

BANCO DE SOLOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS

Manual de Procedimentos Analíticos para determinação de VRQ de elementos-traço em solos do Estado de Minas Gerais

Olguita Geralda Ferreira Rocha
Juscimar da Silva
Jaime Wilson Vargas de Mello
Walter Antônio Pereira Abrahão

© 2013 Fundação Estadual do Meio Ambiente

Governo do Estado de Minas Gerais
Antônio Augusto Junho Anastasia
Governador

Sistema Estadual do Meio Ambiente - Sisema
Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável - Semad
Adriano Magalhães Chaves
Secretário

Fundação Estadual do Meio Ambiente - Feam
Zuleika Stela Chiachio Torquetti
Presidente

Diretoria de Gestão da Qualidade Ambiental - DGQA
Liliana Adriana Nappi Mateus
Diretora

Gerência de Qualidade do Solo e Reabilitação de Áreas Degradadas - GESAD
Patrícia Rocha Maciel Fernandes
Gerente

Elaboração
Dra. Olguita Geralda Ferreira Rocha
Pesquisador CETEC
Dr. Juscimar da Silva
Pesquisador EMBRAPA Hortaliças
Dr. Jaime Wilson Vargas de Mello
Professor Associado. Depto. Solos - UFV
Dr. Walter Antônio Pereira Abrahão
Professor Adjunto. Depto. Solos - UFV

Equipe Técnica:

Renata Vilela Cecílio Dias - CETEC	Maurício Paulo Ferreira Fontes - UFV
Andréa Moreira de Carvalho - CETEC	José João Lelis Leal de Souza - UFV
Geraldo do Carmo - CETEC	Luiz dos Santos Junior - UFV
Adilson Rosa Filho - CETEC	Vanessa Ferreira de Paula - UFV
Eduardo Henrique Martins de Oliveira - CETEC	Cecília Brustolini Rosado - UFV
Vitor José Pinto - CETEC	Hermínio Arias Nalini Junior - UFOP
Isaias Gomes da Silva - CETEC	Sandro Marcelo de Caires - IFNMG

Ficha catalográfica elaborada pelo Núcleo de Documentação Ambiental do Sisema

M493 Manual de procedimentos analíticos para determinação de VRQ de elementos-traço em solos do Estado de Minas Gerais / Olguita G.F. Rocha ... [et al.], --- Belo Horizonte, 2013.
34 p. ; il.

1. Solo. 2. Solo - análise. 3. Solo - elementos-traços. I. Título. II. Rocha, Olguita G. F. III. Fundação Estadual do Meio Ambiente. IV. Universidade Federal de Viçosa. V. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. VI. Universidade Federal de Ouro Preto. VII. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais.

CDU: 631.4(815.1)

SUMÁRIO

1. Introdução	7
2. Justificativa.....	10
3. Seleção do método de análise para determinação dos elementos traço.....	11
4. Validação dos métodos analíticos	11
4.1. Escolha dos materiais e reagentes	12
4.2. Reagentes utilizados	12
4.3. Equipamentos.....	13
4.4. Validação do método analítico	14
5. Testes para validação do método epa 3051a	17
5.1. Avaliação da interferência do ácido clorídrico na determinação da prata.....	18
5.2. Validação do método de amostragem para a determinação de Hg	19
6. Determinação dos teores de elementos-traço e metais em amostras de solo, utilizando o método USEPA SW-3051a.....	21
6.1. Preparo das amostras	21
6.2. Solubilização ácida.....	21
6.3. Determinação dos teores dos elementos de interesse da Resolução 420 - CONAMA.....	22
6.4. Determinação de elementos por aas ou icp-eos com geração de hidretos e vapor frio.....	24
6.4.1. Dosagem de As e Sb	24
6.4.2. Dosagem do Se	26
6.4.3. Dosagem do Hg	26

7. Resultados dos testes de validação	28
7.1. Recuperação da prata	28
7.2. Validação da amostragem para a determinação de Hg	29
7.3. Desempenho do método analítico	29
7.4. Limites de detecção (Ld) e quantificação (Lq).....	30
7.5. Estimativa da exatidão	30
7.6. Precisão	31
7.7. Cálculo da incerteza associada à medição	31
7.8. Conclusão dos testes de validação do método	31
8. Resumo do método a ser adotado	32
9. Referências bibliográficas.....	33

APRESENTAÇÃO

ZULEIKA STELA CHIACCHIO
PRESIDENTE DA FEAM

Terra! Terra!
Por mais distante
O errante navegante
Quem jamais te esqueceria?...
Caetano Veloso

Desde 2008 a Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) vem desenvolvendo sua expertise no tema Qualidade do Solo, a partir da cooperação institucional com universidades e centros de pesquisa, sem os quais este trabalho seria inviável e jamais teria chegado a este patamar de apuro técnico.

A iniciativa pessoal de nossa ex-colega e diretora Rosângela Moreira Gurgel Machado, que nos idos de 2007 fez o primeiro esboço do que viria a se transformar no Programa Solos de Minas, somada ao espírito empreendedor da equipe técnica da FEAM, têm hoje o reconhecimento de todos como uma referência na articulação de redes de cooperação técnico-científica.

Diante de uma questão tão desafiadora quanto definir os Valores de Referência de Qualidade (VRQ's) para os solos deste Estado, que em seu seio carrega riquezas minerais tão diversas, o trabalho das equipes envolvidas foi amadurecendo e frutificando, regado por muitas horas de pesquisa, estudo e discussão.

Este manual de procedimentos analíticos é mais um dos frutos da dedicação e envolvimento de todas as pessoas que fazem parte desta rede, representando não só a compilação do aprendizado conjunto nos campos e laboratórios, mas também um legado para que os futuros pesquisadores possam compreender como o conhecimento na área ambiental evolui a partir da necessidade de desvendarmos este nosso misterioso planeta Terra.

1. INTRODUÇÃO

Para a poluição do solo ainda não existe uma abordagem internacional padronizada, como é tratada a questão da poluição do ar e das águas superficiais, em função de sua natureza complexa e variável, sendo o solo superficial um bem econômico de propriedade privada.

