detecção e quantificação obtidos foram de 0,009 e 0,029 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, mostrando-se adequados para atender os limites estabelecidos pela legislação brasileira para Hg. O método demonstrou boa exatidão, com recuperação do analito entre 96,2 e 104,4%, e precisão, com coeficientes de variação inferiores a 3,7% nos ensaios de repetibilidade e precisão intermediária. Por fim, a robustez do método foi comprovada, apresentando desvio-padrão inferior ao da precisão intermediária.

Palavras-chave: Análise Direta. Decomposição, Amalgamação e Quantificação por Espectrometria de Absorção Atômica. Análise de águas. Determinação de mercúrio total. Validação.

ABSTRACT

Mercury is a chemical element of high toxicity, capable of accumulating in the environment and in living beings. The concentration levels of total mercury in drinking water are controlled according to the current legislation in order to avoid damages to human health. The objective of this work is the validation of a new analytical method for the determination of total mercury in water, through the thermal decomposition, amalgamation and quantification by atomic absorption spectrometry technique. The main advantage of implementing this method is the direct analysis of samples, eliminating the sample decomposition, allowing the process automation and increasing the analytical frequency. In addition, there is a reduction in the waste generated, when compared to the technique of atomic absorption spectrometry by cold vapor generation, previously used in the laboratory, reducing the environmental impact and the cost with waste treatment. The parameters evaluated during the validation study were selectivity, linearity, working range, sensitivity, limits of detection and quantification, accuracy, precision and robustness. The linear working range was 0.0145 - 1,00 ng of total Hg, presenting determination coefficient (r^2) equivalent to 0.9997. The influence of the matrix over the Hg analytical signal was evaluated statistically by the F and t-*Student* tests, indicating that the method is selective. The limits of detection and quantification obtained were 0.009 and 0.029 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively, which are in agreement with the limits established by Brazilian legislation for Hg. The method showed good accuracy, with analyte recovery between 96.2 and 104.4%, and precision, with coefficients of variation lower than 3.7% in the repeatability and intermediate precision tests. Finally, the robustness of the method was proven, with a lower standard deviation than the intermediate precision.

Keywords: Direct Analysis. Decomposition, Amalgamation and Quantification by Atomic Absorption Spectrometry. Water analysis. Determination of total mercury. Validation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Lâmpada de cátodo oco	19
Figura 2 – Analisador direto de mercúrio DMA-80	28
Figura 3 – Diagrama esquemático do DMA-80	29
Figura 4 – Curva de calibração para Hg obtida via TDA-AAS	38
Figura 5 – Perfil dos resíduos	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sequência de trabalho para validação de métodos analíticos	21
Tabela 2 – Avaliação do sinal analítico para diferentes soluções padrão de Hg na ausência de matriz	34
Tabela 3 - Avaliação do sinal analítico para diferentes soluções padrão de Hg na presença de matriz	35
Tabela 4 - Respostas do analito para a construção da curva de calibração e cálculo dos resíduos	37
Tabela 5 – Resultados de concentração e CV para determinação do LD e LQ	39
Tabela 6 – Resultados dos ensaios de recuperação do analito para 5 réplicas com fortificação de 0,20 $\mu\text{g L}^{-1}$	40
Tabela 7 – Resultados dos ensaios de recuperação do analito para 5 réplicas com fortificação de 1,00 $\mu\text{g L}^{-1}$	40
Tabela 8 – Resultados dos ensaios de recuperação do analito para 5 réplicas com fortificação de 1,80 $\mu\text{g L}^{-1}$	41
Tabela 9 – Concentrações de analito obtidas para as soluções padrão de 0,20 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 3 dias de análise	42
Tabela 10 – Concentrações de analito obtidas para as soluções padrão de 1,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 3 dias de análise	42
Tabela 11 – Concentrações de analito obtidas para as soluções padrão de 1,80 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 3 dias de análise	43
Tabela 12 – Concentrações de analito obtidas pelo analista 1	44
Tabela 13 – Concentrações de analito obtidas pelo analista 2	44
Tabela 14 – Comparação dos resultados obtidos pelos dois analistas	45
Tabela 15 – Resultados dos ensaios com variação no tempo do amalgamador e volume de amostra	46
Tabela 16 – Avaliação dos custos empregando a técnica de CV-AAS	47

Tabela 17 – Avaliação dos custos empregando a técnica de TDA-AAS	48
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS – Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês: *Atomic Absorption Spectrometry*)

AOAC– Associação de Químicos Analíticos Oficiais (do inglês: *Association of Official Analytical Chemists*)

APHA – Associação Americana de Saúde Pública (do inglês: *American Public Health Association*)

AWWA – Associação Americana de Trabalhos em Água (do inglês: *American Water Works Association*)

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CORSAN – Companhia Riograndense de Saneamento

CV – Coeficiente de Variação

CV-AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Vapor Frio (do inglês: *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*)

CV-AFS– Espectrometria de Fluorescência Atômica por Vapor Frio (do inglês: *Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry*)

DEAL – Departamento de Ensaios e Apoio Laboratorial

GFAAS – Espectrometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite (do inglês: *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)

ICPOES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)

INAA – Análise por Ativação de Nêutrons Instrumental (do inglês: *Instrumental Neutron Activation Analysis*)

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

ISO/IEC – Organização Internacional de Padronização / Comissão Eletrotécnica Internacional (do inglês: *International Organization of Standardization/ International Electrotechnical Commission*)

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

ND – Não Detectável

RNAA – Análise por Ativação Radioquímica de Nêutrons (do inglês: *Radiochemical neutron activation analysis*)

TDA-AAS – Decomposição Térmica, Amalgamação e Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês: *Thermal Decomposition, Amalgamation and Atomic Absorption Spectrometry*)

VMP – Valor Máximo Permitido

WEF – Federação Ambiental da Água (do inglês: *Water Environment Federation*)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 GERAL	15
2.2 ESPECÍFICOS	15
3 REVISÃO DA LITERATURA	16
3.1 MERCÚRIO	16
3.2 MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO	17
3.2.1 Espectrometria de Absorção Atômica	18
3.2.1.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Decomposição Térmica e Amalgamação	20
3.3 VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS	21
3.3.1 Seletividade	22
3.3.2 Linearidade, faixa de trabalho e sensibilidade	23
3.3.3 Limite de detecção e de quantificação	24
3.3.4 Exatidão (tendência)	25
3.3.5 Precisão	25
3.3.5.1 Repetibilidade	26
3.3.5.2 Precisão intermediária	26
3.3.5.3 Reprodutibilidade	27
3.3.6 Robustez	27
4 PARTE EXPERIMENTAL	28
4.1 MATERIAIS E REAGENTES	28
4.2 EQUIPAMENTOS	28
4.2.1 Procedimento do equipamento	29
4.3 ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS	30
4.4 VALIDAÇÃO	30
4.4.1 Seletividade	30
4.4.2 Linearidade, faixa de trabalho e sensibilidade	31
4.4.3 Limite de detecção e limite de quantificação	31
4.4.4 Exatidão (tendência)	31
4.4.5 Precisão	32
4.4.5.1 Repetibilidade	32
4.4.5.2 Precisão intermediária	32

4.4.6 Robustez	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 SELETIVIDADE	34
5.2 LINEARIDADE, FAIXA DE TRABALHO E SENSIBILIDADE	36
5.3 LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO	39
5.4 EXATIDÃO (TENDÊNCIA)	40
5.5 PRECISÃO	41
5.5.1 Repetibilidade	41
5.5.2 Precisão intermediária	43
5.6 ROBUSTEZ	45
6 AVALIAÇÃO ECONÔMICA	47
7 IMPACTO AMBIENTAL	49
8 CONCLUSÃO	50
REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano são definidos pela Portaria Nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde, indicando qual o padrão de potabilidade a ser controlado pelos laboratórios das empresas de saneamento. Além disso, há também a Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que dispõem sobre a classificação dos corpos de água e as diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Uma das substâncias químicas a serem monitoradas por ambos os instrumentos legais é o mercúrio, pois o mesmo representa risco à saúde e ao meio ambiente, mesmo em baixas concentrações.^{1,2}

A principal empresa a realizar o serviço de saneamento no Rio Grande do Sul é a Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN), atualmente, responsável pela distribuição de água potável para 316 municípios gaúchos³. O monitoramento do mercúrio na água captada e tratada é realizado pelo Departamento de Ensaio e Apoio Laboratorial (DEAL) da CORSAN, localizado no município de Porto Alegre. Até o início do ano de 2017, o método empregado pelo laboratório do DEAL para a determinação de mercúrio total era a Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CV-AAS). Este é o método recomendado pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Métodos Padrão para Inspeção de Águas e Águas Residuais) de autoria das instituições americanas: Associação Americana de Saúde Pública (APHA), Associação Americana de Trabalhos em Água (AWWA) e Federação Ambiental da Água (WEF).⁴

Porém, visando melhorar a eficiência e a qualidade dos ensaios, foi adquirido pela CORSAN um equipamento capaz de realizar a análise direta das amostras de águas através da decomposição térmica, amalgamação e quantificação do mercúrio por espectrometria de absorção atômica (TDA-AAS). Como a CORSAN possui a certificação da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005, que dispõe os requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração, para que a TDA-AAS possa ser empregada, substituindo a CV-AAS, é necessária a validação do novo método antes da implementação do mesmo na rotina diária de análises.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é realizar a validação de um novo método analítico a ser utilizado pelo DEAL, para determinar Hg em amostras de águas, através da TDA-AAS. Com esta mudança, estima-se uma redução significativa no tempo e nos custos das análises, assim como, na quantidade de reagentes a ser utilizada e, conseqüentemente, na quantidade de resíduos gerados. Espera-se, também, que ocorra a diminuição de erros, uma vez que não há mais a etapa de decomposição da amostra, e que a sensibilidade aumente (não há diluições), tornando possível a detecção e quantificação de concentrações menores de mercúrio.

