

**ESTABELECIMENTO DE UM PROTOCOLO ANALÍTICO
DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE SOLOS
PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS
E SUA APLICAÇÃO EM UM
ESTUDO DE CASO**

GILSON ALVES QUINÁGLIA

**Dissertação de Mestrado apresentada
ao Departamento de Saúde Ambiental
da Faculdade de Saúde Pública da
Universidade de São Paulo para
obtenção de Grau de Mestre.**

Área de concentração: Saúde Ambiental

Orientadora: Prof^ª. Dra. Dorothy C.P. Casarini

São Paulo

2001

Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, por processos fotocopiadores.

Assinatura:

Data:

AGRADECIMENTOS

À **Prof^a Dra. Dorothy C. P. Casarini**, o mais profundo agradecimento pela orientação neste trabalho, por me direcionar às pesquisas científicas, pelas inúmeras palavras de confiança, incentivo e, pelo apoio recebido em todos os momentos decisivos que me fez progredir continuamente.

À **Prof^a Dra. Elizabeth de Oliveira** do Instituto de Química–USP, pela co-orientação nas pesquisas de química analítica, por ceder a estrutura do laboratório do Instituto de Química para execução das análises e, pelo estímulo e apoio.

À **Prof^a Dra. Wanda Risso Günther** do Departamento de Saúde Ambiental da Faculdade de Saúde Pública pelas sugestões e atenção.

À **Dra. Cacilda Jiunko Aiba**, Gerente de Divisão–DAA (CETESB) pelos conselhos, pelas sugestões e pela autorização para viabilizar este trabalho.

Ao **Químico Francisco Jorge Ferreira**, Mestre em Química Analítica e Gerente de Setor–DAAI (CETESB), pelo encorajamento de seguir os caminhos da pesquisa científica, pelas palavras de apoio, incentivo e por permitir a viabilização deste trabalho.

Ao **Prof. Dr. José Eduardo Bevilacqua** (CETESB) pelo incentivo e colaboração.

Ao **Prof. Dr. Jaim Lichtig** (USP) pelo apoio e incentivo.

Ao **Eng^o. Cláudio Luiz Dias** (CETESB), pela participação na coletas das amostras de solos, pelo suporte nos trabalhos de campo e pela grande colaboração neste trabalho como um todo.

Ao **Químico Sandro Roberto Tomaz** (CETESB), pela importância fundamental no acompanhamento de todas as etapas analíticas deste trabalho, principalmente nas discussões técnicas.

Ao **Químico Lisindo Roberto Coppoli** (CETESB), pela ajuda no aprimoramento gráfico deste trabalho, nas questões de informática e outras colaborações.

À **Biól. Mara Gaeta Lemos** (CETESB), pela colaboração, sugestões e apoio à este trabalho.

À **Dra. Alice Sakuma, Quím. Carmem Sílvia Kira, e Quím. Isaura Akemi Okada** (INSTITUTO ADOPLHO LUTZ) pela colaboração e apoio.

Aos colegas de trabalho da CETESB, **Gláuco Tavares Carmona, Adriano e José Roberto Costa** pelo suporte, colaboração e apoio.

À todos os colegas de trabalho do setor de Química Inorgânica e da CETESB, que me incentivaram, apoiaram e valorizaram este trabalho.

À minha esposa e família pela compreensão, carinho e incentivo durante este percurso.

RESUMO

Os objetivos desta pesquisa foram estabelecer um protocolo analítico de preparação de amostras de solos para avaliação ambiental para determinação de metais e sua aplicação em um estudo de caso para avaliação dos níveis de metais em 4 cenários de uso e ocupação de solos (área de proteção máxima, área agrícola, área industrial e área residencial) no município de Paulínia-SP.

As ações de controle, através da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), para a manutenção da qualidade e preservação dos solos impactados pelas atividades antrópicas tornam-se essenciais para a saúde pública. Por isso, a CETESB está propondo a adoção de valores orientadores para proteção da qualidade dos solos, com o objetivo de prevenir e controlar a poluição deste compartimento ambiental e das águas subterrâneas.

O município de Paulínia-SP foi selecionado para esta pesquisa, porque a CETESB vem fazendo levantamentos ambientais no município objetivando propor uma nova forma de licenciamento, considerando a capacidade de suporte de diversos meios: ar, água superficial, água subterrânea e solo. A cidade de Paulínia tem sofrido a expansão de seu parque industrial e cada vez mais será necessária a exploração de água subterrânea para abastecimento público e industrial, em função da escassez e da qualidade das águas superficiais disponíveis já que estão comprometidas.

Na revisão bibliográfica desta pesquisa, muitas metodologias para preparação de solos para determinação de metais foram apresentadas, onde podemos destacar os métodos de extração de metais em solos para fins agrícola (fertilidade e biodisponibilidade às plantas) e frações trocáveis (*exchangeable*). A maioria desses métodos tem pouca aplicação para a avaliação do impacto da atividade antrópica na

qualidade do solo. Portanto, para o protocolo analítico foram testados dois métodos USEPA-3051 e USEPA-3052(modificado), com diferentes misturas ácidas. Os metais estudados foram As, Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V e Zn e foram determinados pelas técnicas espectrométricas de ICP-OES, EAA-Chama, EAA-Forno de Grafite e EAA-Geração de Vapor Frio.

Na comparação, os dados estatísticos das determinações demonstraram não haver diferenças significativas entre os dois métodos na eficiência de solubilização dos metais em solos. Deste modo, o método recomendado para o protocolo analítico foi o método USEPA-3051, por ser mostrar mais adequado, reconhecido internacionalmente e adotado oficialmente pela EPA - Agência Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency*) para determinação de metais em solos.

O protocolo analítico proposto neste estudo disponibilizará um procedimento seguro e confiável aos pesquisadores, agentes de saúde, agências ambientais e demais interessados a fim de permitir comparações de determinações de metais em solos efetuadas por diferentes laboratórios.

Na aplicação do protocolo analítico aqui proposto em um estudo de caso, verificou-se de um modo geral, que as concentrações de metais nos diferentes cenários de uso e ocupação de solo estudados ficaram abaixo ou próximo dos valores de referência de qualidade, sendo que alguns resultados no cenário industrial e residencial mostraram-se acima dos valores de referência de qualidade. Entretanto, os resultados em todos os cenários apresentaram-se abaixo dos valores de alerta e intervenção.

SUMMARY

The objectives of this research were to establish an analytical protocol for preparation of environmental soils for metal determination and its application in a case study for the evaluation of the metal levels in 4 landuse and occupation sceneries (area of maximum protection, agricultural area, industrial area and residential area) in the City of Paulínia-SP.

The actions of control through the Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) for the maintenance of the quality and preservation of soils due to the antropic activities become essential for the public health. Therefore, the CETESB is considering the adoption of guidelines for protection of soil quality with the objective of preventing and controlling the environmental pollution of soil and groundwaters.

The City of Paulínia-SP was selected for this research because the CETESB has been making environmental survey in the city with the objective of considering a new form of licensing by using the support capacity for diverse compartments such as air, superficial water, groundwater and soil. The Paulínia County undergone the expansion of its industrial park and will be more necessary the exploitation of groundwater for public and industrial supply in function of the scarcity and the quality of available superficial waters already compromised.

In the bibliographical review of this research, many methodologies for preparation of soils for metal determination were presented from which we can highlight metal extraction in soil for agricultural purpose such as fertility and bioavailability to the plants and exchangeable fractions.

The majority of these methods has little application for the impact evaluation of the anthropic activity in the quality of the soil. Therefore, for the analytical protocol two USEPA-3051 methods were tested and USEPA-3052(modified) with different acid mixtures. The metals studied were As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V and Zn and were determined by spectrometric techniques such as ICP-OES, AAS-Flame, AAs-Graphite Furnace and AA-S Cold Vapor.

Upon comparison, the statistical data of the determinations demonstrated that there were no significant differences between the two methods in the efficiency of solubilization of metals in soils. In this way, the recommended method for the analytical protocol was the USEPA-3051 method being demonstratedly adequate, internationally recognized and officially adopted for the United States through the EPA (Environmental Protection Agency) for metal determination in soils.

The analytical protocol proposed in this study will provide a safe and reliable procedure for researchers, health agents, environmental agencies and other interested in order to compare results of metals determination in soils from different laboratories.

In the application of the analytical protocol proposed here in a case study, it was generally verified that the studied metal concentrations in the 4 landuse and occupation sceneries were below or approximately to the reference values of quality with some results in the industrial and residential sceneries being above of the those values of quality reference. However, the results in all the sceneries were below the values of alert and intervention.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	ii
LISTA DE SIGLAS	iv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 LEGISLAÇÕES	5
3.2 REQUISITOS PARA EXECUÇÃO DE ANÁLISES DE SOLOS	14
3.2.1 Definições de limites de detecção em espectrometria.....	14
3.2.2 Análise de traços e ultra-traços.....	22
3.2.3 Metodologia de preparação de amostras de solos	22
3.2.4 Tratamentos preliminares	27
3.3 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE SOLOS	28
3.3.1 Extração com CaCl ₂	29
3.3.2 Preparação de amostras assistida por microondas	31
3.3.3 Amostragem por suspensão (<i>Slurry Sampling</i>).....	34
3.3.4 Extração com sistema fechado (bombas)	37
3.4 OUTRAS TÉCNICAS PARA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE SOLOS.....	38
3.4.1 Elementos extraíveis por acetato de amônio.....	39
3.4.2 Elementos extraíveis pelo Método do Mehlich III	39
3.4.3 Elementos extraíveis por DTPA.....	40
3.4.4 Elementos trocáveis.....	41
3.5 TERMINOLOGIAS SOBRE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS SÓLIDAS	44
3.6 MÉTODOS CLÁSSICOS DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE SOLOS	45
3.6.1 Decomposição por fusão em amostras inorgânicas.....	45
3.6.2 Digestão de amostras em recipientes selados sob pressão.....	47
3.6.3 Método por perda por ignição em amostras de solo orgânico em cadinhos de platina.....	48
3.6.4 Digestão em chapa de aquecimento	48
3.6.5 Preparação de amostras de solos por microondas	50
3.7 PROPRIEDADES DOS ÁCIDOS MINERAIS E SUAS MISTURAS	57
3.8 EFEITOS DE METAIS NA SAÚDE PÚBLICA E OCORRÊNCIA EM SOLOS	66
3.9 MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS DE ANÁLISES.....	80
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	87
4.1 METODOLOGIA	87
4.2 ÁREA DE ESTUDO	88
4.2.1 Seleção das áreas para amostragem de solo	88
4.2.2 Classificação dos solos coletados em Paulínia	96

4.3 PROTOCOLO ANALÍTICO	98
4.3.1 Preservação e acondicionamento de amostras de solos.....	98
4.3.2 Método selecionado de preparação de amostras de solo assistida por microondas	99
4.3.3 Materiais de referência certificado.....	103
5 RESULTADOS	105
5.1 AMOSTRAGEM E PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS DE SOLOS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS	105
5.1.1 Procedimento de amostragem para avaliação de qualidade.....	105
5.1.2 Preservação das amostra e tratamento de frascaria e equipamento.....	107
5.1.3 Equipamentos de coleta	109
5.1.4 Procedimentos de campo para amostra composta.....	111
5.1.5 Procedimentos analíticos	113
5.1.6 Etapas analítica dos procedimentos de coleta	114
5.1.7 Etapas de preparação das amostras de solos.....	116
5.2 ESTUDO DE CASO: AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE METAIS NOS DIFERENTES CENÁRIOS DE USO E OCUPAÇÃO DE SOLOS DE PAULÍNIA-SP.....	120
6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	123
6.1 CORRELAÇÕES ENTRE A TEXTURA DOS SOLOS E A CONCENTRAÇÃO DE METAIS.....	124
6.2 COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS A E B.....	124
6.3 ESTUDO DE CASO	143
7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	147
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	149
ANEXO A: PROTOCOLO ANALÍTICO DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE SOLO.....	155

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores para t - estatístico (<i>student</i>).....	17
Tabela 2 - Comparação de limites de detecção instrumental em espectrometria atômica.....	21
Tabela 3 - Comparação da eficiência de extração em solos.....	30
Tabela 4 - Ponto de ebulição de alguns fluoretos voláteis.....	63
Tabela 5 - Concentração de metais na litosfera e nos solos.....	79
Tabela 6 - Preservação e acondicionamento de amostras de solos.....	98
Tabela 7 – Limites de detecção dos metais para os métodos 3051 e 3052.....	102
Tabela 8 - Preservação e acondicionamento de amostras de solos.....	107
Tabela 9 - Resultados da análise granulométrica.....	119
Tabela 10 - Resultados das concentrações de metais nos 4 cenários de uso e ocupação de solos utilizando o Método A.....	121
Tabela 11 - Resultados das concentrações de metais nos 4 cenários de uso e ocupação de solos utilizando o Método B (Modificado).....	122
Tabela 12 - Resultados de teste <i>t-student</i> e teste F.....	127
Tabela 13 - Recuperação de MRC 2709 - Método A (3051 EPA).....	132
Tabela 14 - Recuperação de MRC 2710 - Método A (3051 EPA).....	133
Tabela 15 - Recuperação de MRC 2711 - Método A (3051 EPA).....	134
Tabela 16 - Recuperação de MRC 2709 - Método B (3052 EPA) modificado.....	135
Tabela 17 - Recuperação de MRC 2710 - Método B (3052 EPA) modificado.....	136
Tabela 18 - Recuperação de MRC 2711 - Método B(3052 EPA) modificado.....	137

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cenário industrial 1.....	90
Figura 2 - Cenário industrial 2.....	90
Figura 3 - Cenário industrial 3.....	90
Figura 4 - Cenário agrícola 1.....	91
Figura 5 - Cenário agrícola 2.....	91
Figura 6 - Cenário agrícola 3.....	91
Figura 7 - Cenário área de proteção máxima 1 (APM).....	92
Figura 8 - Cenário área de proteção máxima 2 (APM).....	92
Figura 9 - Cenário área de proteção máxima 3 (APM).....	92
Figura 10 - Cenário Residencial 1.....	93
Figura 11 - Cenário Residencial 2.....	93
Figura 12 - Cenário Residencial 3.....	93
Figura 13 - Mapa do local de coleta de solos no município de Paulínia-SP.....	94
Figura 14 - Mapa pedológico de Paulínia-SP.....	95
Figura 15 - Materiais de coleta.....	115
Figura 16 - Limpeza do local de coleta.....	115
Figura 17 - Utilização de trado.....	115
Figura 18 - Deposição das amostras em caixas plásticas.....	115
Figura 19 - Remoção da amostra de solo do trado.....	116
Figura 20 - Acondicionamento das amostras de solo e preservação.....	116
Figura 21 - Uso de EPI.....	117
Figura 22 – Espátulas e material para identificação.....	117
Figura 23 - Cápsulas de porcelana.....	117
Figura 24 - Estufa para secagem das amostras de solos.....	117

Figura 25 - Transferência da amostra para gral de ágata.....	117
Figura 26 - Gral de ágata para moagem e homogeneização de amostra.....	117
Figura 27 - Peneiras de aço inox com malha de 2,0 mm (10 mesh).....	118
Figura 28 - Peneira contendo a amostra de solo.....	118
Figura 29 - Aspecto granulométrico da amostra de solo peneirada.....	118
Figura 30 - Amostras acondicionadas nos frascos de polietileno.....	118
Figura 31 - Descontaminação dos balões volumétricos (protonação).....	118
Figura 32 - Aspecto das amostras de solos digeridas com HNO₃.....	118
Figura 33 - Mapa da região metropolitana de Campinas.....	120
Figura 34 - Comparação das concentrações para materiais de referência.....	138

LISTA DE SIGLAS

- ACS** - Analytical Chemistry Society (Sociedade de Química Analítica).
- APM** - Área de Proteção aos Mananciais.
- AWWA** - American Water Works Association (Associação Americana de Trabalho com Água).
- CETESB** - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental.
- CRM** - Certified Reference Material (Material de Referência Certificado).
- DTPA** - Ácido Dietilenotriamino Pentacético.
- EAA-CHAMA** - Espectrometria de Absorção Atômica por Chama.
- EAA-FG** - Espectrometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite.
- EAA-GH** - Espectrometria de Absorção Atômica por Geração de Hidretos.
- EAA-VF** - Espectrometria de Absorção Atômica por Geração de Vapor Frio.
- EPA** - Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental).
- ICP-MS** - Inductively Couple Plasma and Mass Spectrometry (Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente).
- ICP-OES** - Inductively Couple Plasma Optical Emission Spectrometer (Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente).
- IUPAC** - International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada).
- LD** - Limite de Detecção.
- LDI** - Limite de Detecção Instrumental.
- LDM** - Limite de Detecção do Método.
- LQ** - Limite de Quantificação.
- MRC** - Material de Referência Certificado.
- NIST** - National Institute of Standard and Technology (Instituto Nacional de Padronização e Tecnologia).
- PTFE** - Politetrafluoretileno (Teflon[®]).
- SRM** - Standard Reference Material (Material Padrão de Referência).
- SW** - Solid Waste (Resíduo Sólido).