A tendência mundial é o estabelecimento de uma lista de valores orientadores que incluem os Valores de Referência de Qualidade – VRQ, Valores de Prevenção – VP e Valores de Investigação - VI.

Os VRQs são estabelecidos levando em consideração as concentrações de substâncias químicas, potencialmente tóxicas, em solos e sedimentos, com base em análises de amostras coletadas e submetidas a ensaios laboratoriais para quantificar a presença dos elementos de interesse. Esses valores servem de referência no trato da questão de monitoramento da qualidade de solos, águas subterrâneas e no controle de áreas contaminadas.

O estabelecimento de uma lista contendo esses valores apresenta-se como uma ferramenta importantíssima para a Fundação Estadual de Meio Ambiente - FEAM, no cumprimento da sua missão de prevenir e controlar a poluição para proteção da qualidade dos solos. Esses valores subsidiarão as decisões, não só no que tange a preservação, mas também no controle da poluição nas áreas já contaminadas ou sob suspeita de contaminação.

Para lidar com estas questões, a FEAM criou o “Programa Solos de Minas”, que está inserido no Projeto “Valorização e Redução de Resíduos Sólidos”, que é um dos 57 Programas Estruturadores do Governo de Minas Gerais. O “Programa Solos de Minas” tem como finalidades básicas propor valores orientadores para solos nos

diferentes tipos de solos do Estado de Minas Gerais e elaborar o cadastro das áreas contaminadas, estabelecendo diretrizes para seu gerenciamento.

Seguindo a tendência mundial serão utilizados os Valores de Referência de Qualidade - VRQ, Valores de Prevenção - VP e Valores de Investigação – VI.

O Valor de Referência de Qualidade (VRQ) indica o limite de qualidade, para um solo considerado limpo, a ser utilizado em ações de prevenção da poluição do solo, das águas subterrâneas e no controle de áreas contaminadas, permitindo o seu gerenciamento. O valor é estabelecido com base em análises físico-químicas dos diversos tipos de solos e tem a função de prover uma orientação quantitativa no processo de avaliação de áreas suspeitas de contaminação e também para a tomada de decisão sobre as ações emergenciais, com vistas à proteção da saúde humana e ao meio ambiente.

O Valor de Prevenção (VP) é a concentração de determinada substância no solo, acima da qual podem ocorrer alterações da qualidade do solo quanto às suas funções principais e, também, disciplinar a introdução de substâncias químicas no solo.

O Valor de Investigação (VI) é a concentração de determinada substância no solo, ou na água subterrânea, acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana e ao meio ambiente, considerando um cenário de exposição padronizado e são utilizados para desencadear e definir ações de investigação e controle, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

As ações previstas no “Projeto Solos de Minas” estão extrinsecamente interligadas, uma vez que o estabelecimento de diretrizes para o gerenciamento de solos prescinde-se de um cadastro que só pode exis-

tir a partir da confirmação da existência de contaminação, que é obtida por meio de estudos complexos e onerosos, desenvolvidos na fixação dos valores de referência. A carência destes valores tem sido fator impeditivo para se gerenciar áreas contaminadas, uma vez que elas podem trazer riscos à saúde humana e ao equilíbrio do ecossistema.

Em 30 de dezembro de 2009, após seis anos de discussão nas Câmaras Técnicas do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), foi publicada a Resolução CONAMA N° 420, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas em decorrência de atividades antrópicas.

Para o estabelecimento dos Valores de Referência de Qualidade, a FEAM celebrou parcerias com as Universidades Federais de Viçosa, Lavras e Ouro Preto e com a Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC), considerando sua vocação na área das ciências dos solos. Dessa maneira, a extensa área do Estado foi dividida para atuação e estudo por estas instituições.

Todo o conhecimento adquirido ao longo desses quatro anos de trabalho interinstitucional, nas etapas de amostragem, procedimentos e métodos analíticos para a determinação dos Valores de Referência de Qualidade, foram compilados em dois manuais:

1. Manual de Procedimentos Analíticos para determinação de VRQ de elementos-traço em solos do Estado de Minas Gerais.
2. Manual de Coleta de Solos para Valores de Referência de Qualidade no Estado de Minas Gerais.

Os Manuais têm como objetivo determinar os procedimentos de amostragem e análises químicas de solos, de forma a torná-los pa-

dronizados para o Estado de Minas Gerais, possibilitando assim a comparação de resultados de análises de metais e semimetais em áreas minimamente antropizadas.

Os usuários que ainda tiverem qualquer dúvida sobre os assuntos tratados neste Manual podem contatar a FEAM, através da Gerência de Qualidade do Solo e Reabilitação de Áreas Degradadas. Sugestões para o aprimoramento deste Manual serão apreciadas pelas Instituições.

2. JUSTIFICATIVA

O sistema de gestão da qualidade estabelece um conjunto de políticas e procedimentos para adequar seus processos às normas e legislações vigentes, demonstrando a competência do laboratório em realizar os ensaios e fornecer resultados com controle e garantia da qualidade. Nesse sentido, este documento contém a descrição detalhada dos procedimentos e métodos analíticos utilizados pelo grupo de trabalho responsável pelo Estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade para Elementos Traço (ET's) - termo que será utilizado nesse guia em seu sentido amplo, para agrupar os elementos químicos metálicos e semi-metálicos - em solos do Estado de Minas Gerais. Trata-se da primeira aproximação de um manual de procedimentos analíticos, cujo objetivo principal é padronizar os métodos de análise de ET's em amostras superficiais de solos, garantindo precisão e exatidão aos resultados. Adicionalmente, neste manual é apresentada a descrição detalhada dos procedimentos empregados na validação dos métodos analíticos, o que permitirá que outros laboratórios, não participantes do grupo de trabalho, possam calibrar seus métodos e comparar os resultados obtidos aos valores de referência de qualidade adotados no Estado.