Os parâmetros utilizados para a validação do método serão a seletividade, a linearidade/faixa de trabalho/sensibilidade, os limites de detecção e quantificação, a exatidão, a precisão e a robustez.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Realizar a validação de um novo método analítico para a determinação de mercúrio total utilizando a técnica de decomposição térmica, amalgamação e quantificação por espectrometria de absorção atômica e empregando a análise direta de amostras de água.

2.2 ESPECÍFICOS

- i. Avaliar a seletividade, a linearidade, a faixa de trabalho, a sensibilidade, os limites de detecção e quantificação, a exatidão, a precisão e a robustez do método;
- ii. Comparar o custo do método proposto com a técnica de CV-AAS, já adotada pelo laboratório;
- iii. Estimar a redução de resíduos gerados pelo método proposto em comparação com a CV-AAS.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 MERCÚRIO

O mercúrio é um elemento químico com ocorrência natural na crosta terrestre, representado pelo símbolo Hg. Possui número atômico 80, massa atômica de 200,59 u e seus estados de oxidação variam entre +1 e +2. O Hg pode existir em diferentes formas, tais como compostos orgânicos (metilmercúrio), compostos inorgânicos (HgCl_2 e HgS) e na sua forma elementar (Hg^0), sendo que esta última, possui aspecto brilhante, com coloração branco-prateado e estado físico líquido na temperatura ambiente.^{5,6}

Industrialmente, o mercúrio possui grande aplicação, podendo ser usado para a produção de termômetros, amalgamas odontológicas, lâmpadas fluorescentes e interruptores elétricos, além de estar presente na mineração e nos processos de produção de outras substâncias químicas, o que muitas vezes acaba gerando a contaminação do meio ambiente.⁷

O ar atmosférico pode apresentar contaminação pelo Hg principalmente na sua forma elementar, pois é a forma mais estável. Uma vez presente na atmosfera, o mercúrio pode permanecer por muito tempo, fazendo com que o mesmo possa ser transportado por longas distâncias e também contamine o solo e águas através da sua solubilização nas águas das chuvas.⁷

Nos seres humanos a exposição ao mercúrio pode gerar problemas à saúde mesmo em baixas concentrações. O quadro mais clássico de intoxicação crônica gera sintomas nos sistemas gastrointestinal, nervoso e neurológico. Entre os sintomas apresentados pelo sistema gastrointestinal estão a manifestação de lesões orais, no estômago, intestino e fígado e o desenvolvimento de gengivite, enquanto que no sistema neurológico podem ocorrer tremores, alterações nos reflexos e na coordenação motora.⁵⁻⁷

A fim de controlar os riscos gerados pelo mercúrio, legislações estabelecem parâmetros de concentração máxima permitida no meio ambiente. No Brasil, o Ministério da Saúde determina que o valor máximo permitido (VMP) seja de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para a água potável e o CONAMA determina valores máximos de 0,2 a $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para os corpos de água, como águas doces, salinas e salobras.^{1,2}

3.2 MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO

Os métodos para a determinação de mercúrio envolvem, em geral, as seguintes etapas: “coleta da amostra, pré-tratamento/preservação/estocagem das amostras, decomposição da amostra para liberação do mercúrio da matriz, extração/purificação/pré-concentração, separação das espécies de mercúrio de interesse e quantificação.”⁸

Algumas técnicas que podem ser aplicadas para a determinação de mercúrio são:

- Espectrometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite (GF-AAS), por Vapor Frio (CV-AAS), ou por Decomposição Térmica e Amalgamação (TDA-AAS);
- Espectrometria de Fluorescência Atômica por Vapor Frio (CV-AFS);
- Análise por Ativação de Nêutrons Instrumental (INAA) ou Radioquímica (RNAA);
- Cromatografia Gasosa com Detector de Captura Eletrônica ou de Emissão Atômica ou Espectrômetro de Massas;
- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Ultravioleta ou Eletroquímico;
- Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) ou Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICPOES).

Dentre estes métodos, o de maior aplicação é a CV-AAS, sendo inclusive recomendado pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.⁴

Porém, recentemente o uso de analisadores diretos de mercúrio que utilizam da técnica de decomposição térmica catalítica da amostra, com posterior amalgamação e detecção por absorção atômica, vem aumentando. Uma das grandes vantagens da TDA-AAS é a não necessidade de decomposição da amostra, podendo ser aplicada em amostras sólidas, líquidas ou gasosas.⁹

3.2.1 Espectrometria de Absorção Atômica

A técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) foi introduzida em 1955 na Austrália por Walsh e na Holanda por Alkemade e Milatez e o primeiro espectrômetro de absorção atômica comercial foi introduzido em 1959. Após isso, o uso da técnica (especialmente para metais) passou a ter um grande aumento ao longo dos anos devido à sua simplicidade, seletividade, efetividade e baixo custo.¹⁰

Os processos pelos quais a amostra passa na AAS dependem do tipo de técnica a ser empregada, porém em todos os casos é necessário que o analito esteja no estado gasoso e em sua forma elementar. Devido a isso, a principal etapa da AAS consiste na atomização, na qual o analito é volatilizado, de forma a produzir uma nuvem gasosa de átomos no interior do atomizador. Esta é a etapa mais crítica de toda a técnica, possuindo grande influência na sensibilidade, precisão e exatidão.¹⁰

Em seguida, ocorre a aplicação de uma radiação monocromática (com comprimento de onda definido de acordo com o analito) sobre a amostra atomizada. Parte dessa radiação é absorvida, de acordo com a quantidade de átomos elementares presentes na forma gasosa, sendo esta quantidade definida como a absorvância do meio. A absorvância (A) pode ser representada pela equação 1.¹⁰

$$A = \log \frac{P_0}{P} \quad (1)$$

Em que “ P_0 ” representa a potência da radiação incidida sobre a amostra e “ P ” a potência transmitida após passar pela amostra. A concentração do analito pode, então, ser calculada através da lei de Beer, definida pela equação 2.

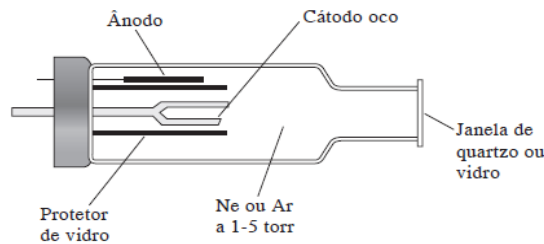
$$A = abc \quad (2)$$

Em que “ A ” é a absorvância, “ a ” é a absorvidade do composto em $L \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, “ b ” é o comprimento do caminho óptico em cm e “ c ” é a concentração em g L^{-1} .

A fonte utilizada para a geração de radiação é uma lâmpada de cátodo oco, formada por um ânodo de tungstênio e um cátodo cilíndrico de metal (o metal utilizado deve ser o mesmo que se deseja determinar) selados em um tubo de vidro juntamente com um gás inerte (Figura 1). Ao se aplicar uma tensão de 300 V através dos eletrodos, ocorre a ionização do gás inerte e a geração de uma corrente durante

a migração dos cátions e elétrons para os eletrodos. Caso gerado um potencial suficiente, os cátions de gás inerte chocam-se com o cátodo de forma a desalojar alguns átomos do metal e formar uma nuvem atômica. Os átomos do metal removido ficam no estado excitado, liberando radiação no seu comprimento de onda específico ao retornarem ao estado fundamental.¹⁰

Figura 1 – Lâmpada de cátodo oco.



Fonte: Skoog

Após passar pelo atomizador, a radiação passa pelo monocromador, que possui a função de isolar a linha de interesse, e vai para o detector, que mede a potência final da radiação e a transforma em um sinal elétrico, o qual pode ser interpretado em um computador na forma de um pico, avaliando-se a área ou a altura do mesmo.¹⁰

Os dispositivos utilizados para a atomização podem ser divididos em duas classes: contínuos e discretos. Nos atomizadores contínuos a introdução da amostra ocorre de forma contínua, como no plasma e na chama, enquanto que nos atomizadores discretos a amostra é introduzida através de um dispositivo (seringa ou auto-amostrador), como no forno de grafite.¹⁰

Os atomizadores de chama possuem um nebulizador pneumático que converte a solução da amostra em uma névoa ou aerossol para que em seguida seja introduzida no queimador, juntamente com o oxidante e o combustível, formando a chama, que provocará, através da elevada temperatura e processos químicos, a atomização do analito. No forno de grafite apenas um pequeno volume da amostra é inserido em um forno, após essa introdução ocorrem em sequência as etapas de secagem, pirólise e atomização, que possuem as finalidades de evaporação do solvente, decomposição da matéria orgânica e atomização do analito.¹⁰ Dessa forma, todo analito presente na alíquota da amostra é atomizado em

um curto intervalo de tempo. Portanto, os atomizadores eletrotérmicos (forno de grafite) proporcionam maior sensibilidade ao método.

