



# Metais no Meio Ambiente

## Entendendo o processo de coleta, amostragem e ensaio para testes de quantificação de metais.

por João Paulo Ferreira e Fabiana Imagawa – ALS Ambiental Brasil



Imagem 1. Malaquita - Minério

Ao olharmos a tabela periódica, um fato nos chama atenção. Dentre os 118 elementos, 95 elementos são classificados como metais. Dentre esses metais, alguns são elementos essenciais na regulação metabólica do organismo, bem como elementos com diferentes graus de toxicidade em diferentes concentrações.

Metais como ferro, zinco e cobre, são essenciais para diversos processos biológicos em organismos vivos,

contribuindo para o bom funcionamento do organismo, como na produção de sangue, respiração e atividade do sistema imunológico. Em outro aspecto, o acúmulo excessivo de metais pesados no meio ambiente, como chumbo, mercúrio, cádmio e arsênio, se mostra um problema ambiental grave, uma vez que são elementos tóxicos. Esses metais podem causar diversos danos à saúde, como doenças neurológicas, problemas renais, reprodutivos e até mesmo câncer. Dentre esses 95 metais, muitos são encontrados de forma natural,

mas a ação humana acaba afetando as concentrações destes em solos e águas. Para monitorarmos um determinado meio, o emprego de diferentes ensaios é essencial para a quantificação de diferentes metais. Mas antes de falarmos de ensaios, alguns pontos são relevantes para correta avaliação da interpretação dos resultados a partir da quantificação da amostra. Dentre eles temos a coleta e amostragem, pontos chave a fim de evitar desvios na real compreensão da situação do local sob avaliação.



para fins legislativos, mas servem como guia para a escolha da técnica analítica, empregada no ensaio, que atenderá a esse limite. Cada procedimento e técnica possuem pontos de avaliação, como: interferentes, matriz, limites de detecção e quantificação. Não há uma melhor técnica, mas sim uma técnica mais adequada para cada caso.

## TÉCNICAS ANALÍTICAS, ENSAIOS E QUALIDADE DE RESULTADO

Aqui inicia-se a grande dificuldade relacionada a testes para quantificação de metais. Dentre os tipos de técnicas de determinação em águas e solos, podemos citar os principais grupos: **As análises espectrofotométricas, análises condutimétricas/potenciométricas, Análises por massas e Análises titulométricas.**

Nestes grupos, se destacam:

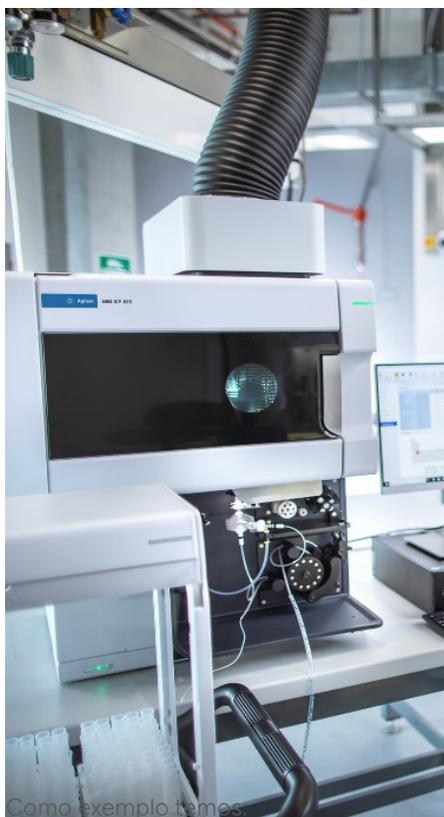
- **Espectrofotometria e Massas:** Ensaio por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com detecção óptica ICP-OES (Imagem 5) ou detecção por massas ICP-MS e os ensaios colorimétricos,
- **Condutivimetria/Potenciometria:** Cromatografia de ânions e cátions, e determinação por eletrodos.
- **Titulometria:** Ensaio clássico reacionais químicos com detecção por uso de indicadores ou eletrodos.

