



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO
CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-
QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO**

MATHEUS DOS SANTOS SILVA

**DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL EM ÁGUAS DO ESTADO DO CEARÁ
POR ANÁLISE DIRETA EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA COM AMALGAÇÃO E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA**

FORTALEZA

2022

MATHEUS DOS SANTOS SILVA

DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL EM ÁGUAS DO ESTADO DO CEARÁ POR
ANÁLISE DIRETA EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA
COM AMALGAMAÇÃO E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharelado em Química com Habilitação Industrial.

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria das Graças Gomes

Orientadora profissional: Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S581d Silva, Matheus dos Santos.
Determinação de mercúrio total em águas do estado do Ceará por análise direta empregando espectrometria de absorção atômica com amalgamação e decomposição térmica / Matheus dos Santos Silva. – 2022. 34 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2022.

Orientação: Profa. Dra. Maria das Graças Gomes.

Coorientação: Profa. Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa.

1. Química analítica. 2. Análise de água. I. Título.

CDD 540

MATHEUS DOS SANTOS SILVA

DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL EM ÁGUAS DO ESTADO DO
CEARÁ EMPREGANDO A ANÁLISE DIRETA POR ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA COM AMALGAMAÇÃO E DECOMPOSIÇÃO
TÉRMICA

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharelado em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em: 10/02/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Maria das Graças Gomes (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa (Orientadora Profissional)
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

Dr. Ari Clecius de Lima
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

A minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal do Ceará e a todos os professores e servidores, por todas as oportunidades, estrutura e conhecimento.

À minha mãe Auricélia dos Santos e a todos os meus familiares que sempre me deram suporte e amor ao longo da minha vida.

À Prof^a. Dr^a. Maria das Graças Gomes, por ter me aconselhado e orientado, mesmo em momentos difíceis em todos esses anos nas disciplinas e no grupo PET.

À Dra Paula Luciana, pela oportunidade de estagiar no Laboratório de Química Ambiental e toda a equipe do NUTEC por todos o suporte.

Aos meus amigos e colegas que fiz na graduação, Luana Paula Moreira Aguiar da Silva, Francisco Leomar da Silva, Carla Manuela, Marcus Vinicius, Lucas, Nicaely, Tulio, Ludmila, Francisco Vinicius, Tiago Nogueira, Adisom Lucas, Lauren por me acompanharem por uma parte deste caminho e me livrarem de muitos problemas.

Aos meus amigos de todas as gerações do PET por onde passei, João Pedro Bessa, Joana Deyse lima Agostinho, Herllan, Ana Gabrielle, Carlos, Évelyn, Ana Clara, Thiago Vasconcelos, Pablo Abreu Alves, Railson, Gean, Débora, Elisson, Guilherme, Larissa, Iago, Tairone, Pedro, Dalton, por terem me ajudado a crescer e superar muitas adversidades ao longo desses anos.

A toda a nova geração do PET de 2021, a qual não pude ter muito contato mas desejo a todos muito sucesso.

Aos meus amigos da época do colégio, Jobson, Arthur, Yasmin e Davi por por todos os bons momentos que compartilhamos e me escutarem durante todo este tempo.

“Ideias são como peixes. Se quiser pescar peixes pequenos, pode ficar na água rasa. Mas se quiser pescar o peixe grande, precisará ir mais fundo. No fundo, os peixes são mais poderosos e mais puros. São enormes e abstratos. E eles são muito bonitos”.

David Lyn

RESUMO

A água é um recurso indispensável para a subsistência humana, dessa forma, a manutenção de parâmetros de qualidade da água para o consumo humano é essencial. Esta situação é ainda mais séria no estado do Ceará que sofre de períodos de baixo índices pluviométricos. A presença de metais pode ser uma forma de poluição das águas, dentre estes mercúrio é um metal tóxico que pode promover diversos males para a população por conta da sua capacidade de permanecer no organismo de diversos seres vivos, mobilidade e suas fontes de emissões naturais (evaporação de corpos de água) e antrópicas (queima de combustíveis). As águas subterrâneas são uma alternativa viável para a demanda da população, principalmente em áreas do semiárido que sofrem com a escassez. Por conta disso foram realizadas análises do teor de mercúrio total em águas subterrâneas provenientes de municípios do estado do Ceará, a fim de verificar se essas águas estão adequadas para o uso humanos de acordo com a Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021 e as resoluções do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 357/2005 e CONAMA nº 396/2008. A metodologia aplicada permitiu indentificar que a concentração de mercúrio presente na maioria das amostras está abaixo dos limites da legislação, porém as três amostras apresentaram concentração acima do permitido para o consumo humano no mesmo município, que pode indicar uma fonte de contaminação regional.

Palavras-chave: Água subterrânea. Mercúrio. Qualidade de água.

ABSTRACT

Water is an indispensable resource for human subsistence, therefore, maintaining water quality parameters for human consumption is essential. This situation is even more serious in the state of Ceará, which suffers from periods of low rainfall. The presence of metals can be a form of water pollution, among which mercury is a toxic metal that can promote various ills for the population due to its ability to remain in the body of various living beings, mobility and its sources of natural emissions (evaporation of bodies of water) and anthropic (burning fuels). Groundwater is a viable alternative for population demand, especially in semi-arid areas that suffer from scarcity. Because of this, analyzes of the total mercury content in groundwater from municipalities in the state of Ceará were carried out, in order to verify whether these waters are suitable for human use in accordance with Ordinance GM/MS n° 888, of may 4 of 2021 and the resolutions of the National Environment Council (CONAMA) n° 357/2005 and CONAMA No. 396/2008. The methodology applied made it possible to identify that the concentration of mercury present in most samples is below the limits of the legislation, but the three samples presented concentration above the allowed for human consumption in the same municipality, which may indicate a source of regional contamination.