Para a determinação de mercúrio, a técnica mais comumente utilizada é a de CV-AAS, na qual ocorre a redução do mercúrio ao seu estado elementar, através da utilização de cloreto estanoso ou borohidreto de sódio como agente redutor. O mercúrio na forma de vapor atômico é, então, arrastado (com auxílio de um gás de arraste) para a cela de detecção, que consiste em um tubo de quartzo, no qual ocorre a leitura do sinal analítico.⁸

3.2.1.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Decomposição Térmica e Amalgamação

Outra técnica que pode ser utilizada para a determinação de mercúrio é a TDA-AAS. Esta técnica é composta por quatro etapas principais: decomposição térmica, redução, amalgamação e quantificação por espectrometria de absorção atômica. Na primeira etapa a amostra é inserida em um forno, ao qual é aplicada uma rampa de aquecimento para a secagem e posterior decomposição completa da amostra. Os vapores produzidos são levados por um gás de arraste, que pode ser ar comprimido ou gás oxigênio, até o catalisador.^{11,12}

O catalisador, que consiste na segunda etapa do processo, é composto por óxido de cobalto e manganês e suas funções são reduzir todas as espécies de mercúrio à Hg^0 e remover interferentes minoritários presentes. Em seguida, os vapores da amostra passam por um amalgamador de areia de ouro, no qual somente o mercúrio, na forma Hg^0 , fica retido, ocorrendo a pré-concentração do mesmo. Os demais componentes da amostra não são retidos, sendo arrastados para o sistema de exaustão, pelo gás de arraste, evitando possíveis interferências.^{11,12}

Subsequentemente, o Hg^0 é dessorvido termicamente do amalgamador e arrastado para as celas de detecção, onde ocorre a quantificação através da AAS.

3.3 VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS

A validação de um método analítico é definida como um procedimento de verificação para definir se os requisitos especificados são adequados para determinado uso ou não.¹² Um laboratório deve sempre realizar a validação de um método quando o mesmo não for normalizado, for desenvolvido pelo próprio laboratório, for normalizado, mas usado fora do escopo para o qual foi desenvolvido ou quando se realizar alguma modificação em um método normalizado.¹⁴

É necessário que a validação seja abrangente de forma a atender todas as necessidades de aplicação do método. Além disso, todos os resultados obtidos, bem como o procedimento adotado para a validação, devem ser devidamente registrados, informando se o método é indicado para o uso pretendido.¹⁴

Durante o planejamento e execução de uma validação é indicado seguir uma seqüência de trabalho, tal como a indicada na tabela 1.¹⁴

Tabela 1 – Sequência de trabalho para validação de métodos analíticos.

Etapa	Ação
1	Definir qual será o objetivo e o escopo do método;
2	Definir quais os parâmetros de desempenho;
3	Definir quais os critérios de aceitação aplicados aos parâmetros de desempenho;
4	Verificar se o equipamento atende às exigências do método;
5	Verificar os materiais a serem utilizados, tais como padrões e reagentes;
6	Determinar os ensaios a serem realizados para a validação, bem como o tratamento estatístico de dados a ser aplicado;
7	Realizar os ensaios de validação;
8	Analisar os resultados obtidos, conforme os critérios de aceitação;
9	Determinar se o método é adequado para a aplicação pretendida.

Fonte: CGCRE/INMETRO

Sempre que for aplicável, os parâmetros de desempenho que devem ser utilizados para métodos quantitativos são: seletividade, linearidade, faixa de trabalho, sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão (tendência) e precisão. A robustez também pode ser avaliada como um

procedimento opcional, sendo bastante aplicada como uma etapa de otimização do método.¹⁴

No Brasil, o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) realiza a avaliação da competência dos laboratórios em ensaios através de auditorias, utilizando como base a norma 17.025 (publicada pela Organização Internacional de Padronização em conjunto com a Comissão Eletrotécnica Internacional (ISO/IEC)).¹⁴

Com o objetivo de garantir a confiabilidade analítica de seus ensaios, o DEAL possui um sistema de Gestão da Qualidade e a certificação da 17.025/ISO/IEC. Dessa forma, sempre que um método novo é implementado no laboratório é necessária, primeiramente, a realização da validação do mesmo.

3.3.1 Seletividade

A seletividade analítica de um método está relacionada com a sua capacidade de ser utilizado para determinar analitos específicos em misturas ou matrizes sem a interferência dos demais componentes que possuam comportamento similar ao analito.¹⁴ Na literatura sobre validação de métodos analíticos, existem diversos experimentos para determinar a seletividade, entre eles estão ensaios com padrões ou materiais de referência certificados, amostras com e sem analito e a avaliação da capacidade da identificação do analito na presença de interferentes. Quando a seletividade não é assegurada, a linearidade, a tendência e a precisão do método também são seriamente comprometidas.¹⁴

Nos casos em que há somente a possibilidade de executar ensaios com amostras sem a presença da espécie de interesse, é possível fazer a análise de dois grupos de amostra de teste, um contendo a matriz e outro sem, testando-se toda a faixa de trabalho. A avaliação dos resultados obtidos é realizada através da aplicação do teste F nas variâncias e do teste t nas médias, sendo que o primeiro teste indica se a matriz não afeta a precisão e o segundo se a matriz não afeta o sinal do analito.

3.3.2 Linearidade, faixa de trabalho e sensibilidade

A linearidade de um método pode ser definida como a faixa na qual pode-se obter resultados diretamente proporcionais a quantidade de analito presente na amostra.¹⁴ A regressão linear simples e o exame do perfil do gráfico dos resíduos são os meios utilizados para determinar a linearidade de uma curva de calibração.¹⁶ A regressão linear é definida pelo modelo matemático da equação 3, em que “y” representa o valor da absorvância, “a” é a inclinação da curva (coeficiente angular), “x” é a quantidade de analito (em massa ou concentração) e “b” é a intersecção da curva com o eixo y (coeficiente linear).

$$y = a \cdot x + b \quad (3)$$

O coeficiente de determinação (r^2) obtido na regressão linear, indica qual é o grau de relação entre as variáveis e, quanto mais próximo ao valor de 1 ($r^2 \rightarrow 1$), maior é a dependência linear. Em geral, para que uma curva seja considerada linear, necessita-se que $r^2 > 0,99$, ou seja, no mínimo 99% das variações da variável “y” precisam ser explicadas por variações na variável “x”.

Como os desvios da linearidade são, muitas vezes, difíceis de serem detectados visualmente, pode-se verificar a sua adequação por meio do cálculo dos resíduos, que são definidos como as diferenças entre os valores medidos e os valores esperados. Os valores esperados são calculados através da regressão linear.

Para se estabelecer a linearidade, a construção da curva de calibração deve ser realizada através da medição de, no mínimo, cinco pontos de concentração ao longo da faixa de trabalho e cada uma das concentrações deve ser medida em triplicata. Antes de realizar a regressão linear dos valores obtidos, é necessário verificar a ausência de *outliers*, através do teste de Grubbs ou do estudo dos resíduos.¹ No teste de Grubbs é realizada a comparação entre o valor de G calculado e o valor de G tabelado, sendo que o cálculo do valor de Grubbs (G) é realizado conforme a equação 4.

$$G = \frac{g_i - \bar{g}}{s} \quad (4)$$

Em que “ g_i ” é o valor a ser avaliado (possível *outlier*), “ g ” é a média e “ s ” é o desvio-padrão do conjunto de dados avaliados. Para ser considerado um *outlier*, o valor de $G_{\text{calculado}}$ deve ser superior ao valor G_{tabelado} .

A faixa de trabalho é, então, o intervalo entre a menor e a maior concentração ou massa de analito na amostra em que se demonstrou que existe um nível aceitável de exatidão, precisão e linearidade; a faixa linear de trabalho é aquela em que os resultados são proporcionais a quantidade de analito. O limite inferior da faixa de trabalho é definido pelo valor do limite de quantificação (LQ) do método e o limite superior depende do sistema de resposta do equipamento de medição.¹⁴

A sensibilidade analítica pode ser definida como a mudança na resposta do instrumento correspondente a uma mudança na quantidade de analito, sendo representada pela inclinação da curva de calibração, “ a ” na Equação 3.¹⁴

3.3.3 Limite de detecção e de quantificação

O limite de detecção (LD) de um método analítico é definido como a menor quantidade de um analito que pode ser detectada na amostra, não sendo necessariamente quantificável. A determinação do LD é de extrema importância, especialmente quando são realizadas medidas em amostras com baixos níveis de analito ou de uma propriedade, tal como análises de traços.¹⁴ Se for obtido um resultado na amostra com valor inferior ao LD este resultado deve ser expresso como “Não Detectado” (ND).¹⁶

É necessário garantir que todas as etapas de processamento do método sejam incluídas na determinação do LD, mesmo em métodos qualitativos, uma vez que o mesmo pode variar em função do tipo de amostra. A determinação do LD pode ser realizada de diversas maneiras, como pela avaliação visual, pela relação sinal/ruído, pela estimativa a partir da curva analítica ou pela estimativa a partir dos desvios padrão do branco com a adição de menor concentração aceitável de analito.¹⁴ Quando aplicado este último método, deve-se realizar o cálculo do LD através da equação 5, em que ‘ t ’ representa a abscissa da distribuição de Student, dependente do tamanho da amostra e do grau de confiança e ‘ s ’ o desvio padrão amostral para os brancos com a adição de analito.

