



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUACAO
IFG CAMPUS GOIÂNIA
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Carolina Brom Aki de Oliveira

OTIMIZAÇÃO, VALIDAÇÃO E ESTUDO COMPARATIVO DE DOIS MÉ-
TODOS DE DIGESTÃO PARA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM IN-
SUMOS AGRÍCOLAS ORGÂNICOS

Goiânia, 2014.

SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
IFG CAMPUS GOIÂNIA
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Carolina Brom Aki de Oliveira

OTIMIZAÇÃO, VALIDAÇÃO E ESTUDO COMPARATIVO DE DOIS MÉ-
TODOS DE DIGESTÃO PARA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM IN-
SUMOS AGRÍCOLAS ORGÂNICOS

Programa de Pós-Graduação stricto sensu em
Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG
(PPGTPS- IFG) - Dissertação de Mestrado
Profissional. Área de Concentração: Tecnologia de
Sistemas de Produção Limpa. Linha de
Pesquisa: Tecnologia de Redução e Gerenciamento
de resíduos.

Orientadora: Prof. Dra. Warde Antonieta da
Fonseca-Zang

Coorientador: Prof. Dr. Joachim Werner Zang

Goiânia, 2014.

O141o Oliveira, Carolina Brom Aki de.
Otimização, validação e estudo comparativo de dois métodos de digestão para determinação de mercúrio em insumos agrícolas orgânicos / Carolina Brom Aki de Oliveira. – Goiânia: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, 2014.
80 f. : il.

Orientadora: Prof^a. Dra. Warde Antonieta da Fonseca-Zang.
Co-orientador: Dr. Joachim Werner Zang.

Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Coordenação do Programa de Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.
Inclui apêndices.

1. Fertilizantes orgânicos. 2. Contaminação - mercúrio. I. Fonseca-Zang, Warde Antonieta da. (orientadora). II. Zang, Joachim Werner. (co-orientador). III. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás. III. Título.

CDD 631.86

SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO
IFG CAMPUS GOIÂNIA
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Carolina Brom Aki de Oliveira

OTIMIZAÇÃO, VALIDAÇÃO E ESTUDO COMPARATIVO DE DOIS MÉ-
TODOS DE DIGESTÃO PARA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM IN-
SUMOS AGRÍCOLAS ORGÂNICOS

Programa de Pós-Graduação stricto sensu em
Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG
(PPGTPS- IFG) - Dissertação de Mestrado
Profissional. Área de Concentração: Tecnologia de
Sistemas de Produção Limpa. Linha de Pesquisa:
Tecnologia de Redução e Gerenciamento de
resíduos.

Dra. Warde Antonieta da Fonseca-Zang, IFG (Presidente da banca Examinadora)

Dr. Joachim Werner Zang, IFG (Membro da banca Examinadora)

Dr. Wilson Mozena Leandro, UFG (Membro da Banca Examinadora)

Aprovado em: 8/8/2014.

DEDICATÓRIA

Ao meu filho que mesmo dentro de mim já mexe tanto comigo!

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Dra. Warde Antonieta da Fonseca-Zang que tanto me ensinou e colaborou para o meu crescimento profissional nesses dois últimos anos. Sua amizade, bondade, doçura e alto astral sempre contagia todos a sua volta.

Ao meu co-orientador Dr. Joachim Werner Zang pela segurança, respeito e paciência que teve comigo durante todo esse tempo.

À Leila Ninon do Instituto Federal de Goiás pelas boas conversas e por toda eficiência e auxílio prestado a nossa turma de mestrado.

Ao Luis Sávio Teixeira, fiscal federal agropecuário, responsável pelo setor de fertilizantes e Corretivos LANAGRO-GO, por sua receptividade, amizade e orientação, pois sem você não seria possível o desenvolvimento desse trabalho. É um dos melhores químicos que já conheci, junto com o Nélio Fleury Filho que também tanto me ajudou.

A toda equipe do laboratório de Resíduos e Contaminantes, do laboratório de Fertilizantes e Corretivos, e à Adriane Cruvinel do LANAGRO-GO pelo apoio técnico e companheirismo.

A todos meus colegas do mestrado, em especial meus amigos Miron e Rosana, companheiros de todas as disciplinas, superamos todas as dificuldades juntos. Foi muito bom compartilhar tudo com vocês.

À Suzel de Almeida, aluna de iniciação científica, voluntária que sempre foi tão compromissada com todo o projeto, se tornou um braço direito para mim.

À Dra. Aline Reneé Coscione e Mônica Abreu, do Instituto Agrônomo de Campinas, pela presteza em oferecer todo suporte que precisei.

Ao meu chefe Wilson Mozena pelo aprendizado, oportunidade e compreensão em todas as horas.

Às amigas: Jaqueline, Kelly, Maria Júlia, Lisflávia, Nayara, Marisa, Jackeline e à minha prima Pilar por demonstrarem que eu tenho sempre com quem contar em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais, pela vida e criação que me ofereceram, sempre me incentivaram a estudar, mostraram sempre que a educação é a única saída para uma vida melhor.

Ao meu esposo Harley, pelo companheirismo, sempre me apoiou em todos os momentos. É uma alegria me preparar junto dele para a chegada do nosso, já tão amado, primeiro filho.

EPÍGRAFE

"Cães amam seus amigos e mordem seus inimigos, bem diferente das pessoas, que são incapazes de sentir amor puro e têm sempre que misturar amor e ódio em suas relações."

Sigmund Freud

Título: Otimização, Validação e Estudo Comparativo de dois Métodos de Digestão para Determinação de Mercúrio em Insumos agrícolas orgânicos

Autor: Carolina Brom Aki de Oliveira

Orientador: Dra. Warde Antonieta da Fonseca-Zang

Coorientador: Dr. Joachim Werner Zang

RESUMO

Para se fazer uso de Insumos agrícolas orgânicos de forma segura e sustentável é necessário o monitoramento de contaminantes que podem estar presentes em quantidades prejudiciais gerando prejuízos ao meio ambiente. A fiscalização de insumos agrícolas orgânicos é de responsabilidade do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) e de acordo com IN SDA N°. 27/2006 o limite máximo de mercúrio que pode estar presente no fertilizante orgânico é de $1,0 \text{ mgkg}^{-1}$ para seu uso seja seguro na agricultura. Mercúrio é o contaminante que tem o menor limite permitido na legislação vigente e por ser reconhecidamente tóxico e cumulativo, e por não possuir nenhum método oficial nacional foi escolhido para este trabalho, que tem como objetivo desenvolver e validar uma metodologia para quantificar mercúrio em insumos agrícolas orgânicos para isso foi utilizado digestão úmida aberta em bloco digestor para a abertura das amostras e espectrometria de absorção atômica por vapor a frio para leitura e quantificação do mercúrio, um segundo método utilizando a digestão ácida assistida por micro-ondas para abertura das amostras também foi otimizado e validado por meio de validação comparativa. O método foi otimizado e validado no Laboratório Nacional agropecuário em Goiás (LANAGRO-GO) e seguiu o protocolo interno de validação onde foi avaliado: Linearidade; efeito matriz; exatidão; precisão; limites de detecção e quantificação e incerteza do método. Ambos os métodos apresentaram exatidões satisfatórias, estando essas entre 85 e 100%, e foi testado em várias amostras de interesse agrônomo como: torta de filtro de cana, torta de mamona, lodo de esgoto industrial, composto de lixo, NIST 2782 entre outros, os resultados foram satisfatórios para todos insumos agrícolas orgânicos testado demonstrando eficácia do método. Como melhor opção para abertura das amostras avaliadas, teve-se o método micro-ondas. esse apresentou maior economia de tempo, de reagentes e resultados com melhor precisão em relação ao bloco digestor.

Palavras-chave: Fertilizante orgânico. Resíduos. Mercúrio. Validação.

Title: Optimization, Validation and Comparative Study of two Methods for Determination of Digestion of Mercury in Organic Agricultural Products

Author: Carolina Brom Aki de Oliveira

Adviser: Dra. Warde Antonieta da Fonseca-Zang

Co-adviser: Dr. Joachim Werner Zang

ABSTRACT

The employment of organic agricultural products in a safe and sustainable way demands the monitoring of contaminants, which may be present in quantities high enough to jeopardize the environment. The surveillance of the use of organic agricultural inputs in Brazil is a responsibility of the Ministry of Agriculture, Livestock and Food Supply (MAPA) which, according to the Regulatory Instruction SDA n. 27/2006, sets the highest safe concentration of mercury allowed in organic fertilizers to be 1.0 mg kg^{-1} . Among all contaminants, mercury has the lowest threshold of use in Brazilian law. Because of its well-known toxicity and cumulateness, and due to the lack of any officially adopted method of measurement, it was chosen for this thesis, which aims to develop and validate a methodology to quantify its presence in organic agricultural products. For that, we used an open wet digestion system in a digester block for the acid digestion of the samples, followed by spectrometry cold vapour atomic absorption (CVAAS) for the obtainment and quantification of mercury. In a second method we used an acid digestion assisted by microwave for the digestion of the samples. It was optimized and validated by comparative validation. The method has been optimized and validated at the National Laboratory of Agriculture and Livestock (LANAGRO-GO), based in Goiás, where it has been subjected to an internal protocol of validation, and assessed with respect to the following statistic characteristics: linearity, matrix effect, accuracy, precision, limit of detection, limit of quantification, and uncertainty. Both methods showed satisfactory accuracies, those being between 85 and 100%, and was tested in several samples with agricultural relevance, like: sugarcane filter cake, industrial sewage sludge, urban waste compost and NIST 2782 among other organic agricultural products. The results were shown to be satisfactory for all observed organic agricultural products, which demonstrates the method's effectiveness. The best option for digesting the tested samples was the microwave method. This showed better use of time, chemicals and showed better accuracy compared to the block digester.

Keywords: organic fertilizer, mercury, waste, validation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Contribuições relativas estimadas para as emissões por fontes antropogênicas em 2010.....	22
Figura 2: Ciclo biogeoquímico do mercúrio.....	24
Figura 3:Esquema de descrição básica de um digestor de micro-ondas.....	34
Figura 4: Fluxograma de digestão utilizando bloco digestor.....	55
Figura 5: Curvas sobrepostas de linearidade de regente e de efeito matriz.....	60
Figura 6: Comparação entre os coeficientes de variação obtidos nas leituras para bloco digestor e micro-ondas.....	64
Figura 7: Espectrômetro de Absorção Atômica por Vapor a Frio.....	77

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Limites máximos de contaminantes inorgânicos admitidos em insumos agrícolas orgânicos.....	31
Quadro 2: Diferença entre parâmetros de validação do INMETRO e ANVISA.	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Rampa para digestão no micro-ondas.....	56
Tabela 2 – Avaliação dos parâmetros estatísticos de repe e Repro.....	61
Tabela 3 – Avaliação dos métodos validados em insumos agrícolas orgânicos.....	62
Tabela 4 – Dados de leitura do Material de Referência Certificado.....	63
Tabela 5 – Valores médios encontrados para o mercúrio.....	71
Tabela 6 – Valores médios de Recuperação e Efeito de Matriz.....	72
Tabela 7 – Dados de Comparação de Recuperação do Hg.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANDA	Associação Nacional para Difusão de Adubos
CI	Contaminante Inorgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Coefficiente de Variação
CVAAS	Espectrometria de Absorção Atômica por Vapor a Frio
DP	Desvio Padrão
DPR	Desvio Padrão Relativo
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
HCl	Ácido clorídrico
HClO ₄	Ácido perclórico
Hg	Mercúrio
HNO ₃	Ácido nítrico
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
IN	Instrução Normativa
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia.
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
LANAGRO-GO	Laboratório Nacional Agropecuário em Goiás
LD	Limite de Detecção
LMR	Limite Máximo de Resíduos permitido
LQ	Limite de Quantificação
MAPA	Ministério da agricultura Pecuária e Abastecimento
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MRC	Material de Referência Certificado
NIST	National Institute of Standards and Technology
NQ	Não Quantificável.
SnCl ₂	Cloreto de estanho II
ONU	Organização das Nações Unidas

RSU	Resíduo Sólido Urbano
SDA	Secretaria de Defesa Agropecuária
UNEP	United Nations Environment Programme
REPE	Repetitibilidade
REPRO	Reprodutibilidade
WHO	World Health Organization

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVO GERAL	20
1.2	OBJETIVO(S) ESPECÍFICO(S).....	20
2	CAPÍTULO - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	INSUMOS AGRÍCOLAS ORGÂNICOS.....	25
2.1.1	Lodo de Esgoto	25
2.1.2	Composto de Lixo.....	26
2.1.3	Vermicomposto.....	27
2.1.4	Tortas vegetais (Torta de filtro de cana e Torta de mamona).....	28
2.2	LEGISLAÇÃO SOBRE FERTILIZANTES.....	30
2.3	ABERTURA DE AMOSTRAS ORGÂNICAS	31
2.4	TÉCNICAS DE LEITURA DE MERCÚRIO.....	35
2.5	VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA.....	38
2.5.1	Seletividade.....	39
2.5.2	Linearidade	39
2.5.3	Limite de detecção (LD).....	40
2.5.4	Limite de quantificação (LQ).....	40
2.5.5	Exatidão (Recuperação).....	40
2.5.6	Precisão	41
2.5.7	Robustez.....	41
2.5.8	Incerteza.....	41
	REFERÊNCIAS	43
3	CAPÍTULO - ARTIGO ORIGINAL	50
3.1	INTRODUÇÃO.....	51
3.2	PARTE EXPERIMENTAL.....	53
3.2.1	Materiais, reagentes e soluções.....	53
3.2.2	Material de Referência Certificado.....	53
3.2.3	Amostras de insumos agrícolas orgânicos	54
3.2.4	Equipamentos.....	54
3.3	PREPARO, DIGESTÃO DAS AMOSTRAS E DETECÇÃO	54
3.4	PROTOCOLO DE VALIDAÇÃO DIRETA	56
3.4.1	Estudo da linearidade e efeito matriz.....	57
3.4.2	Exatidão e precisão	58
3.4.3	Limite de detecção e limite de quantificação.....	58
3.4.4	Incerteza do método	58
3.4.5	Validação Comparativa (micro-ondas).....	59
3.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
3.5.1	Validação direta (Bloco digestor).....	59
3.5.2	Validação comparativa (micro-ondas).....	61
3.5.3	Aplicabilidade e desempenho dos métodos validados.....	62
3.6	CONCLUSÃO.....	64
3.7	AGRADECIMENTOS	65
	REFERÊNCIAS	65

4	CAPÍTULO - TRABALHO APRESENTADO NA II REUNIÃO OESTE DE SOLOS.....	68
	INTRODUÇÃO.....	69
	MATERIAL E MÉTODOS.....	70
	RESULTADO E DISCUSSÃO.....	71
	CONCLUSÃO.....	72
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
5	APÊNDICE A – TRABALHO APRESENTADO NO 51 ^o CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA.....	74
	APÊNDICE B – PAPER 9th INTERNATIONAL SYMPOSIUM AGROENVIRON.....	79

1 INTRODUÇÃO

Problemas mundiais relacionados ao crescente descarte de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU's) podem ser evitados se aplicadas tecnologias limpas no gerenciamento desses materiais. Grande parte dos RSU's é formada por materiais orgânicos que podem ser aproveitados como nutrientes ou mesmo após a aplicação de determinadas tecnologias como condicionadores de solos ou mesmo insumos orgânicos na agricultura (JUNIOR et al., 2005).

De acordo com dados recentes, a Região que apresenta o mais alto índice de destinação inadequada é o Centro-Oeste, que encaminha mais de 71% dos RSU's que produz para lixões e aterros controlados (SPITZCOVSKY, 2011).

Devido a essa quantidade excessiva de RSU's é necessário achar uma solução adequada para o reaproveitamento da fração de resíduos orgânicos presentes nesses materiais.

O crescente interesse agrônômico no uso de insumos agrícolas orgânicos está aliado ao menor custo de produção, quando comparado com os fertilizantes industriais tradicionais e sua sustentabilidade com a utilização de resíduos. Dados recentes da Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA) mostram que de janeiro a junho de 2014 o Brasil consumiu quase de 13 milhões de toneladas de fertilizantes demonstrando um aumento de 6,9% em relação ao mesmo período de 2013, desse valor consumido mais de 10 milhões de toneladas são importadas, sendo que em relação ao mesmo período do ano passado houve um crescimento na importação de quase 12% enquanto também houve uma queda de aproximadamente 10% na produção nacional de fertilizantes no mesmo período. Esses dados mostram claramente a crescente demanda por fertilizantes no país e que existe mercado para a produção e uso de insumos agrícolas orgânicos (ANDA, 2014).

Hargreaves et al. (2008) mostram que a utilização agrícola do composto de lixo urbano permite a reciclagem da matéria orgânica e de nutrientes e, conseqüentemente, a manutenção ou recuperação das propriedades químicas, físicas e biológicas dos solos.

Já Strojaki et al. (2013) e Krob et al. (2013) perceberam aumentos significativos, tanto de cálcio e magnésio, quanto de Capacidade de Troca Catiônica (CTC), de acordo com o incremento das doses de composto de lixo.

Incentivar o uso desse tipo de insumo agrícola orgânico representa contribuir para uma solução economicamente e ambientalmente viável.

A instrução normativa, o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) considera insumo agrícola orgânico aqueles que contenham qualquer quantidade de matéria-prima orgânica e classifica como: classe “A” os que têm resíduos de origem vegetal, animal ou resíduos agroindustriais de classe “C” os que tem na sua composição, RSU’s e classe “D” os que possuem quantidades de lodo ou de despejos sanitários, e desde que todos resulte em um produto de utilização segura (MAPA, 2006).

Ocorre que estes lodos de esgoto devem ser monitorados quanto aos limites seguros para sua aplicação e para proteção do meio ambiente. No entanto o uso desse resíduo orgânico como adubo pode-se apresentar como uma forma alternativa e valiosa de aproveitamento principalmente o nitrogênio, que é um importante nutriente e de alto custo. Mas devem ser considerados outros aspectos envolvidos, como composição em contaminantes inorgânicos (adaptação do termo contaminantes inorgânicos), presença de centenas de compostos orgânicos tóxicos e/ou persistentes e de patógenos ou ainda seu potencial de salinização ou de acidificação do solo. O resíduo empregado nesse tipo de insumos deve ser monitorado de modo a evitar possíveis contaminantes, os quais inviabilizam seu uso (EMBRAPA, 1999; NOGUEIRA et al., 2007).

