



FUNDAÇÃO
renova

**METODOLOGIAS DE ANÁLISE DE MERCÚRIO E GRANULOMETRIA
DO SEDIMENTO DO PMQQS**

JULHO/2022

**METODOLOGIAS DE ANÁLISE DE MERCÚRIO E
GRANULOMETRIA DO SEDIMENTO DO PMQQS**

Sumário

1. INTRODUÇÃO	4
2. ANÁLISE DO MERCÚRIO NO SEDIMENTO.....	4
2.1 Revisão da literatura.....	4
2.2 Análise de Hg no PMQQS.....	6
3. ANÁLISE DE GRANULOMETRIA NO SEDIMENTO	7
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	8
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	8

1. INTRODUÇÃO

Em uma reunião virtual realizada entre os membros do GTA-PMQQS e da equipe do Programa de Monitoramento Hídrico da Fundação Renova (PG 38), no dia 11 de julho de 2022, as metodologias adotadas atualmente para as análises do mercúrio (Hg) e granulometria nas amostras de sedimento do PMQQS foram questionadas pelo GTA. Essa discussão sobre o mercúrio já havia ocorrido durante a 59ª Reunião Ordinária da Câmara Técnica de Segurança Hídrica e Qualidade da Água (CT-SHQA), realizada em Fevereiro de 2022, quando o GTA-PMQQS apresentou a NT nº 88 e sugeriu uma notificação à Fundação Renova pelo não cumprimento da metodologia para análise do mercúrio conforme última revisão do PMQQS. Nesta mesma reunião, a Fundação Renova se mostrou contrária à notificação, tendo em vista que o método utilizado atualmente pelo laboratório Tommasi Ambiental não gerou prejuízos para o PMQQS. O responsável técnico do laboratório explicou que o Tommasi utiliza um método atualizado, seguindo as regularidades/determinações brasileiras, atendendo de forma correta a determinação do mercúrio, por meio de uma metodologia híbrida, que prevê a possibilidade facultativa do laboratório de utilizar um sistema aberto ou fechado. Como encaminhamento da reunião, foi sugerido pela Fundação Renova que a discussão sobre o método a ser adotado nas análises de mercúrio ocorra na próxima revisão bianual do PMQQS.

Diante dos questionamentos levantados pelo GTA-PMQQS, este relatório traz embasamentos técnicos sobre a confiabilidade das atuais metodologias de análise adotadas para os parâmetros citados, reforçando assim a consistência dos resultados gerados no âmbito do PMQQS.

2. ANÁLISE DO MERCÚRIO NO SEDIMENTO

2.1 Revisão da literatura

Atualmente, na literatura, há diversas técnicas para determinar Hg em amostras de sedimentos, cada uma com sua particularidade, sensibilidade e adequabilidade. A seleção e aplicação de cada uma das técnicas está diretamente relacionada ao objetivo da determinação. Geralmente, a determinação de Hg em amostras sólidas passa por uma etapa de ataque ácido denominada extração. Esta etapa consiste em extrair os elementos para que possam ser determinados em solução aquosa acidificada por uma técnica instrumental específica.

Considerando essas duas etapas, há diferentes possibilidades para a determinação de Hg, sendo as mais utilizadas a extração em sistema fechado assistido por micro-ondas (EPA 3051A) com posterior determinação por ICP OES ou ICP-MS (EPA 6010D e EPA 6020B, respectivamente), e a extração e determinação em sistema aberto com temperaturas brandas com posterior determinação por Espectrometria de Absorção Atômica com vapor frio (EPA 7471B). Estes dois procedimentos são frequentemente utilizados para determinação de Hg em sedimentos com elevado número de publicações para ambas as técnicas, todavia suas características devem ser avaliadas de acordo com o objetivo da determinação. A comparação da eficiência entre os procedimentos na determinação de Hg em sedimentos não está completamente descrita na literatura e fica restrita a trabalhos pouco abrangentes.

No relatório técnico do Oak Ridge National Laboratory (ORNL) elaborado por Giaquinto e colaboradores (1996), as duas técnicas foram comparadas na determinação de Hg em amostras de Material de Referência Certificados de sedimentos trazendo uma abordagem operacional que leva em consideração um ambiente controlado segundo as normas internacionais para laboratórios. Nos resultados reportados, ambos os métodos apresentaram recuperações satisfatórias para a determinação de Hg em sedimentos, o que também é observado nos dados de controle de qualidade do laboratório Tommasi Ambiental.

Outro ponto importante a ser considerado é o limite de quantificação. Novamente, deve-se levar em conta o objetivo da análise: monitoramento e comparação com valor máximo permitido vigente ou detecção de Hg. Em sua revisão sobre determinação de Hg por técnicas de vapor frio, Anderson (2006), apresenta os limites mais comuns para as técnicas utilizadas, deixando claro também que a principal fonte de erro na determinação de Hg não são interferências espectrais e químicas (potencialmente contornadas pela técnica de vapor frio), mas sim contaminação de Hg no laboratório. Neste caso, técnicas mais sensíveis e com menores limites podem resultar em resultados superestimados. Adicionalmente, a utilização de vapor frio forma hidretos de Arsênio (As) e Selênio (Se) que representam grande fonte de erro dependendo da concentração desses elementos. Este parece ser um ponto de atenção considerando as elevadas concentrações de As nas amostras analisadas. Por último, também é mencionada a concentração de cloretos nas amostras, que pode requerer etapas adicionais no preparo utilizando o EPA 7471. Estas etapas consistem na adição de mais reagentes, o que representam potenciais contaminações de Hg.