$$LD = 0 + t_{(n-1,1-\alpha)} \cdot s \quad (5)$$

O LQ de um método analítico é definido como a menor quantidade de um analito que pode ser determinada quantitativamente em uma amostra, com precisão e exatidão aceitáveis.¹⁴ A determinação do LQ pode ser realizada de maneira análoga à determinação do LD e quando aplicada através do desvio padrão do branco com a adição de menor concentração aceitável de analito deve-se empregar a equação 6, em que 's' representa o desvio padrão amostral.

$$LQ = 0 + 10 \cdot s \quad (6)$$

3.3.4 Exatidão (tendência)

A exatidão demonstra qual é o grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro de um mensurado, sendo a sua avaliação realizada numericamente através da tendência.^{13,14}

A tendência implica em uma combinação de erros aleatórios e sistemáticos quando aplicada em uma série de resultados. A sua avaliação pode ser realizada por meio do uso de materiais de referência certificados, participação em comparações interlaboratoriais, comparação com método de referência ou realização de ensaios de recuperação. A recuperação analítica pode ser calculada pela equação 7.¹⁴

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{c1-c2}{c3} \right) \times 100 \quad (7)$$

Em que "c1" representa a concentração do analito na amostra fortificada, "c2" a concentração do analito na amostra não fortificada e "c3" a concentração de analito adicionado à amostra fortificada.

3.3.5 Precisão

A precisão demonstra a concordância entre diversos valores experimentais, sendo que quanto menor a amplitude entre as medidas, maior a precisão do método e, portanto, menor é a dispersão entre os resultados obtidos.¹⁷ A determinação da precisão é realizada para condições específicas de medição e as maneiras mais

comuns de determiná-la são através da repetibilidade, da precisão intermediária e da reprodutibilidade. A precisão é comumente avaliada através do desvio padrão e do coeficiente de variação (CV).

O cálculo do CV, em percentagem, é feito pela equação 8.¹⁴

$$CV = \left(\frac{DP}{\bar{M}} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

Em que “DP” é o desvio padrão do conjunto de medidas e “ \bar{M} ” é a média dessas mesmas medidas.

3.3.5.1 Repetibilidade

A repetibilidade ou repetitividade é a precisão de medição sob um conjunto de condições de repetibilidade, que incluem o mesmo procedimento de medição, o mesmo operador, o mesmo sistema, as mesmas condições experimentais, o mesmo local e o mesmo objeto que ocorrem em um período curto de tempo.¹³

A análise de padrões, material de referência ou branco da amostra com adição do analito (todos em pelo menos três concentrações da faixa de trabalho) são maneiras de se determinar a repetibilidade de um método. É necessário garantir que todas as repetições sejam independentes e incluam todas as etapas do processo de medição. O número mínimo de repetições é definido como 6, uma vez que poucas repetições podem gerar um desvio padrão não confiável. É importante testar diferentes níveis de concentrações da faixa de trabalho, isto é, baixa, média e alta.¹⁴

3.3.5.2 Precisão intermediária

A precisão intermediária possui condições que incluem o mesmo procedimento de medição, mesmo local e mesmo objeto, mas ocorrem em um período extenso de tempo e podem incluir outras condições que contenham mudanças. Entre as condições que podem ser modificadas estão as soluções padrão, operadores e equipamentos.¹³

Assim como na repetibilidade, também é necessário um número mínimo de 6 repetições, testando-se as concentrações baixa, média e alta da faixa de trabalho.¹⁴

3.3.5.3 Reprodutibilidade

A reprodutibilidade é determinada através de um conjunto de medições, realizadas em diferentes laboratórios e, portanto, com diferentes operadores e diferentes sistemas de medição, realizando-se medidas repetidas do mesmo objeto, em um período extenso de tempo.¹⁴ Entre os métodos de determinação da precisão este é o de maior dificuldade de aplicação, uma vez que necessita da participação de mais de um laboratório para a produção de resultados.

3.3.6 Robustez

A robustez de um método analítico avalia a capacidade que o método tem de não ser afetado por pequenas variações nos parâmetros de execução. Essas variações podem envolver as condições de armazenamento, condições ambientais, diferentes preparações da amostra ou outros tipos de modificações. A avaliação da robustez é realizada através da comparação do desvio-padrão obtido no ensaio de robustez, calculado pela equação 9, com o desvio-padrão obtido no ensaio de precisão intermediária.^{14,17}

$$s_r = \sqrt{2 \text{ média}} \quad (9)$$

A média aplicada na equação 9 é, por sua vez, calculada através da soma quadrática dos fatores dos parâmetros avaliados, conforme as equações 10, 11 e 12.¹⁷

$$Fator_1 = \left(\frac{\text{soma das médias do parâmetro 1.1}}{2} \right) - \left(\frac{\text{soma das médias do parâmetro 1.2}}{2} \right) \quad (10)$$

$$Fator_2 = \left(\frac{\text{soma das médias do parâmetro 2.1}}{2} \right) - \left(\frac{\text{soma das médias do parâmetro 2.2}}{2} \right) \quad (11)$$

$$Média = \frac{(Fator_1)^2 + (Fator_2)^2}{2} \quad (12)$$

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Os ensaios envolveram o uso de vidrarias, como balões volumétricos e copos de b quer, que foram previamente lavados e descontaminados. A lavagem consiste na imersão de todo o material em banho de detergente neutro (EXTRAN® - Merck, Alemanha) 0,05% (v/v) durante 12 horas, seguido do enxague e da imersão em um novo banho de ácido nítrico 50% (v/v) por mais 12 horas. A finaliza o da lavagem   feita com o enxague com água ultrapura.

As solu es padrões utilizadas em todos os ensaios foram preparadas através de dilui es de uma soluço padrão estoque de mercúrio 100 mg L⁻¹ (Inorganic Ventures, EUA) conservada em ácido clorídrico 10%. Foram utilizadas, amostras de água bruta e tratada, provenientes de esta es de tratamento da CORSAN.

4.2 EQUIPAMENTOS

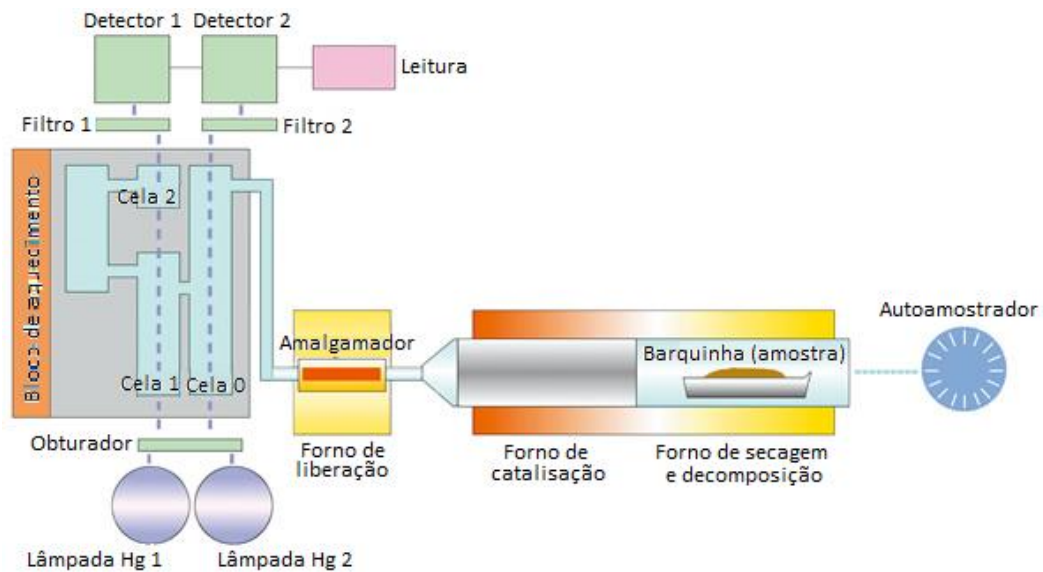
A determina o de mercúrio total foi realizada através de um analisador direto de mercúrio, modelo DMA-80 (Milestone, Itália) (Figura 2), cuja quantifica o por espectrometria de absor o atômica   realizada no comprimento de onda de 254 nm, utilizando como fonte de radia o duas lâmpadas de mercúrio de baixa pressão. O equipamento possui três celas de detec o com caminhos ópticos de 165 mm, 120 mm e 4 mm, conforme apresentado na Figura 3. Uma das lâmpadas   utilizada para medir a absorbância na cela 0 e a outra lâmpada nas celas 1 e 2 (Figura 3). Ar comprimido foi utilizado como gás de arraste.

Figura 2 – Analisador direto de mercúrio DMA-80.



Fonte: Milestone

Figura 3 – Diagrama esquemático do DMA-80.



Fonte: Adaptado de Milestone

4.2.1 Procedimento do equipamento

As amostras são pipetadas diretamente sobre a barquinha de quartzo e esta é inserida no forno de secagem e decomposição. É aplicada, então, uma rampa de aquecimento de 30 segundos até a temperatura de 200 °C, mantendo-se nessa temperatura por mais 30 segundos, no intuito de eliminar o solvente e possíveis interferentes. Em seguida, aumenta-se a temperatura para 650 °C, em 2 minutos, permanecendo por mais 1 minuto nessa temperatura para garantir a completa decomposição da amostra e vaporização do Hg. As temperaturas do forno de catalisação e do bloco de aquecimento das celas de detecção foram de 565 e 125 °C, respectivamente, enquanto que no amalgamador foi aplicada uma temperatura de 850 °C durante 12 segundos para a liberação do Hg.

