

Nota Técnica N° 109 do Grupo Técnico de Acompanhamento do Programa de Monitoramento Quali-Quantitativo Sistemático de Água e Sedimentos do rio Doce, Zona Costeira e Estuários, instituído pelo Comitê Interfederativo – Termo de Transação e Ajustamento de Conduta.

Brasília, 12 de abril de 2024

ASSUNTO: Visita Técnica no Laboratório Tommasi Ambiental

1. INTRODUÇÃO

Considerando o propósito do Grupo Técnico de Acompanhamento do Programa de Monitoramento Quali-Quantitativo Sistemático de Água e Sedimento (GTA-PMQQS), cujo objetivo é supervisionar e analisar a implementação do PMQQS, revisado em 2022 de acordo com as diretrizes da Nota Técnica n.º95 e Deliberação CIF n.º638, esta Nota Técnica apresenta as considerações referentes à visita técnica realizada no laboratório Tommasi Ambiental, localizado no município de Serra – ES.

2. VISITA TÉCNICA

A visita técnica foi realizada nos dias 25 e 26/03/2024, e teve como objetivo principal a verificação das metodologias propostas para serem incorporadas ao escopo do laboratório Tommasi Ambiental para análises de especiação de arsênio, mercúrio e ferro, recentemente acreditadas, bem como a revalidação da metodologia de análise do mercúrio total por geração de hidretos (vapor frio/ ICP OES), no âmbito do PMQQS. Estavam presentes nos dois dias de vistoria pelo GTA-PMQQS Ana Kelly Simões (IEMA), Emilia Brito (IEMA), Juan Carlos Quintão (AGERH), Márcia Silva Pereira D'Isep (AGERH), Maurrem Ramon Vieira (ANA) e Vanessa Kelly Saraiva (IGAM).

- Dia 01: 25/03/2024

A visita técnica foi realizada no período da tarde, durante o qual foi apresentada ao GTA – PMQQS a metodologia de especiação de ferro II pelo método espectrofotométrico. Nesta abordagem, a amostra é preservada no momento da coleta com ácido clorídrico (HCl) e é então transportada ao laboratório para análise. O método proposto consiste na complexação do ferro em meio básico adicionando um reagente específico (orto - fenantrolina), com correção do pH da solução utilizando hidróxido de sódio (NaOH), seguido pela leitura da absorbância da amostra no espectrofotômetro. Isso visa obter a concentração do ferro II a partir da curva de calibração existente no equipamento. A Figura 1 ilustra a execução do método espectrofotométrico pelo colaborador do laboratório Tommasi.



Figura 1. Execução do método espectrofotométrico pelo colaborador do laboratório Tommasi Ambiental.

Além do procedimento laboratorial mencionado, foi apresentada ao GTA a proposta de análise de ferro II em campo, utilizando um kit acreditado da HACH® (Figura 2a). Esse kit permite a determinação da concentração de ferro II por meio de um disco de cor, no qual o operador avalia a concentração através da mudança de cor percebida a olho nu na presença de luz (nesse caso, luz do sol). Nesse método, uma alíquota de solução padrão é colocada em um tubo e outra de amostra é colocada em outro tubo com o reagente complexante. Posteriormente, a concentração de ferro II é obtida pelo disco a partir do pareamento das cores (Figura 2b e 2c). No entanto, durante a avaliação, o GTA observou que esse método apresenta uma precisão relativamente baixa devido à sua dependência da percepção visual do colaborador. Diversas variáveis podem influenciar esse processo, como as condições climáticas em campo - por exemplo, se o dia estará ensolarado ou nublado - e as diferenças individuais entre os operadores em campo.