USEPA - United States Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos).

1 INTRODUÇÃO

O solo, como recurso natural básico, suporta múltiplas funções ou serviços aos seres vivos, em geral, e ao homem, em particular, constituindo-se em:

- Componente fundamental dos ecossistemas e dos ciclos naturais;
- Reservatório de água;
- Suporte essencial do sistema agrícola;
- Espaço para as atividades humanas e para disposição dos resíduos gerados.

Para que o solo mantenha as múltiplas capacidades de suporte dos sistemas naturais e agrícolas, é fundamental que as suas características estruturais permaneçam em equilíbrio com os diversos sistemas ecológicos.

Nas últimas décadas, a preocupação com os processos de contaminação antrópica do solo por metais vem crescendo, à medida que se verificam, principalmente, que atividades industriais e agrícolas lançam resíduos líquidos e sólidos diretamente no solo sem tratamento adequado, contaminando áreas e pondo em risco a qualidade do solo e das águas subterrâneas, limitando o seu uso e constituindo um risco imediato ao meio ambiente e à saúde pública.

Nos últimos anos, o uso das águas superficiais vem se tornando cada vez mais problemático, principalmente devido à contaminação resultante da poluição. Deste modo, a exploração de água subterrânea torna-se uma importante alternativa ao abastecimento público de água. Atualmente, 71,6% dos municípios do Estado de São Paulo são total ou parcialmente abastecidos por águas subterrâneas (CETESB 2001).

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, de acordo com a legislação vigente no Estado de São Paulo (Decretos nº 8468/76 e nº 32955/91), tem a atribuição de prevenir e controlar a poluição dos solos e das águas subterrâneas (CETESB 1999).

Esta pesquisa estabeleceu e apresenta um protocolo analítico que padroniza as diretrizes para preparação de amostras de solos para determinação de metais por técnicas espectrométricas, com o objetivo de analisar os solos no Estado de São Paulo.

O estabelecimento de um protocolo analítico para preparação de amostras de solos para determinação de metais é importante para que os resultados obtidos entre diferentes laboratórios possam ser comparados.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

- a) Estabelecer um protocolo analítico de preparação de amostras de solos para determinação de metais.

- b) Avaliar este protocolo em um estudo de caso em 4 cenários de uso e ocupação do solo (área de proteção máxima, residencial, agrícola e industrial), do município de Paulínia.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Solo é definido como sendo o material que compõe a parte superficial do planeta Terra, constituído por horizontes (camadas) de compostos minerais e/ou orgânicos. É resultante da alteração e evolução de um material original (rocha ou mesmo outro solo), diferindo deste por características físicas, químicas, morfológicas, mineralógicas e biológicas (ABNT 1987).

As principais atividades antrópicas que poluem o solo são:

- **Atividades urbanas:** efluentes e resíduos sólidos domiciliares provenientes de centros urbanos, na medida em que são depositados no solo sem nenhum controle ambiental, fazendo com que os lixiviados produzidos e não recolhidos para posterior tratamento, contaminem os solos e as águas subterrâneas.
- **Atividades industriais:** efluentes e resíduos sólidos industriais que são lançados diretamente nos solos, os processos das indústrias químicas, de celulose, de curtumes, siderúrgicas e metalúrgicas, de atividade mineral, de tintas, entre outras, são fontes prioritárias de contaminação do solo. Nestas atividades destacam-se os metais, que são objetos deste estudo.
- **Atividades agroindustriais:** efluentes gerados pela agroindústria, os quais têm importante contribuição ao risco de contaminação do solo, considerando o uso de pesticidas e adubos, que além de conterem substâncias perigosas, podem provocar acidez no solo, favorecendo a mobilidade de metais. Sistemas de irrigação que fazem uso de esgoto doméstico ou a aplicação de lodo de esgotos sem critério contribuem para a poluição do solo.

A concentração de metais pesados nos solos pode afetar a qualidade das águas subterrâneas, ser um risco à saúde pública devido à exposição humana de forma direta e indireta em áreas industriais, urbanas e agrícolas contaminadas, e comprometer áreas de proteção ambiental (CASARINI 1997).

Os efeitos da contaminação do solo têm sido pouco investigados e, ainda não está definida uma política de proteção da qualidade e controle da contaminação do solo no Estado de São Paulo. No entanto, a CETESB adotou Valores Orientadores sobre Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas (CETESB 2001a). A função destes valores numéricos é prover uma orientação quantitativa no processo de avaliação da qualidade do solo e das águas subterrâneas, bem como fornecer subsídios ao controle de áreas contaminadas e suporte à decisão sobre a urgência e meta de remediação, visando à proteção da saúde humana (CASARINI 2000).

3.1 Legislações

Nas legislações Federal e do Estado de São Paulo estão bem definidos os critérios e padrões para a proteção da qualidade do ar, das águas superficiais, assim como critérios e normas para controle da poluição por resíduos sólidos, entretanto, o mesmo não ocorre para os solos e águas subterrâneas. Em âmbito Nacional e Estadual, encontram-se em vigor as seguintes legislações:

Legislação Federal

- **Constituição 1988: Capítulo IV** (BRASIL 1994).

Art.225. Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao

poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.

Lei 6.766/79 - Parcelamento do solo (BRASIL 1994).

Art 3. Não permite o parcelamento do solo nas áreas contaminadas.

- **Lei 6.938/81 - Política Nacional de Meio Ambiente (BRASIL 1994).**

Art 2. Define a recuperação de áreas degradadas como um objetivo desta política.

Art 4. Obriga o poluidor a recuperar e/ou indenizar os danos causados.

Art 6. Define os órgãos estaduais e municipais responsáveis.

- **Lei 7347/85 - Ação Civil Pública Responsabilizando por Danos Ambientais (BRASIL 1994).**

Art 5. A ação pode ser proposta pelo Ministério Público (Federal, Estadual ou Municipal).

Art 6. Qualquer pessoa pode iniciar uma Ação Pública.

Legislação Estadual

- **Constituição 1989: Capítulo IV (SÃO PAULO 1999).**

Art 193. Define a política ambiental e as atribuições da CETESB com as seguintes metas:

Inc. XIV. Promover medidas judiciais e administrativas de responsabilização dos causadores de poluição ou de degradação ambiental.

Inc. XX. Controlar e fiscalizar obras, atividades, processos produtivos e empreendimentos que, direta ou indiretamente, possam causar degradação do meio ambiente, adotando medidas preventivas ou corretivas e aplicando as sanções administrativas pertinentes.

Art 206. As águas subterrâneas, reservas estratégicas para o desenvolvimento econômico-social e valiosas para o suprimento de água às populações, deverão ter programa permanente de conservação e proteção contra poluição e superexploração, com diretrizes em lei.

- **Lei 997/76 – Estabelece a Política de Controle de Poluição Ambiental para Solos, Água e Ar (SÃO PAULO 1999).**

Art 2. Considera poluição do meio ambiente como sendo, a presença, o lançamento ou a liberação, nas águas, no ar ou no solo, de toda e qualquer forma de matéria ou energia, com intensidade, em quantidade, de concentração ou com características em desacordo com as que forem estabelecidas em decorrência desta Lei, ou que tornem ou possam tornar as águas, o ar ou solo:

I – impróprios, nocivos ou ofensivos à saúde;

II – inconvenientes ao bem-estar público;

III – danosos aos materiais, à fauna e à flora;

IV – prejudiciais à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Art 3. Proíbe o lançamento ou liberação de poluentes nas águas, no ar ou no solo.

Art 13. Autoriza o Poder Executivo a determinar medidas de emergência, a fim de evitar episódios críticos de poluição ambiental ou impedir sua continuidade, em casos de grave e iminente risco para vidas humanas ou recursos econômicos.

- **Decreto 8468/76 – Regulamenta a Lei 997 (SÃO PAULO 1999).**

Título I – Art 5 e 6. Definem como atribuição da CETESB controlar a poluição dos solos e das águas.

Título IV – Art 51 – 56. Específicos para poluição do solo (forma de utilização do solo para disposição de resíduos, transporte e destino final, entre outros).

- **Lei 6134/88 – Sobre a Preservação dos Depósitos Naturais de Águas Subterrâneas (SÃO PAULO 1999).**

Art 4. Define a CETESB como agência responsável pelo controle e proteção da qualidade dos aquíferos.

Art 5. Estabelece penalidades ao poluidor.

- **Decreto 32955/91 – Regulamenta a Lei 6134 (SÃO PAULO 1999).**

Art 16. Estabelece o adequado transporte e disposição de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos provenientes de quaisquer atividades, os quais somente poderão ser transportados ou lançados se não poluírem águas subterrâneas.

Art 17. Estabelece regras de disposição de resíduos e obriga o responsável pelo empreendimento, a monitorar e remediar as águas subterrâneas, conforme plano aprovado pela CETESB.

Art 20. Define as áreas de proteção de águas subterrâneas.

- **Lei 775092 – Estabelece a Política Estadual de Saneamento (SÃO PAULO 1999).**
- **Resolução 18/89 SMA – Plano de Recuperação para Áreas de Mineração (SÃO PAULO 1999).**
- **Lei 5.597/87 – Estabelece o Zoneamento Industrial de São Paulo (SÃO PAULO 1999).**
- **Lei 7663/91 – Estabelece a Política de Gerenciamento Integrado de Recursos Hídricos (SÃO PAULO 1999).**
- **Lei 9034/94 – Dispõe Sobre o PERH, Divisão do Estado em 22 UGRHIs (SÃO PAULO 1999).**

De acordo com a legislação vigente no Estado (Decretos no 8468/76 e no 32955/91), a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, CETESB, tem a atribuição de prevenir, controlar e gerir as políticas relacionadas à poluição dos solos do Estado, bem como estabelecer os critérios e padrões de qualidade para solos e águas subterrâneas (CETESB 1997).

Sendo assim, a adoção de valores de referência de qualidade e de intervenção foram adotados pela CETESB, a fim de prevenir a contaminação e controlar as áreas contaminadas, com os seguintes objetivos:

- Conhecer as concentrações naturais dos elementos legislados, principalmente os metais, para avaliação da qualidade de solos e águas subterrâneas;
- subsidiar uma política de prevenção que defina ações para adequação da quantidade de poluentes aplicados em futuras destinações finais no solo;
- subsidiar uma política de gerenciamento de áreas contaminadas, a fim de controlar os riscos à saúde humana e ambiental (CETESB 2001).

A metodologia adotada pela CETESB para os valores orientadores utilizou a metodologia holandesa, com incorporação de outros critérios utilizados na França, Canadá, Alemanha e Estados Unidos (CETESB 2001). A adequação dessas metodologias internacionais, para as condições do Estado de São Paulo, teve como um dos principais pontos, a caracterização de diferentes tipos de solos do Estado e a utilização de condições populacionais e ambientais próprias.

Foi portanto adotado o **Sistema RAI**, onde:

- **R** é o valor de referência de qualidade, que indica o nível de qualidade para um solo considerado limpo ou a qualidade natural das águas subterrâneas, o qual é estabelecido com base em resultados de análises químicas e físicas de solo e águas subterrâneas;

- **A** é o valor de alerta, que indica a alteração das propriedades funcionais e, quando excedido, requer investigações detalhadas e monitoramento, adotado como as concentrações que causam fitotoxicidade;
- **I** é valor de intervenção, que indica o limite de contaminação acima do qual, existe risco à saúde pública, requerendo alguma forma de intervenção na área, derivado através do modelo matemático de exposição humana para análise de risco (CETESB 1999).

A contaminação do solo e das águas subterrâneas por metais e outras substâncias tóxicas e perigosas é um problema crítico em muitos países. O acúmulo de metais nos solos, resultante das atividades humanas, vem ocorrendo desde muitos séculos.

Muitos países como Holanda, Estados Unidos, Alemanha, Canadá, Inglaterra, França, entre outros, têm utilizado listas de valores orientadores (critérios numéricos), a fim de subsidiar as decisões de controle e análise de risco (CASARINI 2000).

O Quadro 1, apresenta os valores orientadores de intervenção para metais no solo, adotados para o Estado de São Paulo, e em diferentes países, com os respectivos valores de referência de qualidade para o Estado de São Paulo para diferentes cenários de usos e ocupações de solos:

Quadro 1 - Valores orientadores de intervenção para metais no solo, propostos para o Estado de São Paulo, e adotados em diferentes países, com os respectivos valores naturais para o Estado de São Paulo para diferentes usos e ocupações de solos (mg.kg^{-1}).

Metal	Valores De Referência de qualidade para o Estado de São Paulo	Valores de Intervenção Internacionais																					
		Estado de São Paulo				Holanda	Lista de Berlim (Alemanha)					Sistema Eilkman-Kloke (Alemanha)				Canadá (Federal)			Inglaterra		França		
		APM	Agríc.	Resid.	Indust.	M	Ia	Ib	II	III	Jardim	Parque	Agríc.	Industr.	Agríc.	Resid.	Indust.	A	B	C	D	E	
As	3,50	50	55	140	300	55	10	7	20	40	80	80	50	200	20	30	50	10	40	40	100	200	
Ag	0,25	15	20	50	100	--	--	--	--	--	--	--	--	--	25	50	--	--	20	50	100		
Ba	75	230	300	800	1100	625	--	--	--	--	80	80	50	200	750	500	2000	--	--	200	400	1000	
Cd	<0,50	2	3	9	11	12	2	1,5	10	20	5	15	5	20	3	5	20	3	15	4	10	20	
Co	13	30	40	120	160	240	100	100	200	300	--	--	--	--	40	50	300	--	--	30	60	150	
Cr	40	200	250	700	2000	380	150	100	400	800	350	600	500	800	750	250	800	600	1000	300	750	1500	
Cu	35	1000	1100	5000	7000	190	200	100	500	600	200	600	200	2000	150	100	500	--	50	200	500	1000	
Hg	0,05	15	20	60	130	10	0,5	0,5	1	10	20	15	50	50	0,8	2	10	1,0	2,0	2	5	10	
Mo	<25	40	50	150	200	200	5	10	40	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	8	20	40	
Ni	13	400	450	1700	2700	210	200	50	250	300	200	250	200	500	150	100	500	20	20	100	250	500	
Pb	17	100	140	350	800	530	100	100	500	600	1000	2000	1000	2000	375	500	1000	500	2000	200	500	1000	
Sb	<0,50	4,0	5,0	20,0	25,0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	20	20	40	--	--	--	--	--	
Se	0,25	--	--	--	--	--	--	--	--	--	10	50	10	70	2	3	10	--	--	20	50	100	
V	275	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	200	200	--	3	6	200	500	1000	
Zn	60	500	500	1000	1500	720	500	300	2000	3000	600	3000	600	3000	600	500	1500	130	130	600	1500	3000	

Fonte: CASARINI, 2000.