Para efeitos de comparação com legislações ambientais brasileiras, o método de preparo US EPA 3051A também atende de forma segura. De acordo com a Resolução CONAMA nº 454 de 2012: “A metodologia analítica para a extração dos metais e semimetais das amostras

de sedimento consistirá em ataque com ácidos minerais e aquecimento, conforme EPA SW 846: métodos 3050B (exceto Hg) e 3051A (todos os metais e semi-metais), 7471B (Hg) ou metodologia similar a ser aprovada pelo órgão ambiental licenciador” (BRASIL, 2012). Devido à sua classificação química (metais e semimetais), entende-se que o mercúrio pode ser determinado através da extração aplicando-se ambas as metodologias, EPA 3051A e EPA 7471B.

2.2 Análise de Hg no PMQQS

De agosto de 2017 a janeiro de 2021 o laboratório responsável por realizar as coletas e análises laboratoriais das amostras de água e sedimento do PMQQS foi a ALS Global. O método adotado para as análises de mercúrio nas amostras de sedimento era o EPA 7471 (RENOVA, 2017). Após o término do contrato estabelecido com o laboratório ALS, o laboratório Tommasi Ambiental assumiu as coletas e análises laboratoriais do PMQQS a partir de Fevereiro de 2021 e passou a adotar o método 3051A para as análises de mercúrio no sedimento (RENOVA, 2021).

A alteração do método de análise do mercúrio nas amostras de sedimento não traz prejuízos para o PMQQS, tendo em vista que o método adotado pelo Tommasi, 3051A, apresenta acreditação no INMETRO, consta em referências da literatura, além do que apresenta um LQ igual a 0,05 mg/kg, inferior ao do método anterior adotado pela ALS (que variava entre 0,13 a 1,1 mg/kg), possibilitando uma maior faixa de valores quantificáveis. É possível verificar isso pelas Figuras 1 e 2, onde são apresentados os resultados de mercúrio (mg/kg) nas amostras de sedimento em todos os pontos do PMQQS, desde agosto/2017 até a data mais recente. O LQ referente ao método ICP OES atende os limites máximos estabelecidos na Resolução CONAMA nº 454, iguais a 0,17 mg/kg para água doce e 0,3 mg/kg para água salobra/salina, ambos considerando Nível 1. Adicionalmente é importante frisar que o laboratório Tommasi segue protocolos internos de controle de qualidade, além de proceder com ensaios interlaboratoriais e utilizar materiais de referência certificados, para garantir a confiabilidade dos resultados gerados.

Ao avaliar as Figuras 1 e 2 observa-se que a grande maioria dos resultados de mercúrio (mg/kg) das amostras de sedimentos analisados pelo laboratório ALS (método USEPA 7471A) ficou abaixo do LQ, que neste caso variava entre 0,13 a 1,1 mg/kg. Nos pontos de rios e lagoas apenas 5 dentre os 537 resultados de mercúrio foram quantificados, equivalente a um percentual de 0,93%. Já nos pontos de zona costeira e estuarina, todos os 1381 resultados analisados

ficaram abaixo do LQ. A partir de fevereiro de 2021 observa-se que os resultados de mercúrio (mg/kg) analisados pelo laboratório Tommasi, mesmo adotando um LQ muito inferior (0,05 mg/kg), não foram quantificados até o momento.

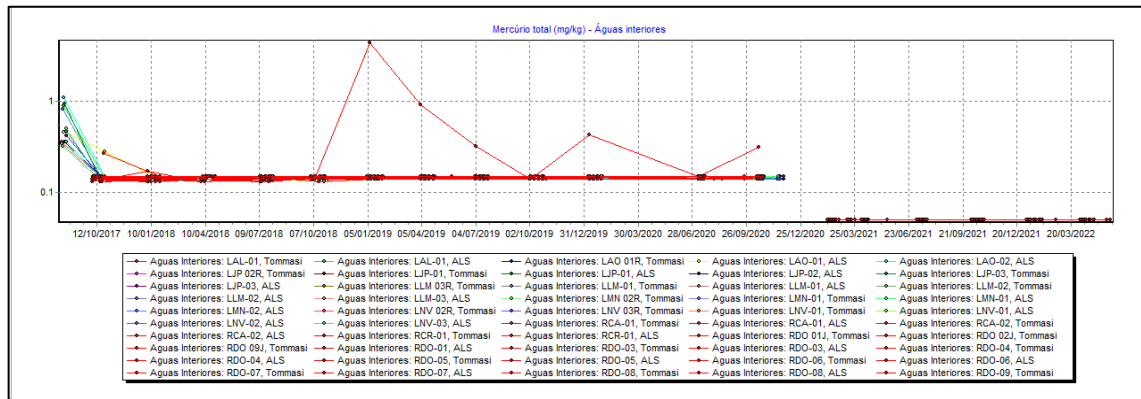


Figura 1 – Resultados de mercúrio (mg/kg) das amostras sedimento obtidos em todos os pontos localizados nas águas interiores do PMQQS, desde agosto/2017 até a data mais recente (Fonte: MP5).