Na legislação para todos os tipos de insumos agrícolas orgânicos (A, B, C e D) o limite máximo permitido de mercúrio é de $1,0 \text{ mgkg}^{-1}$ quantidade baixa se comparada a outros contaminantes (MAPA IN SDA N°. 27/2006).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS) o mercúrio está entre as dez substâncias químicas de maior preocupação para saúde pública. Dentre as formas existentes, o mercúrio orgânico é a mais tóxica. Dessas formas o metil- e etilmercúrio são considerados graves ameaças para gestação, e sendo bioacumulativos têm efeitos tóxicos sobre os órgãos vitais e sistema imunológico (WHO, 2007; WHO, 2013).

Os danos causados pelo consumo em longo prazo de alimento contendo metilmercúrio são devidos à sua eficiente absorção pelo organismo humano, cerca de 90%, e à sua longa meia-vida, em torno de 70 dias, com acumulação de metilmercúrio no cérebro (BERLIN, 1986).

As quantidades presentes de contaminantes inorgânicos em lodos e compostos são variáveis devido à complexidade da sua composição, sendo necessária a existência de

métodos validados para fazer a quantificação do teor exato de contaminantes que podem estar presente nesse tipo de fertilizante. A validação do método analítico é a confirmação por exame e fornecimento de evidência objetiva de que os requisitos específicos para um determinado uso pretendido são atendidos (NBR ISO/IEC 17025, 2005).

Em suma, devido a tantos atrativos existentes na produção e uso de insumos agrícolas orgânicos e também do seu potencial risco se utilizado de forma indiscriminada, este trabalho visa contribuir para amenizar impactos ambientais encontrando a forma mais eficiente e adequada de se quantificar o mercúrio através do estudo de otimização de abertura de amostras e da validação de um método que englobe fertilizantes de classe “A”, “C” e “D”.

1.1 OBJETIVO GERAL

- Desenvolver e validar metodologias de extração e determinação de mercúrio em insumos agrícolas orgânicos.

1.2 OBJETIVO(S) ESPECÍFICO(S)

- Avaliar e testes com reagentes oxidantes que será utilizado para otimização do método de abertura das amostras no bloco digestor.
- Otimizar das quantidades utilizadas dos reagentes oxidantes, temperatura do bloco digestor a ser utilizada .
- Validar do método de abertura no bloco digestor para quantificação de mercúrio utilizando espectrometria de absorção atômica com vapor a frio de acordo com todos os parâmetros apresentados no guia de validação interno do LANAGRO-GO.
- Otimizar da rampa de aquecimento e reagentes a serem utilizados no micro-ondas para abertura sãs amostras de insumos agrícolas orgânicos.
- Estender o escopo com a validação do método depois de otimizado utilizando o micro-ondas para abertura das amostras de insumos agrícolas orgânicos.
- Avaliar, aplicação e comparação dos métodos validados em outras matrizes de insumos agrícolas orgânicos.
- Avaliar do desempenho do método utilizando material de referência certificado.

2 CAPÍTULO - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O mercúrio (Hg) existe em três estados de oxidação diferentes Hg^0 , Hg^{+1} e Hg^{+2} , mercúrio elementar, íon mercuroso e íon mercúrico, respectivamente. É um elemento encontrado naturalmente na crosta terrestre como principal forma de ocorrência em cinábrio (HgS). Os maiores depósitos naturais de mercúrio do mundo ficam na cidade de Almaden na Espanha com cerca de 250.000 toneladas, ou seja, quase um terço dos recursos totais de mercúrio conhecidos na Terra. O cinábrio conhecido também por sulfeto de mercúrio é insolúvel e não tóxico. Entretanto, o mercúrio elementar é um metal no estado líquido à pressão e temperatura ambientes. Ele dá origem a um vapor ligeiramente solúvel em água, característica que o torna problemático devido à facilidade de transporte no ambiente. (BOENING, 2000; HIGUERAS; HERNA, 1999).

Grau de toxicidade, propriedades físicas e biodisponibilidade do mercúrio são definidos pela especiação em formas orgânicas e inorgânicas, sendo a forma orgânica a de maior preocupação ambiental em decorrência da sua elevada toxicidade. Não existe um nível seguro de exposição conhecido para o mercúrio. O ideal é que crianças e adultos não tenham nenhum tipo de mercúrio presente em seus corpos, pois não é conhecido nenhum benefício fisiológico da substância (BOSE-O'REILLY et al., 2011) (LACERDA, 2007),

Dados recentes do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP, 2013) demonstram que as fontes antropogênicas representam 30% da quantidade total de mercúrio presente na atmosfera a cada ano. Os responsáveis pela emissão atmosférica são: queima de carvão, mineração, atividades industriais que processam minérios para a produção de vários metais ou matérias-primas para a produção de cimento, além de resíduos da indústria de cloro soda e baterias.

A Figura 1 apresenta a quantidade estimada da contribuição de cada fonte dessas emissões.

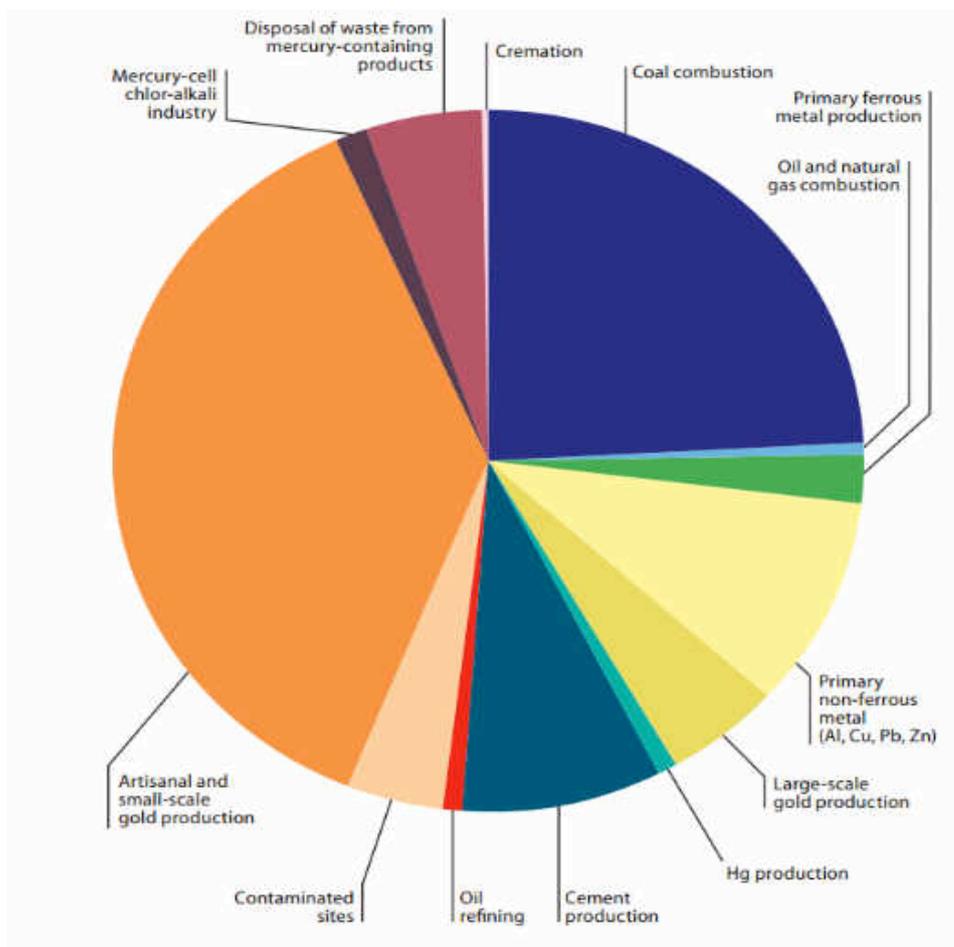


Figura 1: Contribuições relativas estimadas para as emissões por fontes antropogênicas em 2010. Fonte: UNEP 2013.

O garimpo de ouro foi a principal fonte de poluição do mercúrio no meio ambiente durante toda a década de noventa. Neste mesmo período, as fontes industriais representavam menos de 30% da emissão total de mercúrio. A emissão de fontes difusas, particularmente a disposição de resíduos sólidos, vem crescendo em importância nas diversas áreas urbanas, tornando-se, atualmente, a principal fonte de contaminação mercúrio nestas regiões (LACERDA, 1997).

De acordo com Lacerda et al., (2007), no Brasil está estimado que, apesar da grande diminuição da atividade garimpeira na Amazônia nos últimos anos, esta fonte ainda é responsável pela maioria de Hg emitido na atmosfera, o que corresponde por cerca de 30% das emissões totais de Hg (cerca de 20 t ano^{-1}). A indústria de cloro-soda que emite cerca de 17 t ano^{-1} (25%), ocupa o segundo lugar nas emissões. As altas taxas

de emissão das duas atividades ocorrem devido ao processo de produção das atividades que envolvem o Hg como fator integrante.

Alguns estudos comparativos feitos em solos de floresta com áreas desmatadas no Brasil demonstraram que, nestes locais, houve um aumento significativo das emissões de Hg gasoso nestes solos. Isto sugere que uma maior exposição solar de alguma forma contribui para uma maior emissão (MAGARELLI; FOSTIER, 2005).

O maior problema das emissões gasosas de mercúrio é que, uma vez liberado no ambiente, este elemento químico permanece circulando, na água, na atmosfera e na biota. Ele assume diversas formas químicas, sendo que o mercúrio elementar gasoso é muito estável e pode permanecer na atmosfera por anos, possibilitando seu transporte por longas distâncias através do planeta (MMA, 2013).

Outro grande problema presente nas emissões antrópicas é que o mercúrio se incorpora aos ciclos biogeoquímicos como mostra a Figura 2. Isso eleva o nível de mercúrio em todo o ecossistema. O mercúrio emitido na atmosfera através de várias fontes é encontrado em três formas principais: mercúrio elementar (Hg^0) que é capaz de andar na atmosfera por até milhares de quilômetros; mercúrio gasoso reativo (Hg^{+2}) que é capaz de percorrer até centenas de quilômetros; e o mercúrio particulado ($\text{Hg}_{(p)}$) que se deposita em distâncias mais próximas. O último é proveniente da associação do mercúrio com partículas transportadas pelo ar, como a poeira (IBAMA, 2014).

As formas de mercúrio reativo e particulado são removidas da atmosfera mais facilmente através da deposição seca e úmida. Ele se deposita na água ou no solo, onde vai ocorrer a metilação do mercúrio inorgânico. Essa metilação pode ocorrer principalmente de duas formas: por micro-organismos e fungos (meio biótico) ou pelo meio químico (meio abiótico), através do ar, água e solo. A metilação também é influenciada por pH, tipo de solo, tipo de sedimento, temperatura, sazonalidade, condições de oxi-redução do meio e outros fatores (AZEVEDO, 2003; SCHROEDER; MUNTHER, 1998).

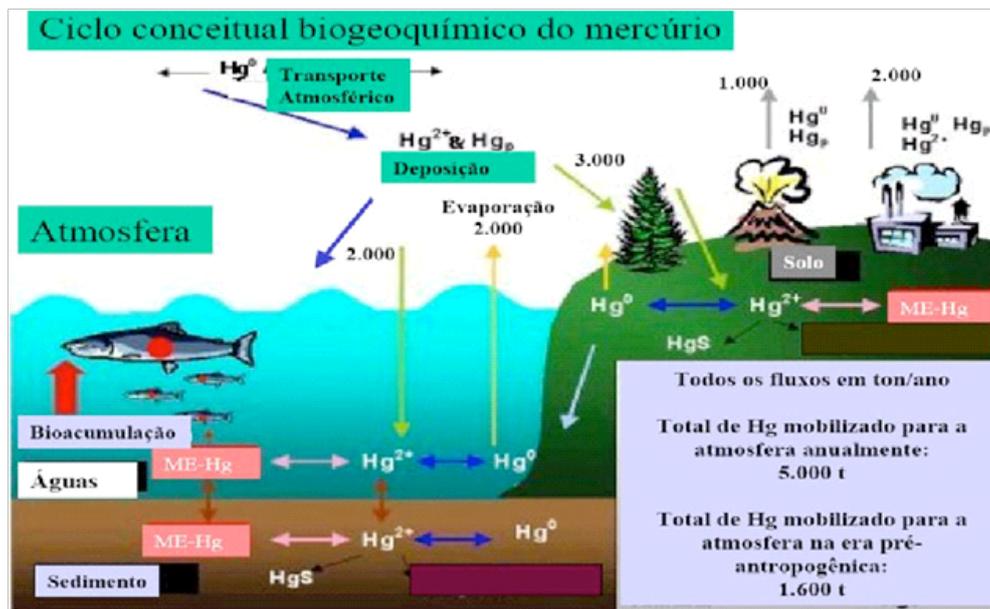


Figura 2: Ciclo biogeoquímico do mercúrio.
Fonte: IBAMA, 2014.

O maior problema da metilação é que, dentre as espécies formadas, o metilmercúrio é a forma mais tóxica existente para os seres humanos e animais, pois, além de serem bioacumulativos podem entrar nas cadeias alimentares e se biomagnificarem mais que outras espécies de mercúrio. O mecanismo no qual o mercúrio entra na cadeia alimentar permanece em grande parte desconhecido, e, provavelmente, varia entre os ecossistemas. Pode ser fatal se inalado, e prejudicial se absorvido através da pele. Aproximadamente 80% do vapor de mercúrio inalado caem na corrente sanguínea através dos pulmões, gerando efeitos nocivos ao sistema respiratório, digestivo, imunológico e nervoso. Alguns sintomas observados são: tremores, diminuição da visão e audição, paralisia, insônia, instabilidade emocional, problemas de desenvolvimento fetal e, na infância, pode gerar déficit de atenção (RICE et al., 2014; UNEP, 2013; WHO, 2005).

Em outubro de 2013 ocorreu a Convenção de Minamata no Japão onde foi adotado por 92 países, incluindo o Brasil, um tratado global sobre saúde e meio ambiente que restringe o uso e as emissões globais de mercúrio em vários produtos e em diferentes processos produtivos. O tratado global juridicamente vinculativo teve seu texto final acordado em janeiro de 2014 por 140 países. Estabelece medidas de controle e diminuição do uso do mercúrio em uma série de processos e produtos. O documento lista as principais fontes de mercúrio, determina a adoção de melhores técnicas e

melhores práticas ambientais como fontes alternativas para o uso de mercúrio, além de orientações do uso da substância na mineração, importação e exportação do metal tóxico e armazenamento seguro de resíduos. Com a Convenção de Minamata, os governos concordaram em banir até 2020 uma série de produtos que utilizam o mercúrio. Entre eles estão baterias, alguns tipos de lâmpadas fluorescentes, sabonetes e cosméticos, termômetros, entre outros (ASSIS, 2013; ONU, 2013).

2.1 INSUMOS AGRÍCOLAS ORGÂNICOS

No Brasil o crescente interesse na produção de insumos agrícolas orgânicos tem aumentado significativamente nos últimos anos, devido principalmente à busca de alternativas de manejo do solo com enfoque orgânico e com aspectos distintos do sistema convencional de uso intensivo de fertilizantes químicos. Esse interesse está estreitamente relacionado à expansão do mercado de produtos orgânicos, que, segundo a Associação de Agricultura Orgânica (AAO), já havia faturado US\$ 150 milhões em 1999. De acordo com a AAO, produtos orgânicos são aqueles em que o sistema de produção exclui o uso de fertilizantes sintéticos de alta solubilidade e pesticidas (SIMÕES et al., 2007).

2.1.1 Lodo de Esgoto

O lodo de esgoto é proveniente do sistema de tratamento de esgotos sanitários, uma característica intrínseca deste processo de tratamento. Portanto, tende a crescer, no mínimo, proporcionalmente ao crescimento da população, além de ser considerado o fator que mais contribui para a poluição orgânica dos corpos de água. Assim, o tratamento sanitário do esgoto doméstico torna-se, cada vez mais, uma medida indispensável à recuperação da qualidade das águas. Do tratamento resulta o lodo de esgoto que tem como uma alternativa de disposição final a agricultura. (PAIVA et al., 2009; MAPA, 2009; CONAMA 375, 2006).

Para o uso de lodo na agricultura, diferem os aspectos legais quanto à regulamentação CONAMA do Ministério do Meio Ambiente (MMA) e as Instruções Normativas (IN) do MAPA no que se refere à rastreabilidade. Para o CONAMA, é

exigido um monitoramento das áreas que receberam a aplicação do lodo de esgoto. Ou seja, o gerador do resíduo, no caso as Estações de Tratamento de Esgoto, deverá ser capaz de identificar qual lote de lodo de esgoto foi aplicado e em qual área agrícola.

Para o MAPA, uma série de regras deverá ser respeitada, tanto em relação às garantias dos benefícios, como ao teor de nutrientes, ou mesmo em relação ao teor de contaminantes inorgânicos. Dessa maneira, tem-se um controle maior do uso do resíduo, facilitando, inclusive, a identificação de falhas na aplicação e/ou avaliação da qualidade do lodo de esgoto utilizado (PIRES, 2006).

De acordo com Silveira et al., (2003); Liu et al., (2005), o uso agrícola do lodo de esgoto, também chamado de biossólido, tem se tornado uma prática cada vez mais comum. Em contrapartida, uma das principais restrições do uso de lodo de esgoto na agricultura é a presença de contaminantes inorgânicos (CI) e de organismos patogênicos, pois pode causar o acúmulo de CI no solo, dependendo da origem dos resíduos. Segundo esses autores, de maneira geral, a origem doméstica tem teores de contaminantes inferiores aos de origem industrial. O processo de tratamento, independente da origem do resíduo, também é um dos fatores que influenciam no teor de contaminantes. Deve, portanto, ser levado em consideração o risco de contaminação dos solos por CI, o que torna necessário a avaliação dos riscos ambientais quando os íons de metais são incorporados pelo agroecossistema.

2.1.2 Composto de Lixo

Dados recentes do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA) demonstram que o Brasil produz diariamente mais de 183 mil toneladas de lixo por dia, sendo que, do total estimado, mais da metade são resíduos orgânicos (94.335,1 toneladas diariamente). Apesar destes dados, as experiências de compostagem no Brasil ainda são incipientes, somente 1,6% (1.509 toneladas diariamente) é encaminhado para tratamento via compostagem. O pequeno percentual é resultado do fato de o resíduo orgânico não ser coletado separadamente no resíduo domiciliar. A disposição final dos tipos de resíduos ainda ocorre junto (IPEA, 2012).