Em todos os ensaios, foi utilizado como padrão o volume de 500 µL, com exceção da curva de calibração e do ensaio de robustez, para os quais os volumes empregados são especificados no item 4.4. A absorbância foi medida como altura do pico do sinal analítico.

4.3 ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS

O armazenamento das amostras é realizado em uma câmara fria, cuja faixa de trabalho é de 2 a 6°C. Além disso, é realizada também a preservação das amostras com ácido nítrico a 0,2%, para evitar perdas dos analitos. Antes da realização dos ensaios, as amostras são removidas do local de armazenamento e aguarda-se até que as mesmas atinjam a temperatura de trabalho (20±6°C).

Como não há a etapa de preparo de amostra (digestão), para iniciar os ensaios, basta tomar a alíquota da amostra com micropipeta calibrada e adicionar à barquinha de quartzo do equipamento.

4.4 VALIDAÇÃO

4.4.1 Seletividade

A determinação da seletividade do método foi realizada através da análise de dois conjuntos de amostras, um de padrões com a presença de matriz e outro de padrões com a ausência da matriz. Em cada um destes conjuntos foram avaliados três níveis de concentração: 0,20; 1,00 e 1,80 $\mu\text{g L}^{-1}$, realizando-se a análise de seis replicatas de cada um dos níveis, sendo cada solução medida 3 vezes.

Previamente ao preparo das soluções padrões foi necessário preparar uma solução padrão intermediária de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ através da adição de 50 μL da solução padrão estoque de mercúrio de 100 mg L^{-1} em um balão volumétrico de 50 mL, completando-se o volume com água ultrapura.

A solução padrão de 0,20 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi preparada através da adição de 100 μL da solução padrão intermediária de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ em um balão volumétrico de 50 mL. Para a solução padrão contendo a matriz o volume foi completado com amostra de água bruta, enquanto que para a solução padrão com ausência de matriz o volume foi completado com água ultrapura. As soluções de 1,00 e 1,80 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram preparadas de forma análoga, modificando-se apenas o volume de adição do padrão intermediário, que foram de 500 e 900 μL , respectivamente.

4.4.2 Linearidade, faixa de trabalho e sensibilidade

A faixa linear estudada foi de 0,00 ng a 1,00 ng, compreendendo a faixa de trabalho de 0,0145 a 1,00 ng. O limite inferior da faixa de trabalho corresponde ao LQ do método, enquanto que a faixa superior corresponde ao dobro do valor máximo de mercúrio ($0,001 \text{ mg L}^{-1}$) permitido em água tratada pela Portaria 2.914.¹ Considerando-se que a massa de 1,00 ng está em 500 μL (volume de amostra inserido no equipamento), obtém-se o valor de concentração de $0,002 \text{ mg L}^{-1}$, isto é, o dobro do valor máximo permitido de Hg.

Foi utilizada uma solução de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de mercúrio para a construção da curva de calibração, cujo preparo foi realizado através da diluição de uma solução estoque de $100,0 \text{ mg L}^{-1}$. A partir dessa solução, foram analisadas alíquotas de volumes diferentes de forma a obter as massas de 0,00; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 ng de mercúrio. Cada uma das massas foi analisada em triplicata.

4.4.3 Limite de detecção e limite de quantificação

Os LD e LQ foram determinados utilizando-se o branco da amostra (água ultrapura) com adição da menor concentração aceitável de analito, ou seja, a menor concentração cujo CV entre as alíquotas seja satisfatório (no caso, foi aplicado um CV máximo de 20% conforme estabelecido por procedimentos internos do DEAL). Para isso foi realizada a análise de sete amostras deste branco, preparado através da adição de 10 μL de uma solução intermediária de mercúrio de concentração $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em um balão volumétrico de 50,00 mL, completando-se o volume com água ultrapura para atingir a concentração de $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$. O desvio padrão foi determinado através dos valores de concentração obtidos pela análise das sete vias.

4.4.4 Exatidão (tendência)

A exatidão do método foi avaliada através de ensaios de recuperação, para os quais foram fortificadas cinco amostras de água bruta e tratada em três níveis de concentração: 0,20; 1,00 e $1,80 \mu\text{g L}^{-1}$.

A fortificação para a concentração de $0,20 \mu\text{g L}^{-1}$ foi realizada através da adição de $100 \mu\text{L}$ de uma solução padrão intermediária de mercúrio de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em um balão volumétrico de 50 mL , completando-se o volume com a amostra de água bruta ou tratada.

As outras fortificações foram realizadas da mesma forma, porém o volume de padrão intermediário adicionado foi de $500 \mu\text{L}$ para a concentração de $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$ e de $900 \mu\text{L}$ para a concentração de $1,80 \mu\text{g L}^{-1}$. O percentual de recuperação obtido em todos os casos foi calculado através da concentração determinada pelo equipamento, que é obtida em função da altura do pico do sinal analítico.

4.4.5 Precisão

4.4.5.1 Repetibilidade

A avaliação da repetibilidade do método foi realizada pela análise de seis soluções padrões, cada uma preparada de forma independente, em três dias diferentes (dentro da mesma semana) por um único analista. Foram analisados três níveis de concentração, $0,20$; $1,00$ e $1,80 \mu\text{g L}^{-1}$, somando um total de 54 leituras (18 para cada nível). O preparo das soluções foi realizado através da diluição da solução intermediária de mercúrio de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, de forma análoga ao preparo das soluções para o ensaio de seletividade, sem a presença de matriz. A avaliação dos resultados foi feita pelo cálculo do CV entre as concentrações obtidas pelo equipamento.

4.4.5.2 Precisão intermediária

Os ensaios de precisão intermediária foram realizados por dois analistas através da análise de dois conjuntos de seis soluções padrão, com o intervalo de 15 dias entre a análise de cada conjunto. Assim como na repetibilidade, foram avaliados os níveis de concentração de $0,20$; $1,00$ e $1,80 \mu\text{g L}^{-1}$, totalizando 72 leituras (36 para cada analista). A avaliação dos resultados também foi feita pelo cálculo do CV.

4.4.6 Robustez

Para determinar a robustez do método foram avaliados dois parâmetros: o tempo de aquecimento do amalgamador para liberação do mercúrio e o volume de amostra, mantendo fixa a massa de mercúrio em ng a ser obtida. Decidiu-se avaliar a influência do volume uma vez que as curvas de calibração foram construídas a partir da introdução de volumes diferentes de uma mesma solução estoque.

Inicialmente, foi fixado o tempo do amalgamador em 12 s (tempo aplicado no programa padrão de análise, indicado pelo fabricante), variando o volume de amostra. Foram feitas seis leituras com uma alíquota de 100 μL de uma solução de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, e mais seis leituras com uma alíquota de 100 μL da solução de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ com adição de 400 μL de água ultrapura para somar um volume total de 500 μL . Em seguida, o tempo do amalgamador foi modificado para 10 s e foram realizadas novamente seis leituras com 100 μL de solução padrão e seis leituras com 100 μL de solução padrão com 400 μL de água ultrapura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SELETIVIDADE

Para avaliar a seletividade do método, três soluções padrão de mercúrio, com e sem matriz, foram investigadas. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Avaliação do sinal analítico para diferentes soluções padrão de Hg na ausência de matriz

	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	0,20	1,00	1,80
Réplica	Absorbância		
1	0,0147	0,0764	0,1306
2	0,0157	0,0782	0,1349
3	0,0151	0,0763	0,1331
4	0,0147	0,0764	0,1355
5	0,0156	0,0751	0,1398
6	0,0151	0,0764	0,1338
Variância	1,83E-07	9,83E-07	9,37E-06
Média	0,0152	0,0765	0,1346
Desvio padrão	0,0004	0,0010	0,0031

Fonte: o autor.

Tabela 3 - Avaliação do sinal analítico para diferentes soluções padrão de Hg na presença de matriz

	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	0,20	1,00	1,80
Réplica	Absorbância		
1	0,0160	0,0768	0,1267
2	0,0158	0,0770	0,1339
3	0,0160	0,0737	0,1343
4	0,0169	0,0732	0,1417
5	0,0157	0,0774	0,1440
6	0,0156	0,0776	0,1391
Variância	2,20E-07	3,85E-06	3,95E-05
Média	0,0160	0,0760	0,1366
Desvio padrão	0,0005	0,0020	0,0063

Fonte: o autor.

Através dos dados apresentados nas tabelas 2 e 3, é possível calcular a variância média dos três níveis da faixa de trabalho, sendo $s_1^2 = 3,51 \times 10^{-6}$ a variância média referente às soluções sem matriz e $s_2^2 = 1,45 \times 10^{-5}$ a variância média referente às soluções com matriz. Dessa forma obtemos o valor de 4,14 para o F calculado, conforme apresentado na equação 13.

$$F = \frac{s_2^2}{s_1^2} = \frac{1,45 \cdot 10^{-5}}{3,51 \cdot 10^{-6}} = 4,14 \quad (13)$$

O valor de F tabelado para 5 graus de liberdade (n-1) e 95% de confiança é 5,05. Como o valor de F calculado é inferior ao de F tabelado, é possível afirmar que a variância dos dois grupos de amostras é estatisticamente igual, ou seja, não há efeito da matriz sobre a precisão do método nos níveis de concentração estudados.