Sendo um processo a ser constantemente melhorado, todas as eventuais contribuições serão consideradas, pois fornecerá subsídios para a padronização dos procedimentos a serem adotados e, como consequência, a interpretação dos dados gerados por vários laboratórios do Estado com maior confiabilidade.

3. SELEÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE PARA DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS TRAÇO

O método selecionado deve, sempre que possível, ser baseado em recomendações de órgãos reguladores oficiais. No presente manual o método adotado seguiu a resolução N^o. 420 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (CONAMA, 2009), que estabelece o uso do método de solubilização ácida da Agência Ambiental Norte Americana (USEPA) SW 3050 ou suas derivações. Nesse sentido, o grupo de trabalho composto por pesquisadores da Fundação Centro Tecnológico do Estado de Minas Gerais (CE-TEC), da Universidade Federal de Viçosa (UFV) e da Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM), adotou para o estado de Minas Gerais o método USEPA SW-846 3051a (USEPA, 2007), que promove a solubilização ácida parcial da amostra em forno de micro-ondas, utilizando os ácidos nítrico (HNO_3) e clorídrico (HCl) concentrados.

4. VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS

Para validação do método adotado foram realizados alguns testes, principalmente para determinação de alguns elementos-chave, como a prata e o mercúrio. Atenção especial foi dada também na escolha

do tipo de material utilizado, nas etapas de limpeza e descontaminação dos mesmos.

4.1. Escolha dos Materiais e Reagentes

Foram utilizados frascos, balões, béqueres e ponteiras de material plástico, teflon, polipropileno ou PFA para evitar contaminação de alguns elementos presentes no vidro como, por exemplo, alumínio e boro. Todos os balões volumétricos apresentavam certificado de calibração.

Antes de serem utilizados, todos os materiais foram previamente imersos numa solução de 20% HNO₃ + 1% de detergente P.A. (Triton® X100) por no mínimo 12 horas, exceto os tubos de teflon utilizados na solubilização ácida em forno de micro-ondas, cuja descontaminação foi feita conforme recomendação do fabricante. Decorridos os tempos de limpeza, os materiais foram enxaguados com água purificada, a partir de osmose reversa, sendo o último enxágue com água padrão ultrapura (18,2 MΩ cm⁻¹). Depois de lavados, os materiais foram secos em estufa com circulação forçada de ar a 50°C.

Todos os reagentes químicos utilizados no trabalho foram de alto grau analítico, padrão ACS ISO. As soluções padrão utilizadas para confecção das curvas de calibração e as soluções controle apresentavam certificado de calibração. Para o preparo de soluções e diluições foi utilizada água padrão ultrapuro (Milli-Q®, 18,2 MΩ cm⁻¹).

4.2. Reagentes Utilizados

Os reagentes utilizados devem ser de reconhecida qualidade desde a água, gases, ácidos, soluções e solos de referência. A título de

exemplo, são citados os materiais, reagentes e procedimentos utilizados em um dos laboratórios do grupo de trabalho.

- Solução de referência certificada – Multi Elemento Standard IV 1 g/L lote OC 561224 (Merck);
- Solução de referência certificada – Multi Elemento Standard XVI 100 µg/L lote HC 619805 e Multi Elemento Standard IV 1 g/L HC 825498 (Merck); usadas para controle das curvas de calibração;
- Acido nítrico purificado por sub-ebulição, a partir do ácido nítrico P.A. Merck;
- Acido nítrico P.A Merck;
- Ácido clorídrico P.A Merck;
- Água padrão ultrapuro (Milli - Q®) resistividade 18,2 MΩ cm⁻¹;
- Gás utilizado - Argônio líquido 5.1- pureza 99,999%;
- Nitrogênio - pureza 99,999%;
- Materiais de referência padrão – SRM 2709a, 2710a e 2711a que correspondem respectivamente aos nomes comerciais San Joaquim Soil, Montanna Soil I moderately elevated trace metal content e Montana Soil II highly elevated trace metal content – da National Institute of Standard and Technology – NIST.

4.3. Equipamentos

Nos processos de validação, controle e análise das amostras de interesse do trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Espectrofotômetro de emissão atômica com fonte de indução de plasma acoplado - ICP-OES: Perkin-Elmer modelo Optima 3000 ou superior, sequencial, com vistas Axial ou Radial, alimentado com amostrador automático Perkin Elmer, AS-90 plus.

- Espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer modelo 5100, acoplado com forno de grafite, com efeito Zeeman transversal HGA 600, alimentado por amostrador automático AS 70 e processador de dados;
- Purificador de ácidos por sub-ebulição da marca BERGHOF.
- Sistema de purificação de água por osmose reversa e sistema de ultrapurificação de água - Milli-Q® Element da Millipore.
- Estufa de ventilação Mecânica MOD 320E – Marca FANEM, revestida internamente com aço inox.
- Digestor com aquecimento por Micro-ondas, com sensor para medir temperatura: Marca Questron - Mod. Q WAVE 3000 VHP ou Mars Xpress, CEM Corporation.

4.4. Validação do método analítico

Esta etapa foi necessária para confirmar se o procedimento analítico, empregado para uma série de análise específica, é adequado ao propósito para o qual se está sendo utilizado, devendo ser uma prática fundamental para a obtenção de resultados com o alto grau de confiabilidade.

De modo geral, os métodos devem ser validados ou revalidados sempre que for necessário checar se os parâmetros de desempenho são adequados para o uso, numa determinada condição analítica particular. Assim, a validação ou a revalidação deve ser realizada nas seguintes situações:

- quando um novo método está sendo desenvolvido;
- antes de um método já existente ser introduzido em rotina;
- quando há modificação de um método para adequar a uma situação específica;

- se houve modificação nas condições em que o método foi validado (por exemplo: mudança de analista ou de equipamento);
- se houve alteração nos objetivos para os quais foram propostos;
- quando o controle de qualidade indicar que a performance do método está variando com o tempo;
- para demonstrar a equivalência entre dois métodos (por exemplo: um método padrão e um novo método);
- quando se deseja assegurar que um método padronizado está sendo utilizado corretamente.