Keywords: Groundwater. Mercury. Water quality.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Analisador direto de mercúrio DMA-80	27
Figura 2 – Diagrama esquemático do DMA-80 evo de feixe simples	27
Figura 3 – Curva de calibração para Hg obtida via TDA-AAS.....	29
Figura 4 – Teor de mercúrio total nas amostras.....	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Técnicas analíticas mais frequentemente utilizadas para determinação de mercúrio total e/ou espécies de mercúrio e seus respectivos limites de detecção (LD)	20
Tabela 2 – Custos de análise de mercúrio empregando a técnica de CV-AAS	23
Tabela 3 – Custos empregando a técnica de TDA-AAS	23
Tabela 4 – Resultados obtidos pela construção da curva de calibração	29
Tabela 5 – Dados obtidos por meio da análise de mercúrio total e limites impostos pela legislação	30

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS – Espectrometria de Absorção Atômica

APHA – Associação Americana de Saúde Pública

AWWA – Associação Americana de Trabalhos em Água

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CV-AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Vapor Frio

CV-AFS – Espectrometria de Fluorescência Atômica por Vapor Frio

GF-AAS – Espectrometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite

ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente

INAA – Análise por Ativação de Nêutrons Instrumental

RNAA – Análise por Ativação Radioquímica de Nêutrons

ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente

ICP-AES – Espectrometria de massa com Plasma Acoplado Indutivamente

TDA-AAS – Decomposição Térmica, Amalgamação e Espectrometria de Absorção Atômica

WEF – Federação Ambiental da Água

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

DL-50 – Dose letal mediana

LQA – Laboratório de Química Ambiental

NUTEC – Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo Geral.....	17
2.2	Objetivos Específicos	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	MERCÚRIO	18
3.2	MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO	19
3.3	<i>Espectrometria de Absorção Atômica com Decomposição Térmica e Amalgamação</i>	21
3.4	<i>Avaliação Econômica</i>	22
3.5	<i>Interferências na TDA-AAS</i>	24
3.7	<i>Águas subterrâneas</i>	25
4	METODOLOGIA	26
4.1	EQUIPAMENTO.....	27
4.2	Procedimento	28
4.3	<i>Curva de calibração</i>	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1	CURVA DE CALIBRAÇÃO	29
5.2	ANÁLISE DAS AMOSTRAS.....	30
6	CONCLUSÃO	34
7	REFERÊNCIAS.....	35

1 INTRODUÇÃO

A qualidade da água é um fator importante para a subsistência de seres vivos, portanto o lançamento de metais pesados em corpos hídricos apresentam certo grau de toxicidade e a possibilidade de bioacumulação, causando efeitos danosos ao ecossistema.

O Estado do Ceará tem mais de 90% do seu território dentro do bioma semiárido e a vegetação mais proeminente é a caatinga. Os aspectos desse bioma são temperaturas constantemente elevadas, chuvas escassas e concentradas de baixa duração, deficiência de recursos hídricos devido ao alto potencial de evaporação que é maior que as precipitações, assim como solos rasos e pedregosos (TEIXEIRA, 2021).

Metais são poluentes presentes em efluentes de diferentes origens, porém na grande parte delas, eles se mostram no ambiente na forma de substâncias com pouca solubilidade em águas, permanecendo em concentrações baixas mesmo quando da emissão pontual de efluentes (LACERDA *et al*, 2008).

O mercúrio é um metal pesado que representa grande risco à saúde. Os efeitos que ele pode produzir são danos irreversíveis ao sistema nervoso central, com possibilidade de dano a áreas do cérebro com funções sensoriais, visuais, auditivas, motoras e em casos graves pode levar a coma e subsequente morte (BASTOS *et al*, 2021).

Um dos principais fatores de poluição da água é a metilação, em que a forma inorgânica Hg^{2+} por meio de processos promovidos por bactérias e à complexação com compostos orgânicos dissolvidos possibilita concentrações relativamente elevadas a permanecerem na água e chegarem aos seres vivos da região. O metilmercúrio é lipossolúvel, sendo bem absorvido por membranas biológicas, aparelhos digestivos de diversos seres vivos. (LACERDA *et al*, 2008).

Os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade são regulados, em sua revisão mais recente, pela Portaria GM/MS N° 888, de 4 de maio de 2021, onde o padrão de potabilidade de águas para o mercúrio total é de 1,0 $\mu g/L$. Outras resoluções importantes para a regulamentação do consumo de água são as resoluções do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) n° 357/2005, que classifica os corpos de água e diretrizes de seu enquadramento, assim como as condições e padrões de lançamento de efluentes e determina valores máximos de 0,2 a 2,0 $\mu g/L$ para os corpos de água, como águas doces, salinas e salobras. A CONAMA n° 357 classifica o limite de mercúrio nas águas de acordo com as suas características físico-químicas e microbiológicas, sendo que a legislação indica que amostras que ainda não tiveram uma análise detalhada destes

parâmetros será considerada uma água de classe 2 e dessa forma será considerado todo o espectro de valores indicados para águas dessa classificação. A resolução CONAMA nº 396/2008, estabelece o enquadramento das águas subterrâneas, em que o valor de mercúrio total em águas para o consumo humano e recreação é de 1,0 µg/L.

As fontes antrópicas de mercúrio tem grande impacto na distribuição deste metal no ambiente, seja por meio do processamento, queima ou eliminação de materiais. Aproximadamente 30% do mercúrio na atmosfera é de fonte antrópica, por outro lado fontes naturais como os gases emitidos pela crosta terrestre apresentam grande incorporação de mercúrio (BRITO *et al*, 2021).

Neste contexto, a verificação da qualidade da água para consumo humano se torna ainda mais importante, visto que o efeito da poluição pode reduzir a disponibilidade de recursos hídricos em um ambiente onde eles já são naturalmente escassos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Analisar a quantidade de mercúrio total de águas subterrâneas do estado do Ceará destinadas ao consumo humano.

2.2 Objetivos Específicos

- Verificar a presença de mercúrio através do DMA-80 e se esta concentração está de acordo com a legislação vigente.
- Obtenção da curva de calibração do mercúrio.
- Apresentar prováveis consequências à saúde humana pela presença de mercúrio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MERCÚRIO

O mercúrio é um elemento químico de símbolo Hg com número atômico 80, estados de oxidação entre +1 e +2 e massa atômica de 200,59 u e pode se depositar em solos ou ambientes aquáticos onde pode sofrer transformações físico-químicas. Portanto, ele pode ser encontrado em substâncias orgânicas (metilmercúrio), inorgânicos (HgCl_2 e HgS) e na sua forma elementar (Hg^0) (FREITAS, 2017). O mercúrio tem capacidade de dissolver outros metais como ouro, prata, chumbo e metais alcalinos, formando ligas chamadas de amálgamas (ALEXANDRE, 2006).