O leque de opções reflete a necessidade de diferentes formas de quantificar a extensa gama de elementos químicos metálicos, afinal contam com seus 95 representantes. Dentre os 95, nem todos são de comum interesse de avaliação ou são quantificados de mesmo modo e ao mesmo tempo. Alguns podem

VALORES ORIENTADORES PARA SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA NO ESTADO DE SÃO PAULO - 2021							
Substância	CAS Nº	Solo (mg kg <sup>-1</sup> peso seco)					Água Sub. (µg L <sup>-1</sup> )
		VRQ	VP	VI			VI
				Agrícola	Residencial	Industrial	
<b>INORGÂNICOS</b>							
Antimônio <sup>(1)</sup>	7440-36-0	<0,5	2	5	10	25	6
Arsênio <sup>(1)</sup>	7440-38-2	3,5	15	35	55	150	10
Bário	7440-39-3	75	120	500	1300	7300	700
Boro	7440-42-8	-	-	-	-	-	2400
Cádmio	7440-43-9	<0,5	1,3	3,6	14	160	3
Chumbo	7439-92-1	17	72	150	240	4400	10
Cobalto <sup>(1)</sup>	7440-48-4	13	25	35	65	90	70
Cobre <sup>(2)</sup>	7440-50-8	35	60	760	2100	10000 <sup>(a)</sup>	2000
Crômio total <sup>(1)</sup>	7440-47-3	40	75	150	300	400	50
Crômio hexavalente	18540-29-9	-	-	0,4	3,2	10	-
Mercurio	7439-97-6	0,05	0,5	1,2	0,9	7	1
Molibdênio	7439-98-7	<4	5	11	29	180	30
Níquel <sup>(4)</sup>	7440-02-0	13	30	190	480	3800	70
Nitrato (como N)	14797-55-8	-	-	-	-	-	10000
Prata <sup>(1)</sup>	7440-22-4	0,25	2	25	50	100	50
Selênio	7782-49-2	0,25	1,2	24	81	640	40
Zinco	7440-66-6	60	86	1900	7000	10000 <sup>(a)</sup>	1800

Imagem 4. CETESB – Valores orientadores para metais em solo e água subterrânea.

ser interferentes entre si, afetando o resultado de sua concentração para mais ou para menos.



Como exemplo temos:

- **Espectrometria de Emissão por Plasma Indutivamente Acoplado**

(ICP-OES): Ca, Mg, Fe, Al, Na.

- **Espectrometria de Massa por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS):** Ar, N, O, Fe, Ca.

Dos tipos de interferências, podemos ter:

- **Subestimação:** O teor do metal de interesse é subestimado, levando a resultados falsos negativos.
- **Sobrestimação:** O teor do metal de interesse é sobre-estimado, levando a resultados falsos positivos.
- **Imprecisão:** Os resultados das análises são inconsistentes e apresentam alta variabilidade.
- **Interferência espectral:** Picos de outros elementos podem mascarar o pico do metal de interesse.

Assim como as quantidades de metais na natureza são altas, as abordagens acerca do tema também são. A grande problemática não é a técnica, ensaio ou como quantificar um metal. Os testes empregados são bem consolidados e apresentam resultados confiáveis. A questão é que para os resultados serem confiáveis, algo em comum é necessário: **Coleta e amostragem confiáveis.**

## COLETA E AMOSTRAGEM PARA TESTES DE METAIS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

Imagine que você tem a missão de encontrar uma bola vermelha dentro de uma caixa com 20 outras não vermelhas. Talvez seja fácil se você possui uma boa visão. Melhor ainda se todas as outras bolas forem iguais entre si. Pretas por exemplo. Aqui o contraste entre cores nos auxilia. Agora imagine que muitas delas, ao invés de pretas, são laranjas e amarelas. Neste caso a missão fica mais complexa. Podemos dificultar a missão. Ao invés de 20, aumentar para 1000 o número de bolas. A missão é possível, mas demandará um maior tempo.