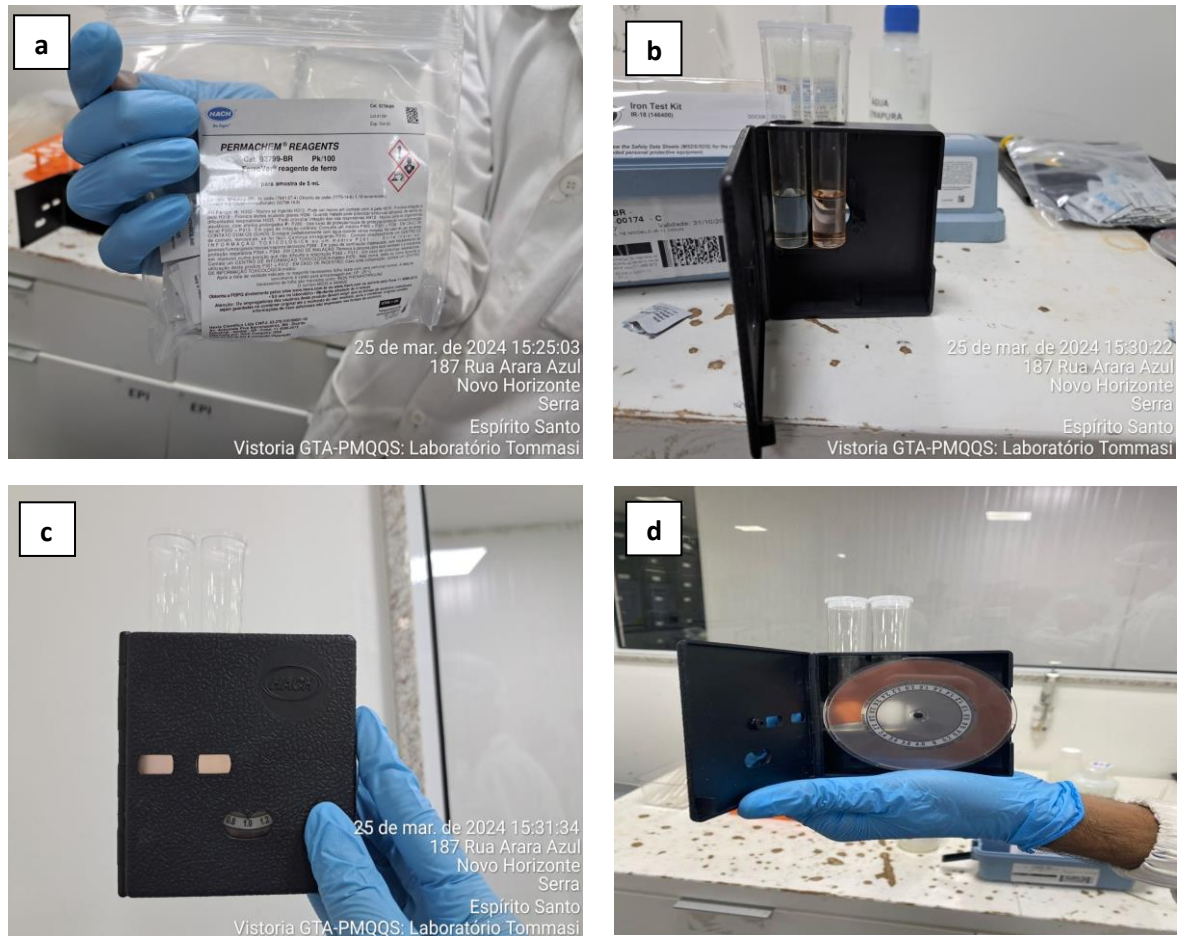


Figura 2. Proposta para análise de ferro II em campo: (a) kit da HACH® para análise de ferro II em água; (b) Condição inicial de análise de ferro II na amostra de água; (c) Condição do experimento após 3 minutos; (d) Compartimento onde se colocam as amostras juntamente com o disco que determina a concentração de ferro II na amostra.

Adicionalmente, é crucial destacar que a determinação da concentração de ferro III é realizada pela subtração da concentração de ferro total, quantificada pelo método de ICP OES, da concentração de ferro II. No entanto, a obtenção da concentração de ferro III através de métodos fundamentalmente diferentes pode resultar em imprecisões, especialmente considerando a questão de números significativos e a possibilidade de erros sistemáticos.

O laboratório Tommasi informou que, de acordo com o *Standard Methods*, o tempo ideal para a análise de ferro II é de 15 minutos. Portanto, para evitar a oxidação do analito para ferro III, que ocorre facilmente, seria mais adequado realizar essas análises em campo. No entanto, o GTA reitera que o *Standard Methods* não é taxativo em relação às análises serem feitas em 15 minutos, pois ele apresenta outras alternativas de análise que são mais precisas.