Apesar do mercúrio ser tóxico, ele ainda é utilizado em diversos processos, produtos como a amalgamação na mineração de ouro e prata, em lâmpadas, termômetros e produtos farmacêuticos, sendo que diversos destes processos podem liberar mercúrio no ambiente, seja por via aérea, na água ou no solo (PNUMA, 2015).

Fontes naturais de mercúrio como erupções vulcânicas, queimadas, intemperismo, vapores derivados do solo e águas superficiais também podem contribuir para casos de contaminação de águas por mercúrio. A atmosfera se apresenta como um forte mecanismo de contaminação, devido a interação com fontes naturais e de origem humana de mercúrio, principalmente na forma elementar, onde permanece no ar por mais tempo e atinge uma maior extensão de área. A maior parte das fontes de poluição por mercúrio feita pelo homem, consistia no descarte de efluentes em provenientes de indústrias e a queima de lixo, em particular o hospitalar. Porém, recentemente existem dados de sistemas de esgoto e de drenagem com teores mais elevados de mercúrio, devido á contaminação pelo chorume de lixo a céu aberto (MARINS *et al* , 2004).

A mobilidade no solo do mercúrio é determinada pelos elementos presentes e pelas propriedades físico-químicas do solo, com o pH. O mercúrio afeta a fotossíntese das plantas, a absorção de nutrientes e transpiração, porém algumas plantas podem acumular altas concentrações de mercúrio nas raízes sem translocá-lo para as partes sensíveis (BRITO *et al*, 2021).

As áreas mais afetadas no Brasil pela poluição por mercúrio são aquelas com histórico de atividade garimpeira, uma forte atividade antrópica, principalmente na região Amazônica e existem atualmente contaminações pontuais em torno de consultórios odontológicos (ALEXANDRE, 2006). Atualmente a principal fonte de contaminação por

mercúrio na Amazônia é por conta de animais que se alimentaram em locais contaminados e isto leva a bioacumulação desse metal na cadeia alimentar (BRITO *et al*, 2021).

A liberação do mercúrio de maneira antrópica ao longo da história se torna mais significativa a partir da revolução industrial, sendo a maior parte das emissões globais causadas por combustíveis fósseis, porém na América do sul o aumento de mercúrio emitido é atribuído ao aumento do desmatamento na região amazônica com a queima da vegetação e exposição do solo superficial da floresta e atividade garimpeira (BRITO *et al*, 2021). O mercúrio tem capacidade para se ligar a várias enzimas, produzindo lesões em seres vivos ou formando complexos que são reabsorvidos e podem causar diversos males, dessa forma o uso indiscriminado deste metal pode levar a impactos severos aos ciclos naturais (RABELO, 2017),

A capacidade destrutiva do mercúrio é notória por conta de diversos incidentes ao redor do mundo, como acidentes ocorridos na baía de Minamata no Japão por conta da liberação de metilmercúrio na água e em países como Iraque, Paquistão e Guatemala por conta da utilização de fungicidas para semestres com compostos a base de mercúrio. Estes eventos levaram a revisão da legislação do despejo de compostos de mercúrio em efluentes e a utilização do mercúrio em fungicidas para sementes de alimentos foi proibida em diversos países, inclusive o Brasil (ALEXANDRE, 2006).

3.2 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO

A Técnica mais empregada para a determinação de mercúrio utiliza a geração de vapor a frio acoplada com espectrometria de fluorescência atômica (CV-AFS), entretanto existem várias outras técnicas viáveis para esse segmento de análises (ROCHA, 2021). Dentre essas técnicas, é possível citar a Espectrometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite (GF-AAS), por Vapor Frio (CV-AAS), ou por Decomposição Térmica e Amalgamação (TDA-AAS), Cromatografia Gasosa com Detector de Captura Eletrônica, Emissão Atômica ou Espectrômetro de Massas, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Ultravioleta ou Eletroquímico e Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) ou Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) (FREITAS, 2017). Ainda existe o método colorimétrico, que é caracterizado por ser simples, de baixo custo e rápido, porém sofre interferência de outros elementos, requerindo diversas etapas de tratamento da amostra (BRITO *et al*, 2021).

Os métodos para determinação de mercúrio normalmente são baseados em certos procedimentos, sendo estes a coleta da amostra, o pré-tratamento, preservação, estocagem,

decomposição e extração das espécies de mercúrio para a quantificação (FREITAS, 2017). Abaixo está uma tabela que indica algumas das técnicas usadas para análise de mercúrio e seu limite de detecção.

Tabela 1 - Técnicas analíticas mais frequentemente utilizadas para determinação de mercúrio total e/ou espécies de mercúrio e seus respectivos limites de detecção (LD) (Continua).

Técnicas analíticas	Limite de Detecção
Método Colorimétrico	0,01 - 0,1 µg/g
Espectrometria de Absorção Atômica	
Forno de grafite (GF-AAS)	1 ng/g
Vapor frio (CV-AAS)	0,01 - 1 ng/g
Espectrometria de Fluorescência Atômica	
Vapor frio (CV-AFS)	0,001 - 0,01 ng/g
Análise por Ativação com Nêutrons	
Instrumental (INAA)	1 - 10 ng/g
Radioquímica (RNAA)	0,01 - 0,1 ng/g
Cromatografia Gasosa	
Detector de Captura Eletrônica	0,01 - 0,05 ng/g
Detector de Emissão Atômica	0,05 ng/g
Espectrometria de Massa	0,1 ng/g
CV-AAS / CV-AFS	0,01 - 0,05 ng/g
Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	
Detector de Ultravioleta	1 ng/mL
CV-AAS	0,5 ng/mL
CV-AFS	0,08 ng/mL
Eletroquímico	0,1 - 1 ng/mL

Tabela 1 - Técnicas analíticas mais frequentemente utilizadas para determinação de mercúrio total e/ou espécies de mercúrio e seus respectivos limites de detecção (LD) (Conclusão).

Técnicas analíticas	Limite de Detecção
Plasma Acoplado Indutivamente	
Espectrometria de Massa (ICP-MS)	0,01 ng/mL
Espectrometria de Emissão Atômica (ICP-AES)	2 ng/mL
Espectrometria Foto-Acústica	0,05 ng/g
Fluorescência de Raio-X	0,005 - 1 µg/g
Métodos Eletroquímicos	0,1 - 1 µg/g
Analizador de Filme de Ouro	0,05 µg/g

Fonte: (BRITO et al. 2021)

3.3 Espectrometria de Absorção Atômica com Decomposição Térmica e Amalgamação

A espectrometria atômica se baseia na vaporização da amostra e a concentração do componente de estudo é definida em função da absorção ou emissão de radiação em determinados comprimentos de onda. Existem diferentes tipos de espectrometria atômica, sendo uma dessas a absorção atômica, onde a amostra é evaporada e atomizada para sofrer a passagem de uma luz monocromática (HARRIS, 2012).