A partir da aplicação do teste t-Student sobre as absorbâncias das amostras na presença e na ausência de matriz, foram obtidos os valores de t calculado de 0,050; 0,586 e 0,269 para os níveis de concentração de 0,20; 1,00 e 1,80 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Como o valor de t tabelado para 5 graus de liberdade e 95% de confiança é de 2,571, pode-se concluir que não existe efeito de matriz sobre o resultado, pois todos os valores de t calculados se mostraram inferiores ao tabelado.

Sendo assim, pode-se afirmar, com base nos resultados dos testes t e F, que o método é seletivo

5.2 LINEARIDADE, FAIXA DE TRABALHO E SENSIBILIDADE

A avaliação de pontos extremos, ou *outliers*, foi realizada através da aplicação do Teste de Grubbs. O cálculo do valor de Grubbs (G) é realizado conforme a equação 4 (ver item 3.2.2).

A tabela 4 apresenta os valores de $G_{\text{calculado}}$ para cada ponto, bem como a absorvância esperada e o coeficiente de variação (CV) entre as três vias. Os valores de absorvância esperada foram obtidos através do cálculo realizado pela equação da curva de calibração, representando a absorvância que teoricamente deveria ser lida pelo equipamento, para cada um dos níveis de concentração.

Tabela 4 - Respostas do analito para a construção da curva de calibração e cálculo dos resíduos

Massa de Hg (ng)	Absorbância	G calculado	Absorbância esperada	Resíduo	CV das absorbâncias (%)
0,00	0,0003	1,155	0,0007	0,0004	24,7
0,00	0,0002	-0,577	0,0007	0,0005	
0,00	0,0002	-0,577	0,0007	0,0005	
0,10	0,0153	-1,134	0,0161	0,0008	1,7
0,10	0,0158	0,756	0,0161	0,0003	
0,10	0,0157	0,378	0,0161	0,0004	
0,25	0,0387	-0,855	0,0392	0,0004	2,1
0,25	0,0403	1,100	0,0392	-0,0012	
0,25	0,0392	-0,244	0,0392	-0,0001	
0,50	0,0785	-0,353	0,0776	-0,0009	0,6
0,50	0,0792	1,129	0,0776	-0,0016	
0,50	0,0783	-0,776	0,0776	-0,0007	
0,75	0,1186	1,155	0,116	-0,0026	1,4
0,75	0,1158	-0,577	0,1160	0,0002	
0,75	0,1158	-0,577	0,1160	0,0002	
1,00	0,1535	0,074	0,1545	0,0010	0,9
1,00	0,1520	-1,035	0,1545	0,0025	
1,00	0,1547	0,961	0,1545	-0,0002	

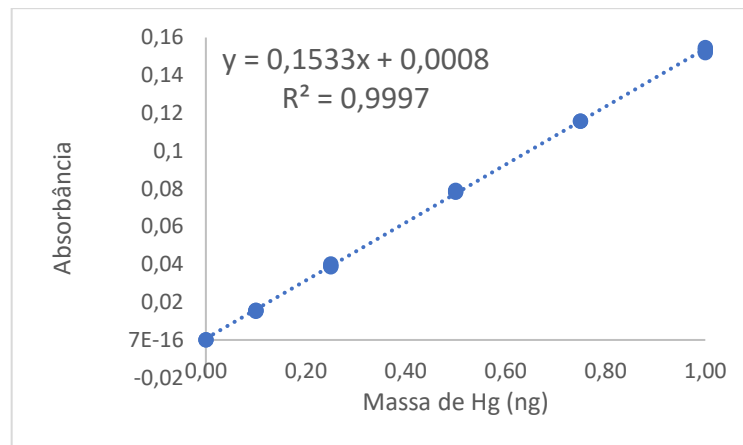
Fonte: o autor.

Dessa forma, verificou-se a necessidade da exclusão de dois pontos, destacados em cinza na tabela 4 (pontos de absorbância 0,0003 e 0,1186), pois apresentaram valores de G calculado superior ao de G_{tabelado} (G_{tabelado} igual a 1,153 para 3 observações e 95% de confiança).

Realizando-se a regressão linear dos valores de massa de Hg e absorbância da tabela 4 (sem os *outliers*), obteve-se a equação da reta $A_{\text{int}} = 0,1533 \cdot \text{massa}_{\text{Hg}} + 0,0008$. O coeficiente angular, $0,1533 \text{ ng}^{-1}$, representa a variação da resposta em função da massa de analito, ou seja, a sensibilidade do método. O valor de r^2 de 0,9997 indica que a faixa de 0,00 ng a 1,00 ng é linear e, portanto, a faixa de

trabalho (0,0145 a 1,00 ng) também é linear. Definindo-se como valor padrão de volume 500 μL , pode-se calcular a faixa de trabalho linear em função da concentração: 0,029 a 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. A curva de calibração, assim como a equação da reta, estão representadas na Figura 4.

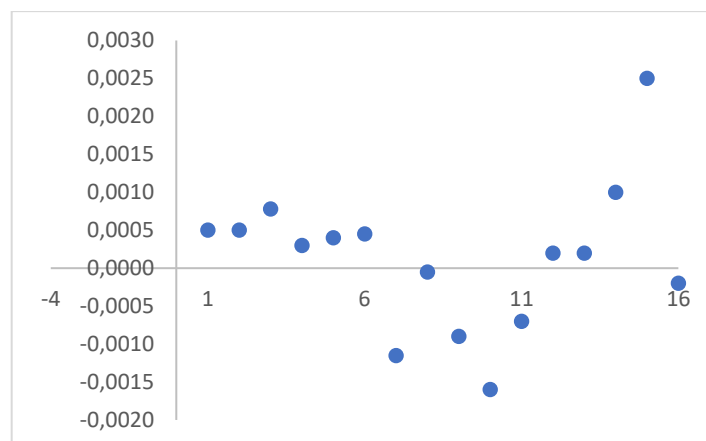
Figura 4 – Curva de calibração para Hg obtida via TDA-AAS.



Fonte: o autor.

Os resíduos da curva de calibração foram calculados através da diferença entre a absorbância esperada e a absorbância medida (tabela 4). A aleatoriedade na distribuição dos valores dos resíduos, apresentados na Figura 5, indica a ausência de tendências e de erros sistemáticos, confirmando, mais uma vez, que a faixa de trabalho é linear. Os valores de resíduos dos pontos excluídos no teste de Grubbs não foram considerados no gráfico da Figura 5.

Figura 5 – Perfil dos resíduos.



Fonte: o autor.

5.3 LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO

Os LQ e LD foram determinados através das equações 5 e 6 (item 3.3.3), que consideram a análise de um branco de amostra, com a adição da menor concentração aceitável de analito e o valor de $t = 3,143$, obtido para um nível de confiança de 99% e 6 graus de liberdade (7 amostras). A menor concentração aceitável de analito tem como base a análise de um branco da amostra, enriquecido com Hg, com CV menor que ou próximo a 20% entre as replicatas (critério interno do DEAL).

Inicialmente, soluções de Hg $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$, (concentração utilizada pelo DEAL para obtenção dos LD e LQ através da CV-AAS) foram avaliadas *via* TDA-AAS e verificou-se que os valores de CV obtidos foram menores que 8,0%. Deste modo, brancos de amostra com menores concentrações de Hg foram analisados. A tabela 5 apresenta os valores de CV obtidos para concentrações entre $0,1$ e $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$. Observa-se que os valores de CV aumentaram, com a diminuição da concentração, sendo que para a concentração de $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ foi obtido um CV de 15,3%. Como este valor já estava próximo à 20%, concentrações menores não foram testadas. A partir do desvio padrão dos resultados das soluções de $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ foram determinados os valores de LD e LQ de $0,009$ e $0,029 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 5 – Resultados de concentração e CV para determinação do LD e LQ

Réplica	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
	0,10	0,08	0,05	0,03	0,02
1	0,1295	0,1059	0,0514	0,0328	0,0189
2	0,1158	0,0904	0,0455	0,0367	0,0248
3	0,1114	0,0846	0,0493	0,0322	0,0193
4	0,1119	0,0777	0,0588	0,0273	0,0172
5	0,1041	0,0794	0,057	0,0287	0,0167
6	0,1109	0,0823	0,0477	0,0314	0,0171
7	0,1078	0,0805	0,0468	0,0314	0,0171
Desvio padrão	0,0081	0,0098	0,0051	0,0030	0,0029
Média	0,1131	0,0858	0,0509	0,0315	0,0187
CV (%)	7,2	11,4	10,1	9,6	15,3

Fonte: o autor.

5.4 EXATIDÃO (TENDÊNCIA)

A avaliação da tendência do método foi realizada através de ensaios de recuperação. A fortificação foi realizada em quintuplicata, com três concentrações diferentes da faixa linear de trabalho do método. O cálculo para o percentual de recuperação é representado pela equação 7 (item 3.3.4).