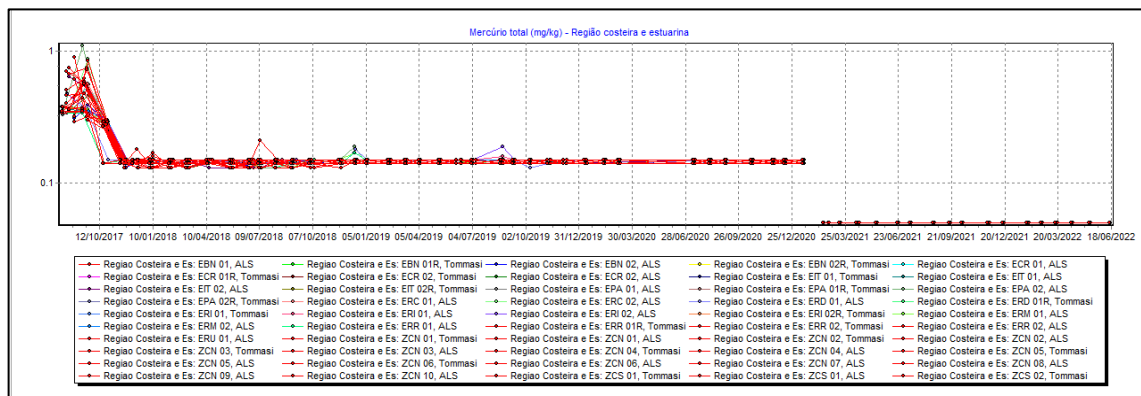


Figura 2 - Resultados de mercúrio (mg/kg) das amostras de sedimento obtidos em todos os pontos localizados na zona costeira e estuarina do PMQQS, desde agosto/2017 até a data mais recente (Fonte: MP5).

3. ANÁLISE DE GRANULOMETRIA NO SEDIMENTO

O método adotado na análise das frações granulométricas das amostras de sedimento do PMQQS foi questionado pelos membros do GTA, onde alegaram estar diferente do que consta no próprio documento do PMQQS.

Ao avaliar melhor o documento do PMQQS, protocolado via Ofício nº FR 2021.0840, percebe-se que há duas orientações distintas para a distribuição granulométrica do sedimento. O Quadro 1-9 (Pág. 40) indica o método do SUGUIO (1973), enquanto o Quadro 3-3 (Pág. 117) está indicando difração a laser (RENOVA, 2021). É importante reforçar que a metodologia de SUGUIO (1973) é a mesma reportada por EMBRAPA (2011) e é um método validado. O

método possui uma parte inicial de dispersão, onde a parte grosseira é separada por peneiramento e silte e argila por decantação seguindo a lei de Stokes.

Vale recordar que nos primeiros 4 anos de monitoramento do PMQQS (agosto de 2017 a janeiro de 2021) o laboratório responsável por analisar a distribuição granulométrica dos sedimentos foi o Labmar, sendo que já adotavam o método do SUGUIO (1973), atendendo assim o documento base do PMQQS, que orientava que a distribuição granulométrica fosse feita pelo método da EMBRAPA 2011 (RENOVA, 2017). Essa metodologia foi mantida pelo laboratório Tommasi, que passou a realizar as análises do PMQQS em fevereiro de 2021.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando o que foi apresentado neste relatório, fica reforçado mais uma vez que os métodos de análise adotados atualmente para o mercúrio e para a distribuição granulométrica dos sedimentos são apropriados para o monitoramento do PMQQS, garantindo, portanto, a consistência e qualidade dos resultados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, KA. Mercury Analysis in Environmental Samples by Cold Vapor Techniques, Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 454, de 01 de novembro de 2012.

GIAQUINTO, JM; ESSLING, AA; KELLER, JM. Comparison of SW-846 method 3051 and SW-846 method 7471A for the preparation of solid waste samples for Mercury determination. Oak Ridge National Laboratory (ORNL) Report, 1996.

RENOVA. Relatório Técnico – Programa de Monitoramento Quali-Quantitativo Sistemático de Água e Sedimentos. Golder Associates, Dez 2017.

RENOVA. Programa de Monitoramento Quali-Quantitativo Sistemático de Água e Sedimentos – Revisão Bianual do PMQQS. Ecology Brasil, Maio 2021.

SUGUIO, K. Introdução à sedimentologia. São Paulo. Ed. Edgard Blucher. EDUSP, 317 pp. 1973.