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica muito utilizada na determinação de elementos, podendo ser utilizada em amostras sólidas, líquidas, gasosas e em suspensão. Os primeiros trabalhos que propuseram o uso desta técnica em análises químicas são do final da década de 50 (AMORIM *et al*, 2008).

Na análise uma parte da radiação monocromática é absorvida, excitando os átomos da amostra e após retornarem para o estado fundamental, emitem radiação em um comprimento de onda igual ao absorvido pela amostra (SKOOG, 2006). A absorbância, consiste na fração de energia luminosa que é absorvida, sendo esta diretamente proporcional a concentração da espécie responsável pela cor e está relacionada com a transmitância de forma logarítmica, sendo esta a quantidade de luz que atravessa a amostra. A linha de radiação emitida pela lâmpada chega até o monocromador, que deve seleciona uma linha emitida e rejeita as emissões do forno ou chama, para seguir para o detector que transforma a intensidade da radiação em um sinal

que pode ser lido por um equipamento eletrônico. A concentração do analito pode, então, ser calculada através da lei de Beer (HARRIS, 2012).

O método analítico empregado para determinação de Hg em águas mais utilizado é a Espectrometria de Absorção Atômica com Geração Química de Vapor Frio (CV-AAS) de acordo com a Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater da Associação Americana de Saúde Pública (APHA), Associação Americana de Trabalhos em Água (AWWA) e Federação Ambiental da Água (WEF) (GABRIEL, 2015). Porém, este método só permite a introdução de amostras líquidas para se determinar Hg e precisa de um pré tratamento, onde pode ocorrer perdas do analito em função da volatilidade do mercúrio (CAMERA, 2015).

A TDA-AAS é uma técnica que pode analisar amostras líquidas, sólidas e gasosas, sendo que as amostras não necessitam de nenhum preparo prévio e a análise em si é mais rápida do que outros métodos. Por conta dessas e outras vantagens, essa técnica está cada vez mais em evidência nos últimos anos (ROCHA, 2021).

A espectrometria de absorção atômica com decomposição térmica e amalgamação é uma alternativa nas análises de mercúrio total, em que a amostra não requer preparo. A decomposição térmica consiste na degradação parcial ou completa dos componentes da amostra resultando na liberação dos componentes voláteis presentes. A amalgamação é um processo onde o mercúrio forma uma liga metálica com ouro por meio do amalgamador, um sistema com grande área superficial composto por partículas de ouro. Nesta técnica a amostra passa por um aquecimento e os vapores gerados são carreados por um gás de arraste até um catalisador que deve reduzir as diferentes espécies de mercúrio para sua forma elementar e remover interferentes. O restante da amostra é carregado pelo gás de arraste a fim de evitar interferências e o mercúrio é separado termicamente do amalgamador para ser introduzido nas celas de detecção por espectrometria de absorção atômica (FREITAS, 2017). O DMA-80 da Milestone é um equipamento que emprega a TDA-AAS utilizando fios de ouro, formando uma amálgama com o mercúrio e por meio de aquecimento este mercúrio é liberado para ser quantificado.

3.4 Avaliação Econômica

Existem grandes diferenças entre os custos da aplicação da TDA-AAS e da CV-AAS, técnica que é utilizada neste trabalho. O consumo e o custo anual, baseado nos materiais utilizados em cada técnica estão contidos nas tabelas de acordo com os preços tabelados em 2017.

Tabela 2 – Custos de análise de mercúrio empregando a técnica de CV-AAS .

Item	Quantidade	Custo	Consumo anual	Custo anual
H₂SO₄ com baixo teor de mercúrio	1000 mL	R\$ 308,00	4800 mL	R\$ 1478,40
HNO₃ com baixo teor de mercúrio	1000 mL	R\$ 456,00	2200 mL	R\$ 1003,20
KMnO₄ com baixo teor de mercúrio	1000 g	R\$ 1070,00	715 g	R\$ 765,05
Persulfato de Potássio PA	1000 g	R\$ 750,00	385 g	R\$ 288,75
Cloridrato de Hidroxilamina com baixo teor de mercúrio	1000 g	R\$ 2000,00	770 g	R\$ 1540,00
Cloreto estanoso com baixo teor de mercúrio	1000 g	R\$ 1003,00	4090 g	R\$ 4102,27
HCl com baixo teor de mercúrio	1000 mL	R\$ 402,00	9273 mL	R\$ 3727,75
Nitrogênio	9 m ³	R\$ 61,00	32,91 m ³	R\$ 223,09
Total		R\$ 13128,51		

Fonte: Adaptada de FREITAS, 2017.

Tabela 3 – Custos empregando a técnica de TDA-AAS

Item	Quantidade	Custo	Consumo anual	Custo anual
Amalgamador	1	R\$ 2425,98	1	R\$ 2425,98
Catalisador	1	R\$ 3514,65	1	R\$ 3514,65
Filtro de carvão ativado	1	R\$ 2554,58	1	R\$ 2554,58
Total		R\$ 8495,21		

Fonte: Adaptada de FREITAS, 2017.

Além dos custos de reagentes, é necessário considerar o tratamento dos resíduos. A CV-AAS gera aproximadamente 266 litros anualmente com um custo de R\$345,80 e a TDA-AAS não gera resíduos líquidos. Considerando todos esses fatores a TDA-AAS produz

uma economia anual de R\$ 4.979,10 considerando 4.800 amostras por ano (FREITAS, 2017).

3.5 Interferências na TDA-AAS

Solventes, reagentes, vidraria e outros equipamentos de processamento de amostras podem produzir interferências na análise da amostra. Por conta disso, é necessário garantir que todos os materiais utilizados estejam livres de contaminantes. Em relação aos efeitos de memória, o DMA-80, equipamento utilizado na TDA-AAS, apresenta um sistema onde o operador estabelece uma concentração de branco satisfatória e no caso desse nível ser excedido, o instrumento irá automaticamente executar ciclos de branco até que o nível de branco predefinido seja obtido (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2007).