Lopes (2012) cita em seu trabalho, que o Brasil produz diariamente mais de 240 mil toneladas de lixo, onde 76% são depositados a céu aberto e em lixões, 13% são de-

positados em aterros controlados, 10% em usinas de reciclagem e 0,1% são incinerados. Do total do lixo urbano, 60% são formados por resíduos orgânicos.

A utilização de matéria orgânica por meio do processamento do lixo urbano possibilita a produção de adubo orgânico a partir da compostagem desses resíduos. É uma atividade muito recomendada para solos exauridos e com baixa fertilidade. O produto denominado composto do lixo urbano é obtido pela decomposição aeróbica da fração orgânica biodegradável do lixo urbano, cuja composição engloba o lixo domiciliar e o comercial que é bastante variável de acordo com as características sociais, econômicas e culturais das populações (ROBERTO et al., 2003).

De acordo com Sampaio et al., (2009), os estudos do plantio de alface conduzidos em vasos para verificação de teores de contaminantes inorgânicos, de acordo com a aplicação de composto de lixo, demonstraram que existiram benefícios como o aumento da massa fresca e seca após a adição do composto. Eles observaram ainda, que os teores de contaminantes inorgânicos no solo aumentaram linearmente com o incremento de doses do composto. Também houve um aumento de chumbo nas alfaces acima dos limites recomendados para o consumo humano.

O composto de lixo tem autorização para ser comercializado pelo MAPA desde que o os resíduos sólidos sejam domiciliares e o produto final esteja seguro para ser aplicado no solo, obedecendo aos níveis máximos de contaminantes permitidos, além de outras especificações como: pH, CTC, Nitrogênio total, nutrientes entre outros (MAPA, IN SDA N° 25/2009) .

2.1.3 Vermicomposto

Segundo Landgraf et al., (1999), as minhocas comem, diariamente, o equivalente ao seu próprio peso, 60% de todo o material ingerido por elas é transformado em húmus ou vermicomposto. Na vermicompostagem, as minhocas ingerem e digerem os resíduos orgânicos dejetando excrementos constituídos de terra e matéria orgânica que recebem o nome de coprólitos. O material dejetado encontra-se em estado mais avançado de decomposição, ou seja, de humificação. A produção de ácido húmico é acelerada devido à digestão da celulose e à semi-decomposição provocada pelas minhocas. Assim, esse húmus produzido tem assimilação mais fácil pelas raízes das plantas.

O húmus ou vermicomposto é uma substância coloidal oriunda das dejeções das minhocas e rica em nutrientes, principalmente nitrogênio, fósforo, magnésio, potássio. Pode ter como fonte de origem dejetos de origem animal, o que garante um produto de valor agregado que poderá ser comercializado, além de contribuir com o meio ambiente (AMORIM et al., 2005).

Alguns estudos mostram o uso do vermicomposto para biorremediação do lodo de esgoto no que diz a respeito da presença de contaminantes inorgânicos. Antiquera e Almeida (2014) observaram a redução de contaminantes inorgânicos após a vermicompostagem do lodo de esgoto doméstico, pois o material ficou com limites bem menores que os encontrados inicialmente, permitindo o uso nos solos agrícolas com o melhoramento de suas propriedades físicas, químicas e biológicas.

Já Silva et al., (2010) observaram que o aumento do tempo da vermicompostagem do lodo de esgoto acarreta a redução da matéria orgânica, indicando processos de estabilização. Isso levou a um enriquecimento do conteúdo de ácidos húmicos, além da redução do número de ovos de helmintos viáveis, que, segundo esses autores sofreu um decréscimo significativo ao longo do experimento: começou com uma quantidade de 4,70 por grama; passou para aproximadamente 0,00 ao término do processo de vermicompostagem. O resultado possibilita o enquadramento da pesquisa na legislação a qual estabelece o limite máximo de 0,25 ovos viáveis de helmintos para biossólidos de uso agrícola (MAPA IN SDA N°. 27/2006).

Uma vez que a compostagem se trata de um processo parcialmente controlado, existe a necessidade de se conhecer melhor as alterações sofridas pela matéria orgânica decorrentes do manejo e dos resíduos empregados, de forma a se obter um produto final consonante com o destino a que se propõe. O grau de humificação do composto, por exemplo, depende do estágio de decomposição das substâncias nele presentes, e isso se mostra determinante do seu papel no solo, podendo atuar como fonte de nutrientes e, ou, como condicionador (MELO et al., 2008).

2.1.4 Tortas vegetais (Torta de filtro de cana e Torta de mamona)

De acordo com Alcarde, (2014) a cana-de-açúcar pode ser aproveitada praticamente de forma total. Os subprodutos e resíduos podem ser utilizados na alimentação humana e animal, na fertilização de solos e na cogeração de energia. Dentre

as tortas vegetais, existe a torta de filtro que é o resultado da filtração mecânica do lodo na fabricação do açúcar e também quando o caldo é submetido ao tratamento de clarificação. No processo do álcool a torta de filtro é produzida na proporção de 20 a 40 quilos por cada tonelada de cana, apresentando, em média, 75% de umidade, é utilizada como fertilizante orgânico por ser uma fonte rica de fósforo.

Uma vez que a matéria orgânica da torta de filtro recém-preparada é constituída essencialmente por bagaço de cana fresco, a sua inclusão na torta de filtro com compostos orgânicos nitrogenados floculados do caldo, faz com que o teor de nitrogênio do material se eleve, determinando uma relação C/N como o valor médio 26,1 (FIRME, 2005).

Em estudo conduzido por Ramalho et al., 2001 na Usina Santa Cruz, localizada no município de Campos dos Goitacazes-RJ, com o objetivo de verificar a presença de contaminantes inorgânicos em solos cultivados com cana usando resíduos agroindustriais, foi possível avaliar um solo que recebeu resíduo de torta de filtro por mais de 20 anos, numa quantidade de $30 \text{ t ha}^{-1} \text{ ciclo}^{-1}$ distribuída no sulco de plantio. Após a coleta dos dados foi possível constatar que houve aumentos significativos dos teores totais de Cd, Pb, Co, Cr, Cu e Ni, estando, entretanto, esses íons em formas químicas pouco móveis e disponíveis para absorção pelas plantas. O mercúrio não foi avaliado neste estudo.

Os resultados obtidos demonstram que existe a necessidade de monitoramento das áreas aonde se aplicam a torta de filtro como fertilizante para evitar o crescimento a níveis tóxicos de contaminantes inorgânicos no solo. O manejo desse resíduo deverá ser feito depois da avaliação dos teores de contaminantes para verificar se o resíduo está em níveis seguros, de acordo com a legislação pertinente.

A cultura da mamona (*Ricinus communis* L.) é uma das mais tradicionais no semi-árido brasileiro. É de relevância importante na economia e na vida social, com inúmeras aplicações industriais. Apesar de ser uma planta originária da Ásia, é encontrada em estado selvagem em várias regiões do Brasil, desde o Amazonas até o Rio Grande do Sul. A torta de mamona é o principal subproduto da cadeia produtiva da mamona, produzida a partir da extração do óleo das sementes desta oleaginosa. Em todo mundo, seu uso, predominantemente, é como adubo orgânico por ser uma excelente fonte de nitrogênio, potássio e fósforo. A mamona também age como controladora de nematóides de solo, embora possa obter valor significativamente maior se utilizada como alimento animal, aproveitando o alto teor de proteínas. No entanto, este uso não

tem sido possível, até o presente momento, devido à presença de elementos tóxicos e alergênicos em sua composição (COSTA et al., 2004; SEVERINO, 2005).

2.2 LEGISLAÇÃO SOBRE FERTILIZANTES

Os fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes são insumos básicos que, empregados de forma correta são aplicados para aumentar a produção agrícola. O Ministério da Agricultura fiscaliza a produção e o comércio de fertilizantes, corretivos e inoculantes, além de estabelecer sanções administrativas, conforme disposto na Lei nº 6.894 de 16 de dezembro de 1980, regulamentada pelo Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004. Os estabelecimentos que produzem, importam, exportam e comercializam insumos devem ser registrados no Ministério da Agricultura, assim como os produtos fabricados ou importados (MAPA, 2013).

A Instrução Normativa SDA Nº27 de 5 de Junho de 2006 determina em seu artigo primeiro: fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes devem atender aos limites estabelecidos para concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, contaminantes inorgânicos tóxicos, pragas e ervas daninhas. A quadro 1 fornece os limites máximos permitidos de contaminantes inorgânicos em insumos agrícolas orgânicos. Quanto a legislação de insumos agrícolas orgânicos vale ainda ressaltar a Instrução Normativa SDA Nº25 de 23 de Julho de 2009 que determina as normas, especificações, garantias, tolerâncias, registros da embalagem e rótulo dos insumos agrícolas orgânicos além de classificar de acordo com o resíduo utilizado em sua produção.

Quadro 1: Limites máximos de contaminantes inorgânicos admitidos em insumos agrícolas orgânicos.

Contaminante	Valor máximo admitido (mgkg ⁻¹)
Arsênio	20,0
Cádmio	3,0
Chumbo	150,0
Cromo	200,0
Mercúrio	1,0
Níquel	70,0
Selênio	80,0

FONTE: MAPA, Instrução Normativa nº 27. 05 de junho de 2006: Brasília, 2006

2.3 ABERTURA DE AMOSTRAS ORGÂNICAS

A qualidade analítica dos resultados obtidos depende, na maioria das vezes, das etapas de pré-tratamento e do sistema de detecção, principalmente para amostras que se deseje determinar em baixas concentrações como no caso do mercúrio (VIEIRA et al., 2006).

Depois do tratamento inicial como secagem, moagem e peneiramento, necessário à maioria das amostras fertilizantes, segue-se a etapa de abertura da amostra quando se extrai da matriz de trabalho o analito de interesse. Normalmente, a amostra é preparada por meio de técnicas de digestão ácida o que leva, conseqüentemente, à diluição do analito de interesse. Isso pode ocasionar a perda de sensibilidade no procedimento analítico (MAGALHÃES; ARRUDA, 1998).

Dentre as operações analíticas, a etapa de abertura das amostras é a mais crítica. Nesta etapa, que se cometem mais erros, quando se gasta mais tempo e é, normalmente, a que apresenta maior custo. Devem ser considerados, durante a etapa de abertura, procedimentos que apresentem simplicidade, rapidez, pequenos volumes de reagentes e que permita trabalhar com um grande número de amostras de uma só vez para se produzir resultados precisos e exatos (ARRUDA; SANTELLI, 1997; DUTRA et al., 2004).

Existem vários tipos de abertura de amostras: as mais clássicas são as digestões ácidas úmidas por via aberta que ocorre normalmente em chapas de aquecimento ou bloco digestor; ou mesmo técnicas de calcinação; ou ainda técnicas mais modernas para digestão ácida úmida em vaso fechado que é o caso do forno de micro-ondas. Esta última, uma técnica que apresenta vantagens na rapidez do procedimento e baixo consumo de reagentes.

A abertura de amostras por via seca é considerado um método simples de decomposição de compostos orgânicos. Envolve o aquecimento da amostra em um cadinho aberto em forno mufla em temperaturas elevadas, sendo todo material carbonáceo oxidado. A técnica é interessante em função da possibilidade de ser empregado um grande volume de amostra, para, posteriormente, ser dissolvido em pequeno volume de ácido antes da determinação. Porém, existe a restrição quanto a sua aplicação para compostos voláteis, devido a perda durante a ignição (NOGUEIRA, 2004).

Das amostras abertas por via úmida em frascos abertos destacam-se o aquecimento por convecção com blocos digestores, chama ou fornos convencionais. O ácido é aquecido juntamente com a amostra até que a dissolução seja considerada completa pelo total desaparecimento da fase sólida. Os ácidos inorgânicos mais comumente empregados são os seguintes (SKOOG, 2005):

A) Ácido clorídrico (HCl): Apesar de ser um ácido forte, não possui propriedades oxidantes; excelente para amostras inorgânicas, mas com aplicação limitada na decomposição de materiais orgânicos.

B) Ácido nítrico (HNO₃): Concentrado à quente é considerado um ótimo oxidante, pois dissolve todos os metais mais comuns; combinado com outros oxidantes como peróxido de hidrogênio e compostos de bromo é empregado amplamente na decomposição de amostras para determinação de metais. O processo se baseia na decomposição da amostra. Converte-se a composição orgânica a dióxido de carbono e água, se não for conduzido em frascos fechados ocorre perdas por volatilização de elementos não metálicos como halogênios, enxofre e nitrogênio.

C) Ácido Sulfúrico (H₂SO₄): Devido ao seu alto ponto de ebulição (340 °C), o ácido sulfúrico consegue dissolver muitos materiais à quente, sendo em sua maioria os compostos inorgânicos que são desidratados e oxidados, portanto, eliminados da amostra na forma de dióxido de carbono e água .

D) Ácido Perclórico (HClO_4): À quente é um poderoso agente oxidante, consegue atacar ligas de ferro e aços inoxidáveis que não são afetados por outros ácidos minerais. Deve-se tomar muito cuidado principalmente quando utilizado à quente por ser potencialmente explosivo, principalmente quando em contato com matéria orgânica ou substâncias inorgânicas, facilmente oxidáveis.

As técnicas convencionais de abertura de amostras por via úmida consomem muito tempo além de serem suscetíveis à contaminação e a perda dos elementos químicos por volatilização. A digestão assistida por micro-ondas apresenta vantagens como a redução do tempo de preparação da amostra, bem como os riscos associados aos métodos clássicos de contaminação e perda de analitos por volatilização da amostra (MELO; SILVA, 2008).

Na digestão assistida por micro-ondas, operam na frequência na faixa de 300 a 300.000 MHz a energia eletromagnética causa movimentos moleculares através da migração de íons e rotação de dipolos sem provocar mudanças na estrutura molecular. Na pesquisa ou na indústria, as quatro frequências são: 915 ± 25 ; 2450 ± 13 ; 5800 ± 75 e 22125 ± 125 MHz. Destas, a frequência de 2450 ± 13 MHz é a mais comum, inclusive, sendo usada nos fornos de micro-ondas caseiros. Os valores são estabelecidos por órgãos: energia típica de 2450 MHz tem comprimento de onda de 12,2 cm e varia 600 - 700 W, desta forma, a aplicação desta energia gera aproximadamente 36 KJ por minuto para o preparo de uma amostra. (ABREU, 1997; ARRUDA; SANTELLI, 1997).

A Figura 3 ilustra os componentes básicos de um micro-ondas e os vasos de alta pressão dentro da cavidade. Eles são construídos de baixa perda que são transparentes às micro-ondas, o Teflon é um dos materiais mais utilizados, considerado quase ideal por ser resistente aos ataques químicos de quase todos os ácidos comumente empregados nas digestões, além de ser termicamente estável, tem um ponto de fusão de 300 °C.

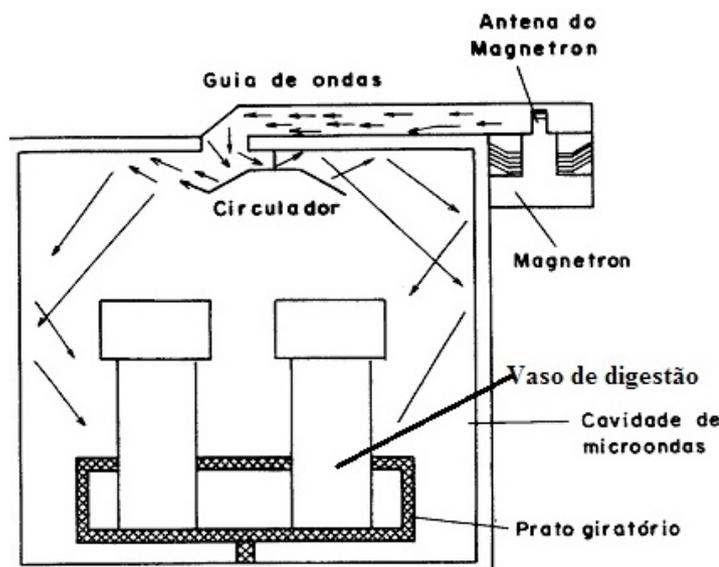


Figura 3: Esquema de descrição básica de um digestor de micro-ondas.
Fonte: Adaptado de ABREU, 1997.

Outros modelos de frascos estão disponíveis no mercado, como quartzo ou borossilicatos. A escolha do frasco ideal depende do tipo de ataque ácido que será necessário na matriz. Outros acessórios são necessários para operar, como uma jaqueta que reveste o frasco de amostra normalmente de composição cerâmica e uma tampa com válvula de segurança para aliviar a pressão quando necessário, já que os frascos foram feitos para operar em altas pressões (ABREU, 1997; SKOOG, 2005).

Outra vantagem do uso da digestão por micro-ondas é por este processo oferecer uma completa destruição da matriz da amostra. Desta forma, o digerido pode ser facilmente analisado utilizando sistemas de introdução de amostras convencionais em técnicas de espectrometria de atômica. No entanto, a digestão deve ocorrer na presença de um ácido ou de uma mistura de ácidos, pois existe a influência dos dipolos das moléculas na absorção de micro-ondas. Devido às características dielétricas dos líquidos, é gerado o aquecimento das amostras podendo-se criar com isto uma ampla corrente de convecção térmica a qual agitará e destruirá os filmes superficiais. Assim, esta nova superfície exposta à solução contendo o(s) ácido(s), provocará a dissolução da amostra. As reações são controladas pela temperatura dos ácidos utilizados na digestão, enquanto a pressão no frasco digestor é dada pela combinação das pressões parciais do ácido, da água contida no ácido e na amostra, e dos gases obtidos no processo de decomposição. Deve-se tomar cuidado com esses gases, pois são vapores nitrosos e são altamente cancerígenos. O recomendável é que os frascos sejam resfriados totalmente

antes de serem manipulados. (ARRUDA; SANTELLI, 1997; BERMEJO-BARRERA et al., 2000).

Uma das grandes vantagens do forno de micro-ondas foi observada por Bizzi et al., (2011) quando explica como é comum pensar que a digestão das amostras é apenas uma questão de adição de grandes volumes de ácidos concentrados para provar alíquotas, seguido de um aumento de temperatura para acelerar a oxidação de compostos orgânicos e promover a ruptura das ligações químicas, o autor levanta o fato da contribuição de novas tecnologias para o emprego da química verde, neste caso o uso do micro-ondas é um dos princípios da química verde, já que os métodos na grande maioria tem uma redução dos gasto de reagentes se comparado aos métodos de digestão por via aberta.