Os resultados obtidos nas fortificações para 0,20; 1,00 e 1,80 $\mu\text{g L}^{-1}$ são apresentados nas tabelas 6, 7 e 8, nas quais c1 representa a concentração na amostra fortificada, c2 a concentração na amostra sem fortificação e c3 a concentração utilizada para fortificar as amostras.

Tabela 6 – Resultados dos ensaios de recuperação do analito para 5 réplicas com fortificação de 0,20 $\mu\text{g L}^{-1}$

Amostra	c2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	c1 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	c3 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
1	0,0000	0,1970	0,20	98,5
2	0,0000	0,1944	0,20	97,2
3	0,0000	0,2088	0,20	104,4
4	0,0000	0,1930	0,20	96,5
5	0,0000	0,1924	0,20	96,2

Fonte: o autor.

Tabela 7 – Resultados dos ensaios de recuperação do analito para 5 réplicas com fortificação de 1,00 $\mu\text{g L}^{-1}$

Amostra	c2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	c1 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	c3 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
1	0,0077	1,0176	1,00	101,0
2	0,0107	0,9750	1,00	96,4
3	0,0120	0,9818	1,00	97,0
4	0,0067	1,0093	1,00	100,3
5	0,0028	0,9804	1,00	97,8

Fonte: o autor.

Tabela 8 – Resultados dos ensaios de recuperação do analito para 5 réplicas com fortificação de 1,80 $\mu\text{g L}^{-1}$

Amostra	c2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	c1 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	c3 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
1	0,0543	1,9029	1,80	102,7
2	0,0093	1,8413	1,80	101,8
3	0,0100	1,8275	1,80	101,0
4	0,0146	1,8233	1,80	100,5
5	0,0060	1,8652	1,80	103,3

Fonte: o autor.

A *Association of Official Analytical Chemists (AOAC)*, que é a fonte utilizada pelo documento de orientação para validações do CGCRE/INMETRO, indica que para amostras com fortificações em torno de 1 ppb o percentual de recuperação deve estar entre 40 e 120%.¹⁴ Já o *Standard Methods* adota como critério os valores de 70 a 130%.³ Portanto, a exatidão do método se demonstrou satisfatória em toda a faixa linear de trabalho, em ambos os critérios.

5.5 PRECISÃO

5.5.1 Repetibilidade

Os resultados para os testes de repetibilidade, que envolvem apenas um analista, encontram-se nas tabelas 9, 10 e 11, sendo que os valores de CV apresentados foram calculados a partir da equação 8.

Tabela 9 – Concentrações de analito obtidas para as soluções padrão de $0,20 \mu\text{g L}^{-1}$ em 3 dias de análise

Réplica	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	Dia 1	Dia 2	Dia 3
1	0,1968	0,1918	0,1991
2	0,2062	0,2049	0,2016
3	0,1949	0,1971	0,2036
4	0,1978	0,1918	0,1929
5	0,2026	0,2036	0,1918
6	0,1870	0,1968	0,1961
Desvio padrão	0,0066	0,0056	0,0047
Média	0,1976	0,1977	0,1975
CV (%)	3,4	2,8	2,4

Fonte: o autor.

Tabela 10 – Concentrações de analito obtidas para as soluções padrão de $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$ em 3 dias de análise

Réplica	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	Dia 1	Dia 2	Dia 3
1	1,0202	0,9963	0,9721
2	1,0110	1,0027	0,9564
3	0,9993	0,9950	0,9590
4	1,0145	0,9965	0,9042
5	1,0035	0,9894	0,9372
6	0,9922	0,9969	0,9604
Desvio padrão	0,0104	0,0043	0,0243
Média	1,0068	0,9961	0,9482
CV (%)	1,0	0,43	2,6

Fonte: o autor.

Tabela 11 – Concentrações de analito obtidas para as soluções padrão de 1,80 µg L⁻¹ em 3 dias de análise

Réplica	Concentração (µg L ⁻¹)		
	Dia 1	Dia 2	Dia 3
1	1,7756	1,7047	1,7293
2	1,7595	1,7599	1,7360
3	1,7574	1,7367	1,7096
4	1,7575	1,7684	1,6806
5	1,7535	1,7889	1,7232
6	1,7913	1,7458	1,7071
Desvio-padrão	0,0147	0,0290	0,0199
Média	1,7658	1,7507	1,7143
CV (%)	0,83	1,7	1,2

Fonte: o autor.

Uma forma de avaliar a repetibilidade é através da aplicação da equação de Horwitz (equação 14), em que “CV_{máx}” representa o coeficiente de variação máximo e “C” a concentração do analito em g g⁻¹.

$$CV_{máx} = 2^{(1-0,5\log C)} \quad (14)$$

Porém, quando aplicado em concentrações inferiores a 100 µg kg⁻¹ ocorre a geração de valores de CV muito elevados. Sendo assim, a Decisão 657 da Comissão Europeia indica utilizar 20% como CV máximo nos casos em que a concentração for menor que 100 µg kg⁻¹.¹⁸

Como apresentado nas tabelas 9, 10 e 11, em todas as concentrações aplicadas e nos três dias de análises foram encontrados valores de CV inferiores a 3,5%. Levando em consideração as concentrações utilizadas, entre 0,20 e 1,80 µg L⁻¹, indica uma ótima repetibilidade entre os resultados, pois CV menor que 20%.

5.5.2 Precisão intermediária

Os testes de precisão intermediária foram aplicados por dois analistas, sendo que os resultados se encontram na tabela 12 para o analista 1 e na tabela 13 para o

analista 2. Foi realizada também uma comparação entre as médias dos resultados obtidos por cada analista, apresentada na tabela 14.

Tabela 12 – Concentrações de analito obtidas pelo analista 1

Replicata	Semana 1			Semana 2		
	C ₁ (µg L ⁻¹)	C ₂ (µg L ⁻¹)	C ₃ (µg L ⁻¹)	C ₁ (µg L ⁻¹)	C ₂ (µg L ⁻¹)	C ₃ (µg L ⁻¹)
1	0,1968	1,0202	1,7756	0,1991	0,9721	1,7293
2	0,2062	1,011	1,7595	0,2016	0,9564	1,736
3	0,1949	0,9993	1,7574	0,2036	0,9590	1,7096
4	0,1978	1,0145	1,7575	0,1929	0,9042	1,6806
5	0,2026	1,0035	1,7535	0,1918	0,9372	1,7232
6	0,1870	0,9922	1,7913	0,1961	0,9604	1,7071
Média	0,1976	1,0068	1,7658	0,1975	0,9482	1,7143
Desvio padrão	0,0066	0,0104	0,0147	0,0047	0,0243	0,0199
CV(%)	3,4	1,0	0,83	2,4	2,6	1,2

*C₁, C₂ e C₃ representam as concentrações de 0,20; 1,00 e 1,80 µg L⁻¹, respectivamente.
Fonte: o autor.

Tabela 13 – Concentrações de analito obtidas pelo analista 2

Replicata	Semana 1			Semana 2		
	C ₁ (µg L ⁻¹)	C ₂ (µg L ⁻¹)	C ₃ (µg L ⁻¹)	C ₁ (µg L ⁻¹)	C ₂ (µg L ⁻¹)	C ₃ (µg L ⁻¹)
1	0,1826	0,9637	1,6731	0,1836	0,9416	1,6645
2	0,1872	0,9959	1,7503	0,1871	0,9465	1,7453
3	0,1934	0,9930	1,6393	0,1984	0,9640	1,7506
4	0,1892	0,9944	1,6857	0,1977	0,9592	1,7328
5	0,1882	0,9725	1,6949	0,2023	0,9521	1,7719
6	0,1878	0,9760	1,7250	0,1939	0,9669	1,7002
Média	0,1881	0,9826	1,6947	0,1938	0,9551	1,7276
Desvio padrão	0,0035	0,0136	0,0391	0,0072	0,0100	0,0389
CV(%)	1,8	1,4	2,3	3,7	1,1	2,3

*C₁, C₂ e C₃ representam as concentrações de 0,20; 1,00 e 1,80 µg L⁻¹, respectivamente.
Fonte: o autor.

Tabela 14 – Comparação dos resultados obtidos pelos dois analistas

Analista	Média das concentrações		
	C ₁ (µg L ⁻¹)	C ₂ (µg L ⁻¹)	C ₃ (µg L ⁻¹)
1 (Semana 1)	0,1976	1,0068	1,7658
2 (Semana 1)	0,1881	0,9826	1,6947
1 (Semana 2)	0,1975	0,9482	1,7143
2 (Semana 2)	0,1938	0,9551	1,7276
Média	0,1943	0,9732	1,7256
Desvio padrão	0,0045	0,0269	0,0300
CV (%)	2,3	2,8	1,7
Desvio padrão médio das três concentrações (s_p)	0,0205		

*C₁, C₂ e C₃ representam as concentrações de 0,20; 1,00 e 1,80 µg L⁻¹, respectivamente.
Fonte: o autor.

A precisão intermediária também foi considerada satisfatória, pois todos os CV obtidos ficaram abaixo de 4%, nos três níveis de concentração avaliados, ficando abaixo do critério de 20% aplicado.

5.6 ROBUSTEZ

Os resultados dos ensaios envolvendo a variação do tempo de aquecimento do amalgamador e do volume total de amostra são apresentados na tabela 15.

Tabela 15 – Resultados dos ensaios com variação no tempo do amalgamador e volume de amostra.