Certos gases como o Cloro e outros compostos orgânicos são interferentes comuns em análises de mercúrio, mas no caso da TDA-AAS eles não devem apresentar interferência porque eles serão eliminados no forno através do catalisador e do processo de amalgamação do mercúrio.

3.6 Características regionais do mercúrio no Ceará

A biodisponibilidade de mercúrio nas regiões em contato com águas oceânicas é maior do que em comparação com regiões próximas a fontes de água costeira no estado do Ceará. Isto foi verificado por meio de estudos que determinaram o teor de mercúrio no músculo de animais onde foi encontrada uma grande variação de concentração se o local de captura do animal foi em águas costeiras e em bancos oceânicos (LACERDA *et al*, 2008). Isto é relevante porque 48,9% da população cearense vive na região litorânea do Estado (MARINS *et al*, 2004).

O uso de mercúrio na odontologia pode resultar em emissões para o litoral cearense. Durante o preparo da amálgama para realizar uma restauração, cerca de 30% do mercúrio processado é perdido, e este resíduo pode acabar em uma fonte de água (COSTA *et al*, 2009).

No estuário do Rio Jaguaribe, localizado no leste do Ceará, os teores de mercúrio em análises de sedimentos, apresentaram concentrações de mercúrio entre menores no período de chuvas quando comparadas a análises feitas nos mesmos locais no período de seca, este comportamento é similar em toda a região metropolitana de Fortaleza. Os locais que apresentam teores de mercúrio mais altos na região normalmente sofrem influência do Porto do Mucuripe e a contaminação pela afluência do rio Ceará-Maranguapinho. A maior quantidade de mercúrio presente nos períodos chuvosos pode ser atribuída a um aumento de fontes pontuais, como

indústrias e fontes difusas, como a lavagem de rejeitos dessas atividades dispostas inadequadamente no meio ambiente, o aumento na demanda por combustíveis fósseis e o crescimento das grandes áreas urbanizadas (MARINS *et al*, 2004).

O baixo nível de industrialização no nordeste brasileiro indica uma baixa contaminação ambiental por mercúrio. Porém, dados recentes obtidos ao redor do mundo têm demonstrado que, devido à característica global da contaminação por Hg e a importância da contribuição natural, é importante o monitoramento dessa espécie .

3.7 Águas subterrâneas

Águas subterrâneas consistem em águas presentes no subsolo que ocupam uma zona saturada, ou seja, toda a água situada abaixo da superfície do solo (BRANDÃO, 2018). A contaminação do solo pode ocorrer por meio da disposição inadequada de lixo em regiões de solo permeável (cascalho, areia ou rochas fissuradas), resultando a migração do lixiviado, que pode chegar a contaminar grandes áreas após algumas décadas. Um dos principais problemas ambientais decorrentes deste processo é a poluição de águas subterrâneas (NAKAMURA *et al*, 2014).

A contaminação de águas subterrâneas pode ser ainda mais alarmante, porque possuem capacidade de recuperação até dez vezes menor quando contaminados do que mananciais superficiais (SILVA, 2021)..

No Brasil, 15,6% dos domicílios utilizam exclusivamente água subterrânea, 77,8% usam rede de abastecimento e 6,6% usam outras formas (BIGUELINI, 2012). Em grande parte dos casos a utilização de águas subterrâneas é secundária em relação a de águas superficiais, porém em regiões com pouca disponibilidade de outras fontes de água, as águas subterrâneas.No estado do Ceará, a Secretaria dos Recursos Hídricos (SRH) e a Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos (COGERH) realizam estudos para monitoramento da qualidade em cada região do estado e executam projetos sobre águas subterrâneas. Os aquíferos são monitorados em 64 estações de monitoramento que coletam dados de vazões, níveis estáticos e acompanham esses dados durante o ano todo (SILVA, 2021).

A contaminação de recursos hídricos por meio da deposição de resíduos sólidos ocorre em função do chorume, uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, formados pela decomposição anaeróbia da matéria orgânica e elementos dos resíduos (COSTA FILHO, 2016).

As águas subterrâneas são comumente exploradas por meio de poços artesianos ou

semiartesianos e uma parcela da população que não possui acesso a água encanada se utiliza desse recurso, principalmente em regiões de clima semiárido. Desta forma, este tipo de águas vem suprimindo a necessidade da população mais vulnerável economicamente do país (SILVA, 2021).

As águas subterrâneas frequentemente apresentam condições aceitáveis por conta do seu contato com materiais geológicos que filtram elementos contaminantes. Porém a falta de saneamento básico que diversas vezes a utilização dessas águas pode representar um risco para a população. A formação geológica do local onde a água está presente pode também apresentar elementos que diminuem a qualidade da água, como uma grande presença de sais em função da pouca circulação (SILVA, 2021).

O monitoramento dessas águas serve como elemento de controle de qualidade, principalmente em comunidade vulneráveis que não controlam a forma como despejam seus efluentes no solo.

4 METODOLOGIA

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Química Ambiental (LQA) do Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC). As amostras foram coletadas e armazenadas seguindo as recomendações da Agência Nacional das Águas.

A água dos poços equipados com bombas, foi bombeada por tempo suficiente para eliminar a água estagnada na tubulação e a coleta foi realizada em uma torneira próxima da saída do poço ou na entrada do reservatório. A coleta em poços sem a presença de bomba foi realizada com auxílio de balde de aço inox e corda estéril. A água dos locais foi filtrada em campo, foi feita adição de ácido nítrico 1+1 para preservação de metais pesados e em seguida as amostras foram refrigeradas e protegidas da luz até o momento das análises laboratoriais,. A água filtrada é a que será encaminhada para o ensaio, sendo que foi utilizado um conjunto para cada ponto de amostragem, buscando evitar a contaminação de um ponto de coleta para outro e da amostra.

Para a realização das análises foram utilizadas vidrarias como balões volumétricos, béqueres e placas de quartzo estéreis, os quais foram lavados previamente e após os procedimentos com um banho em detergente neutro, enxágue e lavagem com água destilada. As placas de quartzo também foram lavadas com ácido clorídrico 10% e posteriormente passaram pela mufla a 650 °C por 20 minutos.

As soluções utilizadas na curva de calibração foram preparadas a partir de uma

solução padrão estoque de mercúrio 1000 mg/L de Hg em ácido nítrico, Sigma-Aldrich. Foram utilizadas 27 amostras de águas subterrâneas provenientes de 6 municípios do Estado do Ceará, que foram armazenadas em recipientes plásticos com temperatura controlada, cuja faixa de trabalho é de 2 °C a 4 °C.