Os instrumentos analíticos citados pelo *Standard Methods* no método 3500-Fe B. *Phenanthroline Method* possuem as seguintes características:

Equipamentos colorimétricos:

***Espectrofotômetro** com caminho óptico de 1 cm ou superior e leitura realizada em **510 nm**.

***Fotômetro de filtro** com caminho óptico de 1 cm ou superior, equipado com um filtro verde tendo transmitância máxima próximo a **510 nm**.

Além disso, no caso de **comparação visual**, ainda conforme o *Standard*, seria necessário preparar pelo menos **10 padrões** (Fe) para comparação das cores em tubo de Nessler forma alta. Desta forma, para esse tipo de análise por comparação visual, não é citado o uso de disco de comparação.

Por fim, a necessidade da realização de diluição em campo é um fator preocupante uma vez que pode interferir fortemente na precisão/exatidão das leituras, comprometendo a confiabilidade e aumentando as incertezas da medição.

Em relação à questão do tempo, é importante considerar que as amostras anteriormente analisadas pelo laboratório da ALS, localizado em Contagem/MG, passarão a ser analisadas pelo laboratório Tommasi, o que reduzirá o tempo de entrega das amostras ao laboratório. Além disso, é crucial notar que o preservante HCl adicionado ajuda a minimizar a perda do analito durante o período.

É relevante mencionar que a seleção do método de análise deve levar em conta não apenas o tempo necessário para a análise, mas também a precisão e a confiabilidade dos resultados. Portanto, a escolha entre análise em campo ou em laboratório deve considerar não apenas o fator tempo, mas também outros aspectos, como a influência de variáveis ambientais e a capacidade de controle de qualidade em ambos os ambientes de análise.

Outro ponto abordado durante a visita técnica foi relativo ao preparo da amostra de água para análise de metais totais no ICP-MS e ICP OES. Esse preparo consistiu em acrescentar 20 mL de água a 2,5 mL de ácido nítrico 50% v/v em um tubo feito de TFM-PTFE, um polímero de alta pureza e alta resistência, que permite a decomposição de amostras por radiação microondas na presença de ácidos de maneira eficiente e segura (Figura 3).



Figura 3. Preparo de amostras para análise de metais totais em ICP OES e ICP MS por radiação microondas.

Durante a interação com o GTA-PMQQS, surgiram questionamentos sobre a frequência e a metodologia empregada na realização da curva de calibração no ICP-MS e ICP OES. Além disso, houve interesse em compreender os procedimentos adotados para garantir a precisão e a confiabilidade dos resultados obtidos. Considerando a importância da curva de calibração na garantia da acurácia das análises, foram discutidas também as práticas recomendadas para sua execução e manutenção ao longo do tempo, visando assegurar a qualidade dos dados gerados. Sendo assim, o colaborador do laboratório Tommasi repassou ao GTA que as curvas de calibração nesses equipamentos são feitas diariamente, utilizando-se padrões certificados e seguindo protocolos rigorosos estabelecidos pelo laboratório.

- Dia 02: 26/03/2024

Durante o segundo dia de visita técnica, o GTA acompanhou as etapas de preparo de amostra para especiação de mercúrio e arsênio. Na especiação de mercúrio, as amostras são submetidas à digestão ácida em sistema de microondas, enquanto no preparo de amostras para a especiação de arsênio, são submetidas a processo de extração por ultrassom durante 15 minutos (Figura 4).