2.4 TÉCNICAS DE LEITURA DE MERCÚRIO

Muitos métodos alternativos de detecção têm sido utilizados para leitura de mercúrio em diversos tipos de matrizes. Moraes et al., (2013) detectaram e quantificaram mercúrio em músculo de peixe depois da extração feita por ultrassom utilizando a técnica de absorção atômica com forno de grafite. Ele utilizou nitrato de cobre como modificador químico e carbeto de tungstênio como modificador permanente, com isso conseguiu estabilizar termicamente o mercúrio e atingir uma temperatura de 800 °C de pirólise e 1600 °C de atomização sem perdas do analito. Atingiu uma recuperação de aproximadamente 99% na matriz analisada.

Já Baralkiewicz et al., (2005) determinaram mercúrio em lodo de esgoto com a técnica de absorção atômica com forno de grafite por amostragem direta de suspensão. Ele fez uma comparação com a amostra digerida em forno de micro-ondas, utilizando permanganato de potássio e paládio como modificadores químicos, com a estabilização térmica do mercúrio foi possível atingir 400 °C de pirólise e 2000 °C de atomização. O método de amostragem direta de suspensão se mostrou mais vantajoso e atingiu uma recuperação de 96% nos dois materiais de referência em que o método foi testado, enquanto o método das amostras abertas por micro-ondas obteve 83,5% de recuperação em um dos materiais de referência testados, e 90,8 % no outro material.

Gao e Liu (2011) fizeram um estudo com lodo de esgoto, mas com foco na especiação de mercúrio, já que o maior problema de toxicidade deste elemento é nas

formas organomercuriais. Para isso, eles utilizaram como técnica de abertura extração por ultra som usando TMA (hidróxido de tetrametilamônio), e para separação e detecção, cromatografia líquida de alta eficiência acoplada com espectrometria de Fluorescência Atômica com Vapor Frio (HPLC-CV-AFS). Os pesquisadores conseguiram, depois de otimizar os parâmetros, cerca 80% de recuperação dos compostos organomercuriais, o que foi considerado um sucesso, já que o foco é a toxicidade do mercúrio nas águas residuais.

Outra técnica conhecida e específica para quantificação de mercúrio é a análise direta. Maggi et al., (2009), que utilizaram o método para especiação de mercúrio em sedimentos marinhos e organismos (peixes, tecidos e outros). A técnica se baseia na leitura direta da amostra através da amalgamação e com bons limites de detecção. A amostra pode estar no estado sólido ou líquido não necessitando de extração para quantificação total do mercúrio. Neste estudo, foi feita uma extração orgânica prévia para separação dos compostos organomercuriais, e, posteriormente, a fase líquida com o analito de interesse foi colocado para leitura direta no equipamento. O método testado em vários materiais de referência certificado e validado, mostra-se adequado para ser colocado em rotina na avaliação de compostos organomercuriais nas matrizes propostas.

Outras técnicas com o custo um pouco mais elevado tem sido descrito por diversos autores em variadas matrizes como, determinação de mercúrio em níveis de ultra traço em amostras ambientais ou materiais geológicos utilizando a técnica de ICP-MS (GUO et al., 2011).

Determinação de compostos organometálicos de mercúrio em água por headspace-CG-MSMS em níveis de ultra traços (BECEIRO-GONZÁLEZ, et al., 2009), determinação de mercúrio e outros metais em cogumelo por ICP-OES (KULA et al., 2011).

Das varias técnicas existentes, a espectrometria de absorção atômica (AAS) tem sido uma das mais populares, encontra-se disponíveis na maioria dos laboratórios, e está muito bem estabelecida para análise de elementos traço e com diferentes possibilidades entretanto entre as diferentes técnicas acopladas a AAS para detecção de mercúrio a espectroscopia de absorção atômica por vapor a frio (CV-AAS) é um método mais frequentemente utilizado devido a sua simplicidade, custo relativamente baixo de operação, alta sensibilidade e seletividade, além de amplamente disponível (TAKASE et al., 2002; TSALEV, 2000; VOEGBORLO; DIMADO, 2010).

Na CVAAS a fim de gerar o vapor, para a determinação de mercúrio total a amostra deve ser digerir completamente com uma mistura de reagentes fortemente oxidantes, para que todos os compostos orgânicos que contêm o analito sejam destruídos, os compostos de mercúrio são então convertidos a íons Hg^{+2} , para que posteriormente, o Hg^{+2} da solução da amostra seja reduzido a mercúrio elementar (Hg^0) através de uso de SnCl_2 e assim seja carregado por uma corrente de gás (ar, N_2 ou Ar), borbulhada através da solução, para a célula de absorção, ou seja, o vapor formado pela reação já é o próprio vapor atômico. Na técnica do vapor frio, entre as principais vantagens e características da geração química de vapor estão a especificidade pois o mercúrio no estado fundamental é uma espécie muito volátil, passando a ser o único componente que é arrastado para célula da leitura, desta forma como houve uma separação prévia da matriz existe menos possibilidades de interferentes da mesma durante as leituras, obtendo como resultado um melhor sinal analítico (TAKASE et al., 2002; MICARONI, 2000; VIEIRA et al., 2006).

2.5 VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA

Quando os métodos analíticos são aplicados a problemas do mundo real surge a necessidade de se ter qualidade constante do desempenho das ferramentas e instrumentações utilizadas, e é através da validação de uma metodologia analítica que se tem a adequação da metodologia no sentido de fornecer a informação desejada e que, por meio de estudos experimentais o método utilizado esteja atendendo às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados (ANVISA, 2003; SKOOG, 2007).

A necessidade de se mostrar a qualidade de medições químicas, através de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, está sendo cada vez mais reconhecida e se tornando uma exigência crucial, dados analíticos não confiáveis podem conduzir o analista a decisões desastrosas e com prejuízos financeiros irreparáveis. Para que se tenha a garantia que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação denominada validação (RIBANI et al., 2004).

Entretanto, um procedimento analítico só pode ser dito apto para o proposto quando o laboratório comprova estatisticamente sua eficiência em suas próprias condições, que geralmente ocorre durante um procedimento de validação intra-laboratorial (FLEURY et al., 2012).

Validar um método é um procedimento demorado, que requer um grande número de experimentos analíticos e cálculos estatísticos, o que aumenta o custo das análises, com isso, um bom procedimento de validação requer um compromisso em validar rápido com um número adequado de análises e sem perder a qualidade das estimativas, sendo que o recomendado é que o método deve ser validado logo que for desenvolvido ou sempre que houver alterações, como por exemplo, utilização do método para analisar matrizes diferentes (RIBEIRO et al., 2008; EURACHEM, 1998).

Existem razões legais, técnicas e comerciais para justificar a implantação da validação de métodos analíticos, apesar de não haver uma norma estabelecida de âmbito nacional ou internacional, atualmente, para mostrar competência técnica, os laboratórios que executam as análises devem submeter-se a um credenciamento de um órgão vigente de âmbito nacional ou internacional, no Brasil existe dois órgãos credenciadores para verificar a competência de laboratórios de ensaios, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) e o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e

Qualidade Industrial), estes órgãos disponibilizam guias do procedimento de validação de métodos analíticos, respectivamente, a Resolução ANVISA RE no 899, de 29/05/20034 e o documento INMETRO DOQ-CGCRE-008, de março/2003 (RIBANI et al., 2004).

O Quadro 2, apresenta as diferenças entre as figuras de mérito exigidas para os dois órgãos nacionais credenciadores, sendo que neste trabalho foi seguido o guia do INMETRO.

Quadro 2: Diferença entre parâmetros de validação do INMETRO e ANVISA.

INMETRO	ANVISA
Especificidade/Seletividade	Especificidade/Seletividade
Faixa de trabalho e Faixa linear de trabalho	Intervalos da curva de calibração
Linearidade	Linearidade
	Curva de Calibração
Limite de Detecção (LD)	Limite de Detecção (LD)
Limite de Quantificação (LQ)	Limite de Quantificação (LQ)
Sensibilidade (inclinação da curva)	-
Exatidão e tendência (bias)	Exatidão
Precisão	Precisão
Repetitividade	Repetibilidade (precisão intra-corrída)
Precisão Intermediária	Precisão intermediária (precisão inter-corrída)
Reprodutibilidade	Reprodutibilidade (precisão inter-laboratorial)
Robustez	Robustez
Incerteza de medição	-

Fonte: Ribani, 2004.

2.5.1 Seletividade

Na detecção do analito de interesse a matriz da amostra pode conter componentes que interferem no desempenho da medição, os interferentes podem aumentar ou reduzir o sinal, e a magnitude do efeito também pode depender da concentração. (INMETRO, 2010).

2.5.2 Linearidade

A faixa linear linearidade refere-se à capacidade do método de gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito, enquadrados na faixa analítica específica, a linearidade do método pode ser observada pelo gráfico dos resultados dos

ensaios em função da concentração do analito e verificada a partir da equação da regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados. Deve-se ainda ser verificada a ausência de valores discrepantes para cada nível de concentração e a homocedasticidade dos dados, antes de fazer a regressão linear, que pode ser feita através de testes estatísticos específicos para outlier, é recomendado que a curva de trabalho tenha pelo menos cinco pontos e que englobe a faixa de interesse do analito (INMETRO, 2010).

2.5.3 Limite de detecção (LD)

O limite de quantificação é aplicado em amostras com baixos níveis do analito ou de uma propriedade, como por exemplo, análise de traços, é importante saber qual o menor valor de concentração do analito ou da propriedade que pode ser detectado pelo método. Para a validação de um método analítico de interesse é importante uma indicação do nível em que a detecção do analito pode ser distinguida do sinal do branco/ruído serve para que não ocorra erros de interpretação sinal/resposta (INMETRO, 2010).

2.5.4 Limite de quantificação (LQ)

Corresponde, na prática, ao menor ponto da curva de calibração, excluindo o zero (branco reagente) da curva. Este limite, após ter sido determinado, deve ser testado com amostras independentes, para averiguar se a tendência e a precisão conseguidas são satisfatórias (INMETRO, 2010).

2.5.5 Exatidão (Recuperação)

Para o cálculo da exatidão pode-se utilizar para verificação da exatidão matérias de referência certificado, ou mesmo participar em comparações interlaboratoriais e realização de ensaios de recuperação. A exatidão será calculada pela razão entre o valor observado pelo valor esperado multiplicado por cem, o resultado será em porcentagem, é recomendado utilizar materiais de referência certificado nessa etapa da validação, e

que o fornecimento desses materiais seja realizado por organismos reconhecidos e confiáveis, como por exemplo: INMETRO, NIST, LGC, etc (INMETRO, 2010).

2.5.6 Precisão

A precisão é determinada para circunstâncias específicas de medição e as três formas mais comuns de expressá-la são: por meio da repetitividade, precisão intermediária e da reprodutibilidade, sendo usualmente expressas pelo desvio padrão e coeficiente de variação. O coeficiente de variação (CV, usualmente expresso em %), também conhecido como desvio padrão relativo (DPR). A repetitividade pode ser expressa quantitativamente em termos da característica da dispersão dos resultados e pode ser determinada por meio da análise de padrões, material de referência ou adição do analito a branco da amostra, em várias concentrações na faixa de trabalho, já a precisão intermediária refere-se à precisão avaliada sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório, mas definindo exatamente quais as condições a variar, representa a variabilidade dentro do laboratório e a reprodutibilidade é considerada importante quando um laboratório busca a verificação do desempenho dos seus métodos em relação aos dados de validação obtidos por meio de comparação interlaboratorial, é feita também pela comparação do desvio padrão da repetitividade entre dias (INMETRO, 2010).

2.5.7 Robustez

É a verificação através de teste específico de como certas influências específicas irão variar o resultado final, sendo que quanto maior a robustez de um método maior será sua confiabilidade (INMETRO, 2010).

2.5.8 Incerteza

A incerteza do método é avaliada considerando duas fontes de incerteza: a incerteza associada a curva de calibração e a incerteza associada com a precisão e

assumindo que ambas contribuições são independentes uma da outra, o DPR da curva de calibração é utilizado para estimar a incerteza associada à curva de calibração e o DPR de reprodutibilidade foi usado para estimar a incerteza associada com o método de precisão (LANAGRO-GO, 2010).

REFERÊNCIAS

ABNT. NBR ISO/IEC 17025. 2007. Requisitos Gerais para Competência de laboratórios de Ensaio e Calibração. Rio de Janeiro, 2007.

ABREU, M. F. Extração e Determinação simultânea por emissão em plasma de nutrientes e elementos tóxicos em amostras de interesse agrônomo. Tese doutorado. Campinas: UNICAMP, 1997. 135p.

ALCARDE, R. A. Agência Embrapa de informação tecnológica. Disponível em <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_108_22122006154841.html> Acesso em 05 mai.2014.

AMORIM, A. N. A. C.; JÚNIOR, J. D. E. L.; RESENDE, K. T. D. E. Compostagem e vermicompostagem de dejetos de caprinos: efeito das estações do ano. **Engenharia Agrícola**, v. 25, n. 1, p. 57–66, 2005.

ANDA - ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. Estatísticas. Disponível em: <<http://www.anda.org.br/index.php?mpg=03.00.00&ver=por>>. Acesso 16/07/2014.

ANTIQUERA, M. J.; ALMEIDA, T. L. Uso da Vermicompostagem na Biorremediação de Lodo de Esgoto. Disponível em <http://www.rimaeditora.com.br/14_5SIMAR.pdf> Acesso em 14 mai. 2014.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária); Resolução RE nº 899, de 29/05/2003.

ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte. **Química Nova**, v. 20, n. 6, p. 638–643, 1997.

ASSIS, L. Tratado limita uso de mercúrio, 2013. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/informma/item/9009-tratado-limita-uso-do-mercúrio>> Acesso em 05 mai.2014.

AZEVEDO, Fausto Antonio. Toxicologia do Mercúrio. São Carlos. RiMa, 2003. São Paulo: Intertox, 2003. 292 p.

BARALKIEWICZ, D. et al. Determination of mercury in sewage sludge by direct slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 60, n. 3, p. 409–413, mar. 2005.

BECEIRO-GONZÁLEZ, E.; GUIMARAES, A; ALPENDURADA, M. F. Optimisation of a headspace-solid-phase micro-extraction method for simultaneous determination of organometallic compounds of mercury, lead and tin in water by gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of chromatography. A**, v. 1216, n. 29, p. 5563–9, 17 jul. 2009.

BERLIN, M. L., NORDBER, G., NORDMAN, C. **Handbook on the Toxicology of Metals**. Amsterdam: Elsevier, 1986. p.386-445.

BERMEJO-BARRERA, P. et al. Optimization of a microwave-pseudo-digestion procedure by experimental designs for the determination of trace elements in seafood products by atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, n. 8, p. 1351–1371, ago. 2000.

BERNARDES, A. C. M.; SOUZA, S. V. C. DE. Análise comparativa do guia para validação de métodos analíticos proposto pela anvisa (re no 899 de 2003) com o documento orientativo do inmetro e o protocolo internacional harmonizado pela aoac internacional, iso e iupac. **Revista Analytica**, v. 51, p. 66–77, 2011.

BOENING, D. W. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. **Chemosphere**, v. 40, n. 12, p. 1335–1351, jun. 2000.

BOSE-O'REILLY, S. et al. Mercury exposure and children's health, 2011. Disponível em < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3096006/>> acesso em: 14 de mar 2014.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE Resolução CONAMA 375, de 29 de agosto de 2006. **Diário Oficial de União, 30/08/2006, seção 1.**

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO-MAPA/SDA Instrução Normativa Nº 27, DE 05 DE JUNHO DE 2006. **Diário Oficial da União, 09/06/2006, seção 1.**

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO-MAPA/SDA Instrução Normativa Nº 25, DE 23 DE JULHO DE 2009. **Diário Oficial da União, 28/07/2009, seção 1.**

COSTA, F. X. et al. Avaliação de teores químicos na torta de mamona. **Revista de biologia e ciências da terra**, v. 4, n. 2, 2004.

DUTRA, M.; SANTOS, D.; COELHO, N. Comparação de procedimentos analíticos para preparo de amostras para determinação de cálcio e magnésio em leite. **Rev. Analytica**, v. 12, p. 36–39, 2004.

EMBRAPA. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília: Embrapa Solos; Embrapa Informática Agropecuária; Embrapa. Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. 370 p.

EURACHEM, The fitness for purpose of analytical methods, 1998. Disponível em <<http://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/mv>> acesso em 15 de mai.2014.

FIRME, L.P. Cinética de degradação microbiológica de torta de filtro no solo na presença de cádmio e níquel. Dissertação Mestrado. Piracicaba: ESALQ-USP, 2005. 74p.

FLEURY FILHO, N. et al. Within-laboratory validation of a multiresidue method for the analysis of 98 pesticides in mango by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Food additives & contaminants. Part A, Chemistry, analysis, control, exposure & risk assessment**, v. 29, n. 4, p. 641–56, jan. 2012.

FLORES, É. M. M. et al. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels — A brief overview and recent applications. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p. 1051–1064, set. 2007.

GAO, E.; LIU, J. Rapid determination of mercury species in sewage sludge by high-performance liquid chromatography on-line coupled with cold-vapor atomic-fluorescence spectrometry after ultrasound-assisted extraction. **Analytical sciences: the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry**, v. 27, n. 6, p. 637–41, jan. 2011.

GUO, W. et al. Application of ion molecule reaction to eliminate WO interference on mercury determination in soil and sediment samples by ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, n. 6, p. 1198, 2011.

JUNIOR, C. H. A., et al. Uso Agrícola de Resíduos Orgânicos Potencialmente Poluentes; Propriedades químicas do solo de produção vegetal, 2005. Disponível em <<http://www.malavolta.com.br/pdf/893.pdf>> Acesso em 20 mar. 2014.

HARGREAVES, J.C., ADI, M. S. WARMAN, P. R. A review of the use of composted municipal solid waste in agriculture. **Agriculture Ecosystems & Environment**, Berlin, v.123, p.1-14, 2008.

HIGUERAS, P.; HERNA, A. The Almaden mercury mining district, Spain. *Mineralium Deposita*, v. 34, n. 5-6, p. 539–548, 1999.

IBAMA. Instituto Brasileiro de Meio Ambiente: Mercúrio Metálico, 2014. Disponível em:< <http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/mercurio-metalico-v2>>. Acesso em 18/06/2014.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS. Documento de caráter orientativo, DOC-CGCRE-008, Revisão 03, Fevereiro de 2010. Disponível para consulta em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf>. Acesso em 08/08/2013.