(--): Não Estabelecido; (**São Paulo**) APM: Área de Proteção Máxima; (**Holanda**) M: Multifuncionalidade; (**Lista de Berlim**) Ia: Área de Proteção da Qualidade das Águas / Ib: Uso Agrícola / II: Área de Vales / III: Área de Topo; (**Inglaterra**) A: Jardins Domésticos, Loteamentos / B: Parques, Campos para Jogos; (**França**) C: Investigação / D: Necessidade de Tratamento / E: Emergência.

- **Definição de Cenários de Uso e Ocupação do Solo**

O Decreto Estadual nº 32.955 de 07/02/91, que regulamenta a Lei Estadual 6.134 de 02/06/88, em seu artigo 6º, item IX, define poluição como “qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas das águas subterrâneas, que possam ocasionar prejuízo à saúde, à segurança e ao bem estar das populações, comprometer seu uso para fins de consumo humano, agropecuário, industrial, comercial e recreativo, e causar danos à flora e à fauna”.

Esta Lei, em seu Capítulo III, Seção II, artigo 20, define “Área de Proteção Máxima” como sendo aquela que compreende, no todo ou em parte, zonas de recarga de aquíferos altamente vulneráveis à poluição e que se constituem em depósitos de águas essenciais para abastecimento público.

Com base neste Decreto, foi definido, para o Estado de São Paulo, um critério de uso e ocupação do solo, que resultou em 4 cenários de uso e ocupação de solos distintos: industrial, residencial, agrícola, e área de proteção máxima, os quais são diferenciados por variáveis que consideram a população e o tempo de permanência na área contaminada.

No caso das águas subterrâneas, o critério adotado foi a necessidade de preservação deste recurso hídrico para a utilização pela população atual e futura, independentemente do uso e ocupação do solo (CETESB 1999).

3.2 Requisitos para Execução de Análises de Solos

É necessário observar algumas definições de termos técnicos e de controle de qualidade analítica, e as etapas analíticas que envolvem o pré-tratamento de amostras.

3.2.1 Definições de Limites de Detecção em Espectrometria Atômica

Limite de detecção é a menor concentração de uma espécie química que o processo analítico, em função da sensibilidade do instrumento, da variabilidade, e da matriz, pode, de forma segura, discriminar contra o fundo da matriz (GOLD BOOK 1997).

Limite de detecção também pode ser definido como sendo a menor concentração de um analito (espécie química) que produz um sinal distinguível do branco. *

Os diferentes limites de detecção mais usados em espectrometria atômica são:

- Limite de detecção instrumental (LDI);
- Limite de detecção do método (LDM);
- Limite de quantificação (LQ).

Limite de detecção é uma medida estatística, e não um exato valor.

Valores abaixo do limite de detecção (LD) podem ser medidos mas possuem um elevadíssimo grau de variabilidade, portanto, podem ser reportados, mas precisam ser explicados.

*Branco, prova em branco ou *Blank*, é o volume de água desionizada contendo a mesma quantidade de ácidos usada nos padrões e amostras, que passa por todas as etapas de preparação.

• **Limite de Detecção Instrumental (LDI)**

Limite de detecção Instrumental (LDI), é o limite de detecção do instrumento (sinal/ruído) . E deve-se levar em consideração as seguintes recomendações:

- a) É a concentração obtida multiplicando-se por 3 o desvio das medidas dos brancos ou padrões (alguns laboratórios multiplicam por 5);
- b) utilizam-se brancos ou padrões de baixíssimas concentrações que produzam sinal analítico (ex. Espectrometria de absorção atômica deverá produzir sinal ao redor de 0,0044 ABS);
- c) não digerir ou pré-tratar os brancos e/ou padrões; depende somente da sensibilidade do instrumento.

Determinação de Limite de Detecção Instrumental (LDI)

- a) Obter o branco ou uma solução padrão que produza sinal analítico;
- b) verificar a repetitividade, se aceita ou não;
- c) se reanalisar (no caso de não aceitar a repetitividade), verificar novamente a repetitividade;
- d) trabalhar com a diluição e aceitar a repetitividade;
- e) fazer 7 a 10 replicatas tratando os padrões ou brancos como sendo amostras independentes;
- f) repetir anualmente, ou depois que qualquer mudança no instrumento ou método.

$$\text{LDI} = 3 \times \text{desvio padrão do branco ou padrões}$$

Exemplo: Para o metal Mercúrio determinou-se 10 replicatas de branco e de padrões (curva em µg/L), e obteve-se os seguintes resultados:

$$\begin{array}{ll} \text{LDI (com padrões)} = 3 \times 0,0381 & s = 0,0381 \\ \text{LDI} = 0,1143 \text{ } \mu\text{g Hg/L} & \end{array}$$

$\text{LDI (com brancos)} = 3 \times 0,0076$ $\text{LDI} = 0,0227 \mu\text{g Hg/L}$	$s = 0,0076$
---	--------------

Limite de detecção do método (matriz, etapas preliminares do método), é a menor concentração de uma substância que pode ser medida e reportada com 99% de nível de confiança, onde a concentração do analito (espécie química) é maior que zero e é obtido à partir de uma série de análises de uma amostra de uma dada matriz que contenha o analito (USEPA 1992).

E deve-se levar em consideração as seguintes recomendações:

- É a concentração que produz um sinal que pode ser detectado dentro de limites específicos por bons laboratórios sob condições de rotina;
- é a concentração obtida multiplicando-se por 3 o desvio padrão das medidas dos padrões submetido à todas etapas de preparação das amostras (USEPA 1992).

$\text{LDM} = 3 \times \text{desvio padrão dos padrões}$
--

- Outra maneira de obtermos o LDM, é multiplicando-se pelo t-estatístico (*student*) o desvio padrão das medidas dos padrões submetido à todas etapas de preparação das amostras (USEPA 1992). Os valores de t-estatístico de *student* são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores para t-estatístico (*student*) em função de número de replicatas para 99% de grau de confiança ($\alpha = 5\%$).

Nº. de Replicatas	t-estatístico (<i>student</i>)
4	4,54
5	3,75
6	3,36
7	3,14
8	3,00
9	2,90
10	2,82
21	2,53

Fonte: USEPA, 1992.

Ex. Conforme a Tabela 1, para 21 replicatas, apresenta o valor de 2,53 para o t-estatístico (*student*), então:

$$\text{LDM} = 2,53 \times \text{desvio padrão dos padrões}$$

- a concentração do LDM deverá estar na faixa de 5-10 vezes o limite de detecção instrumental (LDI);
- na região da curva de calibração onde há significantes mudanças na sensibilidade (ex. esta região em geral está entre o padrão mais baixo da curva analítica (primeiro ponto da curva) e a interceptação da reta).

Limite de Quantificação (LQ)

Limite de quantificação é definido como sendo a menor concentração do analito que pode ser medida com um grau de confiança aceitável (USEPA 1992).

$$LQ = 10 \times LDI$$

ou

$$LQ = 2,5 \times LDM$$

A relação aproximada entre os limites de detecção, segundo “*STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER*” - 20ª ed. (STM 1998) é:

LDI : LDM : LQ

1 : 4 : 10

Ex. Utilizando-se os dados do exemplo de LDI anterior, temos:

LDI	:	LDM	:	LQ
0,1143	:	0,4572	:	1,143

Limite de Detecção é uma medida que tem significado qualitativo, simbolicamente representada por LD, enquanto que, Limite de Quantificação é uma medida que tem significado quantitativo, simbolicamente representada por LQ (CETESB 1977).

Com o ininterrupto avanço tecnológico dos instrumentos de análise, cada vez mais é possível obter-se limites de detecção mais baixos e confiáveis. Desta forma, o uso de limites de quantificação (LQs) fica como uma opção mais atrativa, por estarmos trabalhando com níveis de quantificação com grau de confiança aceitável.

O limite de detecção de uma determinada espécie metálica representa um significativo critério de utilidade de uma técnica para um dado problema analítico. Mesmo porque, nem todas as técnicas de espectrometria como: espectrometria de emissão

atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente – espectrometria de massa (ICP-MS), espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos (EAA-GH) ou espectrometria de absorção atômica por geração de vapor frio (EAA-VF), espectrometria de absorção atômica por forno de grafite (EAA-GF) e espectrometria de absorção atômica por chama (EAA-Chama), mostram-se apropriadas para todos os metais. Através da avaliação do desempenho de cada uma destas técnicas e do limite de interesse, é que pode ser feita a escolha da metodologia espectrométrica que melhor será utilizada (PERKIN ELMER 1997).

Geralmente, os menores limites de detecção são obtidos usando-se ICP-MS ou EAA-Forno de Grafite. A respeito do ICP-MS, que pode ser considerada como uma técnica relativamente nova com excepcional capacidade de determinar multielementos e faixas analíticas mais largas, este fornece limites de detecção geralmente mais baixos que a técnica de EAA-Forno de Grafite, da ordem de 10^{-9} mg/L (ng/L).

A espectrometria, ICP-MS, é considerada uma técnica absoluta por permitir a quantificação direta do elemento com base na sua massa. Essa técnica é utilizada para certificação de concentrações de soluções padrão ou calibração de equipamentos (PERKIN ELMER 1997).

A EAA-Forno de Grafite apresenta limites de detecção da ordem de 10^{-7} - 10^{-8} mg/L até 10^{-2} µg/L. utilizando volumes reduzidos de amostra, porém oferece faixas analíticas mais limitadas. Em alguns casos, apresenta limites mais baixos que o ICP-MS.

A técnica de ICP-OES é considerada por muitos, como sendo a melhor em termos de espectrometria multielementos, com desempenho satisfatório para muitas amostras, e com ótimas faixas analíticas. Além do que, é a mais recomendada para elementos refratários. De modo genérico, os limites de detecção estão numa faixa intermediária entre a técnica da espectrometria com atomização em chama e da espectrometria com atomização em forno de grafite, geralmente na ordem de 10^{-2} mg/L ($\mu\text{g/L}$).

A técnica da EAA-Chama, é uma das mais fáceis de se operar, apresentando excelente precisão e desempenho para muitos metais, porém, sua limitação está principalmente nos elementos refratários. Os limites de detecção da técnica da chama não se apresentam tão baixos como os das técnicas aqui descritas, geralmente em níveis de mg/L. Na falta de uma técnica que substitua a chama, pode-se recorrer ao uso de pré-concentração de amostras, a fim de se obter quantificação de concentrações mais baixas (PERKIN ELMER 1997).

Para o elemento mercúrio (Hg), as técnicas de EAA-Geração de Hidretos e EAA-Vapor Frio, oferecem limites de detecção em níveis baixíssimos. Porém, quando se deseja limites de detecção da ordem de 0,05-0,2 $\mu\text{g Hg/L}$, recomenda-se o uso de amalgamação. Ainda, com o uso de acessórios de amalgamação acoplados em sistemas de injeção em fluxo (FIAS) é possível atingir limites ainda mais baixos ($<0,010 \mu\text{g/L}$).

O método de amalgamação, mostra-se como sendo muito adequado para amostras salinas como água do mar ou amostras com alto teor de cloreto de sódio.

Na literatura e nos manuais de fabricantes de espectrômetros muitos limites de detecção são apresentados. Na sua maioria são estimados baseando-se apenas no limite de detecção instrumental (LDI). Por isso, muitos deles são baixíssimos e atraentes para os usuários, como mostra a tabela abaixo.

Tabela 2 – Comparação de limites de detecção instrumental em espectrometria atômica de alguns elementos em microgramas de metal / litro.

ELEMENTO	EAA-CHAMA	EAA-GH	EAA-FG	ICP - OES	ICP - MS
Ag	1,5	*	0,02	0,9	0,003
Al	45	*	0,1	3	0,006
As	150	0,03	0,2	50	0,006
Ba	15	*	0,35	0,09	0,002
Be	1,5	*	0,008	0,08	0,03
Ca	1,5	*	0,01	0,02	0,05
Cd	0,8	*	0,008	1	0,003
Co	9	*	0,15	1	0,009
Cr	3	*	0,03	2	0,02
Cu	1,5	*	0,1	0,4	0,003
Fe	5	*	0,1	2	0,005
Hg	300	0,009	0,6	1	0,004
K	3	0,008	20	5	0,015
Mg	0,15	*	0,004	0,07	0,007
Mn	1,5	*	0,035	0,4	0,002
Mo	45	*	0,08	3	0,003
Na	0,3	*	0,02	3	0,003
Ni	6	*	0,3	5	0,005
Pb	15	*	0,06	10	0,001
Sb	45	0,15	0,15	10	0,001
Se	100	0,03	0,3	50	0,06
Sn	150	*	0,2	60	0,002
Sr	3	*	0,025	0,03	0,0008
Ti	75	*	0,35	0,4	0,006
Tl	15	*	0,15	30	0,0005
Tm	15	*	*	0,6	<0,0005
U	15000	*	*	1,5	<0,0005
V	60	*	0,1	0,5	0,002
W	1500	*	*	8	0,001
Y	75	*	*	0,3	0,0009
Zn	1,5	*	0,1	1	0,003
Zr	450	*	*	0,7	0,004

Fonte: PERKIN ELMER, 1997.

3.2.2 Análise de Traços e Ultra-Traços

Atualmente, não há na literatura muitas definições para distinguir traços e ultra-traços de metais. Entretanto, em documento da USEPA, traços e ultra-traços de metais são definidos como concentrações próximas dos níveis que determinam a qualidade da água potável (USEPA 1995).

BOSS e FREDEN, definiram análise de traços como sendo a determinação de analitos cuja concentração na amostra original está na faixa de 100 ppm a 0,1 ppb. Determinações abaixo de 0,1 ppb são definidos como “microtraços”, abaixo de 0,1 ppt “nanotraços” e abaixo de 0,1 ppq “picotraços (PERKIN ELMER 1997).

- **Escolha da Aparelhagem e Preparação de Reagentes**

Visto que, há muitos tipos de vidraria, reagentes, soluções e outros materiais que são comercialmente disponíveis, a substituição de alguns destes itens no método deve ser feito de tal forma que não afete a qualidade das análises e o processo como um todo.

3.2.3 Metodologia e Preparação de Amostras

- **Definição da Técnica e Objetivo**

Um dos primeiros passos para preparação de amostras está em definir qual será a técnica a ser utilizada, o limite de interesse e o objetivo da análise.

Para tanto, devemos levar em consideração alguns requisitos para que o método seja eficiente e, na medida do possível, rápido e de fácil execução (KRUG 1998).

- **Recipientes**

Todos os recipientes devem estar devidamente livres de contaminantes. No caso dos metais pesados, os recipientes devem ser segregados e imersos em solução de ácido nítrico (HNO_3) 10% por no mínimo 24 horas, e em seguida enxaguados com água desionizada.

- **Perdas**

A espécie de interesse não poderá sofrer perdas significativas durante as etapas de tratamento. Para isso, deve-se valer do uso de “*Spikes*” e Materiais de Referência Certificado (MRC) para, entre outras coisas, avaliar níveis de recuperação.

- **Grau de Pureza**

Nas análises de solos, deve-se utilizar reagentes de alta pureza, a fim de evitar contaminação das espécies que serão determinadas. No caso de determinação de traços e ultra-traços, devem ser usados reagentes ultra-puros.

- **Manipulação**

Durante os trabalhos práticos com as amostras, o excesso de etapas de preparação pode expô-las à contaminantes, portanto, recomenda-se minimizar ao máximo a manipulação experimental.

- **Segurança**

Deve-se levar em consideração que todas as etapas estejam sob a máxima segurança operacional. É importante o uso de equipamento de proteção individual (EPI) pelo operador, assim como, seguir as instruções de funcionamento dos equipamentos.