A AOAC/FAO/IAEA/IUPAC (FAJGELJ A. & AMBRUS A., 2000) utilizam o termo verificação quando o laboratório adota apenas algumas características de validação como, por exemplo: exatidão e precisão, ou seja, quando o método já foi validado externamente, mas é usado seja em uma nova matriz, em novos instrumentos, novos operadores, quando houver mudança de lotes de reagentes ou, ainda, quando o método validado ou verificado pelo laboratório tem sido utilizado por longo período de tempo.

A terminologia e as formas de cálculos utilizadas são extremamente variáveis, levando a dúvida na aceitação da validação ou verificação de métodos, sendo que em todo o mundo têm sido feitos esforços no sentido de padronização na área. Esforços cooperativos de organizações internacionais resultaram em protocolos harmonizados, relativos a vários aspectos da análise química. Esses protocolos possuem larga aceitação internacional e têm contribuído para a confiabilidade e comparabilidade de resultados analíticos.

Organizações internacionais tais como ISO, CITAC, EURACHEM, RELACRE e nacionais como ABNT e INMETRO, têm publicado recomendações, objetivando harmonizar os procedimentos a

serem adotados para validação de metodologias para vários ensaios orgânicos e inorgânicos, aplicáveis a matrizes diversas. Espera-se com essa harmonização uma mudança de filosofia e, conseqüentemente, de legislações internacionais relacionadas à aceitação de validação ou verificação e, também, métodos analíticos aplicáveis à segurança, à saúde, ao comércio e a propósitos similares.

A maioria dos documentos, provenientes de organismos oficiais, recomendam que sejam avaliados características de desempenho analítico, tais como:

- Especificidade e Seletividade;
- Faixa de trabalho e Faixa linear de trabalho;
- Linearidade;
- Sensibilidade;
- Limite de detecção;
- Limite de quantificação;
- Exatidão e tendência (bias);
- Precisão;
- Robustez;
- Incerteza de medição.

O grau de validação ou revalidação dependerá da aplicação do método, dos equipamentos utilizados, das circunstâncias em que o método está sendo utilizado, da extensão das variações feitas em um determinado método e do objetivo do laboratório ao se utilizar a metodologia escolhida. Se o laboratório está utilizando um método validado por uma organização internacional como, por exemplo, AOAC ou EPA, normalmente o usuário necessitará somente estabelecer critérios de avaliação de desempenho. De qualquer forma, sempre algum grau de validação, por menor que seja, deve ser efetu-

ado em qualquer método que o laboratório deseje introduzir na sua rotina de trabalho.

No presente trabalho, como o método utilizado para a determinação dos elementos em solo foi o EPA SW-3051a, no processo de validação foram adotados os seguintes parâmetros de desempenho: exatidão, precisão, limite de quantificação, além do cálculo da incerteza.

5. TESTES PARA VALIDAÇÃO DO MÉTODO EPA 3051A

Foram efetuados testes para verificação do desempenho do método para as amostras de solo do Estado de Minas Gerais incluindo amostragem, interferência do ácido clorídrico na recuperação da prata, temperatura de armazenamento de amostras para ensaio de mercúrio, além da determinação dos parâmetros de interesse em materiais de referência.

Neste trabalho a avaliação dos parâmetros de desempenho do método foi limitada, devido à ausência de amostras de referência com teores certificados para o método adotado (EPA SW-3051a). Como alternativa foram utilizados três materiais de referência – SRM 2709a, 2710a e 2711a, denominados respectivamente *San Joaquim soil*, *Montanna II Soil moderately elevated trace metal content* e *Montana I Soil highly elevated trace metal content* – da National Institute of Standard and Technology – NIST. Nos certificados desses materiais foram considerados os teores obtidos pelo método SW 846 3050b, por diferentes laboratórios de referência. Embora esse não seja o método adotado, sua execução é muito similar ao EPA SW 3051a, permitindo a comparação dos resultados.

Os valores da média dos valores relatados para o método EPA SW-3051a foram considerados como meta de exatidão, que reflete o quanto o método utilizado se aproxima do valor de referência. Os resultados também foram considerados para a calibração do forno de micro-ondas às condições de pressão, temperatura e tempo de solubilização, conforme proposto por USEPA (2007). A estimativa da precisão do método foi avaliada por meio da análise de sete repetições de cada amostra de referência.

A reprodutibilidade foi avaliada a partir da comparação interlaboratorial. Participaram desse processo os laboratórios de Geoquímica do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, o Laboratório de Análises Químicas da Fundação Centro Tecnológico do Estado de Minas Gerais e o Laboratório de geoquímica da Universidade Federal de Ouro Preto.

5.1. Avaliação da Interferência do Ácido Clorídrico na Determinação da Prata

A prata (Ag) é um dos elementos constantes na resolução CO-NAMA, cujo valor de referência em solos deve ser determinado. Como o método USEPA 3051a (USEPA, 2007), recomenda a adição de ácido clorídrico (HCl) combinado com o ácido nítrico (HNO₃), foram realizados testes com o objetivo de verificar a eficiência da recuperação da Ag, considerando que eventualmente poderia haver formação de precipitado insolúvel de cloreto de prata (AgCl).

Porções de cerca 0,5000 g das amostras de solo foram pesadas e transferidas para tubos de Teflon[®] específicos para o forno de micro-ondas e enriquecidas com solução padrão de Ag, em quantidade suficiente para atingir a concentração de 20 µg L⁻¹ na solução

de leitura, após a diluição da solução digestora para balões de 50 ml.

Essa quantidade equivale a um teor de $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de Ag no solo, que é considerado o valor de alerta, conforme resolução do CONAMA (2009). Após o enriquecimento, as amostras foram submetidas à solubilização ácida, utilizando 9 mL do ácido nítrico P.A. Em outro grupo, alíquotas das mesmas amostras foram solubilizadas com 9 mL de ácido nítrico e 3 mL ácido clorídrico P.A., conforme método EPA SW 3051a. As soluções ácidas utilizadas para solubilização das amostras, sem a presença de solo, também foram enriquecidas com a mesma concentração de Ag. O ensaio foi realizado em triplicata.