Vamos para outra missão: Contar o número de bolas vermelhas dentro uma caixa com um total 1000 bolas, sendo estas de diferentes cores possíveis, incluindo as de coloração laranja e amarela. Até aqui esse cenário é parecido com o da missão anterior, só que desta vez essa caixa está dentro de uma piscina de bolinhas cheia de todas as cores de bolas possíveis e em uma festa infantil.

Parece bem mais complicado, pois caso uma outra bolinha vermelha entre na caixa, como saber quem eram as originais ou mesmo se existia alguma bola vermelha dentro da caixa?

Esse cenário faz paralelo com a realidade na quantificação de um metal. Um metal de interesse pode ser sua bola vermelha, a caixa sua amostra e o ambiente ao seu redor uma grande piscina de bolinhas.

Como comentamos anteriormente, a queima de combustíveis fósseis libera metais no ar. O solo apresenta os mais diversos metais e em quantidades significativamente altas, assim como as águas naturais. O transporte da sua "caixa" de um sítio, poderia não ter

nenhuma esfera e pode facilmente chegar até um local de verificação com um risco muito alto de uma intrusa. Nesse real cenário a piscina de bolinha é muito grande e o número de "convidados" também. O quanto mais vedada for a caixa, menor a chances de erros na sua contagem. Melhor ainda se durante a contagem conseguirmos separar corretamente aqueles tons próximos ao vermelho.

Não adianta apenas termos um resultado, sem este ser um resultado confiável. Então mais do que métodos analíticos de contagem de bolas ou metais, procedimentos de coleta e amostragem são imprescindíveis.



Imagem 6. Coleta de água em campo.

Muitos dos problemas associados a desvios de resultados são por falsos-positivos oriundos de contaminação. Ao coletar-se uma água de um lago, uma poeira que adentra no frasco ou mesmo um frasco que originalmente não é destinado ao uso para envase de amostras, podem ser suficientes para resultados altos em um laudo analítico. Felizmente existem formas de garantir menores desvios e incertezas.

## ESTUDO DE DESVIOS DE RESULTADOS A PARTIR DE PROCESSOS DE

## AMOSTRAGEM

A ALS Canadá realizou um estudo sobre o impacto da precipitação de ferro na coprecipitação de outros metais em uma série de amostras de água subterrânea com alto teor de ferro. (<https://www.alsglobal.com/-/media/ALSGlobal/Resources-Grid/EnviroMail-06-Canada-Dissolved-Metals.pdf>).



### Sample bottle guide <sup>V1.8</sup>



#### Metals

#012



#### SAMPLE CONTAINER

• 60mL Plastic Bottle

#### ANALYTES

Metals - Dissolved or Total (60mL)

#### PRESERVATION

Nitric Acid (HNO<sub>3</sub>)  
Chill to <math>4^{\circ}\text{C}</math>

#### HOLDING TIMES

6 months, except  
Hg, Cations - 28 days



Imagem 7. Exemplo de guia de embalagens para amostras de água (Ensaio Metais) – ALS Australia.

O estudo encontrou perdas substanciais da maioria dos metais dissolvidos (em comparação com as concentrações de metais filtradas em campo), com perdas de até 100% em vários casos em que a filtração foi retardada (de 6 a 10 dias para exemplos nos grupos com piores cenários). Arsênio, chumbo e cádmio foram particularmente afetados pela coprecipitação, além da perda esperada de ferro. Para essas 5 amostras, as perdas de arsênio tiveram média superior a 80%, as perdas de chumbo tiveram média superior a 95% e as perdas de cádmio variaram significativamente por amostra, desde nenhuma perda até 97%. O impacto nos resultados da amostra pode ser claramente visto, com muitas das amostras de teste potencialmente tendo concentrações de metais-chave subestimadas por um fator de 10 a 100 vezes, caso as técnicas corretas de filtração em campo não fossem empregadas. Este estudo também destaca a necessidade de filtração em