- **Amostragem**

A amostragem é o processo de seleção e remoção de uma parte pequena, representativa e suficiente de um todo, a partir da qual será feita a análise. Como, na maioria dos casos, não há a presença do analista em campo, a equipe que efetuar a coleta deverá estar muito bem treinada e qualificada para a execução da mesma.

- **Etapas de Pré-Tratamento**

O pré-tratamento da amostra reúne etapas, onde a amostra deve ser convertida em uma forma adequada para que a análise se proceda. No caso dos sólidos, todas as amostras requerem tratamento preliminar, ou seja, convertidas para forma aquosa.

É importante ressaltar que a etapa de pré-tratamento é seguramente a mais crítica de todo o processo, devido a quantidade de erros que podem ser cometidos e o tempo que se leva para a conclusão dessa etapa.

- **Medida e Unidade**

São os resultados analíticos que se obteve a partir de análise das amostras. Em relação à unidade, para as amostras de solo, os resultados serão reportados em mg/Kg ou $\mu\text{g/g}$.

- **Calibração**

Os resultados são obtidos a partir de uma curva analítica feita com padrões, contendo a espécie química de interesse.

- **Avaliação e Controle de Qualidade**

Ao término das determinações, temos os resultados analíticos. Porém, para que haja confiabilidade e consistência nos dados obtidos, para cada lote de amostras é muito

importante que todo o processo seja acompanhado por controle de qualidade analítica apropriado, como por exemplo:

- Cartas de controle para avaliar o método, a curva analítica, o desempenho do instrumento, precisão, e a exatidão do método.
- Provas em branco desde a preparação das amostras até a análise instrumental. Os brancos serão importantes para determinar se as amostras estão sendo contaminadas.
- Replicatas de amostras deverão ser processadas para determinar a precisão.
- O uso de *spikes* (adição de concentração conhecida da espécie de interesse) para avaliar as interferências de matriz, através da recuperação. No caso de amostras de solos, o uso de *spikes* deve ser uma opção caso não haja material de referência certificado (MRC).
- Material de referência para avaliar a recuperação, e a conduta analítica. Estes materiais podem ser um material ou uma substância que tem um ou mais valores de propriedades que são suficientemente homogêneos e bem estabelecidos para ser usado na calibração de um aparelho, na avaliação de um método de medição ou atribuição de valores a materiais.
- Material de referência certificado é material de referência acompanhado de um certificado, com um ou mais valores de propriedades, e certificados por um procedimento que estabelece sua rastreabilidade à obtenção exata da unidade na qual os valores da propriedade são expressos, e cada valor certificado é acompanhado por uma incerteza para um nível de confiança estabelecido.

- **Validação Analítica**

A validação analítica garante a credibilidade da metodologia a ser aplicada rotineiramente no laboratório, sendo definida como **o processo que fornece uma**

evidência documentada de que o método realiza aquilo para o qual é indicado fazer (DELLA ROSA e RIBEIRO-NETO 2001). Os métodos analíticos devem ser validados antes de serem empregados na rotina e sempre que forem realizadas mudanças na metodologia. O protocolo de validação analítica depende dos objetivos da análise e da técnica a ser empregada. Os parâmetros analíticos que podem ser conhecidos no processo de validação são:

- **Exatidão:** indica o grau de concordância entre os valores encontrados e o valor real;
- **Precisão:** indica o grau de concordância entre os resultados, quando a análise se processa várias vezes;
- **Especificidade:** capacidade do método em analisar uma substância frente a outros interferentes;
- **Seletividade:** capacidade do método em proporcionar resposta à diversas substâncias;
- **Limite de Detecção:** a menor concentração que uma espécie química pode ser detectada a um determinado nível de confiabilidade;
- **Linearidade:** capacidade do método em apresentar proporcionalidade entre resposta e concentração;
- **Recuperação:** avalia a eficiência do método de tratamento da amostra;
- **Robustez:** é dada pela obtenção de resultados inalterados mesmo frente a pequenas mudanças de parâmetros operacionais e ambientais, entre outros;

• **Interpretação e Ação**

Após uma série de cuidados e de muito trabalho, tem-se, finalmente, os resultados analíticos. Nesta importante fase, após interpretados os dados, decisões podem ser tomadas à respeito do objetivo da análise, através de ações. Geralmente, muitos dados não são utilizados porque os objetivos da análise foram mal definidos no início.

3.2.4 Tratamentos Preliminares

Para a determinação de metais em amostra aquosas e sólidas, na maioria das vezes, as amostras requerem pré-tratamento antes da análise instrumental. A amostra tem que estar homogeneizada, a quantidade a ser analisada tem que ser representativa, porque a maioria dos instrumentos fornecem resultados melhores quando a amostra esta sob a forma aquosa. Poucas técnicas permitem o uso de amostras sólidas – como já foi citado anteriormente, a amostragem por suspensão (*Slurry*) é um exemplo.

O tratamento preliminar envolve uma série de procedimentos aplicados às amostras a partir do estado em que são coletadas em campo até chegarem ao laboratório. Entre os procedimentos físicos pode-se destacar:

- **Secagem de Amostras Sólidas**

Muitas amostras de solos para análise chegam ao laboratório úmidas. Normalmente, a primeira operação quando as amostras são recebidas úmidas é secá-las. Na verdade, o uso de amostras úmidas não é recomendado, por causa do efeito do conteúdo de umidade do solo na proporção extratora.

A temperatura de secagem das amostras sólidas (solo, sedimento, rochas, minérios) pode ser feita de 103-105°C, exceto na determinação de mercúrio que requer temperatura inferior a 60°C, sendo uma temperatura adequada para evitar perdas de metais por volatilização e decomposição térmica da amostra (PAGE 1982). Algumas literaturas recomendam a secagem à temperatura de 35 a 40 °C, provavelmente para evitar perdas de elementos como As, Se e Hg (CARTER 1993).

- **Homegeneização**

Algumas amostras sólidas têm de passar por moagem, para que estejam finamente divididas, aumentando assim a superfície de contato com as soluções ácidas. O uso

de peneiras para obtenção de partículas muito pequenas, em muitos casos auxilia nessa homogeneização.

3.3 Métodos de Preparação de Amostras de Solos

Para determinação de metais em amostras de solos em geral, é necessário a solubilização da amostra, para que os metais estejam nas formas solúveis. As formas solúveis podem ser obtidas pela digestão ácida ou fusão com fundente apropriado, ocorrendo alterações químicas como por exemplo, a mudança do estado de oxidação do elemento.

Historicamente, os primeiros experimentos com técnicas de decomposição de amostras de rocha e minerais foram desenvolvidas nos Estados Unidos, na cidade de Washington em 1930. Os dois primeiros procedimentos empregados para trazer os elementos da amostra para a solução foram:

- a) fusão em carbonato de sódio, Na_2CO_3 , e digestão com ácido fluorídrico, HF, e ácido perclórico, HClO_4 ;
- b) fusão em carbonato de sódio, Na_2CO_3 , e digestão com ácido fluorídrico, HF, e ácido sulfúrico, H_2SO_4 , (PAGE 1982).

Outro método foi desenvolvido por Bernas em 1968, para decomposição de silicatos em frasco fechado, utilizando ácido fluorídrico, HF, para decompor os silicatos, sem perdas por volatilização de tetrafluoreto de silício (SiF_4). Em 1971, Buckley e Cranston adaptaram este método para 18 elementos. Porém somente em 1974, Sridhar e Jackson, aprimoraram o procedimento evitando perdas de SiF_4 , empregando frascos de polipropileno saturados com solução de ácido bórico (H_3BO_3). A pressão interna dos frascos aumentava à medida que os silicatos eram decompostos a 25-110°C. Um período de 2 horas era suficiente para dissolver os silicatos. Para alguns compostos refratários, uma temperatura mais alta era

necessário, geralmente 170°C. No entanto, experiências indicavam que um longo período de digestão era mais eficaz que aquecer a uma temperatura mais alta (PAGE 1982).

A adição de ácido bórico, H_3BO_3 , possibilitava a dissolução de precipitados de hexafluoratos de metais, completando assim a decomposição de silicatos. Neste processo, o uso de frascos de polipropileno foi imprescindível para conter as amostras e os padrões, pois o contato com a vidraria por um longo período pode resultar em contaminação das mesmas. As vantagens desta técnica é a possibilidade da determinação de vários metais com a mesma amostra tratada, e diminuição dos efeitos de ionização e interferências da matriz na chama (Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização em Chama). As desvantagens estão na grande quantidade de reagentes que necessitam ser adicionados, e nas muitas etapas de execução, aumentando a exposição da amostra à contaminação. Outra desvantagem, é o excesso de sais dissolvidos na solução, podendo ocorrer interferências espectrais devido ao espalhamento de luz na chama (PAGE 1982).

3.3.1 Extração com Cloreto de Cálcio ($CaCl_2$)

Num artigo publicado pelo “*International Journal of Environmental Analytical Chemistry*”, mostrou a extração de metais utilizando apenas uma solução extratora de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) para avaliar a disponibilidade de alguns metais pesados para as plantas, onde dados experimentais demonstram uma extração apropriada com $CaCl_2$ 0,01 mol/L (NOVOZAMSKY 1993).

Neste trabalho, após análises de 8 tipos de solos de diferentes países (5 da Holanda, 1 da Indonésia e 2 da Suíça), chegou à conclusão que a melhor relação entre a quantidade extraível e conteúdo de metais nas plantas, independe das características

do solo. Neste artigo, foi sugerido o uso de 1 mol/L de nitrato de amônio, (NH_4NO_3), para extração de cádmio. Porém, altas adições de sais de cádmio foram usadas, resultando em valores menos importantes para as situações reais.

Similarmente, foi mostrado que a extração de metais com CaCl_2 em várias concentrações dá uma boa indicação da biodisponibilidade de diferentes metais pesados. Extração de solos com 0,1 mol/L CaCl_2 , é suficiente para metais como Cd e Zn, independentemente do tipo de solo.

Estas soluções eletrolíticas extraem metais presentes no solo e uma parte daqueles facilmente trocáveis. A este respeito, pode-se imaginar que o uso de cátions monovalentes tais como: íons sódio (Na^+) e íons amônio (NH_4^+), conduzem necessariamente à valores menores do que o uso de Ca^{+2} . A razão disso, é que cátions monovalentes são praticamente não-competitivos em locais onde há adsorção por matéria orgânica. A competitividade deles é limitada, mesmo quando ocorre a adsorção por minerais argilosos e superfícies contendo óxidos.

Para demonstrar as diferenças de extratibilidade, a Tabela 3 apresenta alguns exemplos da quantidade de cada metal extraída e sua respectiva solução extratora.

Tabela 3 – Comparação da eficiência de extração de 0,1 mol/L de NaNO_3 (1:2:5) e 0,01 mol/L de CaCl_2 (1:10) para alguns metais pesados em solos ($\mu\text{g}/\text{Kg}$).

Tipo de solo	Concentração de metais ($\mu\text{g}/\text{Kg}$).					
	Cd		Cu		Zn	
	NaNO_3	CaCl_2	NaNO_3	CaCl_2	NaNO_3	CaCl_2
Solo de jardim	3	10	310	394	390	1420
Solo arenoso	nd	nd	50	367	585	2347
Sedimento marinho	1	1	27	112	36	180
Sedimento de rio	nd	nd	368	460	76	306

Fonte: NOVOZAMSKY, 1993.

nd = não detectado

Segundo o autor, as vantagens da extração com CaCl_2 são:

- Obter uma solução que tem a mesma concentração do sal (0,01 mol/L), como a média das soluções de solo.
- Ca^{+2} é o cátion dominante no complexo de adsorção de solos. Portanto, a solução de CaCl_2 é a melhor para extrair outros cátions adsorvidos, sem apreciáveis mudanças no equilíbrio final quando comparado com outras extrações contendo outros cátions.
- Permite a determinação de vários nutrientes e metais determinados em um único extrato.
- Resulta em uma concentração relativamente baixa de sais em especial a concentração de cloreto, que facilita potencialmente a determinação dos metais na técnica de EEA-chama.
- Permite a determinação de nutrientes (N), além dos metais pesados.
- Permite utilizar sistemas automatizados, tornando-se uma atrativa opção.
- Utiliza mínimas quantidades de reagentes químicos na extração e gerando pouco efluente nocivo (NOVOZAMSKY 1993).

3.3.2 Preparação de Amostras Assistida por Microondas

Em artigo publicado no periódico *Talanta* (SMITH e ARSENAULT 1996), foi mostrado que com o aparecimento de leis ambientais, que cada vez mais se preocupam com a saúde pública e o meio ambiente, a demanda por análises ambientais tem crescido nos últimos anos, e por conseguinte, a variedade dos tipos de amostras também. As amostras ambientais podem conter contaminantes

inorgânicos, orgânicos e biológicos ou a mistura dos três. Circunstâncias podem ditar que resultados analíticos rápidos são necessários em algumas situações. No caso das amostras de solo, a dissolução assistida por microondas vem ganhando uma grande aceitação, uma vez que, a digestão é rápida e, a recuperação, a precisão, e a minimização de contaminação são bastante favoráveis.

A instrumentação analítica tem melhorado significativamente nos últimos 20 anos, tanto na rapidez como na eficiência. Até recentemente, no entanto, os métodos de preparação de amostras não tinham mudado acompanhando esta evolução, tornando a etapa de preparação inadequada para atender todas as metodologias em química analítica. A difusão da adoção de forno microondas doméstico, durante esses 20 anos, tem finalmente conduzido seu uso para laboratórios químicos. A tecnologia de microondas tem agora avançado ao ponto, onde sínteses químicas e métodos de preparação de amostras vêm se revolucionando.

Desde a primeira aplicação de forno microondas para preparação de amostras, em 1975, muitos métodos de dissolução de amostras têm se desenvolvido, sendo virtualmente aplicáveis para qualquer tipo de amostra. Na verdade, as técnicas de preparação de amostras assistida com microondas estão se tornando largamente usadas em laboratórios de química analítica do mundo todo.

O forno microondas tem sido usado em laboratórios químicos de misturas cerâmicas, amostras ambientais, materiais biológicos e geológicos há muitos anos. A pressão de dissolução de espécies geológicas em bombas PARR aquecidas em banho-maria também tem sido explorada há muitos anos (SMITH e ARSENAULT 1996).

Entretanto, apenas no início dos anos noventas, é que a técnica de preparação de amostras assistida com microondas começou a ser usada para dissolução ou solubilização de amostras de solo, para posterior determinação de metais pela técnica

de espectrometria de absorção atômica por chama, forno de grafite e emissão atômica por plasma acoplado e induzido (ICP-OES). Mas, é interessante revisar brevemente as primeiras pesquisas com forno microondas para análises químicas.

No caso de amostras geológicas, estas podem conter matrizes imutáveis e resistentes ao ataque ácido. Muitas dessas matrizes consistem de material mineral refratário (exemplo: cromita) com altas temperaturas de fusão ou outros compostos que podem requerer várias horas de aquecimento em ácidos, ou processos de fusão, para uma dissolução satisfatória. A introdução desta nova técnica por dissolução em forno microondas tem tido grandes avanços nos últimos anos, como mostrado a seguir:

- Preparação de amostras de materiais geológicos ricos em sulfetos, utilizando forno microondas da marca CEM MDS – 81, sistema fechado, frascos de Teflon®, foi satisfatória. Os reagentes utilizados foram HNO₃-HCl, HF, EDTA, e HBO₃. Os elementos determinados foram Cu/Ni e outros elementos traços, e o método de análise foi ICP-OES.
- Foram preparadas 33 amostras de referência de solos, rochas e sedimentos, utilizando forno microondas doméstico com prato giratório dentro de capela de exaustão de gases, frascos de policarbonatos e revestidos com Teflon®, carrossel para 12 frascos, todas as partes metálicas revestidas com plástico apropriado. Ainda, foram preparadas 100 amostras por dia de minerais refratários tais como: cromita, quartzo e zircônio. As amostras foram parcialmente dissolvidas para todos os elementos apontados abaixo exceto Cr, P, Mg e Ti, onde as amostras podem ser recuperadas completamente. Os reagentes empregados foram: HNO₃, HCl-HF, e HBO₃. Os elementos determinados foram: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Fe, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, In, K, La, Li, Mg, Mo, Mn, Na, Nb, Ni, P, Pb, Sc, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, Y, Yb, Zn e Zr. O método de análise foi ICP-OES (SMITH e ARSENAULT 1996).
- Foram preparadas amostras de referência de solos utilizando forno microondas da marca CEM MDS – 81. Os resultados foram comparados com dois métodos

convencionais, um método utilizou somente HNO_3 para a dissolução das amostras, e o outro método, a mistura HF-HClO_4 . O elemento determinado foi Cd em espectrometria de absorção atômica por forno de grafite.