4.1 EQUIPAMENTO

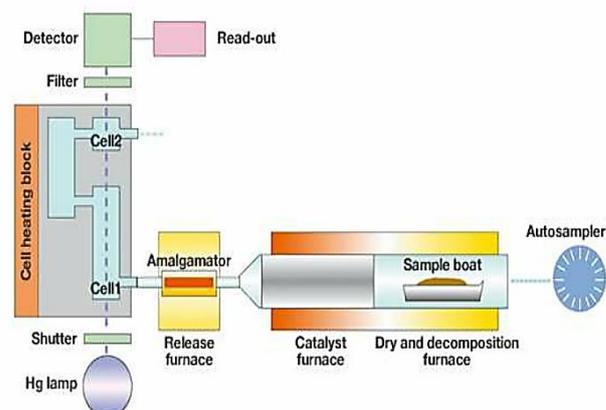
O equipamento utilizado nas análises de TDA-AAS foi o DMA-80 EVO da Milestone que é apresentado na figura 1, modelo duall cell com feixe simples. O equipamento realiza a quantificação em um comprimento de onda de 253,65 nm com uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão como fontes de radiação e caminho ótico composto por duas celas como é mostrado na figura 2. Com limite de detecção de 0,003 ng, limite de quantificação de 0,2 µg/kg e possui faixa de trabalho entre 0,01 e 1500 ng de Hg. Com precisão típica de 1% na faixa de 10 ng de Hg. O gás de arraste utilizado foi o ar comprimido.

Figura 1 – Analisador direto de mercúrio DMA-80 evo.



Fonte: Milestone, 2012.

Figura 2 – Diagrama esquemático do DMA-80 evo de feixe simples



Fonte: Adaptado de Milestone, 2012.

4.2 Procedimento

Não há a etapa de preparo de amostra, dessa forma as amostras foram transferidas para as placas de quartzo por meio de uma pipeta automática. A seguir a amostra é introduzida no equipamento onde passa pela rampa de aquecimento, até a temperatura de 200 °C a fim de eliminar possíveis interferências. Posteriormente a temperatura é elevada até 650 °C até a decomposição da amostra e completa evaporação do mercúrio. As temperaturas do forno de catalisação e das celas de detecção foram de 565 e 125 °C, respectivamente, no amalgamador a temperatura foi de 850 °C durante 12 segundos para a liberação do Hg. As análises foram realizadas utilizando as metodologias descritas no “Method 7473: Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry” da US Environmental Protection Agency e de (Freitas, 2017).

Em todos os ensaios foi utilizado o volume padrão de 1 mL de amostra inserida no equipamento. A absorbância foi medida como a altura do pico do sinal analítico.

4.3 Curva de calibração

A curva de calibração foi obtida com soluções preparadas a partir da diluição da solução padrão 1000 mg/L de Hg em soluções de 1 mg/L e 1 µg/L. A partir dessas soluções, foram analisadas alíquotas de volumes diferentes de forma a obter as massas de 1 ng; 2 ng; 3 ng; 5 ng; 10 ng; em que triplicatas foram realizadas na análise de cada massa.

O coeficiente de correlação R^2 indica a relação entre as variáveis, sendo que o valor do coeficiente precisa estar o mais próximo de 1 possível para a curva ser considerada linear.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO

A curva de calibração obtida apresentou os dados dispostos na tabela 4, a absorvância e desvio padrão obtidos de cada ponto.

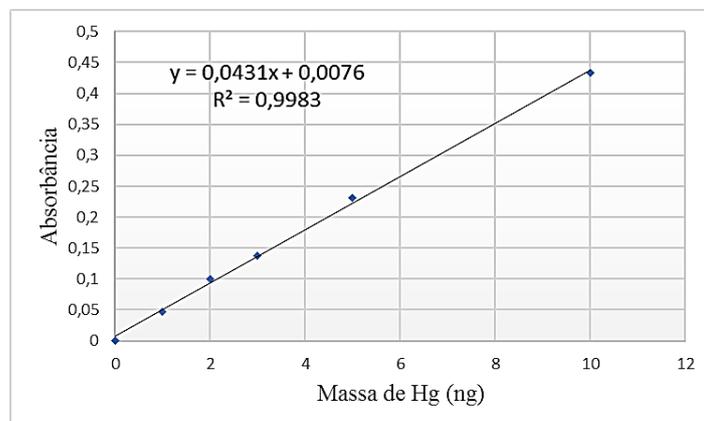
Tabela 4 : Resultados obtidos pela construção da curva de calibração

Padrão (ng)	Absorbância média	Desvio padrão
0	0,000833	± 0,000057
1	0,046900	± 0,001808
2	0,100300	± 0,001915
3	0,137867	± 0,008631
5	0,231667	± 0,004485
10	0,433100	± 0,001374

Fonte: Autor

A curva de calibração foi construída e por regressão linear dos valores obtidos foi encontrada a equação da reta $y = 0,0431x + 0,0076$ e o valor de R^2 de 0,9983 que é próximo do R^2 de 0,9997 obtido no trabalho de Freitas (2017) e os valores de desvio padrão são menores que as médias das absorvâncias, indicando uma alta precisão nos valores encontrados. A curva de calibração informa que o método empregado segue a Lei de Beer e está representada na Figura 3:

Figura 3 – Curva de calibração para Hg obtida via TDA-AAS.



Fonte: Autor

5.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS

Foram analisadas 27 amostras em séries de 5 replicatas, totalizando 135 análises. As amostras são provenientes de seis municípios do estado do Ceará, sendo seis do município A, três do município B, uma do município C, seis do município D, cinco do município E e seis do município F. Os dados obtidos estão dispostos na tabela 5.

Tabela – 5 Dados obtidos por meio da análise de mercúrio total e limites impostos pela legislação (Continua).

Amostra	Absorbância	µg/L
1	0,00476	0,11256
2	0,00232	0,06430
3	0,00237	0,06457
4	0,00260	0,06962
5	0,00140	0,04642
6	0,00235	0,06462
7	0,00278	0,07328
8	0,00324	0,08170
9	0,00258	0,06906
10	0,00178	0,05332
11	0,00206	0,05862
12	0,01924	0,40448
13	0,00345	0,08637
14	0,01420	0,30262
15	0,01446	0,30832
16	0,00386	0,09588
17	0,00396	0,09688
18	0,00298	0,07718
19	0,00302	0,07764
20	0,00246	0,06672
21	0,00267	0,07090

Tabela – 5 Dados obtidos por meio da análise de mercúrio total e limites impostos pela legislação (Continuação).