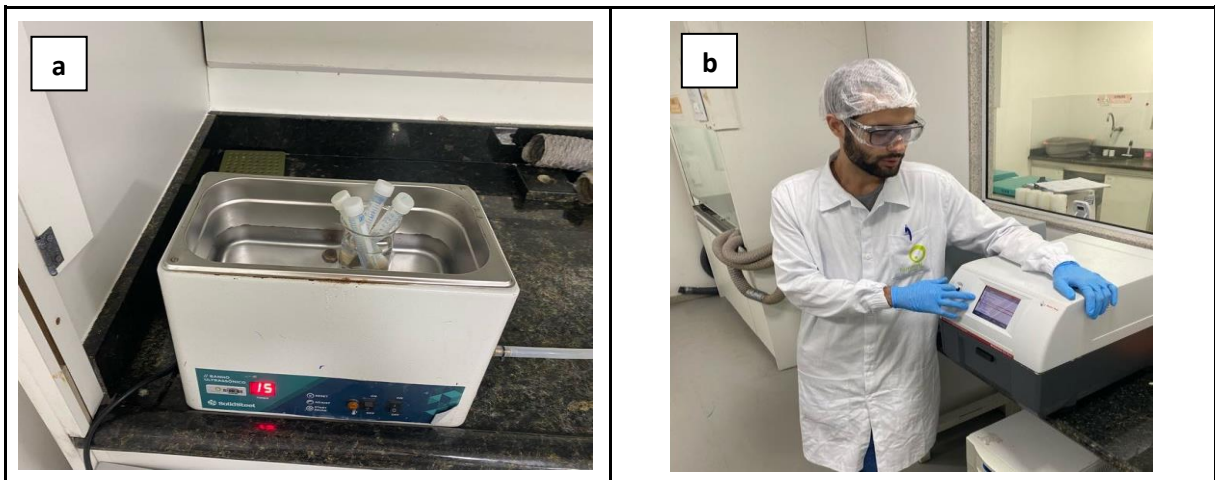


Figura 4. (a) Processo de extração para análise das espécies de arsênio (As^{III} e As^V) em amostras de sedimentos; (b) Processo de digestão de amostra de sedimentos sob radiação micro-ondas para análise de metilmercúrio.

Além de observar o processo de preparação das amostras, foram verificados os resultados de desempenho obtidos durante o processo de validação dessas metodologias pelo laboratório Tommasi Ambiental. Os resultados obtidos foram considerados eficientes. No entanto, é relevante mencionar que o laboratório não realizou análises interlaboratoriais durante o processo de validação, optando por utilizar testes de proficiência.

A quantificação do analito de interesse foi realizada pelo acoplamento HPLC-ICP-MS, no qual o HPLC separou os analitos por meio de um processo cromatográfico. A quantificação dos mesmos foi efetuada pelo espectrômetro de massas, utilizando as áreas correspondentes dos picos para calcular a concentração das espécies de arsênio e mercúrio. Esse método possui alta sensibilidade e proporciona uma análise precisa, permitindo a quantificação das concentrações desses elementos em amostras complexas.

É importante ressaltar que, durante a verificação dos resultados de proficiência, o GTA não identificou informações relacionadas à espécie de metilmercúrio. Diante disso, o GTA solicita esclarecimentos adicionais sobre esses resultados, especialmente no que diz respeito se houve o teste de proficiência, nesse caso, ou o interlaboratorial. A clareza nesse ponto seria útil para fornecer informações detalhadas sobre a natureza dos testes realizados e como esses resultados foram interpretados e comparados dentro do contexto de controle de qualidade.

No que se refere à metodologia de análise de mercúrio total pela técnica de vapor frio, esta está atualmente passando por um processo de revalidação. A metodologia em questão, que está sendo revalidada especificamente para a análise de mercúrio total, foi apresentada ao GTA. Esse processo de vapor frio, refere-se a uma modificação no sistema de introdução de amostras no ICP OES, visando aprimorar a precisão e eficiência na quantificação de mercúrio total em amostras de água e sedimentos (Figura 5).

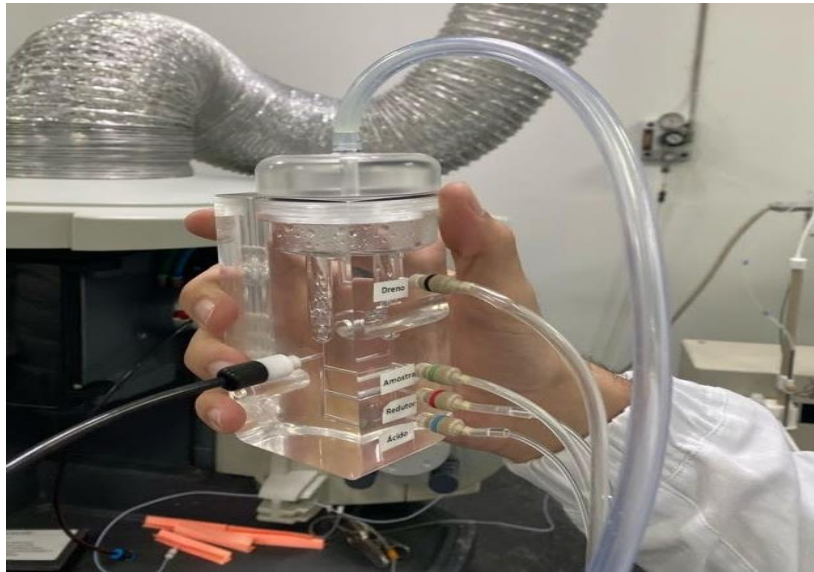


Figura 5. Sistema responsável pela geração de hidretos (vapor frio) no ICP OES.