5.2. Validação do Método de Amostragem para a Determinação de Hg

A preservação a baixas temperaturas é comumente adotada em procedimentos de coleta de amostras para determinação de Hg. Este procedimento é aconselhado em protocolos de coleta, principalmente para amostras de água, visando evitar possíveis perdas por volatilização do elemento, sobretudo quando se pretende realizar análises de especiação química. Por outro lado, para determinação de concentrações totais ou semi-totais de elementos traço em amostras de solo, a coleta e o transporte geralmente são efetuadas à temperatura ambiente. Diante disso, optou-se pela realização de testes preliminares para avaliar possíveis perdas de Hg, por volatilização, em amostras de solos coletadas, armazenadas e transportadas à temperatura ambiente.

Amostras de um Latossolo Amarelo (LA) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) foram coletadas em áreas próximas ao município de Paracatu (MG), onde não há registro da ocorrência de Hg. Além dis-

so, amostras de sedimentos contaminadas com Hg foram coletadas nos distritos de Furquim e Monsenhor Horta, áreas próximas ao município de Mariana (MG) e no distrito de Antônio Pereira, próximo a Ouro Preto (MG), ambas as regiões com histórico de uso de Hg em garimpo.

Em cada ponto de coleta foram retiradas 10 subamostras, que foram homogeneizadas para obtenção de uma amostra composta. As amostras compostas foram acondicionadas em sacos plásticos, sendo uma porção da amostra armazenada e transportada a temperatura inferior a 4°C, dentro de caixa térmica contendo placas de gelo com controle de temperatura e outra porção transportada à temperatura ambiente. As amostras preservadas à baixa temperatura foram congeladas e liofilizadas. As amostras não preservadas foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 40°C por 48 h, conforme procedimento padrão adotado para retirada da umidade. Antes da etapa de solubilização ácida, todas as amostras foram trituradas e passadas em peneiras de 200 mesh (0,074 mm).

A solubilização ácida das amostras foi realizada em forno microondas (marca CEM, modelo MDS 2000), seguindo os procedimentos propostos no método USEPA SW 846 3051a (USEPA, 2007). Do extrato obtido foi retirada uma alíquota de 5 mL à qual foi adicionado 1mL de solução de HCl 30%, contendo 6 mg L⁻¹ de Au. A concentração final de HCl e Au, na solução de leitura, foi de 5% e 1 mg L⁻¹, respectivamente.

Para validação do método analítico foram utilizadas as seguintes amostras certificadas: uma amostra de sedimento - SRM IAEA 433 da International Atomic Energy Association e uma amostra de solo - SRM San Joaquin Soil 2709a do National Institute of Standard & Technology (NIST). Essas amostras também foram passadas em peneira de 200 mesh e uma porção foi secada em estufa a 40°C por 48 h, para efeito de comparação.

6. DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE ELEMENTOS-TRAÇO E METAIS EM AMOSTRAS DE SOLO, UTILIZANDO O MÉTODO USEPA SW-3051A

Para a determinação dos teores semitotais ou “lixiviáveis” (USEPA, 2007) de diferentes elementos químicos de relevância ambiental foram utilizadas amostras de referência e 499 amostras de solos, coletadas no estado de Minas Gerais, devidamente armazenadas no Banco de Solos de Minas Gerais, sob a guarda do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

6.1. Preparo das Amostras

Aproximadamente 5,0 g de cada amostra de solo foram trituradas em gral (almofariz) de ágata e passadas em peneira de aço inox com abertura de 200 mesh (0,074 mm). Depois de peneiradas as amostras foram armazenadas em frascos plásticos, previamente limpos, para análises posteriores.

Antes de cada série de solubilização ácida, as amostras foram secadas a 40°C, por 48 horas, em estufa de aço inox, com circulação forçada de ar e mantidas em dessecador até resfriamento a temperatura ambiente, para evitar a reabsorção de umidade.

6.2. Solubilização Ácida

Porções de aproximadamente 0,5000 g de cada amostra de solo foram pesadas e transferidas para tubos de Teflon® específico do forno de micro-ondas. Em seguida, foram adicionados 9,0 mL de ácido nítrico e 3,0 mL de ácido clorídrico, ambos concentrados, P.A e des-

tilados. A solubilização foi efetuada nos digestores com aquecimento por micro-ondas nas seguintes condições operacionais:

- Potência = (650W – 1000 W);
- Pressão aproximada 130 psi (\approx 9 atm);
- Temperatura aproximada de 175°C,
- Tempo de rampa (Ramp) = 5 min. e 30 seg.;
- Tempo sobre pressão (hold) = 4 min. e 30 seg.

Após o período de reação, aguardou-se o tempo necessário para o equilíbrio térmico dos frascos à temperatura ambiente. Em seguida, os tubos foram abertos, em capela com sistema para exaustão de gases, e os extratos foram filtrados para balões de PFA (BRAND®) completando-se o volume para 50 mL, com água ultrapura (18 M Ω cm⁻¹). Após homogeneização, a solução foi armazenada em frasco plástico previamente limpo e armazenados em refrigerador a 4°C até a análise.

6.3. Determinação dos teores dos elementos de interesse da Resolução 420 - CONAMA

A determinação dos teores de prata (Ag), alumínio (Al), boro (B), bário (Ba), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), estrôncio (Sr), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb), vanádio (V) e zinco (Zn) foi realizada em espectrofotômetro de emissão atômica, com fonte de indução de plasma acoplada (ICP-OES). Foi utilizada uma mistura de ácido e detergente (1% HNO₃ e 0,05% Triton-X 100) como solução de limpeza, realizada entre cada leitura do ICP-OES. Adicionalmente, uma solução multielementar foi utilizada como controle, visando identificar eventuais instabilidades

do ICP. Essa solução foi analisada periodicamente a cada leitura de 10 amostras, admitindo-se variação entre leituras de 90 a 110% da concentração do controle. Quando o valor obtido não se apresentava dentro do limite estipulado, nova curva de calibração era feita. As condições operacionais do ICP são apresentadas na Tabela 1.