Amostra	Absorbância	µg/L
22	0,00206	0,05846
23	0,00175	0,05290
24	0,00178	0,05310
25	0,00284	0,07430
26	0,00476	0,11254
27	0,00286	0,07440

Fonte: Autor

As águas subterrâneas em estado normal, apresentam teor de mercúrio total de 0,01 a 0,10 µg/L (ALEXANDRE, 2006). A maior parte das amostras apresentadas no trabalho em questão estão dentro dessa faixa, com exceção de quatro amostras, como é mostrada na figura 4. O trabalho desenvolvido indica que 88,88% das amostras tem concentrações inferiores aos valores limites estabelecidos pelo Ministério da Saúde para consumo humano (1,0 µg/L), para a CONAMA n° 357 e CONAMA n° 396. Porém as amostras 12, 14 e 15 do município D apresentaram concentrações acima do permitido pela resolução CONAMA n° 357 de 19 de março de 2005 para águas destinadas para consumo humano (0,2 µg/L).

O estudo de Nunes (2021), analisou qualidade das águas subterrâneas na área de influência do aterro sanitário de Caucaia (CE). Sendo que no seu trabalho, quase todas as amostras avaliadas apresentaram concentrações de mercúrio acima do permitido (2,6 µg/L) pela legislação, indicando fontes poluidoras na região. Portanto, a presença de um teor de mercúrio nas águas do nas amostras 12, 14 e 15 que pertencem ao mesmo município no presente trabalho pode indicar a presença de uma fonte poluidora na região.

As fontes naturais de mercúrio, como a deposição atmosférica apresenta deposição de mercúrio muito baixa (0,005 µg/m² ao ano) na região nordeste, o que é muito pouco para justificar os teores de mercúrio acima do recomendado nas portarias utilizadas do presente trabalho. Isto é também constatado pelo estudo feito por Marins (2002), onde foram avaliados elementos da hidroquímica e distribuição do mercúrio no Ceará em que as concentrações de mercúrio total no rio Ceará atingiu concentrações de 2,94 a 28,5 ng/L, indicando a possibilidade de contaminação por efluentes urbanos e industriais. O intemperismo também pode disponibilizar o metal presente em rochas, porém o Brasil não possui conhecidas regiões de mineralização de mercúrio, com exceção de uma área de Ouro Preto.

Alexandre (2006) fez uma análise das águas subterrâneas e superficiais que apresentaram concentrações de mercúrio entre 1,2 a 3,0 µg/L em determinada área da cidade de Descoberto em Minas Gerais, contaminada por mercúrio e com histórico de mineração desde a época do Império Brasileiro. A maior concentração é 7,5 vezes superior ao maior valor encontrado nas amostras do presente trabalho no Ceará, isto pode ser decorrente da origem de contaminação no Ceará pertencer a uma fonte pontual. As características geológicas e físico-químicas do solo de cada região pode favorecer a contaminação das águas e a retenção do mercúrio no solo, onde pode haver liberação de mercúrio em longos períodos, até cem anos.

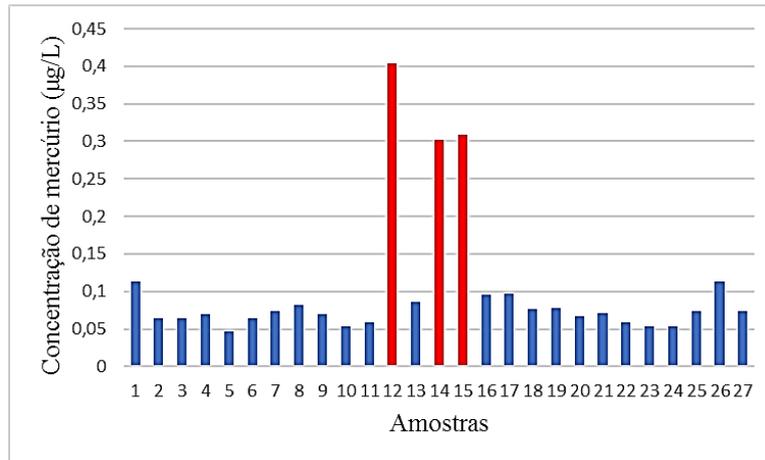
Embora as concentrações de mercúrio encontradas sejam inferiores a áreas com histórico de contaminação, a presença de águas com concentração de mercúrio acima do limite permitido é preocupante, em especial a amostra 12 que apresenta o dobro da concentração de mercúrio total permitida, porque existe a possibilidade desta água já estar sendo utilizada pela população do município.

Este fato torna necessário novas investigações nestes pontos a fim de comprovar a contaminação e uma revisão de outros parâmetros de qualidade da água indicados pela legislação, utilizando testes físico-químicos e microbiológicos. É necessário também estudar a contaminação de sedimentos e as águas de diversas regiões da cidade a avaliar o risco em que essas pessoas estão sujeitas.

A dose letal de metilmercúrio (DL-50) para ratos é de 1,95 mg/kg e os primeiros sintomas de contaminação no homem serão vistos quando a concentração de metilmercúrio no sangue atingir uma concentração de 200 a 500 µg/L (BISINOTI, 2004). A população da região afetada pelas amostras contaminadas pode ter acúmulo de mercúrio corpo, principalmente nos rins, fígado, aparelho digestório e sistema nervoso central, podendo desenvolver doenças como epilepsia, infarto do miocárdio (GHISONI, 2013). Alguns sintomas da contaminação por exposição ao metilmercúrio, a espécie mais tóxica, são: vômitos frequentes, tremores, cegueira, coma, entre outros (DOS PRAZERES, 2018).

A figura 4 permite comparar a concentração de mercúrio das amostras 12, 14 e 15 em relação as amostras que estão dentro da legislação. Até a realização de novas análises é indicado que essas fontes de água do município D sejam restringidas para o consumo humano.

Figura 4: Teor de mercúrio total nas amostras.



Fonte: Autor.