## ALS Study: Lab Filtered vs Field Filtered Metals Results for 5 High-Iron GW Samples (Worst Affected Metals)

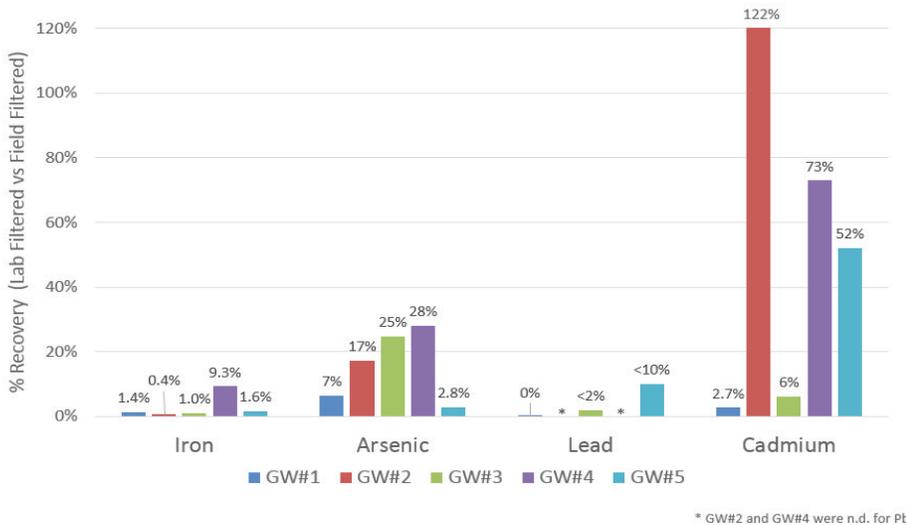


Imagem 8. Estudo ALS Canadá – Filtração em campo x Filtração em laboratório para resultados de metais em amostras com concentrações altas de ferro.

campo para a análise do ferro ferroso dissolvido.

## PREPARO DE MATERIAIS PARA ENVASE

Antes da amostra ser coletada, todos os equipamentos e aparatos devem ser limpos de forma minuciosa de acordo com os procedimentos internos estabelecidos e com orientações de procedimentos externos, como **USEPA e ISO** por exemplo. O laboratório é responsável por fornecer frascos e preservantes homologados que estejam livres de contaminação. Todos os materiais utilizados durante amostragem devem ser livres de metais e isso pode ser verificado nos resultados de controles de Brancos e em testes de amostragem de lotes de fornecedores de embalagens ou consumíveis.

O mesmo paralelo deve ocorrer com materiais e reagentes no laboratório, a fim de garantir a integridade do resultado

durante a realização do ensaio.

## AMOSTRAGEM

A amostragem é parte crucial para o processo analítico. A amostra representa estatisticamente o perfil quantitativo (concentração) na área de interesse, portanto o processo de amostragem nos fornece o ponto de partida para o ensaio. Os profissionais que realizam esse procedimento devem ser qualificados e treinados de acordo com o procedimento de coleta.

Idealmente, se possível, a amostragem deve ser feita contra o vento para minimizar riscos de contaminação. Para a determinação de **Metais dissolvidos**, as amostras devem ser filtradas em campo, com filtro de 0,45 µm. Após filtração, as amostras devem ser acondicionadas em gelo imediatamente.

Independente da determinação, seja ela para **Metais Totais** ou **Metais dissolvidos**, deve-se preservar a amostra com Ácido

Nítrico.