- Foram preparadas amostras de referência de solos utilizando forno microondas da marca CEM MDS – 81, utilizando o método EPA-3051 (SW-846 1994). Este método contemplou 22 elementos que foram determinados por espectrometria de absorção atômica por chama, forno de grafite e emissão atômica por plasma acoplado e induzido (ICP-OES).

Neste trabalho ficou evidente que, resumidamente, podemos afirmar que a maioria das amostras sólidas ambientais incluem resíduos sólidos, lodos, sedimentos e solos, e que a solubilização dessas amostras utilizando-se digestão assistida por forno de microondas, mostrou ser uma importante ferramenta analítica (SMITH e ARSENAULT 1996).

3.3.3 Amostragem por Suspensão (*slurry sampling*)

Algumas técnicas de preparação de amostras de amostras sólidas podem dispensar o uso de forno de microondas, chapas de aquecimento, bombas de teflon, etc. Em um artigo de 1997 do periódico *Analytica Chimica Acta*, foi publicado uma nova técnica para introdução da amostra bruta (a amostra não passa por nenhum pré-tratamento preliminar) no equipamento. Nesta técnica, uma suspensão (dispersão da fase sólida de partículas numa fase líquida) é formada e introduzida diretamente em um espectrômetro de absorção atômica com atomização em forno de grafite. Esta suspensão é conhecida também como *Slurry* (MIERZA e SUN e YANG 1997).

Neste trabalho, dois principais conceitos de análises de amostras sólidas por espectrometria de absorção atômica foram estudados: introdução da amostra sólida e amostragem por suspensão. Mostrando que, a técnica de amostragem por suspensão

é, atualmente, bastante aceita e muito conveniente para numerosos tipos de amostras sólidas em conjunto com a espectrometria eletrotérmica com atomização em forno de grafite. Esta técnica pode fornecer resultados analíticos confiáveis e reproduzíveis, bem como, a redução dos níveis de branco. Porém, apresenta freqüentes problemas: como a homogeneização na distribuição das partículas, a limitada quantidade de suspensão que pode ser analisada, sendo que em muitos casos, a quantidade não é representativa, problemas com o elevado sinal de fundo (*background*).

A determinação de metais pesados em níveis de traços, em solos e sedimentos, é muito importante do ponto de vista agroquímico e ambiental. A introdução da amostra por suspensão tem sido empregada para determinação de metais pesados em solos e sedimentos de rios, bem como, o uso de sondas com ultra-som automática (com melhoras significantes) a fim de misturar e homogeneizar a suspensão antes da determinação eletrotérmica com atomização em forno de grafite. Esta técnica de preparação de amostra reduz problemas de homogeneização e concentração, porém, demanda mais tempo e há consumo de reagentes.

Para a determinações de Cr e Ni com amostragem por suspensão em amostras de solos de diferentes origens, usando uma sonda com ultra-som e um espectrômetro com sistema de fonte contínua para correção de sinal de fundo, foi obtido a pior precisão para determinação de Ni (MIERZA e SUN e YANG 1997).

Para determinações de Co e Ni, a técnica com amostragem por suspensão e corretor de efeito *Zeeman*, mostrou-se confiável em amostras de solos e sedimentos de rio (sem qualquer adição de modificadores de matriz). Foram utilizados na análise, água bi-distilada e ácido nítrico, HNO₃, supra puro, e para preparação das suspensões foi utilizado o surfactante *Triton X-100*. Durante todo o processo foram utilizadas amostras certificadas como parte do controle de qualidade, obtendo os seguintes resultados:

- As rampas de temperatura foram otimizadas, utilizando-se para a determinação de Ni e Co: 120°C para secagem; 400°C para pré-tratamento, 2500°C para

atomização e 2650°C para a limpeza do tubo de grafite. O gás argônio foi utilizado como gás de arraste.

- A introdução de etapas de resfriamento (*cool-down step*) foram estudadas com suspensões e soluções aquosas, mas sem vantagens relevantes.
- O uso de modificadores de matriz não foi necessário para o Ni e Co.
- Devido ao fato das linhas de ressonância do Níquel (232 nm) e do Cobalto (240,7 nm) serem muito intensas, torna as determinações sensíveis demais para altas concentrações, como por exemplo, em solos contaminados.

Em relação à homogeneidade das amostras e o tamanho das partículas, a técnica de amostragem por suspensão, não obtém bons resultados. Em paralelo, algumas amostras tiveram seu tamanho bastante reduzido com auxílio mecânico de um moedor. Neste caso, os resultados obtidos não apresentaram melhorias significativas na homogeneidade e na reprodutibilidade. O mesmo não aconteceu com as amostras de material certificado, onde todas apresentaram resultados práticos muito próximos dos valores de referência, provavelmente por causa da homogeneidade do material de referência (MIERZA e SUN e YANG 1997).

- A quantidade de amostras de solo e sedimentos na amostragem por suspensão não se mostrou representativa, devido à dificuldade de homogeneização.
- O uso do corretor de efeito Zeeman para compensar o sinal de fundo foi satisfatório (MIERZA e SUN e YANG 1997).

3.3.4 Extração com Sistema Fechado (bombas)

A solubilização de amostras de solos para determinação de metais, utilizando-se sistema fechado (bombas), é uma opção existente (KARSTENSEN 1998).

O método analítico para determinação de metais como: As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn, consiste de uma digestão parcial das amostras previamente secas à temperatura ambiente, por 24 horas, e peneiradas em malha < 2mm. Apenas 1g da amostra é introduzida dentro de um tubo de digestão, feito de vidro incolor tipo Pyrex[®] com tampas e parafusos de polipropileno ou um outro material apropriado, resistentes a 120°C e a uma pressão de 200kPa por 30 minutos. O ácido nítrico concentrado (HNO₃) é utilizado para a digestão neste sistema fechado (cerca de 20 mL). Esta solução é esfriada, filtrada e transferida para frasco volumétrico de 100 mL, utilizando-se água desionizada como diluente. A solução deverá ser transferida para frasco plástico de polipropileno antes da análise instrumental.

Alternativamente, o aquecimento poderá ser feito em forno microondas e neste caso por frascos de teflon (PTFE).

Neste trabalho, KARSTENSEN (1998) utilizou 4 amostras de solo: duas (A e B), uma delas certificada pela EPA, uma amostra C (CRM 021-100), e uma amostra D como solução padrão. Todas as amostras foram distribuídas e analisadas por 38 laboratórios, Dinamarca (13), Finlândia (11), Islândia (2), Noruega (7) e Suécia (5).

As amostras de solo (A e B) foram obtidas em solos arenosos poluídos da Noruega. A determinação de Cr, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb, foi feita com Espectrometria de Fluorescência de Raio-X. A amostra C (material de referência) foi utilizada como foi recebida, ou seja, sem homogeneização posterior. A solução de calibração D contendo As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn, foi preparada usando padrões aquosos contendo 1000 mg metal/L, utilizando-se solução 5% de HNO₃ como diluente. Os resultados obtidos foram:

- Desempenho das análises foi bom com coeficiente de variação entre 3,73% para Cu e 13,9% para Hg. Os laboratórios parecem ter mais dificuldades em determinar As e Hg, do que outros elementos.
- Para as amostras de solo A e B, o coeficiente de variação ficou entre 6 e 26%, e para o solo C, ficou entre 6 e 40%. Pelo menos 75% dos laboratórios estavam aptos a analisar as amostras de solo para os elementos: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Destes, somente 60-70% dos laboratórios estavam aptos a determinar As e Hg com 25% de desvio padrão relativo (RSD). Os testes de homogeneidade mostraram variação inferior a 5%.
- Para a amostra de solo C (material de referência certificado), todos os resultados foram satisfatórios, exceto para Pb. Isso foi revelado durante os testes de homogeneidade, pois a amostra não estava completamente homogênea, resultando um coeficiente de variação maior que nas amostras A e B.
- Em relação à amostra D, a solução de calibração, foi considerada aceitável, embora alguns resultados inconsistentes tenham sido reportados.

Os resultados obtidos neste trabalho, para determinação de metais em solos contaminados pareceu ser suficiente para seu propósito (KARSTENSEN 1998).

3.4 Outras Técnicas para Preparação de Amostras de Solos

Existem muitas outras técnicas que visam apenas a fração extraível ou trocável. Estes métodos geralmente têm aplicação na análise de solos para fins de fertilidade (biodisponibilidade às plantas), muito utilizados na agricultura (CARTER 1993).

3.4.1 Elementos Extraíveis pelo Acetato de Amônio

Os metais alcalinos e alcalinos terrosos em solos podem ser classificados em quatro diferentes frações que estão em equilíbrio dinâmico um com o outro: solução, rapidamente trocável, lentamente trocável, e estrutural. A extração por solução de acetato de amônio, $(\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ 1M, é um procedimento largamente usado para extrair metais solúveis e as frações rapidamente trocáveis. Este método é usado para avaliar a quantidade de metais disponíveis às plantas. Outros metais que não são essenciais ao crescimento das plantas como Na, Li, Ba e Sr, são também extraíveis por solução de acetato de amônio, $(\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ 1M. O Na^+ é determinado para diagnosticar problemas de salinidade.

Este método baseia-se na extração de cátions metálicos trocáveis por deslocamento com NH_4^+ dos trocáveis que é efetuado agitando-se a mistura solo-acetato de amônio em pH 7. Depois da filtração, as quantidades de K, Na e Li são determinadas preferencialmente, por espectrometria de emissão atômica por chama e as quantidades de Ca, Mg, Sr e Ba por espectrometria de absorção atômica por chama (CARTER 1993).

3.4.2 Elementos Extraíveis pelo Método Mehlich III

O método Mehlich III foi desenvolvido por Mehlich, em 1984, como extração multielementos de solo. A solução extratora é composta de CH_3COOH 0,2 M, NH_4NO_3 0,25 M, NH_4F 0,015 M, HNO_3 0,013 M, e EDTA 0,001 M. No método Mehlich III, metais extraíveis como K, Ca, Mg e Na são extraídos pela ação do nitrato de amônio e ácido nítrico. Finalmente, os micronutrientes (Cu, Zn, Mn e Fe) são extraídos pelo NH_4^+ e pelo agente quelante EDTA (CARTER 1993).

A quantidade de trocáveis (K, Ca, Mg, Na) determinada pelo método Mehlich III é quase idêntica ao método do acetato de amônio. Além disso, a extração Cu, Zn, Mn,

e Fe pelo método Mehlich III é quase idêntica ao método do DTPA-TEA (ácido dietilenotriamino pentacético) e ao método de extração do HCl 0,1M.

No extrato de Mehlich III, podem ser determinados metais como K, Ca, Mg, Cu, Zn, e Mn por espectrometria de emissão atômica por chama e Ca, Mg, Sr e Ba por espectrometria de absorção atômica por chama (CARTER 1993).

3.4.3 Elementos Extraíveis por DTPA

O método do DTPA (ácido dietilenotriamino pentacético) é, geralmente, usado para extrair micronutrientes como Fe, Mn, Cu e Zn, bem como os métodos de extração com HCl 0,1M ou com EDTA. O método do DTPA para solos foi originalmente desenvolvido por Lindsay e Norvell em 1978 (CARTER 1993), para extração de micronutrientes em solos próximos de neutros ou solos de calcário. O DTPA tem sido selecionado entre um grande número de agentes quelantes porque é a mais favorável combinação da constante de estabilidade para a complexação simultânea de Fe, Mn, Cu e Zn. O extrator depende de pH tamponado em 7,30 com trietanolamina (TEA). A adição de CaCl_2 0,01 M permite a extração para atingir o equilíbrio com CaCl_2 até poder minimizar a dissolução de CaCO_3 dos solos de calcário (CARTER 1993).

O método do DTPA é de baixo custo, reprodutível, e facilmente adaptável às operações de rotina, se padronizados os procedimentos de preparação e extração de amostras. A etapa de extração envolve a agitação da amostra de solo com a solução extratora de DTPA 0,05M, seguida de filtração para obter um extrato claro e livre de material particulado. No entanto, a etapa de extração tem que ser padronizada como já foi citado, pois, o tipo de frasco utilizado, a velocidade e o tempo de agitação, podem influenciar na quantidade de metal extraído.

No extrato de DTPA, podem ser determinados metais como Fe, Mn, Cu e Zn por espectrometria de absorção atômica por chama e espectrometria de emissão atômica por plasma (PAGE 1982).

3.4.4 Elementos Trocáveis

Muitos metais disponíveis livremente em solos estão mais ligados à complexos trocáveis no solo (principalmente argila e matéria orgânica) do que livremente disponíveis na maior parte do solo. Então, a fração trocável pode ser vista como a parte do solo que tem reserva de metais, e que são removidos do solo devido a processos como a lixiviação ou a disponibilidade às plantas (CARTER 1993).

Para extrair os metais trocáveis de uma amostra de solo pode-se utilizar 2 soluções de sais:

- $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 1M
- BaCl_2 1M

Este procedimento é baseado na determinação de cátions trocáveis na extração de metais pela competição com a alta concentração de um outro sal.

No caso da solução de cloreto de bário, BaCl_2 1M, remove cátions trocáveis, porém para solos salinos que contém altas concentrações de sulfatos (SO_4^{-2}), haverá precipitação de cloreto de bário, BaCl_2 .

O método que será descrito, refere-se ao uso de solução de acetato de amônio ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 1M) que foi desenvolvido por Lavkulich em 1981, para padronizar análises de uma grande variedade de solos. Este método é indicado para os metais trocáveis (Ca, Mg, K, Na, Al, Fe e Mn), que são extraídos da amostra de solo com

solução de $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 1 M, com pH ajustado em 7,0 com hidróxido de amônio (NH_4OH) ou ácido acético (CARTER 1993).

O método pode ser usado para os metais acima descritos, no entanto, se utilizado em outras soluções extratoras como métodos comparativos, constata-se que usando acetato de amônio, produzirá resultados de Al mais baixos que aqueles onde foi utilizado BaCl_2 , ou ainda, KCl.

Outro importante aspecto é que, o método do acetato de amônio não se aplica aos solos de calcário. Para os solos de calcário e não-calcários, a EPA (*Environmental Protection Agency*) recomenda usar o método do acetato de sódio (EPA-SW-846 - METHOD 9081). Este método consiste em misturar a amostra de solo com solução de acetato de sódio, resultando em troca dos metais trocáveis pelos cátions de sódio (Na^+). Posteriormente, a amostra é lavada com álcool isopropílico. Uma solução de acetato de amônio é então adicionada, para substituir o íon sódio (Na^+) adsorvido pelo íon amônio (NH_4^+). A solução livre de sódio é analisada na determinação das espécies metálicas por espectrometria de absorção e por espectrometria de emissão atômica (ICP-OES).

A análise elementar total, que inclui metais presos dentro da rede cristalina dos minerais de silicatos, não é normalmente necessária para uma avaliação de contaminação em solos ambientais por metais pesados (CARTER 1993).