IPEA, I. DE P. E. A. Plano Nacional de Resíduos Sólidos: diagnóstico dos resíduos urbanos, agrosilvopastoris e a questão dos catadores. *Comunicados do Ipea*, v. 145, 2012.

IRACEMA TAKASE et al. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 1132–1144, 2002.

KULA, I. et al. Determination of mercury, cadmium, lead, zinc, selenium and iron by ICP-OES in mushroom samples from around thermal power plant in Muğla, Turkey.

Bulletin of environmental contamination and toxicology, v. 87, n. 3, p. 276–81, set. 2011.

KROB, A. D.; SELBACH, P. A. Propriedades químicas de um Argissolo tratados cessivamente com composto de lixo urbano. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.41, p. 433–439, 2011.

LACERDA, L. D. DE. Contaminação por mercúrio no Brasil: fontes industriais vs garimpo de ouro. **Química Nova** v. 20, n. 2, p. 196–199, 1997.

LACERDA, L. D. DE; SANTOS, A. F. DOS; MARINS, R. V. Emissão de mercúrio para a atmosfera pela queima de gás natural no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 366–369, abr. 2007.

LANDGRAF, M. D. et al. Caracterização de ácidos húmicos de vermicomposto de esterco bovino compostado durante 3 e 6 meses. **Química Nova**, v. 22, n. 4, p. 483–486, 1999.

MAGALHÃES, C. E. DE C.; ARRUDA, M. A. Z. amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 45–50, 1998.

MAGARELLI, G.; FOSTIER, H. CÂMARA DE FLUXO DINÂMICA : aplicação na bacia do rio negro. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 968–974, 2005.

MAGGI, C. et al. Methylmercury determination in marine sediment and organisms by Direct Mercury Analyser. **Analytica chimica acta**, v. 641, n. 1-2, p. 32–6, 8 maio 2009.

MANTOVANI, J. R. et al. Extratores para avaliação da disponibilidade de contaminantes inorgânicos em solos adubados com vermicomposto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v30, n. 4, p. 371–378, 2004.

MAPA, MINSITÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABSTECIMENTO 2014. Fertilizantes. Disponível em <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/fertilizantes>> Acesso em 12 de fev. 2014.

MMA, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Mercúrio, 2013. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/mercurio>> Acesso em 22 de mai.2014.

MELO, L. C. A.; SILVA, C. A. influência de métodos de digestão e massa de amostra na recuperação de nutrientes em resíduos orgânicos. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 556–561, 2008.

MICARONI, R.; BUENO, M.; JARDIM, W. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 487–495, 2000.

MORAES, P. M. et al. GFAAS determination of mercury in muscle samples of fish from Amazon, Brazil. **Food chemistry**, v. 141, n. 3, p. 2614–7, 1 dez. 2013.

NEVADO, J. J. B. et al. Determination of mercury species in fish reference materials by gas chromatography-atomic fluorescence detection after closed-vessel microwave-

assisted extraction. **Journal of chromatography. A**, v. 1093, n. 1-2, p. 21–8, 4 nov. 2005.

NOGUEIRA, A. R. DE A. Preparo de amostras. VIII Encontro Nacional sobre métodos de laboratório Embrapa, 2004.

NOGUEIRA, T. A. R. et al. Metais pesados e patógenos em milho e feijão caupi consorciados, adubados com lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 11, n. 3, p. 331–338, 2007.

ONU, ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. Convenção que restringe uso de mercúrio é assinada por 92 países em conferência no Japão 2013. disponível em <<http://www.onu.org.br/convencao-que-restringe-uso-de-mercurio-e-assinada-por-92-paises-em-conferencia-no-japao/>> acesso em 12 de mai.2014.

PAIVA, A. V. et al. Crescimento de mudas de espécies arbóreas nativas, adubadas com diferentes doses de lodo de esgoto seco e com fertilização mineral. **Scientia Forestalis**, v. 37, n. 84, p. 499–511, 2009.

PIRES, M.; MATTIAZZO, M. E Uso agrícola do lodo de esgoto: aspectos legais Jaguariúna: Embrapa, Avaliação da viabilidade do uso de resíduos na agricultura. Circular Técnica 19 - Embrapa, n. 1516-4683, p. 1–9, 2008.

PRADO, R. D. M. et al. Filter Cake and Vinasse as Fertilizers Contributing to Conservation Agriculture. **Applied and Environmental Soil Science**. v. 2013, n. 1, p. 2013.

RAMALHO, J. F. G. P.; SOBRINHO, N. M. B. DO A. Contaminantes inorgânicos em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais. **Floresta e Ambiente**, v. 8, n. 1, p. 120–129, 2001.

RIBANI, M. et al. VALIDAÇÃO EM MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS E ELETROFORÉTICOS. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

RIBEIRO, F. A. DE L. et al. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**. v. 31, n. 1, p. 164–171, 2008.

RICE, K. M. et al. Environmental mercury and its toxic effects. **Journal of preventive medicine and public health = Yebang Ŭihakhoe chi**, v. 47, n. 2, p. 74–83, mar. 2014.

ROBERTO, C.; PAULINO, T. S.; NATAL, V. aproveitamento do composto de lixo urbano como fertilizante no desenvolvimento de plantas forrageiras. *Revista Científica Eletrônica de Agronomia*, v. 4, n. 1677- 0293, 2003.

ROCHA, D. L. et al. Greening sample preparation in inorganic analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 45, p. 79–92, abr. 2013.

SAMPAIO, R. A. et al. Caracterização qualitativa e quantitativa de contaminantes inorgânicos em alface adubada com composto de lixo urbano Qualitative and

quantitative characterization of heavy metals in lettuce fertilized with urban waste compost. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 38, p. 948–954, 2009.

SCHROEDER, W.; MUNTHE, J. Atmospheric mercury—an overview. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 5, 1998.

SEVERINO, L. S. O Que Sabemos sobre a torta de mamona. EMBRAPA, v. Documentos, p. 1–32, 2005.

SILVA, P. R. D. et al. estudo preliminar do vermicomposto produzido a partir de lodo de esgoto doméstico e solo. **Ecletica Química**, v. 35, n. 3, p. 61–66, 2010.

SILVEIRA, M.; ALLEONI, L.; GUILHERME, L. Biosolids and heavy metals in soils. **Scientia Agrícola**, v. 60, n. 4, p. 793–806, 2003.

SIMÕES, M. L. et al. caracterização de adubos orgânicos por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 6, p. 1319–1327, 2007.

SPITZCOVSKY, D. Produção de lixo cresce seis vezes mais do que população. Disponível em: <<http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/lixo/producao-destinacao-residuos-solidos-brasil-panorama-2010-abrelpe-625938.shtml>> Acesso em: 04/06/2012.

STROJAKI, T. V.; RODRIGUES, V. Atributos químicos do solo e produtividade de girassol e milho em função da aplicação de composto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.1, p. 278–285, 2013

TSALEV, D. Vapor generation or electrothermal atomic absorption spectrometry?—Both! **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, n. 7, p. 917–933, 2000.

UNEP. United Nations Environment Programme, Global mercury assessment 2013. Disponível em <<http://www.chem.unep.ch/MERCURY/Report/revdraft-afterWG/assessment-report-4Oct02.pdf>> Acesso em 05 de abr. 2014.

VIEIRA, M. et al. generation electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using isotope dilution calibration after microwave-assisted digestion. **Journal of the Brazilian Society**, v. 17, n. 5, p. 923–928, 2006.

VOEGBORLO, R. B.; ADIMADO, A. A. A simple classical wet digestion technique for the determination of total mercury in fish tissue by cold-vapour atomic absorption spectrometry in a low technology environment. **Food Chemistry**, v. 123, n. 3, p. 936–940, dez. 2010.

WHO WORLD HEALTH ORGANIZATION. Mercury and health care. Policy paper, v. 14, n. 2, p. 45–8, ago. 2005.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. Exposure to mercury: A major public health concern. Geneva, 2007. Disponível em: <<http://www.who.int/phe/news/Mercury-flyer.pdf>>. Acesso em: 16/10/2013.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. Disponível em: <http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/chemicals_phc/en/index.html>. Acesso em: 16/10/2013.

CAPÍTULO - ARTIGO ORIGINAL

Validação e Comparação de Metodologias de Digestão na Determinação de Mercúrio em Insumos Agrícolas Orgânicos

OLIVEIRA, Carolina Brom Aki¹; DA FONSECA-ZANG, Warde Antonieta¹ (Orientador); ZANG, Joachim Werner (Coorientador)¹; MENEZES, Miron Paiva¹; ALMEIDA, Suzel¹; TEIXEIRA, Luiz Sávio Medeiros²; LEANDRO MOZENA, Wilson.³

¹Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Goiás – Câmpus Goiânia- GO
bromaki@yahoo.com.br

²Laboratório Nacional Agropecuário em Goiás.; ³Universidade Federal de Goiás- Câmpus Goiânia –GO.

Resumo

Os insumos agrícolas orgânicos devem obedecer à legislação específica do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento do Brasil (MAPA). Dentre os compostos indesejáveis o mercúrio apresenta um limite máximo permitido (LMR) de 1000 μgkg^{-1} . Consequentemente a análise de insumos agrícolas orgânicos deve ser feita de forma adequada e confiável. O método utilizado foi otimizado e validado, utilizando como técnica de abertura das amostras, a digestão ácida aberta por bloco digestor e espectrometria de absorção atômica por vapor a frio (CVAAS) para posterior detecção e quantificação do mercúrio. Um segundo método utilizando a digestão ácida assistida por micro-ondas para abertura das amostras também foi otimizado e validado por meio de validação comparativa. Foram avaliados durante a validação, figuras de mérito como: linearidade, efeito matriz, exatidão, precisão, limites de detecção e quantificação e incerteza do método. Ambos os métodos apresentaram exatidões satisfatórias, estando essas entre 85 e 100%. Como melhor opção para abertura das amostras avaliadas, observou-se que o método de digestão assistida por micro-ondas apresentou maior economia de tempo, de reagentes e resultados com melhor precisão em relação ao bloco digestor.

Palavras-chave: Validação. Fertilizantes orgânicos. Mercúrio. Resíduos.

Abstract

The organic agricultural products should correspond to the specific legislation of the Ministry of Agriculture and Livestock Supply of Brazil (MAPA). Among the undesirable compounds mercury has a maximum allowable limit (MRL) 1000 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Therefore the analysis of organic agricultural inputs should be done properly and reliably. The method was optimized and validated using as a technique for opening samples, acid digestion opened by digestion block and atomic absorption spectrometry with cold vapor (CVAAS) for subsequent detection and quantification of mercury. A second method using acid digestion assisted by microwave for the digestion of the samples was also

optimized and validated by comparative validation. Were evaluated during validation, merit figures such as linearity, matrix effect, accuracy, precision, limits of detection and quantification and uncertainty of the method. Both methods showed satisfactory accuracies, those being between 85 and 100%. The best option for the digestion was observed for the samples tested in the microwave method, that showed greater economy of time, reagents and results with better accuracy compared to the block digester.

Keywords: validation, organic fertilizer, mercury, waste.

2.6 INTRODUÇÃO

Uma vez que o crescimento populacional é uma realidade e em igual proporção há o aumento de geração de resíduos orgânicos é necessário viabilizar tecnologias onde a deposição destes resíduos tenha menor impacto no meio ambiente.

O alto custo com uso de fertilizantes e a crescente preocupação para proteção do meio ambiente tem sido incentivos para o estudo do aproveitamento de resíduos orgânicos em larga escala para produção de bioprodutos (PRADO et al., 2013).

O aproveitamento de resíduos orgânicos é uma prática sustentável, que está cada vez mais sendo necessária quando se trata de recursos naturais, além de se tornar uma solução economicamente e ambientalmente viável, é cada vez maior o número de estudos agrônômicos demonstrando os potenciais benéficos do uso desses resíduos orgânicos na agricultura (HARGREAVES et al., 2008; KROB et al., 2013; STROJAKI et al., 2013; PRADO et al., 2013).

Um dos problemas encontrados na utilização de resíduos orgânicos na agricultura é a possibilidade de haver contaminação por contaminantes inorgânicos, em concentrações variadas, que podem acumular-se no solo, plantas, lençóis e corpos d'água e atmosfera. O sucesso do monitoramento de contaminantes inorgânicos no solo depende, em parte, de um método químico eficiente para medir a fração desses elementos (MANTOVANI et al., 2004).

Para se optar pela disposição de um resíduo na agricultura, vários aspectos tanto do resíduo, como da atividade agrícola, da região onde se pretende utilizá-lo e da legislação pertinente, devem ser analisados (PIRES; MATTIAZZO, 2008).

No Brasil o uso de insumos agrícolas orgânicos são reconhecidos e estabelecidos pelo Ministério da Agricultura que através da legislação específica define como seguro

para todos os tipos de insumos agrícolas orgânicos controlado o limite máximo permitido (LMR) de mercúrio como de $1,0 \text{ mgkg}^{-1}$ (MAPA IN SDA N°. 27/2006).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS) o mercúrio está entre as dez substâncias químicas de maior preocupação para saúde pública é um contaminante de alta toxicidade por ter característica acumulativa. Sua quantificação, no entanto, deve ser total e pode ser feita através da espectrometria de absorção atômica por vapor a frio (CV-AAS) que é um método mais frequentemente utilizado devido a sua simplicidade, custo relativamente baixo de operação, alta sensibilidade e seletividade, além de amplamente disponível (TAKASE et al., 2002; TSALEV, 2000; VOEGBORLO, 2010).

Um pré-tratamento da amostra é usualmente necessário na análise química para conversão do analito para sua forma adequada de detecção é nessa etapa de abertura da amostra que se determina grande parte da qualidade analítica dos resultados obtidos, a fim de separá-lo de sua matriz e/ou para concentrar determinada espécie para análise (VIEIRA et al., 2006; ROCHA et al., 2013).

As técnicas convencionais de abertura de amostras por via úmida como em vasos abertos são muito difundidas, no entanto, consomem muito tempo além de ser suscetíveis a contaminação e a perda dos elementos químicos por volatilização, sistemas fechados como a digestão assistida por micro-ondas apresentam vantagens como redução do tempo de digestão da amostra, melhor eficiência da oxidação bem como os riscos associados aos métodos clássicos de contaminação e perda de analitos por volatilização da amostra (BERMEJO-BARRERA et al., 2000; FLORES et al., 2007; MELO; SILVA, 2008).

Entretanto, um procedimento analítico só pode ser dito apto para o proposto quando o laboratório comprova estatisticamente sua eficiência em suas próprias condições, que geralmente ocorre durante um procedimento de validação (FLEURY FILHO et al., 2012).

É por meio da validação que o método vai conduzir a resultados confiáveis e confirmar se está adequado para uso pretendido (INMETRO, 2010).

Os métodos analíticos devem ser validados ou revalidados antes de sua introdução no uso rotineiro e sempre que mudar as condições para o qual o método foi validado (HUBER, 2007).

Este trabalho tem como finalidade otimizar e validar um método para determinação de mercúrio em insumos agrícolas orgânicos por digestão ácida via aberta

utilizando bloco digestor e sua posterior revalidação e comparação com sistema de digestão via fechada utilizando a técnica de digestão ácida assistida por micro-ondas.

2.7 PARTE EXPERIMENTAL

2.7.1 Materiais, reagentes e soluções

Os reagentes ácido nítrico 65% (HNO_3 Vetec), peróxido de hidrogênio 30% (H_2O_2 Proquímios), ácido clorídrico 37% (HCl Vetec) foram usados na digestão das amostras. O cloreto de estanho II ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Vetec) foi preparado para ser usado como solução redutora, preparada imediatamente antes do uso. A solução a 10% (m/v) de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 7% (v/v) de HCl foi preparada da seguinte forma, misturando-se 18,0 mL de HCl com 25,0 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ agitando-se a mistura para dissolver primeiramente $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em HCl , e somente depois avolumou-se a 250,0 mL com H_2O ultra pura em balão volumétrico. Todos os reagentes utilizados para a digestão, preparo e leitura das amostras foram de grau para análise.

O gás de arraste utilizado foi argônio de 99,998% de pureza (White Martins-Prax Air®, Brasil). A solução intermediária de mercúrio de $1,0 \text{ mgkg}^{-1}$ foi preparada com de padrão 1.000 mgkg^{-1} (Accustandard) em HNO_3 a 2-5% (v/v) da seguinte forma 100 μL da solução padrão em balão calibrado de 100mL avolumado com HNO_3 5% (v/v) até o menisco. Soluções analíticas que variam de $2,5 \text{ ugkg}^{-1}$ a 10 ugkg^{-1} de Hg foram preparadas por diluição de uma solução de intermediário de $1,0 \text{ mgkg}^{-1}$. O amostrador automático do CVAAS utiliza como solução de lavagem (rinse) HCl a 1% (v / v). Todas as vidrarias e tubos utilizados foram deixados em banho de 12 horas em sabão neutro e depois banho de 12 horas em HNO_3 10% e depois enxaguados com água ultra pura.

2.7.2 Material de Referência Certificado

Material de referência certificado foi NIST 2782 (Sludge Industrial) da National Institute of Standards and Technology (NIST, Gaithersburg, MD, USA). A amostra de lodo industrial NIST vem em forma de pó seco e esterilizado por radiação, pode ser guardada a temperatura ambiente, entretanto não é recomendado pelo fabricante pesar

menos que 100 mg de amostra para determinação e quantificação dos elementos certificados.

2.7.3 Amostras de insumos agrícolas orgânicos

As amostras utilizadas neste trabalho foram insumos agrícolas orgânicos do tipo vermicompostos, compostos, torta de mamona, bem como outros insumos agrícolas orgânicos. As amostras utilizadas foram previamente individualizadas, secas, trituradas e peneiradas em malha de granulometria 0,5mm.

2.7.4 Equipamentos

Os equipamentos usados compreendem: uma balança analítica GIBERTINI E42S-B; um sistema de purificação de água ultra pura, resistividade 18.2 MΩ cm da Milipore, simplicity tipo I UV, EUA; um bloco digestor de amostras com controle de temperatura utilizado para a abertura das amostras nas digestões por via aberta da Marconi, modelo MA 4025, Piracicaba, Brasil; um digestor de micro-ondas para abertura das amostras por sistema fechado da CEM[®], modelo Mars 6, Matthews, USA. O modelo do rotor utilizado foi o easy prep com controle de temperatura por sensor interno não invasivo e monitoramento externo da temperatura de todos os tubos por sensor infra vermelho .