## PRESERVAÇÃO, CONTAMINAÇÕES E INTERFERENTES

Procedimentos para ensaios estabelecidos, como o USEPA na determinação de metais por ICP, levam em consideração formas de preservar as amostras coletadas em campo. Isso permite que possam ser analisadas com a menor perda possível de analitos e evitar possíveis riscos de contaminação.

A contaminação cruzada por metais é bastante comum. A quantidade de metais presentes em uma “simples poeira” pode gerar um falso positivo. Deve-se ter atenção durante todos os pontos de manuseio da amostra, desde a coleta/ transporte, até a conclusão do ensaio. Todas as etapas devem ter controles de qualidade e verificação rotineira. Emprego de materiais descontaminados e verificação de processos de limpeza em todo o processo são cruciais. Ainda assim, mesmo com todo o emprego de processos, prevenir essas contaminações é um grande desafio.

As principais fontes de contaminação incluem:

- **Os equipamentos de amostragem,**
- **Frascos,**
- **Materiais de laboratório (ex: luvas com talco),**
- **Reagentes e água deionizada.**

Outras fontes são a limpeza e acondicionamento inapropriado dos materiais utilizados, contaminação por material particulado oriundos de:

- Sujidades,
- Pó de fumaça de automóveis,
- Fumaça de cigarro,
- Coleta próxima a rodovias e quaisquer outras construções que

possam acumular sujeira,

- Manuseio inapropriado e não emprego de boas práticas de laboratório/amostragem.

A melhor forma de evitar a contaminação cruzada é evitar completamente a exposição da amostra com qualquer aparato que seja uma fonte de metais. Os dois fatores mais importantes que irão evitar/reduzir a contaminação são: **conhecimento e identificação das fontes de contaminação, e cuidado minucioso ao executar os procedimentos.** Entretanto, é sabido que uma melhor performance de execução está atrelada a um bom treinamento e experiência do profissional.

Quando todo o processo para um teste é realizado por um mesmo fornecedor de testes ambientais, há uma maior garantia na qualidade do resultado, pois um procedimento global é empregado e estabelecido em todas as pontas do processo. A rastreabilidade do processo como um todo é facilitada e há mais ferramentas para obtenção de checagens do resultado em caso de desvios. Quando há um apontamento, hipótese ou verificação de desvio de um resultado, a checagem de todo o processo se torna mais complexa. Nestes casos, geralmente a garantia se dá apenas em uma ponta do processo. Nesse quesito, o ensaio laboratorial é a ponta sob maior olhar de verificações pontuais dos resultados, pelo emprego de controles mais restritivos. Há possibilidade de ensaios em duplicatas ou reensaio no laboratório para uma mesma amostra. Os resultados tendem a corroborar com o resultado prévio. Na outra ponta, da coleta até o recebimento, temos um outro cenário. Novas coletas e/ou um novo transporte não garantem a condição inicial da amostra anterior. O perfil do ambiente tende a ser muito variável e sujeito a afetar o perfil

do local de coleta inicial, refletindo assim em novas amostras que não representam a amostra anterior. Possíveis contaminações podem ser detectadas por brancos de transporte e de coleta. Estes permitem traçar um paralelo com a condição de amostragem inicial. Em casos de erros humanos a verificação se torna cada vez mais complexa, se tornando menos rastreável à medida que o número da quantidade de dados para validação estatística do processo é mais escasso.

Em todos os âmbitos o rastreamento é complexo, mas possível, se os procedimentos forem empregados. Em caso de recebimento de amostras/coleta por terceiros para encaminhamento ao laboratório de ensaio, não há garantias do emprego do processo, caso não haja existência de dados ou ferramentas de verificação pelo remetente. O recebimento em frascos diferentes dos utilizados por um prestador de serviço analítico ou mesmo questões como: **equipamentos de coleta divergentes do sugerido, utilização de preservações errôneas, bem como tempos de recebimento de amostras fora do tempo ideal para realização do ensaio com maior confiança (holding-time),** tornam todo o processo passível de desvio, mesmo apresentando resultados analíticos confiáveis por parte de um laboratório. Os resultados são confiáveis pelas quantificações, mas não são condizentes com a realidade do local sob avaliação. O ensaio é aprovado, mas a amostra não é representativa.