6 CONCLUSÃO

. As amostras apresentaram concentrações entre 0,004 a 0,4 $\mu\text{g/L}$, sendo que 11,11% das amostras (3 delas) apresentaram valores acima do permitido de acordo com uma das portarias e 88,88% (24) estão dentro do valor máximo permitido. Tendo como base os resultados obtidos das análises, pode-se concluir que metodologia aplicada permitiu identificar a quantidade de mercúrio total presente nas amostras e estabeleceu quais delas apresentam concentração em desacordo com a legislação

Foram apresentadas possíveis consequências para aqueles que sofrerem contaminação por mercúrio por conta de uma amostra contaminada através do consumo da água contaminada por via oral de acordo a literatura de acordo com as concentrações encontradas.

A curva de calibração apresentou valor de coeficiente de correlação semelhante ao , desvio padrão e linearidade indicando que o método empregado segue a Lei de Beer, mostrando a aplicabilidade do presente estudo na análise de águas subterrâneas.

REFERÊNCIAS

- AMORIM, F. A. C.; Lobo, I. P., Santos, V. L.; Ferreira, S. L. C. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. **Química Nova**, v. 31, p. 1784-1790, 2008
- ALEXANDRE, S. C. **Avaliação de área contaminada por mercúrio total em Descoberto Minas Gerais**. 2006.
- BASTOS, W. R.; LACERDA Drude de. A contaminação por mercúrio na bacia do Rio Madeira: Uma breve revisão. **Geochimica Brasiliensis**, v. 18, n.2, p. 99-114, 2004.
- BIGUELINI, C. P.; GUMY, M. P. SAÚDE AMBIENTAL: Índices de Nitrato em Águas Subterrâneas de Poços Profundos na Região Sudoeste do Paraná. **Revista Faz Ciência**, Francisco Beltrão, v. 14, n. 20, p.153-175, dez. 2012.
- BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 593-600, 2004.
- BRANDÃO, C. J.; BOTELHO, M. J.; SATO, M. I. Z. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. 2018.
- BRASIL - Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº357**. Diário Oficial da União de 18/03/2005. Brasília, 2005.
- BRASIL - Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº396**. Diário Oficial da União de 07/04/2008. Brasília, 2008.
- BRITO, W. J. P.; DE HOLANDA, B. S.; MOREIRA, F. S. A.; DA SILVA, J. C. C.; FERNANDES, A. R. Mercúrio no meio ambiente: uma revisão sobre seus efeitos toxicológicos e as principais fontes de emissão. **Revista DAE**, v. 69, n. 230, 2021.
- Brasil. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. **Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021**. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 07 mai. 2021, seção 1, ed.58, p. 127.
- CAMERA, A. S. **Determinação de mercúrio total por CV AFS e enxofre via molécula de CS por HR-CS MAS em amostras de coque verde de petróleo: uma abordagem metrológica**. 2015.
- COSTA, B. G.; LACERDA, L. D. D. **Concentração de mercúrio total em Cavala, Scomberomorus cavalla, e Serra, Scomberomorus brasiliensis, comercializadas nas bancas de pescado do Mucuripe, Fortaleza, Ceará**. 2009.
- COSTA FILHO E. H.; SILVA S. M D.; GUILHERME, D. M. R.; MARINHO, M. M. Estudo da qualidade da água subterrânea na área de influência do aterro sanitário metropolitano oeste de caucaia, Estado do Ceará. **Águas Subterrâneas**, 2016.

DOS PRAZERES, L. F. N., de Lima Silva, H. M., da Conceição Palheta, D., da Silva Penha, I. C., & de Oliveira Bezerra, C. D. DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL EM Colossoma macropomum PROVENIENTE DA APA DO IGARAPÉ GELADO. **Revista Valore**, v. 3, p. 43-52, 2018.

FREITAS, C. D. **Validação de método analítico para a determinação de mercúrio total em águas empregando a análise direta por decomposição térmica, amalgamação e quantificação por espectrometria de absorção atômica.** 2017.

GABRIEL, K. **Validação do volume de amostra utilizado no ensaio de mercúrio total em águas por espectrometria de absorção atômica com geração química de vapor frio.** 2015.

GHISONI, C. **Os riscos do mercúrio no ambiente de trabalho da indústria catarinense de revestimentos cerâmicos e possíveis soluções para o caso.** 2013.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa.** 8ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

NUNES, K. G. **Exploração de águas subterrâneas e estratégias de produção agropecuária no semiárido brasileiro.** 2021.

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

MARINS, R. V.; LACERDA, L. D. D.; Marques, W. S.; PARAQUETTI, H. H. M.; MOUNIER, S. **Caracterização hidroquímica, distribuição e especiação de mercúrio nos esturários dos rios Ceará, Pacotí, região metropolitana de Fortaleza, Ceará, Brasil.** 2002

MARINS, R. V.; FILHO, F. J. D P.; MAIA, S. R. R.; LACERDA, L. D. D.; MARQUES, W. S. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. **Química Nova**, 27, 763-770, 2004

MILESTONE. **DMA-80 Operator Manual.** Itália, 2012.

NAKAMURA, C.Y., MARQUES, E., VILELA, P., ODA, T., LIMA, L., COSTA, R., AZEVEDO, I. C.. Avaliação da qualidade da água subterrânea no entorno de um aterro sanitário. **Águas subterrâneas**, v. 28, n. 2, 2014

PORCELA, D. B. Mercury in the Environment: Biogeochemistry. **WATRAS, C. J.; HUCKABEE, J. W. (Ed.) Mercury pollution: integration and synthesis.** Boca Raton, Florida: Lewis Publishers, 1994. p.2-7.

PNUMA, 2015. **Toolkit para “Identificação e Quantificação de Fontes de Mercúrio, Relatório e Diretrizes de Referência para o Inventário Nível II.** Versão 1.3, UNEP Chemicals Branch, Genebra, Suíça. abril 2015.

RABELO, J. N. **Concentração de mercúrio total nas raias Hypanus americanus e Hypanus guttatus e avaliação de risco pelo seu consumo.** 2017

ROCHA, S. D. D. **Otimização de métodos para determinação de mercúrio lábil e total em sólidos em suspensão e metilmercúrio em ambientes de águas pretas amazônicas.** 2021.

SILVA, L. D. O. Análise da qualidade da água subterrânea para abastecimento público: estudo de caso na comunidade Alto do ferrão, em Itaiçaba-CE. 2021

SKOOG, D. A. Fundamentos de química analítica. 8ª Edição. São Paulo: Cengage Learning, 2006.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. Method 7473: Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry. 2007.