Para leitura e quantificação de mercúrio nas amostras foi utilizado espectrômetro de absorção atômica por vapor a frio (Quick Trace Analyzer M-6100 CETAC[®] Technologies, Omaha, USA), equipado com auto amostrador ASX-400, com bomba peristáltica de quatro canais. Todos os parâmetros do equipamento e de aquisição de dados foram obtidos pelo software Cetac Quick Trace versão 1.2.4.

2.8 PREPARO, DIGESTÃO DAS AMOSTRAS E DETECÇÃO

Método Sistema Aberto:

Todas as amostras foram previamente preparadas, sendo caracterizadas, secadas, trituradas, quando necessário, e passadas por peneira de 0,5mm. O Fluxograma na Figura 4 apresenta o procedimento de digestão de amostras no bloco digestor e apresenta

os parâmetros otimizados para os reagentes químicos, como concentração, volume, temperatura, e tempo de reação.

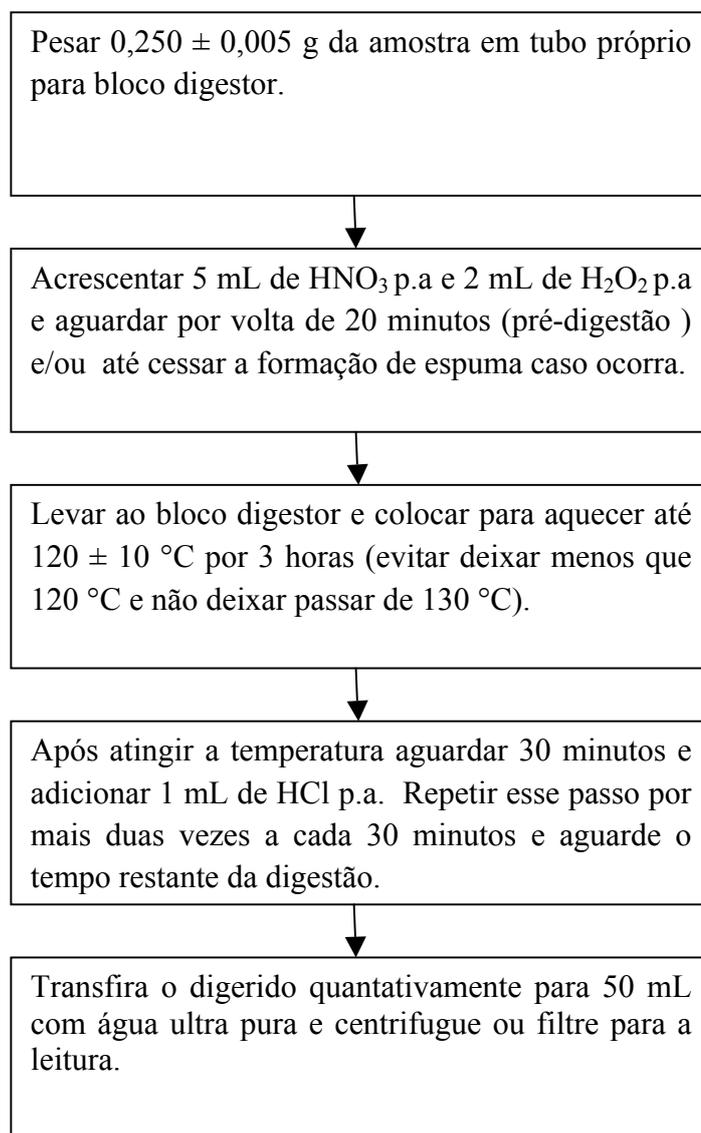


Figura 4: Fluxograma de digestão utilizando bloco digestor.

Método Micro-ondas:

Para o preparo da amostra para o micro-ondas foi pesado $0,250 \pm 0,005$ g da amostra e transferido para o vaso de digestão, adicionou-se 6,0 mL de HNO_3 e 3,0 mL de H_2O_2 e 2,0 mL de H_2O , aguardou-se cerca de 20 minutos para a pré-digestão e somente após esta fase os tubos foram fechados e colocados no micro-ondas. O equipamento tem sua pressão e temperatura controlados de acordo com a rampa previamente otimizada e programada para cada tipo de amostra (Tabela 3).

Após digestão, os extratos finais das amostras, tanto do bloco-digestor como do micro-ondas, foram transferidos quantitativamente para tubo falcon e avolumado para 50,0 mL com água ultra pura e na sequencia centrifugados a 4000 RPM por 3 minutos se necessário.

Tabela 1: Rampa para digestão no micro-ondas.

Nr	Tempo (min)	Potência (W)	Temperatura (°C)
1	00:10:00	600	80
2	00:10:00	600	80
3	00:10:00	800	150
4	00:10:00	800	150
5	00:05:00	1000	200
6	00:15:00	1000	200

Detecção:

A detecção de mercúrio nas amostras foi feita no espectrômetro de absorção atômica por vapor a frio . Na redução do mercúrio foi usada a solução de SnCl₂ 10% em HCl 7% (v/v) como agente redutor para geração do vapor de mercúrio que se encontra com o fluxo de amostra e do gás argônio no separador gás-líquido pela bomba peristáltica. Neste processo, o íon mercúrio II da amostra é reduzido pelos íons de estanho II formando o mercúrio (Hg⁰) dentro do separador gás-liquido, o mercúrio metálico vaporizado é então arrastado pelo argônio para dentro do cartucho secante, que remove os vapores de água, e então encaminhado para a célula de leitura onde é medida a radiação transmitida da lâmpada e mercúrio no comprimento de onda de 253.7 nm. Depois da leitura o fluxo do elemento medido é retido em um trap e o fluxo de gás argônio é liberado limpo para atmosfera.

2.9 PROTOCOLO DE VALIDAÇÃO DIRETA

A validação da metodologia de determinação de mercúrio em insumos orgânicos foi desenvolvida no setor de fertilizantes e corretivos do Laboratório Nacional Agropecuário de Goiás (LANAGRO-GO) com apoio do Instituto Federal de Goiás (IFG) campus Goiânia. Os parâmetros avaliados neste trabalho foram: linearidade, efeito matriz, seletividade, precisão, exatidão, limite de detecção e quantificação. Todos os dados foram analisados de acordo com o guia interno de validação e por meio de formulários e planilhas específicas preparadas e validadas pelo sistema de gestão da

qualidade estabelecido pela NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2007), DOQ-CGCRE-008 (INMETRO, 2010).

2.9.1 Estudo da linearidade e efeito matriz

O estudo de linearidade foi conduzido de acordo com Souza;Junqueira (2005) em que se faz uso do método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO) ou regressão linear simples.

O método MMQO é considerado uma ferramenta estatística para análise de dados (BERNARDES; SOUZA, 2011).

De acordo com o guia de validação intralaboratorial, foi feito ainda o ajuste da função de calibração através de planilhas específicas com vários testes feitos, relacionados com os resíduos como: normalidade, homoscedasticidade, independência e desvio de linearidade e significância da regressão para o modelo utilizado (LANAGROGO, 2010).

Para o estudo de linearidade foi feita a curva de calibração em triplicata e em seis níveis de concentração (0,0; 2,5; 4,0; 5,0; 7,5; 10,0 μgkg^{-1}) e o mesmo procedimento foi feito com as curvas em matriz, em que as amostras brancas de vermicomposto passam por todo o processo de digestão e ao final é adicionado o padrão de mercúrio aos extratos para alcançar os mesmos níveis de concentração das curvas de concentração em reagentes. O estudo de efeito matriz foi feito por comparação entre as curvas de calibração após o estudo de linearidade das curvas de reagente e as curvas de matriz que foram preparadas com amostras “brancas” de vermicomposto que passa por todo o processo de digestão e ao final do processo tem adicionado ao extrato padrão de mercúrio de forma que fique com os mesmos níveis de concentração final da curva de reagente quando avolumadas para 50 mL. O estudo de efeito matriz então é conduzido através de testes estatísticos para comparação das inclinações e interseções das equações das retas obtidas.

2.9.2 Exatidão e precisão

O delineamento experimental foi conduzido da seguinte forma: cada analista laboratorial analisou diariamente dezoito amostras, fortificando-as em seis replicatas com solução estoque de mercúrio na concentração de $1000 \mu\text{gkg}^{-1}$ em 0,5; 1,0; 1,5 x LMR ($1000 \mu\text{gkg}^{-1}$), totalizando, ao final do experimento, três níveis de concentração e seis replicatas, isso em três dias distintos e por dois analistas diferentes. Após os três dias de análise, cálculos estatísticos foram feitos por meio de formulários e planilhas específicos e implementados segundo o sistema de gestão da qualidade do LANAGRO-GO.

2.9.3 Limite de detecção e limite de quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método foram calculados a partir dos valores encontrados para 0,5xLMR ($500 \mu\text{gkg}^{-1}$) durante o estudo da exatidão. O LD foi calculado multiplicando o desvio padrão das leituras por três como recomendado pelo INMETRO (INMETRO, 2010), já para o LQ foi estabelecido conforme guia de validação intralaboratorial, utilizado o menor nível de concentração da curva de calibração (LANAGRO-GO, 2010).

2.9.4 Incerteza do método

A incerteza do método foi avaliada considerando duas fontes de incerteza: a incerteza associada à curva de calibração e a incerteza associada com a precisão e assumindo que ambas as contribuições são independentes uma da outra. O desvio padrão relativo (DPR) também chamado de coeficiente de variação (CV) de calibração foi utilizado para estimar a incerteza associada à curva de calibração e o DPR de reprodutibilidade foi usado para estimar a incerteza associada com a precisão do método, ambos os valores são utilizados de 1xLMR ($1,0 \text{ mgkg}^{-1}$) encontrados durante a validação em formulário específico do sistema de gestão da qualidade do LANAGRO-GO. Cada fonte individual de incerteza foi combinada e expandida pelo fator de abrangência (k) com um nível de confiança de 95,45%.

2.9.5 Validação Comparativa (micro-ondas)

A validação comparativa no método de micro-ondas foi feita em cima da mesma amostra utilizada na validação direta com seis replicatas fortificadas com solução estoque de mercúrio na concentração de $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$ em 0,5; 1,0; 1,5 x LMR ($1000 \mu\text{g kg}^{-1}$), totalizando 18 ensaios. Após a digestão, os dados foram tratados em planilha específica do sistema de gestão da qualidade do LANAGRO-GO, utilizando testes como: Ryan-Joiner para normalidade dos resíduos e teste de Levene modificado para homoscedasticidade dos resíduos.

Estes testes servem como premissas para aplicação do teste ANOVA com nível de significância em $\alpha = 0,05$ onde será feita a comparação entre as leituras da validação dos métodos do bloco digestor e do micro-ondas para verificar se é possível ampliar o escopo, e conseqüentemente utilizar o micro-ondas também como método de abertura das amostras de insumos agrícolas orgânicos.

2.10 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.10.1 Validação direta (Bloco digestor)

O método se mostrou linear na faixa de trabalho de 0,0 a $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ em seis níveis de concentração (0,0; 2,5; 4,0; 5,0; 7,5; $10,0 \mu\text{gkg}^{-1}$) e com coeficiente linear de determinação acima de 0,99 tanto para curva reagente quanto para matriz (Figura 5). No total foram feitas 36 determinações nessa etapa. Os outliers foram identificados pelo teste de Jackknife através dos resíduos e foi observado somente um outlier para os dados originais das curvas de reagentes e um para as curvas matrizadas, que foram eliminados (é permitida a eliminação de no máximo 22% dos dados originais).

Tanto para as curvas de reagente como a de matriz, os resíduos seguem a distribuição normal (teste Ryan-Joiner), mostrando-se independente (teste de Durbin-Watson) e homoscedásticos (teste de Brown-Forsythe). Além disso, a regressão foi significativa ($p < 0,001$) e não apresentou desvio de linearidade.

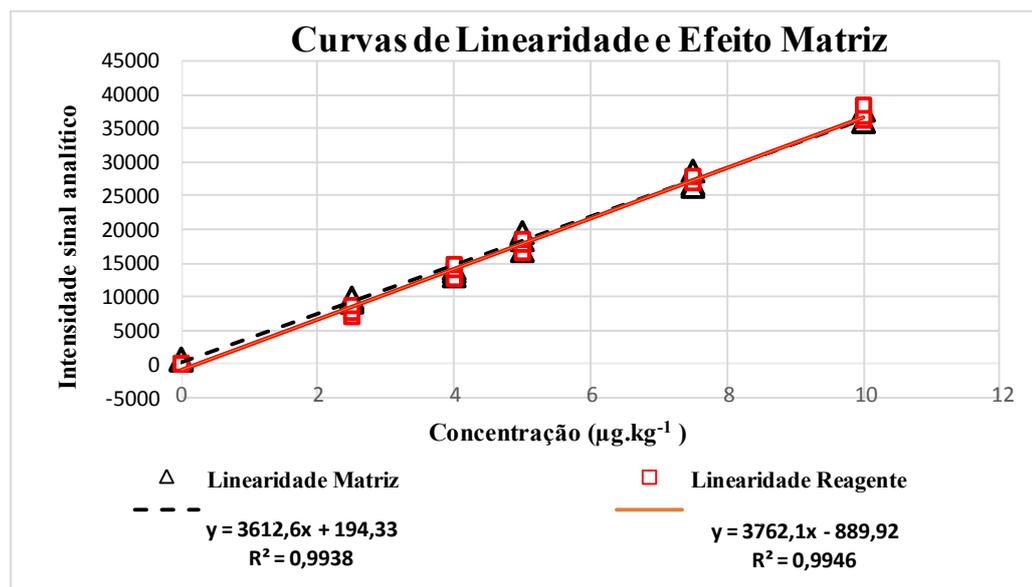


Figura 5: Curvas sobrepostas de linearidade de reagente e de efeito matriz.

O método não apresentou efeito matriz; a consequência é que se podem usar curvas de calibração feitas somente em reagente. O efeito de matriz foi calculado por comparação das triplicatas de curva em reagente e em matriz. Os valores do intercepto “a” e da inclinação “b” das curvas de calibração foram comparados através de teste estatístico ANOVA para estimar a influência dos componentes da matriz na resposta dos analitos.

A exatidão encontrada do método validado foi estimada utilizando a média das recuperações (n=18) para cada nível avaliado na Tabela 4 e mostra valores de exatidão variando de 88% a 96% para os três níveis avaliados considerando o LMR (1,0 mgkg⁻¹) do mercúrio.

Na avaliação dos valores encontrados devem ser considerados fatores tais como, o método de digestão úmida aberta, além da complexidade da matriz, desde que esta apresenta alto teor de matéria orgânica e mesmo o mercúrio como elemento em análise, que pode se volatilizar com facilidade. Considerados esses fatores, os resultados encontrados atendem a faixa recomendada de 80% a 110% (LANAGRO-GO, 2010).

Já a precisão do método foi calculada por duas fontes: a repetibilidade do método mostrando a precisão intra-dia calculada pelo desvio padrão relativo da repetibilidade (DPR r) de uma mesma batelada (n=18) no mesmo dia e a outra fonte utilizada foi a precisão inter-dia calculada com o desvio padrão relativo da reprodutibilidade (DPR R) obtido em três dias diferentes e variando em pelo menos em um dos dias o analista.

Tabela 2. Avaliação dos parâmetros estatísticos de repe e Repro

Níveis (x LMR)	Rec.Média (%)	Repetibilidade (r)		Reprodutibilidade (R)	
		SD r	CV r	SD R	CV R
0.5	92,86	4,40	4,73	4,40	4,73
1.0	92,21	1,89	2,35	2,18	2,07
1.5	90,90	6,37	6,30	5,30	5,63

O método apresentou uma boa precisão já que o maior desvio padrão relativo de reprodutibilidade foi de 4,73% conforme Tabela 4, um valor baixo já que é aceito até 20% nesse LMR. Para confirmação da precisão foi aplicada análise estatística ANOVA com os dados brutos para comparar a variância intra e inter dia por nível, o método foi considerado preciso nos três níveis avaliados.

Os valores encontrados para os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram $93 \mu\text{gkg}^{-1}$ e $500 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. Para o cálculo, foram utilizados os valores das amostras brancas fortificadas, no ensaio de exatidão ($n=18$), no menor nível de trabalho $2,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ que corresponde $0,5 \times \text{LMR}$ ($500 \mu\text{gkg}^{-1}$ na amostra). O LD foi calculado multiplicando o desvio padrão das leituras por três, já o LQ foi considerado de acordo com o protocolo interno de validação do LANAGRO-GO como o menor nível de trabalho da curva de linearidade.

Para o método validado depois de se fazer uso dos formulários específicos da unidade de gestão da qualidade do LANAGRO-GO foi encontrada uma incerteza expandida de $U = \pm 8,45\%$, que é considerada baixa, já que são aceitos valores de até 20%. Esse baixo valor é consequência de uma boa precisão do método já que uma das fontes de contribuição para o cálculo é o DPR de reprodutibilidade (LANAGRO-GO, 2010).

2.10.2 Validação comparativa (micro-ondas)

Através dos testes estatísticos aplicados os resíduos foram homoscedásticos, seguiram a distribuição normal e mostraram que a variância das exatidões comparadas não eram diferentes, como consequência o escopo pode ser ampliado para o método de micro-ondas podendo ser utilizado como método de abertura de amostras de insumos agrícolas orgânicos para determinação de mercúrio nas amostras avaliadas.

2.10.3 Aplicabilidade e desempenho dos métodos validados

Após a validação dos métodos foi feita a avaliação de aplicabilidade dos métodos de abertura em outras matrizes. Sendo assim a Tabela 5 apresenta resultados de avaliação de seis tipos de insumos agrícolas orgânicos diferentes, o nível de contaminação encontrado em cada tipo de fertilizante e também os valores de recuperação em 1xLMR e mais os dados da matriz de vermicomposto, esta já validada para efeitos de comparação.

Foram feitas adições de quantidades conhecidas de padrão de mercúrio na amostra de interesse antes do processo de digestão, que também serve como um controle de qualidade para avaliar, através da recuperação, se houve interferentes de matriz ou algum tipo de perda durante o processo de digestão. Esse controle deve ser feito em todos os lotes independente do tipo de digestão escolhida para a abertura da amostra, por se tratar de insumos agrícolas orgânicos que são amostras complexas e que podem ter uma grande variação na composição da sua matriz de um lote para o outro principalmente quando se trata de lodos e compostos.