Soluções extratoras de ácidos fortes, como HNO_3 , $\text{HNO}_3\text{-HCl}$, são geralmente usadas para determinar metais totais em solos contaminados. Nos Estados Unidos, a EPA (*Environmental Agency Protection*), desde 1986, tem adotado o método (EPA METHOD 3050 e METHOD 3051) para metais totais. Estas análises de solo para determinação de metal total exclui muitos traços de metais presos na rede cristalina. No entanto, os métodos (EPA METHOD 3050 ou 3051) fornecem excelentes e confiáveis medidas de concentrações de metais adicionado aos solos como não-silicatos de fontes industriais, como por exemplo, os metais ligados à matéria orgânica, óxidos, trocáveis, adsorvidos em argila, precipitados, etc. (USEPA 1992).

Este método da EPA, se comparado ao DTPA, extrai muito mais metais, mesmo porque, o método do DTPA não aplica-se às amostras de solos orgânicos (CARTER, 1993).

O EDTA é um extrator útil para muitos elementos, principalmente os solos ricos em calcário, mas é um método que não se mostra apropriado para correlacionar a disponibilidade de Cr às plantas.

O HNO_3 é um extrator apropriado para muitos metais, como Cd, Ni e Pb, incluindo os metais extraídos de matéria orgânica e os adsorvidos e co-precipitados com hidróxidos, carbonatos e sulfetos. Em 1977, o pesquisador Cary, aplicou HCl como sendo o mais eficiente dos extratores brandos para Cr de solos. Isto sugere que o HNO_3 é mais apropriado para os metais, inclusive para Pb, que produz uma recuperação de 77 a 100% em solos contaminados.

O extrator oxalato ácido de amônio em meio ácido é normalmente usado para extrair Mo disponível e Cr. No caso do cromo, é um extrator que se mostra mais eficiente que o EDTA, pois dissolve o cromo que está co-precipitado ou ocluído pelos óxidos amorfos de ferro e alumínio, ou então, associado à matéria orgânica. Neste caso, é provável que o cromo extraído não seja a forma que está disponível às plantas (CARTER 1993).

Os métodos de extração, segundo a literatura, têm sido utilizados para muitos propósitos, dos quais podemos citar:

- Fins agrícolas (disponibilidade às plantas, fins de fertilidade, etc);
- para estimar os metais que estão solúveis no solo e que podem ser escoados para as águas subterrâneas (poluição vertical);
- para fins de especiação através da extração seqüencial. Desde o início dos anos 90s, esta técnica tem aparecido em muitos periódicos internacionais.

Provavelmente, o maior inconveniente é que resultados obtidos com diferentes métodos de extração podem não ser comparáveis entre si (BENITEZ e DUBOIS 1999).

3.5 Terminologias Sobre Preparação de Amostras Sólidas

Na literatura, são citados uma grande variedade de métodos para preparação de amostras de solo, para posterior determinação de metais por espectrometria de absorção atômica por chama e forno de grafite, emissão atômica, geração de hidretos e vapor frio, ICP-OES e ICP-MS, respectivamente, espectrometria de emissão atômica em plasma acoplado indutivamente e plasma acoplado indutivamente com detector de massas.

Na preparação de amostras para espectrometria de absorção e emissão atômica, é importante elucidar que muitos são os termos utilizados para dissolução e abertura de amostras (BOCK 1979) e (ANDERSON 1991), sendo os principais:

- **Dissolução ou Solubilização**

É o processo pelo qual a amostra sólida, líquida ou gasosa é dissolvida em substâncias líquidas adequadas à baixas temperaturas. Neste trabalho, o termo solubilização refere-se à transformação direta da amostra em uma solução, de forma a ocorrer ou não reação química. Por exemplo: uma amostra de solo contaminado com metais pesados é submetida a um tratamento com HF e HNO₃ ou HNO₃ e HCl à quente. Os metais ligados ao solo passarão para a solução na forma dissolvida (solúvel).

- **Abertura ou Decomposição**

Significa converter a amostra em uma outra forma sólida com transformação química e posterior solubilização. A decomposição por fusão alcalina é um exemplo de abertura.

- **Lixiviação**

Técnica muito usada para classificação de resíduos sólidos industriais. É uma simulação de arraste de contaminantes em aterros industriais, baseada na NBR 10.004. Em casos onde o solo está contaminado com resíduos é necessário tratar o mesmo para análise como se fosse um resíduo sólido, efetuando-se a análise na massa bruta e no lixiviado. A amostra é extraída com ácido acético, CH_3COOH 0,1 M, até $\text{pH } 5 \pm 0,2$. O extrato obtido é analisado e os resultados obtidos comparados com valores máximos permitidos.

3.6 Métodos Clássicos de Preparação de Amostras de Solos

3.6.1 Decomposição por Fusão em Amostras Inorgânicas

As matrizes sólidas para este tratamento geralmente são cerâmicas, minerais, vidros, cimento, aluminatos, óxidos de cromo, silício, ferro, entre outras (KRUG 1998).

A solubilização de amostra é feita após a fusão da amostra com fundente apropriado. Os fundentes mais utilizados são KHSO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, Na_2CO_3 , NaOH , Na_2O_2 , seguido por dissolução ácida ou simples solubilização em água. O HF é um ácido que dissolve muitos silicatos. O silício é perdido na forma de SiF_4 e o boro na forma de BF_3 .

Os métodos de fusão são baseados em alguns procedimentos:

- A amostra sólida é moída e misturada em fundente (eletrólitos ácidos ou básicos). Em alguns casos, o uso de agente oxidante pode ser requerido.
- A quantidade de amostra e o fundente podem variar na proporção de 1:2 a 1:50. Em geral, a quantidade de amostra é de 0,1-1,0 g.
- Os recipientes mais utilizados são os cadinhos de platina ou de níquel. O recipiente é aquecido por um tempo que seja suficiente para que a amostra dissolva completamente na solução fundida. O resíduo líquido resultante é claro.

À temperatura ambiente haverá solidificação deste líquido, que posteriormente pode ser solubilizado em água ou ácido diluído.

Vantagens

Rapidez de fusão, em geral 15 a 30 minutos, simples execução, dispensa o monitoramento regular e em apenas uma solução de amostra tratada, vários metais podem ser determinados.

Desvantagens

Possibilidade de contaminação na determinação de traços, devido à grande quantidade de fundente; dificuldade de se obter fundentes ultra-puros; interferência na correção de *background* devido à alta concentração de sais dissolvidos; perdas de elementos voláteis devido às temperaturas de fusão, que variam de 400-1000°C; elevado custo dos cadinhos de platina, indispensáveis quando se usar Na_2CO_3 como fundente; amostras de solos com altas concentrações de Fe (>40%) e Mn (>1%), apresentam problemas, porque estes elementos formam ligas com a platina durante a fusão.

3.6.2 Digestão de Amostras em Recipientes Selados sob Pressão

Os dois principais recipientes utilizados nesta técnica são de vidro com parede grossa (tubo de *Carius*) que suporta pressão até aproximadamente 20 psig, e recipiente a base de teflon revestido de aço, a fim de suportar pressões de até 1200 psig.

Neste método, muitos ácidos podem ser usados de acordo com o objetivo e a característica da amostras. Os mais comuns são HF, H₂SO₄, HCl, HNO₃, e HClO₄.

Vantagens

Os recipientes revestidos de aço suportam temperaturas até cerca de 300°C, os ácidos têm sua decomposição limitada por ser sistema selado, mantendo suas principais propriedades, diminuindo as possibilidades de contaminação, dispensa o monitoramento regular do sistema, entre outros, e em apenas uma solução de amostra tratada, vários metais podem ser determinados.

Desvantagens

Digestão lenta, uma vez que, o revestimento de teflon (PTFE) por ser um excelente isolante térmico, leva cerca de 1 hora para atingir o equilíbrio com a temperatura do forno. O tubo de *Carius* atinge moderada pressão, de modo que, se comparado a temperatura de digestão com o sistema aberto em chapas de digestão, verifica-se que as diferenças são insignificantes, e, em algumas situações, os tubos de *Carius* mostram-se frágeis e quebram-se, se forem aquecidos ácidos fortes (como perclórico) e um material de origem orgânica, devido ao aumento da pressão no interior do tubo a amostra poderá ser perdida, as reações com recipientes encamisados com aço não podem ser monitoradas sem antes resfriar o recipiente e abrí-lo, e a possibilidade de precipitação coloidal de sílica e outros sais quando exceder um período de 4 semanas. Para minimizar este processo, recomenda-se a manutenção em meio ácido.

3.6.3 Método da Perda por Ignição em Amostras de Solo Orgânico em Cadinho de Platina

Esta técnica utiliza cadinho de platina e é indicada para amostras de solo contendo matéria orgânica. A massa de amostra utilizada é geralmente cerca de 1g. Inicialmente, a amostra é levada a uma ignição branda para evitar que haja uma violenta ignição em amostras que possam conter matéria orgânica. Se a amostra contiver altas concentrações de Fe_2O_3 , a temperatura deverá ser mantida abaixo de 400°C por 30 minutos. Após a matéria orgânica parcialmente oxidada, a temperatura de ignição da amostra é elevada gradualmente a cerca de 900°C . Em seguida, a dissolução do resíduo remanescente no cadinho de platina pode ser efetuada em HCl - H_2O , HClO_4 , e água-régia para solos ricos em Fe ou Mn (PAGE 1982).

Vantagens

As perdas por ignição (água, matéria orgânica e alguns sais solúveis) acontecem de forma simples e eficiente, sem necessidade de adição de reagentes; uso de aparelhagem mínima para execução do ensaio; método relativamente rápido e em apenas uma solução de amostra tratada; e vários metais podem ser determinados.

Desvantagens

Excesso de volume de precipitado para amostras com altos teores de Fe e Al; perdas de elementos voláteis devido a temperaturas de fusão que variam de 400 - 1000°C ; e o uso indispensável de cadinho de platina, o que acaba encarecendo a análise.

3.6.4 Digestão em Chapa de Aquecimento

A amostra de solo é digerida em béquer (sistema aberto) pela adição de ácidos como HNO_3 , HCl , HClO_4 , H_2SO_4 , entre outros. O béquer é coberto com vidro de relógio para manter refluxo, a fim de tornar a digestão mais enérgica.

A EPA (*Environmental Protection Agency*) no método 3050A, recomenda o uso da mistura $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ para metais com atomização em forno de grafite, e o uso da mistura $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HCl}$ para atomização em chama e ICP-OES (USEPA 1994a).

Vantagens

Técnica muito usada para amostras sólidas ambientais como: solos, sedimentos, lodo, e outros resíduos sólidos. Não há limitação em relação à quantidade de amostras, simples execução, fácil monitoramento do processo de digestão e baixo custo.

Desvantagens

Devido ao ponto de ebulição (PE) da mistura ácida limitar a digestão de atingir a máxima temperatura, a digestão torna-se lenta; alguns ácidos (como ácido nítrico e ácido clorídrico) perdem a força quando aquecidos, à medida que ocorre a evaporação; há concentração de algumas impurezas presentes nos reagentes utilizados (neste caso, temos um aumento na correção da prova em branco, aumentando o limite de detecção); cuidados especiais devem ser tomados para evitar que a digestão atinja a secura (uma vez que isto ocorra, alguns metais já dissolvidos oxidarão, tornando-se novamente insolúveis); poderá ocorrer a corrosão da capela e outros materiais metálicos (devido aos fumos ácidos); possibilidade de contaminação provocada por partículas transportadas pelo ar, arraste de contaminantes do ar durante a troca de ar (devido ao vapor ácido quente de baixa densidade que é deslocado pelo ar frio de densidade mais elevada fora do béquer); poderá haver lixiviação de traços de metais adsorvidos nas paredes do béquer (para controlar este processo, os béqueres deverão ficar imersos em solução de ácido de HNO_3 10% por no mínimo 24 horas); poderá haver danos aos béqueres de vidro caso o HF seja utilizado, riscos de explosão caso seja usado HClO_4 (um enorme cuidado deverá ser tomado para que a digestão não atinja a secura). Este procedimento com sistema aberto, não é recomendado para metais que se volatilizam durante a digestão como: As, Se e Hg. Para estes metais, o sistema fechado mais apropriado.

3.6.5 Preparação de Amostras de Solo Assistida por Microondas

Determinação de metais por EAA (espectrometria de absorção atômica) e EEA (espectrometria de emissão atômica) em amostras de solo, necessita de pré-tratamento antes de ser introduzida no Espectrômetro. Normalmente, estes instrumentos fornecem resultados mais consistentes quando a amostra está na forma de solução. Como já foi citado na revisão bibliográfica deste trabalho, analisar amostras sólidas pode gerar uma série de inconveniências e interferências, como é o caso de amostragem com suspensão (*Slurry*). Da mesma forma, foi demonstrado uma grande variedade de métodos de preparação de amostras de solo. Entretanto, nenhum dos métodos citados é ideal para digerir com rapidez, analisar grande quantidade de amostra, minimizar possíveis riscos de contaminação, diminuir as etapas de manipulação, mas seguro para o analista e, sobretudo, apresentar um desempenho dos mais satisfatórios nos resultados analíticos. Fala-se, da preparação de amostras de solo assistida com forno microondas, que ultimamente tem sido uma das técnicas de digestão de amostras ambientais mais usadas no mundo todo (KINGSTON 1988).

Esta técnica tem sido uma indispensável ferramenta analítica na preparação de amostras. A energia de microondas é transmitida através das paredes dos recipientes que podem ser de vidro, quartzo e plásticos. Os plásticos mais utilizados são os de: teflon, polipropileno, polieterimida, entre outros. São utilizados ácidos minerais como ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, entre outros. Os ácidos absorvem a energia de microondas e aquecem rapidamente. O aquecimento por microondas pode ser usado em amostras contidas em frascos abertos ou fechados. A grande redução de tempo de digestão vem da combinação da velocidade de aquecimento com a possibilidade de trabalhar sob pressões mais altas.

- **Microondas**

Microondas é uma forma de energia eletromagnética. Esta forma de energia alterna-se entre campos (ou ondas) elétricos e magnéticos na velocidade da luz, acima de 300.000 km/s. Em frequência de microondas, os campos elétricos e magnéticos fazem de 300 milhões a 300 bilhões de ciclos por segundo, comumente especificado como 300-300.000 Mhz. A energia de microondas é abaixo das regiões da luz visível e infravermelho do espectro eletromagnético, e acima das ondas de rádio.

Se um material absorve energia de microondas, sua temperatura aumenta. A velocidade (quantidade) de aquecimento depende do fator de perda dielétrica do material. O fator de perda dielétrica indica a capacidade do material, a uma dada temperatura, de absorver energia de microondas de uma certa frequência. Este termo perda refere-se à quantidade de energia de microondas introduzida na amostra e convertida em calor. Quando a energia de microondas penetra uma amostra, a energia é absorvida por esta a uma velocidade que depende do seu fator de perda dielétrica. A distância de penetração é infinita em materiais transparentes à energia de microondas (da mesma forma que o vácuo), zero em materiais refletíveis (metais, materiais espelhados) e finito em materiais absorvíveis (água). Quanto maior o fator de perda de uma amostra, mais superficial será a penetração da energia, porque as microondas são atenuadas por absorção à medida que atravessam a amostra (RAMOS 1998).

- **Mecanismo de Absorção de Microondas por Líquidos**

Rotação Dipolar

Dipolos elétricos permanentes de moléculas de absorção (água ou ácidos) rotacionarão em resposta ao campo elétrico de microondas. Esta rotação dipolar faz com que a molécula inteira rotacione até que esta entre em colisão com as moléculas em volta. Estas colisões elevam a energia cinética e conseqüentemente a temperatura do líquido. O campo elétrico de microonda muda de sinal (oscila) vários bilhões de

vezes cada segundo produzindo muitas colisões por segundo e aquecendo rapidamente o líquido. A velocidade da rotação dipolar é fortemente dependente da viscosidade do líquido. Quando um líquido aquece, sua viscosidade normalmente decresce, afetando dessa forma sua velocidade de absorção da potência de microonda.