Via	Massa de Hg (ng)			
	V:100 µL t:10 s	V:100 µL t:12 s	V:500 µL t:10 s	V:500 µL t:12 s
1	0,9984	1,0052	1,0169	1,0152
2	1,0123	1,0224	1,0095	1,0124
3	1,0137	1,0149	1,0009	1,0169
4	1,0144	1,0097	0,9963	1,0066
5	1,0101	1,0244	1,0002	1,0079
6	1,0163	1,0094	1,0036	1,0250
Média	1,0109	1,0143	1,0046	1,0140

Fonte: o autor.

Para verificar o efeito de cada um dos fatores analisados foram aplicadas as equações 10 e 11, de acordo com a recomendação do manual “**Validação e garantia da qualidade de ensaios laboratoriais**” da Rede Metrológica.¹⁷

$$Fator_{tempo} = \left(\frac{1,0109 + 1,0046}{2} \right) - \left(\frac{1,0143 + 1,0140}{2} \right) = -0,0064$$

$$Fator_{volume} = \left(\frac{1,0109 + 0,0143}{2} \right) - \left(\frac{1,0046 + 1,0140}{2} \right) = 0,0033$$

Em seguida, foi calculada a média do somatório dos dois fatores elevados ao quadrado, conforme equação 10.¹⁷

$$Média = \frac{(-0,0064)^2 + (0,0033)^2}{2} = 2,593 \cdot 10^{-5}$$

Para, por fim, obter-se o desvio da robustez, calculado pela equação 9.¹⁷

$$s_r = \sqrt{2 \cdot 2,593 \cdot 10^{-5}} = 0,0072$$

Comparando-se o desvio da robustez ($s_r = 0,0072$) com o desvio médio dos ensaios de precisão intermediária ($s_p = 0,0205$, ver Tabela 14) pode-se verificar que o valores do mesmo são menores, indicando que o método pode ser considerado robusto.

6 AVALIAÇÃO ECONÔMICA

Com o objetivo de realizar uma avaliação dos custos envolvendo a aplicação do novo método, foi realizada uma comparação entre os gastos com reagentes e consumíveis na TDA-AAS e na CV-AAS, que era a técnica aplicada anteriormente no laboratório. O consumo e o custo anual para cada uma das técnicas são apresentados nas tabelas 16 e 17.

Tabela 16 – Avaliação dos custos empregando a técnica de CV-AAS

Item	Quantidade	Custo	Consumo anual	Custo anual
H ₂ SO ₄ com baixo teor de mercúrio	1000 mL	R\$ 308,00	4800 mL	R\$ 1.478,40
HNO ₃ com baixo teor de mercúrio	1000 mL	R\$ 456,00	2200 mL	R\$ 1.003,20
KMnO ₄ com baixo teor de mercúrio	1000 g	R\$ 1070,00	715 g	R\$ 765,05
Persulfato de Potássio PA	1000 g	R\$ 750,00	385 g	R\$ 288,75
Cloridrato de Hidroxilamina com baixo teor de mercúrio	1000 g	R\$ 2000,00	770 g	R\$ 1.540,00
Cloreto estanoso com baixo teor de mercúrio	1000 g	R\$ 1003,00	4090 g	R\$ 4.102,27
HCl com baixo teor de mercúrio	1000 mL	R\$ 402,00	9273 mL	R\$ 3727,75
Nitrogênio	9 m ³	R\$ 61,00	32,91 m ³	R\$ 223,09
Total				R\$ 13.128,51

Fonte: o autor.

Tabela 17 – Avaliação dos custos empregando a técnica de TDA-AAS

Item	Quantidade	Custo	Consumo anual	Custo anual
Amalgamador	1	R\$ 2.425,98	1	R\$ 2.425,98
Catalisador	1	R\$ 3.514,65	1	R\$ 3.514,65
Filtro de carvão ativado	1	R\$ 2.554,58	1	R\$ 2.554,58
Total				R\$ 8.495,21

Fonte: o autor.

Além disso, também é necessário contabilizar os gastos envolvendo o tratamento de resíduos, cujo valor é de R\$1,30 por litro. Na CV-AAS eram gerados cerca de 266 litros anualmente, representando um custo total de R\$345,80, enquanto que na TDA-AAS não há a geração de resíduos líquidos, sendo necessária somente a utilização de um filtro de carvão ativado na saída do equipamento (contabilizado na tabela 17). Sendo assim, o custo total anual da CV-AAS é de R\$13.128,51 + R\$ 345,80, enquanto que o da TDA-AAS é de R\$8.495,21, gerando uma economia anual de R\$ 4.979,10. Todos os custos calculados levaram em consideração o número de 4.800 amostras por ano, podendo este valor sofrer modificação de acordo com a demanda de trabalho.

Outro ponto importante da utilização da técnica TDA-AAS é a possibilidade de realizar a análise direta, sem a etapa de decomposição da amostra, permitindo a redução do tempo de dedicação do analista (mão-de-obra) em 50%, do consumo de energia elétrica e a não utilização de outros equipamentos (como fornos micro-ondas). Porém, não foi possível estimar a economia em relação a estes custos devido à indisponibilidade de dados suficientes.

7 IMPACTO AMBIENTAL

Devido ao potencial tóxico do mercúrio, todos os resíduos gerados nas análises devem ser devidamente coletados e tratados. Na técnica de CV-AAS, anteriormente aplicada pelo laboratório, eram gerados cerca de 266 litros de resíduos anualmente. Uma das principais vantagens na aplicação da análise direta para determinação de mercúrio está na não geração de resíduos líquidos, pois os resíduos são gerados em forma de vapor. Por isso, o equipamento conta com um filtro de carvão ativado conectado na saída destes vapores, afim de evitar a contaminação do ambiente. O filtro de carvão ativado possui vida útil de 1 ano e após o seu consumo é enviado de volta ao fornecedor para o descarte adequado.

8 CONCLUSÃO

A análise de amostras de água pela TDA-AAS provou ser um método analítico preciso e exato, atendendo satisfatoriamente todos os parâmetros avaliados pelo INMETRO e pela Rede Metrológica-RS em uma validação. A capacidade do método de realizar a análise direta, sem a necessidade de decomposição da amostra, aumentou a frequência analítica e a automação do processo, fazendo com que o analista precise empregar menos tempo na realização dos ensaios. Na CV-AAS eram necessários 2 dias para completar as etapas de preparo, decomposição e análise, enquanto que com a TDA-AAS é possível analisar o mesmo número de amostras em apenas 1 dia. A possibilidade de erros durante o ensaio também é reduzida, pois ocorre uma menor manipulação da amostra.

A redução da geração de resíduos, em relação à CV-AAS, é bastante significativa, diminuindo o custo com o tratamento destes resíduos e a possibilidade de causar impactos ambientais. O custo envolvendo o consumo de reagentes também é reduzido e a economia anual garante uma redução de cerca de 35% no valor total da realização do ensaio.

É necessário que sejam mantidos alguns cuidados para garantir a confiabilidade dos resultados futuros do método validado, tais como o controle da temperatura de armazenamento da amostra e temperatura do ambiente em que serão realizados os ensaios, a garantia da homogeneidade das amostras e a utilização de soluções padrões dentro do prazo de validade para verificar a resposta do equipamento.

REFERÊNCIAS

1. MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria nº 2.914**. Brasília, 12 dez. 2011.
2. CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº357**. 17 mar. 2005.
3. CORSAN. **História**. Disponível em: <<http://www.corsan.com.br/historia>>. Acesso em 21 nov. 2017.
4. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22nd.ed. Washington. 2012. 541 p.
5. MMA, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. *Mercúrio*. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/mercurio>>. Acesso em 20nov. 2017.
6. USEPA. 19 de Outubro de 2015. Disponível em: <<http://www2.epa.gov/mercury/basic-information-about-mercury>> Acesso em 21nov. 2017.
7. CETESB, COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Ficha de Informação Toxicológica – Mercúrio e seus Compostos**. 2012. Disponível em <<http://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Mercurio.pdf>>. Acesso em 20 nov. 2017.
8. 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. Campinas – SP. Volume 23. Número 4. p 487- 495. 2000.
9. SOARES, L. C. **Mercúrio em Solos do Sudeste Brasileiro: Interações e Avaliação da Vulnerabilidade Perante Mercúrio Elementar e Mercúrio (II)**. 2015. 192 p. Tese (Doutorado em Ciências – Química). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2015.
- 10.SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. 8.ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008. 1124 p
- 11.US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Method 7473: Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry**.2007.
- 12.MILESTONE. **DMA-80 Operator Manual**. Itália, 2012.
- 13.INMETRO. **Vocabulário Internacional de Metrologia – VIM**. 1.ed. Rio de Janeiro: INMETRO, 2012.
- 14.INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. 5.ed. INMETRO, 2016.

15. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO IEC 17025**: Requisitos gerais para a competência dos laboratórios de ensaio e de calibração. Rio de Janeiro: 2005.
16. EURACHEM/CITAC. **Guide to Quality in Analytical Chemistry: Na Aid to Accreditation**. 3.ed. EURACHEM, 2016.
17. ALBANO, F. M.; RODRIGUEZ, M. T R. **Validação e garantia da qualidade de ensaios laboratoriais**. 2.ed. Porto Alegre: Rede Metrológica RS, 2015. 129 p.
18. COMISSÃO EUROPEIA. **Decisão 657**. 2002.