Antimônio (Sb), arsênio (As), mercúrio (Hg) e selênio (Se) foram dosados por geração de hidretos, utilizando separador gás-liquido (Perkin Elmer) acoplado a ICP (HG-ICP/OES) ou a Absorção Atômica (AAS- HG). Como a eficiência da reação de redução para a geração de hidretos é dependente do estado de valência do analito e, usualmente, tais reações se processam melhor nos menores valores, para assegurar que os elementos atendessem a esse quesito, uma etapa

Tabela 1. Condições operacionais do ICP OES utilizadas nos ensaios realizados .	
INSTRUMENTO	CONDIÇÃO OPERACIONAL
ICP-OES	
Potência de radiofrequência (W)	1400
Plano de visão	Axial; Radial
Plasma (L min. ⁻¹)	15
Nebulizador (L min. ⁻¹)	0,8
Gás auxiliar (L min. ⁻¹)	0,7
Retardamento da leitura (s)	45
Tempo de integração (s)	2 – 5
Vazão da bomba peristáltica (mL min. ⁻¹)	1,5
Número de leituras	3
Comprimentos de onda utilizados (nm)	Ag, 328,068; Al, 308,215; B, 208,891; Ba, 233,527; Cd, 226,707; Co, 228,616; Cr, 267,717; Cu, 324,752; Fe, 259,959; Mn, 267,610; Mo, 202,034; Ni, 231.604; Pb 220.353; Sr, 421.256; V, 292.40.; Zn, 213,859.
Auto-amostrador	
Vazão da bomba mL min. ⁻¹	1,5
Tempo limpeza entre amostras(s)	50

de pré-redução foi conduzida antes da geração de hidretos, exceto para o Hg. Uma descrição mais detalhada dos procedimentos será apresentada no tópico específico da técnica.

6.4. Determinação de Elementos por AAS ou ICP-EOS com Geração de Hidretos e Vapor Frio

Arsênio (As), antimônio (Sb) e selênio (Se) foram dosados utilizando-se técnica de geração de hidretos, e o mercúrio (Hg) com geração de vapor frio com SnCl_2 .

Como no sistema de geração de hidretos, o HNO_3 , usado na digestão, é indesejável, pelo seu caráter oxidante, pode-se eliminá-lo dos extratos por evaporação.

O método utilizado pela UFV, constou da retirada de uma alíquota de 5 mL do extrato e da adição de 2 mL de H_2SO_4 concentrado. A mistura foi evaporada em placa aquecedora a 180°C até que o volume remanescente se igualasse ao do H_2SO_4 adicionado (2 mL). Em seguida, o extrato foi retomado até volume final de 10 mL com solução de HCl 6 mol L^{-1} .

6.4.1. Dosagem de As e Sb

Conforme já mencionado, foi utilizada a técnica de geração de hidretos. Contudo, antes da pré-redução foi necessária a remoção do ácido nítrico que reage com o iodeto (pré-redutor), interferindo na redução do As. Para tanto, uma alíquota de 5 mL de cada extrato foi acrescentada a 2 mL de ácido sulfúrico concentrado P.A. e colocada para evaporar sobre chapa aquecedora, a 180°C , até que o volume remanescente se igualasse ao do H_2SO_4 adicionado. Em seguida, o

material foi retomado utilizando solução de HCl 6 mol L⁻¹ até o volume final de 10 mL.

A etapa de pré-redução do As(V) para As(III) foi realizada adicionando solução de iodeto de potássio (KI 5% p/v) + ácido ascórbico (5% p/v) suficientes para atingir 0,2% v/v (cerca de 0,45mL) na solução de leitura de 10 mL. Depois de 30 min. a dosagem do As e Sb foi realizada com auxílio de auto-amostrador (Perkin Elmer, AS-90 plus), configurado para promover lavagem entre amostras, utilizando uma solução de HCl a 10% para limpeza (Tabela 2). Solução de tetrahidroborato de sódio (NaBH₄) 0,5% estabilizada com NaOH 0,05% foi utilizada como agente redutor. Uma solução contendo 5,0

Tabela 2. Condição operacional para gerador de hidretos acoplado ao ICP/OES para dosagem de As e Sb.

INSTRUMENTO	CONDIÇÃO OPERACIONAL
ICP-OES	
Potência de radiofrequência (W)	1400
Plano de visão	Axial
Plasma (L min. ⁻¹)	15
Nebulizador (L min. ⁻¹)	0,5
Gás auxiliar (L min. ⁻¹)	0,3
Tempo de integração (s)	2 - 5
Retardamento da leitura (s)	40
Vasão da bomba peristáltica (mL min. ⁻¹)	1,5
Repetição das leituras	3
Comprimentos de onda utilizados (nm)	As (193,697); Sb (206,836)
Gerador de hidretos	
Redutor	NaBH ₄ 0,5% + NaOH 0,05%
Fluxo do redutor (mL min. ⁻¹)	3,0
Fluxo da amostra (mL min. ⁻¹)	1,5
Auto-amostrador	
Vasão da bomba (mL min. ⁻¹)	1,5
Tempo limpeza entre amostras (s)	60

$\mu\text{g L}^{-1}$ de As e $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sb foi utilizada como controle para corrigir possíveis instabilidades do aparelho. Essa solução foi analisada periodicamente a cada 10 amostras, admitindo-se variação entre leituras de 80 a 120%. Quando a concentração lida não se apresentava dentro desse intervalo o equipamento era recalibrado, por meio da leitura da curva padrão de calibração. O intervalo da curva de calibração para As e Sb variou de 0,5 a $20 \mu\text{g L}^{-1}$.