Condutância Iônica

Líquidos como ácidos minerais contêm íons dissolvidos que podem conduzir corrente. Íons dissolvidos migrarão na presença de um campo de microonda aplicado. A migração de íons solvatados também causam colisões com moléculas vizinhas e aumentam a energia cinética e conseqüentemente a temperatura do líquido. O campo elétrico de microondas muda de sinal vários bilhões de vezes cada segundo forçando íons a mudarem suas direções de migração de muitas vezes cada segundo.

Rotação Dipolar/Condutância Iônica

Líquidos podem ser aquecidos por ambos mecanismos (Rotação Dipolar e Condutância Iônica) simultaneamente. A contribuição percentual de cada mecanismo depende da concentração dos íons e de suas condutividades equivalentes. Se a concentração de íons é baixa, então o aquecimento da amostra será dominado pela conversão de energia devido à rotação dipolar. Devido ao seu comprimento de onda ser maior, a energia de microonda pode penetrar uma distância considerável dentro de um líquido de maneira que aquece mais através do líquido do que na superfície. A velocidade de aquecimento de água pura (que pode absorver microondas por ambos os mecanismos) ilustra como é rápido e eficiente este método de aquecimento. Para tanto, vamos considerar para esta análise que a água pura está num recipiente dentro de um forno de microondas, tendo alguma circulação de ar.

A equação de potência para aquecimento de água por microondas:

$$P_{\text{abs}} = \frac{C_p \cdot M \cdot \Delta T}{t} - L \quad (1)$$

onde:

P_{abs} = potência absorvida, cal/s.

C_p = capacidade de absorver calor da água à pressão constante, cal/g°C.

M = massa de água sendo aquecida.

ΔT = aumento de temperatura durante aquecimento, °C (temperatura final – inicial).

t = tempo, s.

L = perda de calor por convecção, condução e radiação.

Na maioria das vezes, as perdas de calor (L) são ignoradas, no entanto, a forma do recipiente e especialmente a corrente de ar dentro do aparelho pode ter uma influência pronunciada na perda de calor. Se um líquido diferente está sendo aquecido, utilize o valor da capacidade de aquecimento (C_p) para este líquido na equação (1).

Para um sistema de microondas operando à uma frequência de 2450 Mhz, considerando que uma potência de 600W (143,3 Cal/s) é absorvida pela água, o aumento de temperatura da equação de potência (1) é:

$$\Delta T = \frac{143,4t}{C_p \cdot M} \quad (2)$$

A temperatura para 1000g de água inicialmente à 20°C, aumenta 43°C após ter sido aquecida por 300s. É importante lembrar que, a equação de potência é válida somente para energia de microondas que é absorvida. Aparelhos de aquecimento por

microondas tipicamente fornecem 660-700W de potência que equivale a 8500-10.000 cal/minuto. Se esta potência é aplicada a uma amostra que não absorve energia de microondas (tetracloreto de carbono), não ocorrerá nenhum aquecimento. Obviamente neste caso, a potência absorvida, Pabs da equação (1) seria zero.

- **Mecanismo de Absorção de Microondas por Sólido**

Se o campo elétrico de microondas penetrar o material sólido, sua presença, as vezes, induz a uma migração dos elétrons no material. Esta migração de elétrons sofre resistência pela distribuição de carga em torno de cada molécula ou átomo sólido. Este movimento de elétrons em resposta ao campo de microondas gera calor igual àquele produzido pela resistência de um circuito elétrico simples. Materiais que mostram que este comportamento são negro de fumo, carvão de silício e alguns tipos de vidro.

- **Tipos de Frascos**

Os frascos abertos têm a vantagem de aquecerem mais rápido, porém têm muitas desvantagens do aquecimento em chapa elétrica (ver item 3.6.4).

Em relação às vantagens e desvantagens do uso de frascos fechados na digestão de amostras de solos, destacam-se:

Vantagens da digestão em frascos fechados

- a) Amostras digerem mais rápido que a chapa elétrica;
- b) alcançam temperaturas de até 270°C;

- c) podem ser digeridos de 1-2g de amostra para a maioria dos materiais;
- d) ácido usado na digestão não evapora;
- e) os elementos voláteis são mantidos;
- f) ácido perclórico é eliminado, sendo substituído pelo ácido nítrico;
- g) munido de mecanismos de segurança;
- h) pode ser informatizado, controlado à distância.

Desvantagens da digestão em frascos fechados

- a) Digestão em sistema de microondas é moderadamente caro;
- b) algumas amostras orgânicas e inorgânicas refratárias requerem digestão em recipientes de quartzo e devem ser fundidas ou transformadas em cinzas para posterior análise;
- c) alguns elementos (Cl, Os, Rh) podem difundir-se dentro do teflon, se a temperatura e pressão se elevar por muitas horas. Porém esse problema é reduzido através da limpeza ou segregação dos vasos de teflon. O teflon PFA é significativamente menos poroso que PTFE, tendendo a reduzir essa difusão;
- d) exige prévio conhecimento da amostra para evitar condições inseguras de operação.

• **Cuidados**

Antes da digestão de amostras de solo assistida por microondas, é importante destacar alguns cuidados:

Seguir as instruções de manuseio e dispositivos de segurança que constam do manual para o uso correto dos recipientes de digestão no preparo de amostras.

- a) Desenvolver procedimentos que utilizam pequenas quantidades de amostra. O andamento da reação é melhor compreendido quando se aumenta a quantidade de amostra gradativamente, reduz-se o tempo de digestão otimizando a operação, tornando-a mais rápida e segura. Problemas e riscos aparecem quando se trabalha com grandes quantidades de amostra, pois, requerem muita energia do microondas;
- b) seleccionar amostra que contiver o maior teor de matéria orgânica ou carbonatos para monitorar o sistema, ou então, monitorar com a amostra mais complexa;
- c) amostras inorgânicas requerem grande quantidade de ácido e em alguns casos, as altas temperaturas, entretanto, na decomposição do material raramente desprendem-se produtos gasosos, caso contrário, devem ser efetuadas em recipientes de quartzo, pois os frascos do tipo PFA suportam uma temperatura máxima de até 280°C;
- d) as paredes externas dos frascos e o copo de seu revestimento devem estar isentos de água, pois podem causar deformação e ruptura dos frascos quando submetidos à pressão;
- e) certificar-se da colocação adequada da membrana nos frascos;
- f) lavar os frascos com esponja adequada, sem utilizar materiais abrasivos, pois estes arranham e intensificam problemas de contaminação e de risco de ruptura.

3.7 Propriedades dos Ácidos Minerais e suas Misturas

É importante conhecer as propriedades dos ácidos minerais, uma vez que, os ácidos são os principais reagentes utilizados na digestão de amostras de solo. Estas propriedades, nos ajudam a compreender melhor as reações e os fenômenos que ocorrem com estes ácidos e suas misturas nos processos de dissolução de metais e outros elementos (KRUG 1998).

Por sua vez, estes ácidos formam misturas azeotrópicas que por definição, são misturas de líquidos que, no seu ponto de ebulição, produz um vapor de composição química idêntica à do líquido. Nesta situação, não ocorre mudança na composição da mistura. O ponto de ebulição (PE) de uma mistura azeotrópica, à uma pressão fixa, permanece constante. Conseqüentemente, os componentes individuais de uma mistura azeotrópica não podem ser separados por destilação (KRUG 1998).

- **Dissolução em Ácidos**

Importante ressaltar que tratar amostras com ácido (s) não quer dizer que, teremos uma completa dissolução da amostra, excetuando-se as amostras que não contêm os silicatos, como é o caso dos carbonatos e sulfetos.

Partindo-se deste princípio, podemos afirmar que utilizar ácido para tratar amostras nos leva a concluir que temos na verdade uma dissolução seletiva. A escolha do ácido está ligada ao tipo de amostra, das propriedades químicas, da concentração do metal na amostra e a forma como está ligado (KRUG 1998).

- **Ácidos Diluídos**

No caso de nos depararmos com amostras que apresentam insolubilidade em água, a opção mais simples é tentar usar ácidos minerais diluídos. Os metais que são mais eletropositivos que o hidrogênio, óxidos simples de metais, os carbonatos e sulfatos,

são dissolvidos em ácidos minerais diluídos. A reação é bastante simples, o ácido reage com a amostra, resultando em um sal solúvel em água do metal ou outro produto que sempre dependerá da natureza química da amostra que está sendo analisada.

Existe ainda a possibilidade de formação de camadas apassivadoras (formação de uma película protetora e insolúvel) nos metais (como por exemplo, W, Cr, Al e Mo), evitando o ataque ácido. Alguns metais podem ser dissolvidos em ácidos diluídos à temperatura ambiente, porém na maioria dos casos, o aquecimento é indispensável.

Não podemos desconsiderar que mesmo utilizando ácidos diluídos, ainda podemos ter como produto um sal insolúvel (como é o caso do precipitado de cloreto de prata e sulfato de bário). Para que isso não ocorra devemos manter o meio com excesso de ácido, ou então, no caso da prata, usar apenas HNO_3 . Outro exemplo, é quando preparamos soluções de 1000 mg Sn/L (estoque), devemos manter o meio com excesso de HCl, para evitar a precipitação do estanho.

O ouro é o mais eletropositivo dos metais, nem mesmo um oxidante tão forte como o HNO_3 é possível dissolvê-lo, neste caso, podemos utilizar água-régia (1 parte de HNO_3 + 3 partes de HCl) uma mistura extremamente oxidante (KRUG 1998).

- **Ácidos Concentrados**

Alguns materiais não se dissolvem em ácidos diluídos, como é o caso de algumas ligas metálicas, minerais, rochas, argilas, em especial os aluminatos e silicatos, que necessitam de ácidos minerais concentrados à quente.

Para estes materiais, a digestão pode ser feita tanto em sistema fechado, como em sistema aberto. Neste tipo de pré-tratamento devemos levar em consideração:

- a) A força do ácido que será utilizado;
- b) o ponto de ebulição (PE), que irá governar a máxima temperatura, sem termos de recorrer aos sistemas fechados;
- c) o poder oxidante do ácido e/ou de um de seus produtos de decomposição;
- d) poder de formar complexos em relação aos íons de interesse (propriedade do ânion);
- e) para os sais correspondentes, devemos considerar a solubilidade a pureza do (s) ;
- f) ácido (s) e a segurança na manipulação.

- **Propriedades do Ácido Nítrico**

O ácido nítrico, HNO_3 , é um líquido incolor, muito reativo e um agente oxidante poderoso. Oxida todos os metais, excetuando-se os metais nobres, principalmente o ouro e a platina. Mas, poucos elementos são dissolvidos e tornam-se passivos (o metal reage com ácido formando um óxido insolúvel como uma película protetora na superfície do metal) como Al, B, Cr, Ga, In, Nb, Ti, Ta, Th, Zr e Hf. Alguns elementos como Ca, Mg e Fe podem se tornar passivos com o HNO_3 concentrado, neste caso, recomenda-se usar soluções de HNO_3 mais diluídas para dissolvê-los. Elementos como As, Te, e Se são dissolvidos, bem como os semicondutores Ga e Se e Cd e Te. Importante destacar que, adicionar espécies complexantes às soluções de ácido nítrico pode auxiliar na dissolução de elementos considerados insolúveis na solução na forma de íon metálico. As espécies mais usadas são HCl e HF, outros ácidos orgânicos como ácido tartárico e cítrico, muitas vezes são empregados.

O ácido nítrico concentrado tem 65% HNO_3 , enquanto que o ácido nítrico fumegante tem 69% HNO_3 . Em misturas azeotrópicas com água é em torno de 67%, com ponto

de ebulição em torno de 121°C, mas ainda é possível obtermos um ácido 100% concentrado, cujo ponto de ebulição (PE) é 83°C. No entanto, com esta concentração, o ácido nítrico torna-se extremamente instável, sofrendo decomposição pela luz e produzindo O₂, H₂O e NO₂. O NO₂ é o responsável pela coloração marrom das soluções, principalmente quando a amostra é rica em matéria orgânica ou redutores (KRUG 1998).

• Propriedades do Ácido Sulfúrico

Quando encontrado comercialmente, em geral, o ácido sulfúrico contém cerca de 98% H₂SO₄. O ácido sulfúrico tem ponto de ebulição (PE) máximo de 339°C, é alcançado na combinação água-ácido sulfúrico a 98,3% H₂SO₄. Além do que, este é o PE mais alto entre os ácidos minerais mais comuns. Isto nos permite trabalhar em análises que requerem temperaturas mais altas para solubilização.

O H₂SO₄ é um ácido forte, desidratante, ávido por matéria orgânica, que sob aquecimento tem a propriedade de oxidar um número elevado de metais, reduzindo-se a SO₂, enxofre elementar ou H₂S.

Os sulfatos de metais são solúveis em água, excetuando-se CaSO₄ (levemente solúvel), BaSO₄, SrSO₄ e PbSO₄. Alguns metais em estados de oxidação altos (Al⁺³, Cr⁺³ e terras raras) podem formar sulfatos duplos de potássio, os quais são de difícil solubilização. Os sulfatos de metais apresentam também baixa volatilidade, assim pode-se levar uma amostra à secura desde que o ácido esteja em quantidade adequada.

O ácido sulfúrico é utilizado para dissolver óxidos, hidróxidos, carbonatos, minérios (sulfetos e arsenitos) e uma série de outros compostos. Porém, seu uso é restringido em amostras que apresentam altos teores de cálcio, devido a baixa solubilidade do CaSO₄ (2 g/L). Muitos óxidos podem ser convertidos em sulfatos por aquecimento com ácido pouco concentrado. Alguns fluorocomplexos e HF podem ser removidos

aquecendo-se até fumos brancos de ácido sulfúrico. Os fluoretos de metais reagem com H_2SO_4 promovendo a liberação de HF e a formação de sulfatos metálicos correspondentes. Este procedimento é recomendado após a decomposição de amostras com HF, como na análise de amostras de minérios contendo flúor (KRUG 1998).

• Propriedades do Ácido Perclórico

O ácido perclórico concentrado contendo 100% HClO_4 , é um oxidante perigosíssimo, pois se decompõe em repouso, no início lentamente, podendo explodir decorrido certo tempo.

Forma com a água uma mistura azeotrópica com 72% HClO_4 , e ponto de ebulição (PE) de 203°C , que é conhecido como ácido perclórico concentrado. As soluções acima de 72%, quando aquecidas se decompõem em cloro, oxigênio e água:



Este ácido quando aquecido torna-se um fortíssimo oxidante capaz de dissolver ligas metálicas e todos os metais (exceto os nobres), convertendo-os em íons com o mais alto estado de oxidação, exceto o chumbo e o manganês, que são no máximo oxidados em Pb^{+2} e Mn^{+2} respectivamente.

Todos os sais na forma de percloratos apresentam-se solúveis em água, exceto KClO_4 , RbClO_4 e CsClO_4 . Dentre os ácidos minerais mais comuns, o ânion perclorato é o agente complexante mais fraco.

Das propriedades do ácido perclórico, uma delas merece atenção especial, que é o perigo imprevisível de explosão devido ao alto poder oxidante quando empregado na forma concentrada (quando exceder a 72%) e à quente, principalmente se reagir com

matéria orgânica ou inorgânica facilmente oxidável. Para manipular o ácido perclórico, é importante destacar algumas regras:

- a) Nunca usar em concentrações superiores a 72%;
- b) evitar o contato à quente com substâncias inorgânicas facilmente oxidáveis e sobretudo com matéria orgânica;
- c) jamais utilizar capelas de exaustão com construção e/ou partes de madeira;
- d) nunca estocar ácido perclórico usando tampa de borracha;
- e) caso a amostra digerida com ácido perclórico seja filtrada, lavar muito bem o papel de filtro, para evitar possível explosão quando este estiver seco;
- f) lavar todos os locais onde o ácido perclórico possa ter tido contato (KRUG 1998).