3. RESPOSTA AOS OFÍCIOS

A Fundação Renova encaminhou ao sistema CIF solicitações de alterações metodológicas no PMQQS. Tais solicitações foram avaliadas e nos tópicos a seguir segue os posicionamentos do GTA-PMQQS.

3.1. Ofício FR.2024.0475

Considerando que a metodologia proposta para a análise de ferro II em campo apresenta baixa precisão e sensibilidade, o GTA-PMQQS considera pertinente e eficiente manter a análise de especiação de ferro pelo método espectrofotométrico. Esta metodologia é preferível devido à sua execução em laboratório e ao uso de equipamento devidamente calibrado, garantindo maior precisão nos resultados. Além disso, a análise em laboratório oferece um ambiente controlado, minimizando possíveis interferências e proporcionando condições ideais para uma avaliação precisa da especiação de ferro.

O fato da metodologia proposta ser executada em campo e considerar a quantificação do ferro II pelo método visual contribui para a baixa precisão do método, que não está em conformidade com os padrões de Controle de Qualidade e Garantia da Qualidade (QA/QC) adotados pelo GTA-PMQQS.

3.2. Ofício FR.2024.0520

No presente ofício, foi apresentado ao GTA-PMQQS a proposta de mudança na metodologia de análise dos elementos boro (B), cálcio (Ca), cobre (Cu), fósforo (P), magnésio (Mg), potássio (K) e

sódio (Na) do ICP-MS para o ICP OES, devido às possíveis interferências que podem surgir durante o processamento das análises. Além disso, foi levantada a questão das diluições necessárias para esses elementos no ICP-MS, as quais seriam elevadas, diminuindo a eficácia e precisão dos resultados gerados.

Diante disso, o GTA-PMQQS definiu que esses elementos, exceto o Cu, podem ser analisados pelo ICP OES devido às interferências pertinentes identificadas. Essa decisão visa assegurar a qualidade e a confiabilidade das análises, minimizando potenciais fontes de erro e garantindo a precisão dos resultados obtidos e o padrão de qualidade exigido no PMQQS.

4. CONCLUSÃO

A realização da vistoria nas instalações do laboratório Tommasi foi fundamental para conhecimento e discussões metodológicas a respeito das metodologias aplicadas no PMQQS. Observados os conhecimentos compartilhados e das metodologias adotadas e aprovadas pelo programa, o GTA-PMQQS conclui o seguinte:

a. Procedimento analítico para ferro II deve ser mantido, conforme atualmente realizado, e não será necessário realizar testes em campo desta metodologia;

b. Para os elementos boro (B), cálcio (Ca), fósforo (P), magnésio (Mg), potássio (K) e sódio (Na), foi aprovado a alteração para análise pelo ICP OES. No entanto, com relação ao Cobre (Cu), a análise por ICP MS deve ser mantida.

Além disso, a visita proporcionou percepções significativas sobre o processo laboratorial e destacou a importância da manutenção da qualidade e consistência das análises realizadas. Sendo assim, é essencial manter uma comunicação aberta e colaborativa entre a Fundação Renova e o GTA-PMQQS, permitindo uma troca contínua de informações e atualizações sobre as práticas analíticas aplicadas. Dessa forma, será possível garantir a conformidade com os padrões estabelecidos no PMQQS.

Equipe Técnica responsável pela elaboração da Nota Técnica:

- Ana Kelly Simões (IEMA)
- Emília Brito (IEMA)
- Juan Carlos Quintão (AGERH)
- Márcia Silva Pereira D'Isep (AGERH)
- Vanessa Kelly Saraiva (IGAM)

Maurrem Ramon Vieira
Coordenação do GTA PMQQS