6.4.2. Dosagem do Se

A pré-redução do Se(VI) para Se(IV) foi realizada adicionando lentamente 4 mL de HCl concentrado (7 mol L^{-1} na solução final) a 3 mL do extrato, seguido de aquecimento a 90°C por duas horas em banho-maria. Depois desse período, o extrato foi deixado esfriar até atingir equilíbrio térmico com o ambiente.

A dosagem do Se foi realizada seguindo as mesmas condições operacionais descritas na etapa anterior (Tabela 2), utilizando o comprimento de onda de 196,029 nm. Uma solução contendo $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Se foi utilizada como controle para corrigir possíveis instabilidades do aparelho. Essa solução foi analisada periodicamente a cada 10 amostras, admitindo-se variação entre leituras de 80 a 120%. Quando a concentração lida não se apresentava dentro desse intervalo o método era recalibrado, por meio da leitura da curva padrão de calibração. O intervalo da curva padrão de calibração para o Se variou de 0,5 a $20 \mu\text{g L}^{-1}$.

6.4.3. Dosagem do Hg

A dosagem do teor de Hg foi realizada de forma semelhante ao reportado para As, Sb e Se, suprimindo-se a etapa de pré-redução. No entan-

to, os extratos foram previamente dopados com solução padrão de ouro (Au), suficiente para atingir $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ na solução de leitura. Uma solução de HCl 5% contendo 2% (m/v) de SnCl_2 foi utilizada como agente redutor do mercúrio, geradora do vapor frio. As condições operacionais para determinação do Hg por HG-ICP/OES encontram-se na Tabela 3.

Durante as séries de análises foi utilizada uma solução de limpeza contendo 10% HCl e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Au. A utilização do Au nos extratos e, principalmente, na solução de limpeza teve como objetivo formar uma amalgama Hg-Au, com vistas a homogeneizar a distribuição do Hg no extrato de leitura e, também, evitar problemas de efeito de memória (contaminação entre amostras), muito comum durante a dosagem de Hg

Tabela 3. Condição operacional do gerador de hidretos acoplado ao ICP/OES para dosagem de Hg.	
INSTRUMENTO	CONDIÇÃO OPERACIONAL
ICP-OES	
Potência de radiofrequência (W)	1400
Plano de visão	Axial
Plasma (L min.^{-1})	15
Nebulizador (L min.^{-1})	0,8
Gás auxiliar (L min.^{-1})	0,7
Tempo de integração (s)	2-5
Retardamento da leitura (s)	40
Vasão da bomba peristáltica (mL min.^{-1})	1,5
Repetição das leituras	3
Comprimento de onda utilizado (nm)	253,652
Gerador de hidretos	
Redutor	5% HCl contendo 2% de SnCl_2
Fluxo do redutor (mL min.^{-1})	1,5
Fluxo da amostra (mL min.^{-1})	2,5
Auto-amostrador	
Vasão da bomba peristáltica (mL min.^{-1})	1,5
Tempo limpeza entre amostras(s)	60

por HG-ICP/OES. Uma solução padrão de $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg foi utilizada como controle para corrigir possíveis instabilidades do aparelho. Essa solução foi analisada periodicamente a cada 10 amostras, admitindo-se variação entre leituras de 80 a 120%. Quando a concentração lida não se apresentava dentro desse intervalo o método era recalibrado, por meio da leitura da curva padrão de calibração. O intervalo da curva padrão de calibração para o Hg variou de $0,5$ a $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

7. RESULTADOS DOS TESTES DE VALIDAÇÃO

7.1. Recuperação da prata

A concentração de Ag foi semelhante, para o mesmo método EPA-3051a, nos dois diferentes ensaios avaliados (Tabela 4). Os valores recuperados, ligeiramente superiores para os solos, refletem a presença do elemento nesses solos, que se somaram à quantidade inicial adicionada ($20 \mu\text{g L}^{-1}$). Estes resultados sugerem que a presença de HCl no extrator não limita a recuperação de Ag dos solos.

Conforme reportado na literatura, na presença de ácido clorídrico em excesso, a Ag forma cloro-complexos, tais como AgCl, AgCl_2^- e AgCl_3^{2-} , com as respectivas constantes de estabilidade, $\text{pK}_1 = 3,36$; $\text{pK}_2 = 5,20$ e; $\text{pK}_3 = 6,0$. Isto indica predomínio dos complexos di e

Tabela 4. Concentração recuperada de Ag em duas diferentes matrizes. Valores médios \pm desvio padrão (n=3)

Método	Matriz	
	Solução ácida	Solo
	g L^{-1}	g kg^{-1}
SW 3051 (HNO_3)	$19,78 \pm 0,82$	$21,46 \pm 1,82$
SW 3051a ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$)	$20,53 \pm 1,22$	$22,07 \pm 0,92$

triclora, mais solúveis, em meio ácido com alta atividade do íon cloreto. Por outro lado, uma relação mais estreita Ag:Cl resultará numa solução saturada. Assim, a julgar pelo aumento da concentração do íon cloreto quando se utiliza o método USEPA SW-3051a, cerca de 720 mmol L⁻¹ na solução final, e pelos baixos teores naturais de Ag dos solos, pode-se inferir que o HCl deverá aumentar a solubilidade da Ag melhorando sua recuperação. Além disso, o HCl atua positivamente na estabilização de alguns elementos, tais como Al, Ba, Cr, Fe, Sb e V durante a detecção analítica.

Diante dos resultados, verificou-se que o uso do método USEPA SW 3051a não seria fator limitante para a determinação dos teores de prata nos solos do estado de Minas Gerais.

7.2. Validação da Amostragem para a Determinação de Hg

Os teores recuperados de Hg não apresentaram diferença, quanto ao método de amostragem e preservação das amostras, como evidenciado pela média dos teores obtidos e seus respectivos erros analíticos. Os resultados indicam que não houve perdas por volatilização para as amostras coletadas, transportadas e armazenadas à temperatura ambiente. A recuperação de Hg nas amostras certificadas mostrou-se satisfatória, em especial para a amostra de referência SRM-NIST 2709, que apresenta teores certificados para o método adotado.