Analisando a Tabela 5, para todas as amostras digeridas com o método desenvolvido no bloco digestor ou no forno de micro-ondas nenhum efeito matriz considerável foi observado. Os valores de recuperação observados estão dentro do aceitável pelo protocolo interno de validação do LANAGRO-GO que é de 80% a 110%.

Tabela 3: Avaliação dos métodos validados em outros insumos agrícolas orgânicos.

Amostras (n=4)	Mercúrio				
	Contaminação encontrada (μgkg^{-1})	Bloco digestor		Micro-ondas	
		Recuperação média (%)	Coefficiente de variação (%)	Recuperação média (%)	Coefficiente de variação (%)
Composto de lixo	515	93,8	9,2	101,9	5,0
Lodo de esgoto doméstico	1181	85,4	15,7	101,0	1,8
Lodo industria alimentícia	NQ	84,4	15,6	95,6	0,7
Vermicomposto	NQ	92,2	2,3	92,1	3,1
Torta de mamona	NQ	89,5	3,9	86,8	1,0
Torta de filtro de cana	NQ	87,9	6,8	96,8	4,1
Fertilizante orgânico líquido	NQ	105,4	1,5	97,2	1,1

Para o fertilizante orgânico líquido foi pesado 1,0 grama devido à dificuldades de se pesar uma quantidade menor, como 0,250 g para as matrizes sólidas. Observaram-se neste caso que as recuperações obtidas para fertilizante orgânico líquido foram ótimas nos dois tipos de abertura utilizados, 105,4 e 97,2% (Tabela 5), isso se deve também a baixa complexidade dessa matriz. Observa-se para todas as amostras a presença de mercúrio, sendo que valores abaixo de $500 \mu\text{gkg}^{-1}$ foram colocados na tabela como não quantificável (NQ), desde que estão abaixo do limite de quantificação validado para o método, não oferecendo valores confiáveis por estar fora da linearidade validada. No entanto, aumentando-se a sensibilidade do método, podem-se detectar valores menores, sendo necessário refazer toda a etapa do estudo de linearidade, desnecessário para esse estudo já que a linearidade contempla valores de 50% do limite máximo permitido na legislação.

A amostra de composto de lixo apresentou teores de mercúrio de $515 \mu\text{gkg}^{-1}$ valor abaixo do LMR, diferentemente do lodo de esgoto doméstico $1181 \mu\text{gkg}^{-1}$, que apresentou valores acima do LMR, não sendo considerado seguro para aplicação no solo, apesar destas amostras serem destinadas somente para pesquisa pelo laboratório de Fertilizantes e Corretivos do LANAGRO-GO. Estas amostras são descaracterizadas quanto à sua origem antes da entrada no laboratório.

O desempenho do método ainda foi avaliado pelo uso do material de referência certificado - MRC NIST 2782 lodo de esgoto industrial e os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 4: Dados de leitura do Material de Referência Certificado.

NIST 2782 Industrial Sludge (n=3)			
Concentração certificada Hg	Método de abertura	Valor médio encontrado (mg.kg-1)	Recuperação média (%)
$1,10 \pm 0,19 \text{ mg.kg}^{-1}$	Bloco digestor	$1,12 \pm 0,15$	101,3
	Micro-ondas	$1,07 \pm 0,17$	97,6

A recuperação média de mercúrio para as duas digestões (97,6-101,3%) está dentro dos valores esperados. Os valores encontrados estão dentro da incerteza do valor certificado demonstrando que o desempenho de ambos os métodos validados são satisfatórios. Neste caso a abertura utilizando bloco digestor obteve um desempenho um

pouco melhor que o micro-ondas o que não ocorreu com a maioria das outras matrizes analisadas durante a etapa de aplicação do método, e que pode ser observado melhor na Figura 6.

As recuperações de ambos os métodos de abertura são próximas, como pode se observar na Tabela 5. O coeficiente de variação indica como que o método de digestão por micro-ondas tem uma maior precisão que a do bloco digestor, isso para a maioria das matrizes testadas (Figura 6).

O método de micro-ondas apresenta vantagens quando comparado com os riscos associados aos métodos clássicos abertos que levam a contaminação e perda de analitos por volatilização da amostra (ARRUDA; SANTELLI, 1997; MELO; SILVA, 2008; NEVADO et al., 2005).

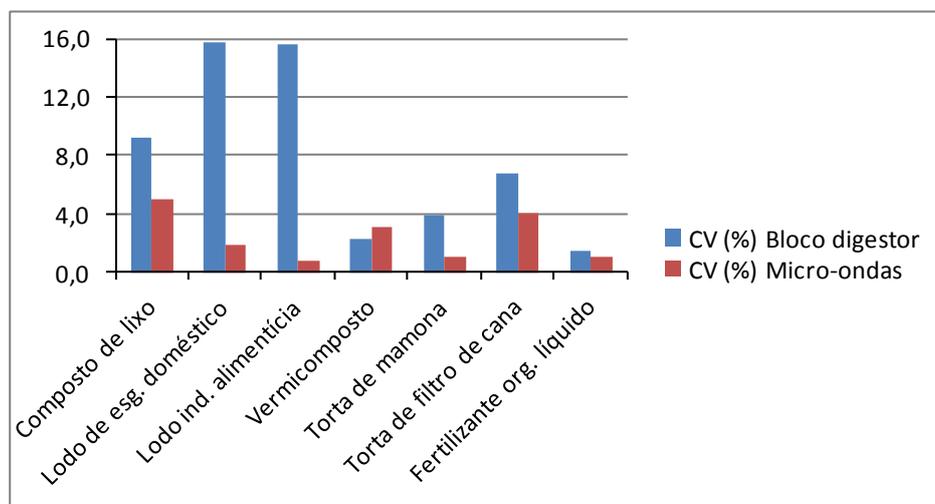


Figura 6: Comparação entre os coeficientes de variação obtidos nas leituras para bloco digestor e micro-ondas.

Por outro lado, a digestão da amostra no bloco digestor apresenta baixo custo de implementação e simplicidade de operação, o que deve-se ser levado em conta já que a proposta da metodologia validada é controle de mercúrio desde o pequeno empreendedor até os laboratórios maiores.

2.11 CONCLUSÃO

O método validado apresentou uma incerteza de 8,45% indicando uma boa precisão do método além de valores de exatidão acima de 90% para os três níveis de concentração avaliados durante a validação.

A validação dos métodos analíticos utilizando tanto o bloco digestor como o micro-ondas para abertura das amostras demonstra que são aptos e adequados para quantificação de mercúrio por espectrometria de absorção atômica por vapor a frio nas amostras de insumos agrícolas orgânicos em que foram testadas, por se tratarem de amostras complexas em que existe uma variação da composição da matriz mesmo entre fertilizantes de mesma classe é necessário a realização de controles de qualidade como testes de recuperação na matriz de trabalho toda as vezes que se for utilizar os métodos validados. Outras matrizes de insumos agrícolas orgânicos que não foram avaliadas podem ser adaptadas para os métodos validados nesse trabalho desde que se faça controle de qualidade analítico adequado.

O método validado de abertura no bloco digestor se torna importante também por utilizar as técnicas de menor custo existente no mercado, contribuindo assim para que pequenos produtores possam fazer o adequado monitoramento de seus produtos evitando impactos ambientais negativos. Em contra partida a validação comparativa utilizando micro-ondas serviu para se obter um método mais prático, robusto e que, apesar de ser um equipamento com um custo maior, pode ser recomendado à rotina já que é praticamente também um terço mais rápido que o método do bloco digestor.

2.12 AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG), pelo auxílio financeiro ao projeto. Ao LANAGRO-GO pela parceria.

REFERÊNCIAS

ABNT. NBR ISO/IEC 17025. 2007. Requisitos Gerais para Competência de laboratórios de Ensaio e Calibração. Rio de Janeiro, 2007.

BERNARDES, A. C. M.; SOUZA, S. V. C. DE., Análise comparativa do guia para validação de métodos analíticos proposto pela anvisa (re no 899 de 2003) com o documento orientativo do inmetro e o protocolo internacional harmonizado pela aoac internacional, iso e iupac. **Revista Analytica**, v. 51, p. 66–77, 2011.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO-MAPA/SDA Instrução Normativa Nº 27, DE 05 DE JUNHO DE 2006. **Diário Oficial da União**, 09/06/2006, seção 1.

ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte. **Química Nova**, v. 20, n. 6, p. 638–643, 1997.

BERMEJO-BARRERA, P. et al. Optimization of a microwave-pseudo-digestion procedure by experimental designs for the determination of trace elements in seafood products by atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, n. 8, p. 1351–1371, ago. 2000.

BERNARDES, A. C. M.; SOUZA, S. V. C. DE. análise comparativa do guia para validação de métodos analíticos proposto pela anvisa (re no 899 de 2003) com o documento orientativo do inmetro e o protocolo internacional harmonizado pela aoac internacional, iso e iupac. **Revista Analytica**, v. 51, p. 66–77, 2011.

FLEURY FILHO, N. et al. Within-laboratory validation of a multiresidue method for the analysis of 98 pesticides in mango by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Food additives & contaminants. Part A, Chemistry, analysis, control, exposure & risk assessment**, v. 29, n. 4, p. 641–56, jan. 2012.

FLORES, É. M. M. et al. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels — A brief overview and recent applications. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p. 1051–1064, set. 2007.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS. Documento de caráter orientativo, DOC-CGCRE-008, Revisão 03, Fevereiro de 2010. Disponível para consulta em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf>. Acesso em 08/08/2013.

IRACEMA TAKASE et al. A geração química de vapor em espectrometria atômica Iracema Takase. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 1132–1144, 2002.

LANAGRO-GO Laboratório Nacional Agropecuário em Goiás. IT UGQ-005 Validação intralaboratorial de métodos de ensaio. Goiânia, 2010.

MANTOVANI, J. R. et al. Extratores para avaliação da disponibilidade de contaminantes inorgânicos em solos adubados com vermicomposto de lixo urbano. n. 1, p. 371–378, 2004.

MELO, L. C. A.; SILVA, C. A. influência de métodos de digestão e massa de amostra na recuperação de nutrientes em resíduos orgânicos. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 556–561, 2008.

NEVADO, J. J. B. et al. Determination of mercury species in fish reference materials by gas chromatography-atomic fluorescence detection after closed-vessel microwave-assisted extraction. **Journal of chromatography. A**, v. 1093, n. 1-2, p. 21–8, 4 nov. 2005.

PIRES, ADRIANA M. MORENO; MATTIAZZO, M. E. Avaliação da viabilidade do uso de resíduos na agricultura. **Circular Técnica 19 - Embrapa**, n. 1516-4683, p. 1–9, 2008.

PRADO, R. D. M. et al. Filter Cake and Vinasse as Fertilizers Contributing to Conservation Agriculture. v. 2013, n. Table 1, 2013.

ROCHA, D. L. et al. Greening sample preparation in inorganic analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 45, p. 79–92, abr. 2013.

SOUZA, S.V.C., JUNQUEIRA, R.G., A procedure to asses linearity by ordinary least square method. **Analytical Chemistry Acta**. v.552, p. 25-35, 2005

TSALEV, D. Vapor generation or electrothermal atomic absorption spectrometry?—Both! **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, n. 7, p. 917–933, 2000.

VIEIRA, M. et al. generation electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using isotope dilution calibration after microwave-assisted digestion. **Journal of the Brazilian Society**, v. 17, n. 5, p. 923–928, 2006.

VOEGBORLO, R. B.; ADIMADO, A. A. A simple classical wet digestion technique for the determination of total mercury in fish tissue by cold-vapour atomic absorption spectrometry in a low technology environment. **Food Chemistry**, v. 123, n. 3, p. 936–940, dez. 2010.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. Exposure to mercury: A major public health concern. Geneva, 2007. Disponível em: <<http://www.who.int/phe/news/Mercury-flyer.pdf>>. Acesso em: 16/10/2013.

3 CAPÍTULO - TRABALHO APRESENTADO NA II REUNIÃO OESTE DE SOLOS.

DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE MERCÚRIO EM COMPOSTO DE LIXO

OLIVEIRA, Carolina Brom Aki¹; DA FONSECA-ZANG, Warde Antonieta¹ (Orientador); ZANG, Joachim Werner (Coorientador)¹; ALMEIDA, Suzel¹; TEIXEIRA, Luiz Sávio Medeiros³; LEANDRO MOZENA, Wilson.²

¹Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Goiás – Câmpus Goiânia- GO
bromaki@yahoo.com.br

²Universidade Federal de Goiás- Câmpus Goiânia –GO; ³Laboratório Nacional Agropecuário em Goiás.

Este trabalho trata da adaptação de metodologia para análise de mercúrio em composto de lixo, classe C de fertilizantes orgânicos do Ministério da Agricultura Abastecimento e Pecuária (MAPA). Dentre os compostos indesejáveis nos insumos orgânicos, segundo a IN DAS nº 27/2006, o mercúrio apresenta um limite máximo admitido de 1000 μgkg^{-1} . Amostras de composto de lixo foram digeridas em mistura ácida em bloco digestor a 130°C por duas horas e meia. Foi avaliada a exatidão da metodologia com recuperação do mercúrio por contaminação artificial e avaliado o efeito matriz. A exatidão do método feita através da recuperação do mercúrio de três amostras diferentes em nove replicatas mostra valores de 95,0%, 89,0%, 74,6%. As análises foram feitas no Espectrômetro de Absorção Atômica (AAS-CV) por Vapor a Frio da marca Cetac, modelo QuickTrace M-6100 Mercury Analyzer. Os valores para as amostras variam de 476 $\mu\text{g kg}^{-1}$ a 468 $\mu\text{g kg}^{-1}$, abaixo do limite máximo admitido pelo MAPA de 1000 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Palavras-chave: Fertilizante orgânico composto. Contaminante mercúrio. Absorção atômica por vapor a frio. Insumo orgânico.

INTRODUÇÃO

Fertilizante orgânico tipo composto de lixo já tem seu uso reconhecido pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), este é classificado como classe “C” e de acordo com a IN SDA 25/2009 (MAPA, 2009) é definido a partir da sua produção com resíduos oriundos do lixo domiciliar. Deve ser um produto de utilização segura na agricultura. Para que esse insumo seja aplicado no solo devem ser observados os valores máximos de contaminantes permitidos, estabelecidos na legislação IN SDA Nº. 27/2006 (MAPA, 2006). O resíduo empregado nesse tipo de fertilizante deve ser controlado de modo a evitar possíveis contaminantes, os quais inviabilizam seu emprego. As quantidades máximas permitidas para contaminantes inorgânicos em composto de lixo são variáveis devido à complexidade da sua composição. Este trabalho tem por finalidade otimizar procedimentos de abertura e quantificação do contaminante mercúrio (Hg) em amostras de compostos de lixo. De acordo com a Organização Mundial da Saúde o mercúrio está entre as dez substâncias químicas de maior preocupação para saúde pública. Dentre as formas existentes, o mercúrio orgânico é a mais tóxica. Dessas formas o metil- e etilmercúrio são considerados graves ameaças para gestação, e sendo bioacumulativos têm efeitos tóxicos sobre os órgãos vitais e sistema imunológico (WHO, 2007; WHO, 2013).

O Brasil produz 241.614 toneladas de lixo por dia, onde 76% são depositados a céu aberto e em lixões, 13% são depositados em aterros controlados, 10% em usinas de reciclagem e 0,1% são incinerados. Do total do lixo urbano, 60% são formados por resíduos orgânicos (LOPES, 2012). Devido a essa quantidade excessiva de lixo produzida é necessário achar uma solução ideal para o reaproveitamento dessa grande maioria de resíduos orgânicos que não tem destino final adequado. De acordo com dados recentes, a Região que apresenta o pior índice de destinação inadequada é o Centro-Oeste, que encaminha mais de 71% do lixo que produz para lixões e aterros controlados (SPITZCOVSKY, 2011)

O crescente interesse agrônômico no uso de fertilizantes orgânicos está aliado ao menor custo de produção, quando comparado com os fertilizantes industriais tradicionais e sua sustentabilidade com a utilização de resíduos. Dados recentes da Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA) mostram que de janeiro a

setembro de 2013 o Brasil consumiu mais de 22 milhões de toneladas de fertilizantes demonstrando um aumento de 5,4% em relação a 2012, desse valor consumido mais de 16 milhões de toneladas são importadas (ANDA, 2013). Esses dados mostram claramente a crescente demanda por fertilizantes no país e que existe mercado para a produção e uso de fertilizantes orgânicos além de se tornar uma ótima alternativa ambiental para a crescente produção de lixo no Brasil.

Estudos recentes demonstram que o uso de composto de lixo urbano na formulação de substratos para o cultivo de plantas em recipientes contribui significativamente para a melhoria da fertilidade do substrato (LIMA, 2011).

Em suma, devido a tantos atrativos existentes na produção e uso de fertilizantes orgânicos este trabalho visa amenizar os impactos ambientais encontrando a forma mais eficiente e adequada de se quantificar o mercúrio em compostos de lixo.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de composto de lixo avaliadas neste estudo foram doadas por instituições parceiras no projeto. As amostras secas passaram por um processo de homogeneização, moagem e peneiramento, tendo como finalidade permitir uma tomada de amostra representativa na pesagem.

O estudo foi conduzido de forma que em paralelo pudesse ser avaliada a exatidão do método através da avaliação da recuperação do mercúrio por contaminação artificial antes do processo de digestão ácida. Igualmente avaliado, o efeito matriz, através da contaminação artificial com mercúrio do extrato depois de ter passado pelo processo da abertura da amostra.

Foram estudadas três amostras diferentes de composto de lixo, em nove replicatas, totalizando 27 extratos para a análise de mercúrio.

O processo de abertura da amostra ocorreu por digestão ácida em bloco digestor (marca Marconi, modelo MA 4025, Piracicaba, Brasil). Pesou-se 250,0 mg do composto de lixo diretamente no tubo de digestão, foi adicionado uma mistura de ácidos p.A. clorídrico e nítrico além de peróxido de hidrogênio. Essa mistura foi aquecida no bloco digestor a 130°C por duas horas e meia. Ao final do processo os extratos ácidos foram avolumados para 50,0 mL com água ultra-pura e levados para a leitura no Espectrômetro de Absorção Atômica (AAS-CV) por Vapor a Frio (marca Cetac, modelo QuickTrace M-6100 Mercury Analyzer, Omaha, Estados Unidos).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos resultados obtidos na AAS-CV foi possível detectar a presença de mercúrio nas amostras de composto de lixo. De acordo com a Tabela 7, observa-se que os valores médios encontrados são de $468 \mu\text{gkg}^{-1}$, $476 \mu\text{gkg}^{-1}$, $474 \mu\text{gkg}^{-1}$ respectivamente para cada amostra analisada, demonstrando que todos os valores encontrados estão em concordância com o valor estabelecido pelo MAPA para fertilizantes orgânicos que é de $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$ de acordo com IN SDA N°. 27/2006 (MAPA, 2006). Ainda na mesma tabela é possível avaliar que houve uma boa precisão relativa no método otimizado devido aos valores de coeficientes de variação (CV) encontrados, a amostra de composto de lixo 2, apresentou um CV um pouco maior que pode ser justificado pela complexidade das amostras .