Nesse aspecto uma forma de avaliar um resultado sob a ótica do processo fora do laboratório é pelo histórico do local. Um histórico não garante se houve um erro analítico, mas auxilia na análise de possíveis resultados pontuais e com possíveis desvios de interferências. Afinal, não é tão simples contar o número

de bolas específicas em uma grande piscina de bolinhas, mesmo quando já a conhece. A complexidade aumenta quando o cenário é quantificar metais quando não se conhece as águas onde estão presentes.

## ALS AMBIENTAL BRASIL

No Brasil são realizados ensaios voltados para quantificação acreditada (INMETRO) de metais em:

- **Água bruta,**
- **Água tratada,**
- **Água salina/salobra**
- **Água residual,**
- **Água superficial,**
- **Água subterrânea,**
- **Efluentes**
- **Solos e Resíduos Sólidos**

Além dos diversos tipos de ensaios para metais, presentes em nossos serviços, possuímos equipes para coleta e amostragem. De uma ponta a outra, atrelamos procedimentos visando complementar toda a cadeia dos testes para metais e obtenção de um resultado mais assertivo.

Caso queira tirar dúvidas ou verificar se possuímos um serviço que atenda a sua necessidade, entre em contato.



## Referências e Imagens

1. <https://www.scielo.br/j/esa/a/GBKj7cmvRQKMJVdv7tSc5TQ/>
2. <https://www.ecycle.com.br/>
3. [https://www.academia.edu/11280637/Ciclo\\_de\\_Vida\\_dos\\_Metais](https://www.academia.edu/11280637/Ciclo_de_Vida_dos_Metais)
4. <https://www.scielo.br/j/qn/a/wD6LnDq9knm676CJxpczLDy/>
5. Resolução CONAMA nº 420/2009: [URL inválido removido]
6. Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea - CETESB: <https://cetesb.sp.gov.br/solo/valores-orientadores-para-solo-e-agua-subterranea/>
7. Critérios de Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo - ABAS: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/download/22331/14674/80607>
8. <https://www.alsglobal.com/-/media/ALSGlobal/Resources-Grid/EnviroMail-06-Canada-Dissolved-Metals.pdf>
9. Sample bottle guide - ALS Australia
10. <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-icp-oes/icp-oes-instruments/5900-icp-oes>
11. <https://www.creative-chemistry.org.uk/gcse/keyideas/periodic-table/metals-and-non-metals>

### UNIDADES DE ANÁLISES AMBIENTAIS

#### São Paulo

Rua Galatéia, 1824  
São Paulo  
+55 11 4082-4300

#### Rio de Janeiro

Rua General Argolo, 45  
Rio de Janeiro  
+55 21 3845-0629

#### Minas Gerais

Rua Clemente Aníbal Branco, 185  
Contagem  
+55 31 3045-8400

#### Bahia

Av. Santos Dumont, 7595  
Lauro de Freitas  
+55 71 3418-2555

Para mais informações sobre estes e outros diversos parâmetros analisados em nossas unidades ambientais, entre em contato com **Fabiana Imagawa**, a Gerente Técnica da ALS Ambiental para a América Latina.

 [fabiana.imagawa@alsglobal.com](mailto:fabiana.imagawa@alsglobal.com)

A ALS fornece uma ampla gama de serviços de testes especializados que abrangem todas as etapas do ciclo de vida do seu projeto. Visite o site [alsglobal.com](https://www.alsglobal.com) para obter mais informações sobre nossos serviços e especialidades.

ALS right solutions. right partner. © Copyright 2024 ALS Limited. All rights reserved.

[alsglobal.com](https://www.alsglobal.com)