7.3. Desempenho do método analítico

A avaliação da exatidão, precisão e limite de quantificação foram as principais ferramentas utilizadas para validação do método de análise, considerando-se que foi utilizado um método oficial.

7.4. Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)

Para que o método seja considerado satisfatório é necessário que a técnica analítica apresente sensibilidade adequada para quantificação daqueles elementos presentes em menores quantidades, como é o caso dos elementos traço. Nesse sentido, os limites de detecção e quantificação obtidos foram adequados, indicando boa sensibilidade do método utilizado para a dosagem dos elementos de interesse.

Para a estimativa dos valores de LD e LQ foi utilizado, inicialmente, o método 2 dos guias de Absorção Atômica e Emissão Atômica (Plasma), bem como o método recomendado pelos documentos orientativos DOQ-CGCRE-008 - Revisão 03 – FEV/2010 (INMETRO, 2010) e CITAC/EURACHEM (2002). Para a confirmação dos limites de quantificação foram preparadas soluções contendo os analitos na concentração do LQ calculado, efetuadas as análises e a recuperação calculada em cada caso.

7.5. Estimativa da Exatidão

A exatidão do método analítico foi obtida a partir da solubilização ácida das amostras padrão de referência – SRM 2709a, 2710a e 2711a, de forma semelhante às amostras. Para comparação dos dados obtidos, calcularam-se os intervalos de confiança dos resultados para cada analito, o erro relativo em relação à média do SRM e a porcentagem de recuperação em relação ao valor médio do padrão.

A análise dos resultados mostrou que, para a grande maioria dos analitos avaliados, os valores relatados para os padrões estão dentro do intervalo de confiança calculado e apresentaram valores de recuperação aceitáveis, em relação à média do valor certificado.

7.6. Precisão

A precisão foi calculada pelo coeficiente de variação de sete replicatas dos padrões. A análise dos dados mostra que, com exceção do Cd e As, os demais elementos apresentaram coeficiente de variação (CV) inferior a 10%. O documento AOAC/FAO/IAEA/IUPAC “Principles and Practices of Method Validation” (FAJGELJ A. & AMBRUS A., 2000), recomenda um CV máximo de 15% para a faixa utilizada.

7.7. Cálculo da incerteza associada à medição

A incerteza associada à medição foi calculada com base no guia CITAC/EURACHEM (2002). Inicialmente foram identificadas as fontes de contribuição para a incerteza total: preparo da curva de calibração; incerteza da balança, balões e pipetas utilizados; temperatura do laboratório; coeficiente de dilatação do vidro e as medições das amostras e dos padrões.

A incerteza combinada foi calculada pela raiz quadrada do somatório das variâncias relativas e a incerteza expandida foi obtida multiplicando-se a combinada por um fator de cobertura ($K=2$).

7.8. Conclusão dos Testes de Validação do Método

Os testes de verificação do desempenho do método EPA 3051a foram considerados satisfatórios, segundo o que recomenda os documentos de organismos oficiais, sendo esse adequado para a determinação dos metais nos solos da região do Estado de Minas Gerais, nas condições operacionais testadas.

8. RESUMO DO MÉTODO A SER ADOTADO

O procedimento analítico adotado é baseado no método *Micro-wave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils* (USEPA, 2007).

Pesar 0,5000g de amostra de solo com granulometria inferior a 200 mesh (0,074 mm) e efetuar a lixiviação com adição de 9,0 mL de ácido nítrico e 3,0 mL de ácido clorídrico, ambos concentrados. Digerir as amostras em frascos de Teflon® específicos de digestor, com aquecimento por micro-ondas, nas seguintes condições operacionais: potência = (650 W – 1000 W); pressão aproximada 130 psi (\cong 9 atm); temperatura aproximada de 175°C, tempo de rampa (Ramp) = 5 min. e 30 seg.; tempo sobre pressão (hold) = 4 min. e 30 seg.

Avolumar para 50 mL utilizando balão plástico, preferencialmente PFA, previamente limpos por meio da imersão dos mesmos em ácido nítrico ou água régia, ambos a 20% v/v + 1% de detergente P.A., por no mínimo 12 horas e, após, lavagem rigorosa com água deionizada ou osmose reversa.

A água utilizada para avolumar a solução digerida deve ser tipo I, padrão ultra puro ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

Para As e Se realizar a pré-redução antes das leituras, sendo que para o As deve-se utilizar o KI/ácido ascórbico e para o Se solução de HCl sob aquecimento, conforme descrito nesse documento. Para o mercúrio não é necessária à pré-redução.

Para as leituras do As e Se, utilizar HG-ICP-OES, HG-AAS ou outra técnica que apresente sensibilidade semelhante.

Para o mercúrio utilizar a técnica de vapor frio.

Para os demais elementos utilizar ICP OES, FAAS ou outra técnica com sensibilidade semelhante.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2001. ABNT ISO/IEC 17025:2001. Requisitos gerais para a competência de laboratório de ensaios de calibração. ABNT, Brasil.
- CITAC/EURACHEM (2002) - Guide To Quality In Analytical Chemistry, 57 p. Disponível em: http://www.citac.cc/CITAC_EURACHEM_GUIDE.pdf
- FAJGELJ A., AMBRUS A. Principles and Practices of Method Validation - AOAC/FAO/IAEA/IUPAC - The Royal Society of Chemistry, Cambridge. 2000. 313 p.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resolução No. 420, 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em 05 de fevereiro de 2013
- INMETRO, Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos – Documento de Caráter Orientativo. DOQ-CGCRE-008 Revisão 03, INMETRO. 2010. 20 p.
- United States Environmental Protection Agency – USEPA Microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils, and oils. EPA SW 846 3051a. 30p, 2007). available in: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>

feam
FUNDAÇÃO ESTADUAL
DO MEIO AMBIENTE



Universidade Federal de Viçosa



UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto



Fundação Centro Tecnológico
de Minas Gerais