Tabela 5 – Valores médios encontrados para o mercúrio.

MERCÚRIO		
	Valores médios nas amostras (μgkg^{-1})	Coefficiente de variação (%)
Composto de lixo 1	468	3,83
Composto de lixo 2	476	8,63
Composto de lixo 3	474	6,78

O mercúrio quantificado nas amostras avaliadas deve ser investigado para se descobrir que tipo de resíduo gerou a contaminação do fertilizante orgânico. O descarte inadequado, por exemplo, de lâmpadas, contribui para o problema da contaminação. De acordo com o Ministério do Meio Ambiente (MMA) a partir da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010 regulamentada pelo Decreto N° 7.404 de 23 de dezembro de 2010, o MMA está com grupos de discussão para logística reversa para cinco cadeias sendo uma delas para lâmpadas fluorescentes, de vapor de sódio e mercúrio e de luz mista. De acordo ainda com MMA, as empresas fabricantes de lâmpadas tornaram-se, praticamente,

importadoras, o que causa uma preocupação maior, pois não existe legislação brasileira que estabeleça limites de concentração de mercúrio nas lâmpadas, portanto sua composição ainda não é controlada.

Já na Tabela 8 é possível observar uma recuperação média de 95,0%, 89,0% e 74,6% de mercúrio para cada amostra respectivamente. Os valores encontrados são aceitáveis indicando uma boa exatidão para as amostras 1 e 2, para a amostra 3 condições mais severas na abertura da amostra ou até mesmo um tempo maior são recomendadas para eliminar possíveis interferentes. Já os estudos de efeito matriz apresentaram um valor médio de 98,0% para amostra 1 indicando a completa ausência de efeito matriz e para as amostras 1 e 2 os resultados demonstram uma presença de interferentes na matriz.

Tabela 6 – Valores médios de Recuperação e Efeito de Matriz.

MERCÚRIO		
	Recuperação Média (%)	Média do Efeito de Matriz (%)
Composto de lixo 1	95,0	98,0
Composto de lixo 2	89,0	83,8
Composto de lixo 3	74,6	78,2

Devido a grande variedade possível que pode existir na composição do composto de lixo, vê-se que é necessário a avaliação da aplicabilidade do método e do seu desempenho através de amostras controles toda vez que se for monitorar diferente lotes de amostras.

CONCLUSÃO

O método analítico otimizado mostra-se ser adequado para quantificação de mercúrio em compostos de lixo. Apesar de ter se encontrado o contaminante mercúrio nas amostras analisadas todas se encontraram de acordo com o valor máximo permitido na legislação indicando ser seguro para aplicação no solo. Sugere-se uma maior

investigação nas usinas de compostagem para verificação das possíveis fontes de emissão de no composto.

REFERÊNCIAS

ANDA - ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. Estatísticas. Disponível em: <<http://www.anda.org.br/index.php?mpg=03.00.00&ver=por>>. Acesso em 16 out. 2013.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO-MAPA/SDA Instrução Normativa Nº 27, DE 05 DE JUNHO DE 2006. Diário Oficial da União, 09/06/2006, seção 1.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO-MAPA/SDA Instrução Normativa Nº 25, DE 23 DE JULHO DE 2009. Diário Oficial da União, 28/07/2009, seção 1.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Logística Reversa. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/instrumentos-da-politica-de-residuos/comite-orientador-logistica-reversa>>. Acesso em 15 out. 2013.

LIMA, R. L. S.; SEVERINO, L. S.; SOFIATTI, V.; GHEYI, H. R.; ARRIEL, N. H. C. Atributos químicos de substrato de composto de lixo orgânico Chemical properties of substrate of organic waste compost, v. 15:185-192, 2011.

LOPES, M.P.S. Compostagem caseira de lixo orgânico doméstico. Disponível em: <<http://www.cenedcursos.com.br/compostagem-lixo-organico-domestico.html>>. Acesso em: 01 jun. 2012.

SPITZCOVSKY, D. Produção de lixo cresce seis vezes mais do que população. Disponível em: <<http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/lixo/producao-destinacao-residuos-solidos-brasil-panorama-2010-abrelpe-625938.shtml>>. Acesso em 04 jul. 2012.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. Exposure to mercury: A major public health concern. Geneva, 2007.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. Disponível em: <http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/chemicals_phc/en/index.html>. Acesso em 16 out. 2013.

4 APÊNDICE A – TRABALHO APRESENTADO NO 51º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA

Estudo comparativo entre digestões ácidas úmidas em sistema aberto e fechado para determinação de mercúrio em insumos agrícolas orgânicos.

ALMEIDA, S. (IFG – Campus Goiânia). OLIVEIRA, C. B. A.; (IFG – Campus Goiânia). MATOS, H. R. (Bolsista – LANAGRO-GO).

Orientadores: Fiscal Federal Agropecuário Luiz Sávio Medeiros Teixeira (LANAGRO-GO/MAPA), Prof^o Dr. Joachim Werner Zang e Prof^a Dra. Warde Antonieta da Fonseca-Zang.

Resumo

Para determinar e controlar contaminantes, como mercúrio (Hg), em insumos agrícolas orgânicos provenientes de resíduos domiciliar, industrial e agrícola é necessário o uso de metodologias analíticas adequadas para verificação de que esse contaminante está dentro do permitido pela legislação. É importante a determinação deste contaminante para que o uso de insumos agrícolas com teores inadequados não sejam utilizados, evitando impactos ambientais e prejuízos à saúde pública. O desenvolvimento do Projeto de Iniciação Científica baseia-se em tratar a matéria orgânica em digestão ácida por via úmida avaliando em uma mesma amostra a digestão ácida empregando sistema aberto e fechado e a partir daí verificar a eficiência de cada método. Posteriormente emprega-se um equipamento de Espectrometria de Absorção Atômica por Vapor a Frio para as leituras. Este projeto consiste em divulgar a comparação de dois métodos: tratamento da matriz orgânica com mistura de ácido sulfúrico combinado com nítrico e perclórico em bloco digestor e uma combinação de ácido nítrico com peróxido de hidrogênio em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas e suas respectivas eficiências.

Palavras-chave: Contaminante Mercúrio, Absorção Atômica, fertilizantes orgânicos.

Introdução

Fertilizantes orgânicos tem se tornado um ótima alternativa para alguns agricultores devido a sua menor toxicidade e devido a ter um custo menor do que os fertilizantes tradicionais já que sua principal composição são resíduos.

Apesar de ser considerado fertilizante orgânico este tipo também é definido em legislação e controlado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) de acordo com IN SDA N° 25 de 2009.

Um dos problemas que se encontra com o uso de qualquer insumo agrícola é a presença de contaminantes inorgânicos. Na legislação a quantidade de mercúrio permitida em fertilizantes orgânicos é de $1,0 \text{ mgkg}^{-1}$ volume considerado pequeno se comparado a outros contaminantes (MAPA IN SDA N°. 27/2006). Devido ao mercúrio ter o menor limite máximo de resíduo permitido (LMR) dentre os contaminantes inorgânicos na legislação e de seu potencial risco esse será o único contaminante avaliado neste trabalho.

As principais fontes antropogênicas de contaminação ambiental por Hg são as indústrias de processamento de metais, produção de cloro-soda, fabricação de pilhas, lâmpadas fluorescentes e agroquímicos contendo Hg, além do lodo de esgotos (Lacerda, 1997, p. 196). A contribuição das fontes naturais na emissão e liberação de Hg para os sistemas ambientais ocorre por meio da volatilização/evaporação do material que compõe a crosta e o manto terrestre, do intemperismo e erosões, degradação de minerais e incêndio florestais (Forstner; Wittman, 1983, p. 486 apud ARAÚJO, 2009, p.18).

Dentre os metais, o mercúrio (Hg) é reconhecido como um dos metais com maior potencial tóxico, por ser capaz de bioacumular nos organismos e biomagnificar através da cadeia alimentar (Förstner; Wittman, 1983, p. 486 apud ARAÚJO, 2009, p.17). Objetivou-se amenizar os impactos ambientais encontrando a forma mais eficiente e adequada de se quantificar o mercúrio em fertilizantes orgânicos e auxiliar no controle desse contaminante e ao mesmo tempo incentivar o uso desse tipo de fertilizante que na maioria das vezes é oriundo da compostagem de lixo domiciliar e de rejeitos industriais e agrícolas.

Material e Métodos

Testou-se dois métodos de abertura de amostras para determinação do mercúrio no fertilizante através de digestão ácida por via úmida, um método por sistema aberto e o outro por sistema fechado. O estudo foi conduzido de forma que uma mesma amostra de fertilizante orgânico fosse utilizada nos dois métodos, a amostra foi analisada previamente e confirmada que era isenta de mercúrio.

Foram pesados 0,25 gramas da amostra de fertilizante orgânico em quintuplicata as amostras foram contaminadas artificialmente com volume e concentração conhecida de padrão de mercúrio de forma a se obter o valor de uma vez o LMR.

Os métodos avaliados foram:

Digestão Nitro-Perclórica: Digestão da matriz orgânica adicionando 1 mL de Ácido Nítrico, 1 mL Ácido Perclórico e 5 mL Ácido Sulfúrico em um bloco digestor Marconi (Marconi, modelo MA 4025, Piracicaba, Brasil) a 150 ° Celcius por duas horas.

Digestão em micro-ondas: Digestão da matriz orgânica pela mistura de 6 mL ácido nítrico e 3 mL peróxido de hidrogênio em 190° Celcius por 30 minutos em sistema fechado assistido por micro-ondas (Milestone, modelo ethos one, Sorisole, Itália).

Todos os métodos foram avolumados em tubos falcon e analisados em Espectrômetro de Absorção Atômica por Vapor a Frio (Cetac, modelo quick trace analyzer M6100, Omaha, Estados Unidos).

Resultados de Discussão:

A comparação dos diferentes métodos analíticos é mostrada na Tabela 9 onde pode-se observar que os dois métodos foram inicialmente muito eficientes para a extração obtendo-se excelentes resultados para quantificação do mercúrio já que produziram valores de recuperação média próximo de 100% ao esperado, demonstrando assim uma boa exatidão dos métodos utilizados nas duas digestões avaliadas. Ainda na Tabela 9 é possível observar um baixo coeficiente de variação dos dois métodos demonstrando também uma boa precisão.

Tabela 7 - Dados de Comparação de Recuperação do Hg.

Analito	Método	CV (%)	Recuperação média (%)
Mercúrio	Bloco digestor	3,55	99,3
	Micro-ondas	4,13	102

Uma maior recuperação não quer dizer que o método seja mais eficiente, parâmetros como repetibilidade devem ser levados em consideração. Na matriz escolhida para o

trabalho não foram observados interferentes matriz durante as leituras, estudos mais aprofundados sobre efeito matriz ainda deve ser feito em outros tipos de amostras, sabendo que fertilizantes orgânicos são complexos devido ao fato de sua matéria prima ser de diferentes fontes e sua composição na maioria das vezes desconhecida.



Figura 7: Espectrômetro de Absorção Atômica por Vapor a Frio
Fonte: <http://www.antpedia.com/instrument/1692>

Conclusão:

Ao comparar os resultados dos dois métodos desenvolvidos conclui-se que a determinação de Hg nas amostras aplicadas foram satisfatórias e adequadas tanto para a digestão por via aberta como por via fechada. Os dois métodos tiveram praticamente o mesmo desempenho, por isso, e devido ao alto custo do equipamento de micro-ondas para a digestão via fechada, a digestão via aberta se torna uma melhor opção, apesar de ser consideravelmente mais longa, ainda é mais acessível.

Agradecimentos:

Ao MAPA/LANAGRO-GO, pela parceria. Ao CNPq, por possibilitar este projeto através do PIVIC. A Área de Química Tecnológica do IFG.

Referências:

FÖRSTNER, U. E. e WITTMANN, G. T. W. Metal Pollution in the Aquatic Environmental. 2. ed. Berlin, Springer-Verlag, p. 486, 1983. In: ARAÚJO, B. F. Dissertação de Mestrado: Distribuição de Hg total e suas associações com diferentes suportes geoquímicos em sedimentos de fundo na interface continente - oceano. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goyatacazes, RJ. 2009. Disponível em: <http://www.inct-tmcocean.com.br/pdfs/Monografias/6_AraujzUENF.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2013.

LACERDA, L. D. Contaminação por mercúrio no Brasil: Fontes industriais X garimpo de ouro. Química Nova, 20 (2): p. 196-198, 1997. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v20n2/4934.pdf>>. Acesso: 19 Jun 2013.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO-MAPA/SDA Instrução Normativa Nº 27, DE 05 DE JUNHO DE 2006. Diário Oficial da União, 09/06/2006, seção 1.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO-MAPA/SDA Instrução Normativa Nº 25, DE 23 DE JULHO DE 2009. Diário Oficial da União, 28/07/2009, seção 1.

SCHROEDER W. H. e MUNTHE J. N. “Atmospheric Mercury – An Overview”. Atmospheric Environment, 32 (5): p. 809–822, 1998. In: ARAÚJO, B. F. Dissertação de Mestrado: Distribuição de Hg total e suas associações com diferentes suportes geoquímicos em sedimentos de fundo na interface continente - oceano. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goyatacazes, RJ. 2009. Disponível em: <http://www.inct-tmcocean.com.br/pdfs/Monografias/6_AraujzUENF.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2013.

Methodology for mercury determination in biofertilizers by acid digestion under different conditions and cold vapor atomic absorption spectrophotometry

Carolina Brom Aki de Oliveira
IFG – bromaki@ufg.br
Rua 75, 46 Centro CEP 74055-110 Goiânia-GO

Warde Antonieta da Fonseca-Zang
IFG – warde.zang@ifg.edu.br
Rua 75, 46 Centro CEP 74055-110 Goiânia-GO

Suzel de Almeida
IFG – suzel.almeida@ifg.edu.br
Rua 75, 46 Centro CEP 74055-110 Goiânia-GO

Joachim Werner Zang
IFG – joachim.zang@ifg.edu.br
Rua 75, 46 Centro CEP 74055-110 Goiânia-GO

Miron de Paiva Menezes
IFG – mironpmenezes@hotmail.com
Rua 75, 46 Centro CEP 74055-110 Goiânia-GO

Luiz Sávio Medeiros Teixeira
LANAGRO-MAPA – luiz.savio.teixeira@agricultura.gov.br
Rua da Divisa s/nº Setor Jaó CEP: 74674-025 Goiânia-GO

Wilson Mozena Leandro
UFG – wilsonufg@gmail.com
Campus Samambaia
Rodovia Goiânia / Nova Veneza, Km 0, Goiânia, GO CEP 74690-900

This work investigates methodologies applied to the determination of mercury (Hg) in industry sludge. Organic residues from different origins are being recycled into biofertilizers for agricultural applications. The quality control of biofertilizers involves the determination of contaminants, including Hg. The objective of this work concerned determining Hg subsequent to different conditions of the acid digestion. Sludge samples from the effluent treatment station of a food industry were collected, dried, ground, and sieved through 200-mesh screen. The tested procedures were open and under microwave acid digestion. The accuracy and the interfering matrix affect of the method were investigated by the recovery of mercury applying an artificial contamination before and after the acid digestion process. For both of the conditions, 250.0 mg of the samples were weighed. Samples were open digested by a mix of concentrated nitric acid (HNO₃), hydrogen peroxide (H₂O₂) and chloride acid (HCl) at 130°C for 3 hours. Other samples were microwave digested using concentrated HNO₃, H₂O₂ and ultrapure water (H₂O) at 190°C for 45 minutes (using Teflon vessels of Ethos 1, Milestone). The open digested extract was centrifuged because not all material was digested, then both of

the extracts (open and microwave) were completed up to the volume of 50.0 mL, and measured by cold vapor atomic absorption spectrophotometry (CV-AAS) with a QuickTrace M-6100, Mercury Analyzer, using SnCl_2 as reductant. The water sample (blank) was filtered and measured by CV-AAS. Certified material of NIST 2782 (industrial sludge sample) containing $1100 \pm 190 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and blank were measured in parallel for quality control. The samples were measured as six-replicate. The linear regression coefficient shows $R^2 = 0.9943$. The observed average value for mercury in acid open digestion is $106 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and for the microwave is $117 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. The recovery value for the open digestion samples was 89.0 % and for the microwave 94.8 %, which indicates good accuracy, particularly for the microwave digested samples. More severe conditions in open digestion or even a longer time are recommended. The results are in agreement with the maximum value established by the Brazilian Ministry of Agriculture, Livestock and Supply for organic fertilizer which is $1000 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, according to its normative instruction 27:2006. The methodologies in this paper will be inserted in the official methods for biofertilizers of the Brazilian Ministry, and contribute to the regulation of the quality control of Mercury in agricultural products.

Keywords: contaminants, organic residues, agricultural applications.

Resumo do Currículo Lattes

Endereço para acessar (<http://lattes.cnpq.br/2443532884101542>)

Bacharel em Química pela UFG. Trabalhou com pesquisa como aluna de iniciação científica no laboratório de orgânica e bioatividade molecular da UFG, atuando na identificação de óleos essenciais por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS). Posteriormente atuou no segmento farmacêutico, trabalhando em controle de qualidade com as técnicas de Cromatografia líquida (HPLC), UV-VIS e outros. Na representação da PERKIN ELMER, Centro-Oeste, participou de treinamentos na sede em São Paulo e trabalhou com suporte técnico nas linhas de Cromatografia gasosa/FID/Head Space, Infravermelho/FTIR, Absorção Atômica além de desenvolvimento e aplicação de metodologias na filial regional. Atuou como bolsista DTI e EXP por três anos e meio junto ao MAPA/LANAGRO-GO com desenvolvimento e validação metodologias na área de contaminantes inorgânicos pelas técnicas de ICP-OES, forno de grafite e gerador de hidretos em diversas matrizes orgânicas.