• **Propriedades do Ácido Fluorídrico**

O ácido fluorídrico, HF, é um ácido fraco, e não oxidante. Comercialmente é encontrado em solução aquosas de 38-40%; e aproximadamente 48%. Forma uma mistura azeotrópica com água contendo 36% HF, com ponto de ebulição (PE) de 111°C.

O ânion fluoreto (F^-) é sem dúvida, um poderoso complexante, formando complexos estáveis e fluorocompostos com um grande número de elementos.

Dissolve óxidos refratários (difíceis de serem dissolvidos por serem insolúveis). O HF é largamente empregado na dissolução de silicatos, sendo o silício separado por destilação, SiF_4 volátil, e permanecendo a matriz em solução, com algumas exceções mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 – Ponto de ebulição de alguns fluoretos voláteis.

Espécie	Temperatura (°C)
AsF ₃	+63
AsF ₅	-53
BF ₃	-100
GF ₄	-37 (sublima)
SbF ₃	+376
SbF ₅	+150
SeF ₄	+93
SiF ₄	-95 (sublima)

Fonte: KRUG, 1998.

A exemplo de outros ácidos, manipular HF requer cuidados especiais:

- a) Usar luvas, máscaras, e equipamentos de segurança, pois em contato com a pele provoca seríssimas queimaduras. Caso isto ocorra, o uso de gel de gluconato de cálcio é recomendado;
- b) não usar vidrarias, porque o HF reage com o óxido de silício decompondo os vidros. Neste caso, usar materiais de platina (sem limite de temperatura), teflon (até 250°C), polietileno (até 135°C), policarbonato (até 110°C), polietileno de baixa densidade (até 80°C), entre outros polímeros;
- c) ácido bórico pode ser adicionado para “mascarar” íons fluoreto que atacam a vidraria do ICP-OES e ICP-MS (WATER AIR & SOIL POLLUTION 2000);
- d) formação de complexos estáveis, como AlF_6^{+3} , onde o íon Al^{+3} não se comporta em solução, a separação tem ser feita por destilação com auxílio de outros ácidos como perclórico ou sulfúrico. Outra opção, é mascarar com solução de ácido bórico, como já foi citado.

- **Propriedades do Ácido Clorídrico**

O ácido clorídrico, HCl, é um ácido forte, e não apresenta propriedades oxidantes além daquelas associadas ao íon H^+ . O íon Cl^- forma complexos estáveis com íons metálicos, em especial $AuCl_3$, $TiCl_3$ e $HgCl_2$, e menos estáveis com outros metais, como $FeCl_3$, $GaCl_3$, $InCl_3$ e $SnCl_4$. Em se tratando de solubilidade, os íons de cloretos metálicos são solúveis em água, excetuando-se Hg_2Cl_2 , $AgCl$ e $TlCl$, enquanto $PbCl_2$ é pouco solúvel em água à frio, entretanto, solúvel à quente. Em resumo, dissolve a maioria dos metais mais eletropositivos que o hidrogênio, além de seus óxidos e hidróxidos. Muito usado para dissolver boratos, carbonatos, sulfetos e fosfatos, assim como alguns silicatos, embora o componente contendo Si não permaneça estável em solução. O HCl é sobretudo, um solvente muito mais eficiente que outros ácidos minerais.

Na sua forma concentrada, o HCl, é aproximadamente 36% HCl ou 12M. Quando aquecemos há liberação de HCl gasoso e ponto de ebulição (PE) da mistura aumenta até formação de mistura azeotrópica (HCl 6M, PE a $109^\circ C$).

- **Propriedades de Misturas Ácidas**

A maioria dos pré-tratamentos de amostras sólidas e/ou aquosas, requerem mistura de dois ou mais ácidos, e em alguns casos, a mistura de ácido com outra substância, a fim de garantir a dissolução da amostra. Geralmente, isso ocorre porque:

Misturas ácidas têm diferentes propriedades quando combinadas (um ácido complexante com um ácido com poder oxidante). Por exemplo: $HF + HNO_3$, $HF + HClO_4$, $HF + H_2SO_4$, e $HF + HNO_3 + HCl$. Estas combinações são muito eficazes para dissolver ligas metálicas. O $HF + HNO_3$, dissolve silício, titânio, tântalo, tungstênio e suas ligas, muitos carbetos, nitretos, minérios de tungstênio, urânio, minérios de sulfetos e muitos silicatos.

Misturas ácidas formando produtos reativos. Por exemplo: 1 parte de HNO_3 concentrado + 3 partes de HCl concentrado, mais conhecida como água-régia. O HNO_3 oxida o HCl dando vários produtos muito oxidantes e reativos desta reação, entre eles, o cloro molecular e cloreto de nitrosila (NOCl). Estas propriedades aliadas à presença de íons cloreto (complexante), gera uma mistura extremamente eficaz para dissoluções de amostras de ligas metálicas, incluindo aços, ligas à altas temperaturas, e principalmente aquelas que contém metais nobres. A água-régia torna-se ainda mais potente se for deixada em repouso por cerca de 10 a 20 minutos antes de seu uso. Se invertermos as proporções, o nome muda para água-régia invertida ou água-régia de Lefort.

Misturas ácidas com outros reagentes para melhorar a eficiência da dissolução com um ou mais ácidos minerais. Por exemplo: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ é uma mistura oxidante muito eficiente para dissolução de aços, remoção de compostos orgânicos coloridos que permanecem em solução após a oxidação. O uso do peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , gera uma combinação que além de ser um agente oxidante poderoso, tem a água como produto desta decomposição.

Misturas ácidas com eletrólitos inertes. Por exemplo: adição de Na_2SO_4 , K_2SO_4 ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Estes sais aumentam o ponto de ebulição (PE) do ácido, resultando em temperaturas de dissolução mais altas.

Misturas ácidas com agentes complexantes, a fim de manter os analitos em solução na forma de complexos, evitando a precipitação. Por exemplo: $\text{HNO}_3 +$ ácido láctico ou cítrico para dissolver antimônio.

Misturas ácidas com catalisadores (Cu^{+2} ou Hg^{+2}) para aumentar a velocidade de dissolução.

É muito importante frisar que, as misturas citadas sempre devem estar de acordo com a técnica que será utilizada para determinar as espécies metálicas após a solubilização da amostra (KRUG 1998).

3.8 Efeitos Toxicológicos de Metais à Saúde Pública e Ocorrência em Solos

A maioria dos organismos vivos só precisa de alguns poucos metais e em doses muito pequenas. Tão pequenas que costumamos chamá-los de micronutrientes, como é o caso do zinco, do magnésio, do cobalto e do ferro (constituente da hemoglobina).

Estes metais tornam-se tóxicos e perigosos para a saúde humana e ao meio ambiente quando ultrapassam determinadas concentrações-limite. Outros metais como o chumbo, o mercúrio, o cádmio, o cromo e o arsênio são metais que não existem naturalmente em nenhum organismo. Tampouco desempenham funções - nutricionais ou bioquímicas - em microorganismos, plantas ou animais. Ou seja: a presença destes metais em organismos vivos é prejudicial em qualquer concentração.

Arsênio: É um elemento raro com ciclo rápido através dos sistemas água, terra e ar. Ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 2 a 5 mg/kg, principalmente como complexos de sulfitos e óxidos. O arsenito, AsO_2^- , é a forma mais tóxica deste elemento (USEPA 1992a).

O comportamento do arsenato, AsO_4^{3-} , nos solos é análogo ao do fosfato, por causa de suas similaridades químicas, que por sua vez, precipitam com ferro, alumínio e cálcio. O ferro é o mais efetivo no controle da mobilidade do arsenato. Os compostos de arsenito são mais de 4-10 vezes mais solúveis que os arsenatos .

A adsorção de arsenito, As(III), por kaolinita depende fortemente do pH (em geral de 3-9). E a adsorção por óxido de ferro geralmente ocorre em pH 7.

O pH e o potencial redox são importantes no destino do arsênio no solo. Níveis altos de redox, predomina As (V) e sua mobilidade é baixa. Com o aumento de pH ou diminuição de redox, predomina As (III). O arsênio na forma trivalente é mais sujeito à lixiviação devido à sua alta solubilidade.

Efeitos agudos e subagudos de arsênio inorgânico podem envolver vários órgãos, como o sistema respiratório, gastrointestinal, cardiovascular nervoso e pele. Baixos níveis de ingestão (1-10 mg/L) em grandes períodos podem levar a um quadro de toxicidade aguda. Envenenamento agudo é caracterizado por efeitos no sistema central, levando a coma e eventual morte. Entre outros efeitos na saúde pública podemos destacar: transtornos gastrointestinais, espasmos músculo-viceais, náuseas, diarréias, inflamações da boca e garganta, dores abdominais.

Em relação à carcinogenicidade, o arsênio inorgânico é classificado no grupo 1, inadequada evidência em animais e suficientes evidências humanas. Há substancial evidência epidemiológica de carcinogenicidade respiratória em associação com exposição a arsênio inorgânico durante a fabricação de inseticidas. Pode causar câncer de pele, principalmente devido a ingestão de água e drogas.

A Organização Mundial de Saúde recomenda como padrão de potabilidade, 0,05 mgAs/L. Este padrão considera o potencial de efeitos carcinogênicos, projetando um possível aumento de 2,5 casos de câncer de pele por milhão (CETESB 1999).

Antimônio: É um elemento branco-prateado encontrado na crosta terrestre. Ocorre nos solos ligado à outros metais, principalmente o chumbo, que aumenta sua dureza e seus efeitos. Os minérios de antimônio combinados com oxigênio formam óxidos, que são brancos, insolúveis em água (USEPA 2001a).

No meio ambiente é encontrado em níveis baixos, e no caso dos solos ocorre em concentrações inferiores a 1 ppm. No entanto, é um elemento que tem sido muito detectado em solos contaminados por fontes antrópicas: indústria de plásticos, têxtil, borrachas, adesivos, pigmentos e papel.

Os efeitos agudos em seres humanos são devidos à exposição por inalação que afetam a pele e os olhos. Na pele aparecem manchas e nos olhos incluem o globo ocular. Além de outros efeitos como os gastrointestinais e tem efeitos semelhantes aos do arsênio, porém menos agudos.

Do ponto de vista carcinogênico não afeta a incidência de câncer em trabalhadores empregados de 9 a 31 anos. A EPA não classifica o antimônio como carcinogênico.

Alumínio: É um dos elementos mais abundantes nos solos. Íons metálicos como Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mg^{+2} , K^+ , etc., estão frequentemente incorporados em muitos silicatos de alumínio. Importante destacar que a dissolução do alumínio no solo é a chave para neutralizar a entrada de ácidos com as chuvas ácidas. Desta forma é extremamente tóxico à vegetação e pode ser escoado para os corpos d'água (LINDSAY 1979).

O alumínio é também um importante constituinte do ar atmosférico, particularmente de poeira derivada de solos e de combustão de carvão (CETESB 1999).

Em termos de saúde pública, a principal via de exposição humana não ocupacional é pela ingestão de alimentos e água. A toxicidade aguda por alumínio metálico e seus compostos é baixa variando o LD_{50} oral de algumas centenas a 1000 mg alumínio/1 Kg peso corpóreo por dia. A osteomacia é observada em humanos expostos ao alumínio.

Outro fator de extrema relevância é de que o alumínio é neurotóxico. O acúmulo de alumínio no homem tem sido associado ao aumento de casos de demência senil do tipo Alzheimer. Brow correlacionou o aumento do risco relativo da ocorrência do

mal de Alzheimer com o nível de alumínio na água de abastecimento. Outros efeitos do alumínio no homem são: constipação intestinal, perda de energia, cólicas abdominais, hiperatividade infantil, perda de memória, dificuldade de aprendizado, osteoporose, raquitismo e convulsões. Doenças relacionadas ao mal de Parkinson.

Não há indicação de carcinogenicidade para alumínio (CETESB 1999).

Boro: Elemento encontrado nos solos na faixa de 2-100 ppm. É um importante elemento na nutrição das plantas em baixas concentrações (usado na produção de fertilizantes), tornando-se tóxico em altas concentrações (LINDSAY 1979).

Do ponto de vista de saúde pública, sabe-se que a ingestão em grandes quantidades pode afetar o sistema nervoso central e ingestão prolongada pode causar o "borismo".

Bário: É um elemento branco-prateado encontrado na crosta terrestre. Ocorre nos solos naturalmente na forma de minério de barita (sulfato de bário). O nível natural em solos está na faixa 100-3000 mg/Kg, sendo a média de 500 mg/kg. A concentração basal em sedimentos é geralmente menor que 100 mg/kg de peso seco.

É um metal que tem efeito acumulativo nos organismos, passado através da cadeia alimentar, mas não é concentrado.

Do ponto de vista de saúde pública, a exposição humana é a ingestão de água e alimentos, não sendo a inalação uma importante via. Doses baixas como 0,2-0,5 mg/kg do peso corpóreo, geralmente resultante de uma ingestão de cloreto ou carbonato de bário, tem levado a efeitos tóxicos em adultos (CETESB 1999).

Exposição aguda resulta em náuseas, vômitos e diarreias, seguido por estimulação muscular é eventualmente "arrest" respiratório. Podem ocorrer gastroenterites, perdas de reflexo e paralisia muscular. Outros efeitos são: hipertensão arterial, doenças cardiovasculares, fadiga e desânimo.

Não há indicação de carcinogenicidade para bário (CETESB 1999).

Berílio: É um elemento químico de cor cinza que não ocorre naturalmente nos solos, mas sim como componente químico de certos tipos de rochas, carvões, óleos, e cinzas vulcânicas. Suas formas mais comuns no solo podem ser: fluoreto de berílio, cloreto de berílio, sulfato de berílio, óxido de berílio e fosfato de berílio. O Berílio puro é insolúvel na água, no entanto, seus compostos são solúveis.

Solos contaminados por fontes antrópicas como: fabricação de ligas metálicas usadas em componentes elétricos, fabricação de mísseis, televisores, calculadoras e computadores.

A exposição humana pode ser pela inalação de fumos resultantes de queimas de minério de carvão, óleo, tabaco, e pela ingestão de muitas frutas e vegetais que contêm naturalmente este metal, ou ainda devido à sua ocorrência natural nos solos. Sua concentração em humanos pode ser medida pela análise de sangue ou urina.

Os efeitos agudos do berílio ao homem devido à sua alta exposição podem ser observados pela inflamação dos pulmões. Os efeitos crônicos podem reduzir a capacidade pulmonar e respiratória, fadiga, anorexia e perda de peso. Alguns casos muito crônicos podem levar à morte (USEPA 2001b).

Cádmio: É um elemento que pode estar adsorvido por solos argilosos, carbonatos, óxidos de ferro e manganês ou estar precipitado como carbonato, hidróxido ou fosfato. Esta adsorção ocorre geralmente em $\text{pH} > 6$ e sua solubilidade no solo diminui. É um metal que tem a facilidade de ligar-se à compostos orgânicos e inorgânicos (principalmente os cloretos), tornando-se solúvel. A formação desses complexos solúveis aumentará a mobilidade do cádmio nos solos (USEPA 1992a).

A exposição aguda por inalação de óxido de cádmio resulta em “pneumonites” agudas com edema pulmonar, podendo ser letal, e por ingestão de sais de cádmio solúvel causa gastroenterites agudas. Pode provocar náuseas, vômitos, câimbras

musculares. Casos severos podem mostrar injúrias no fígado, convulsões, choques, problemas renais e depressões cardiopulmonares podendo levar à morte.

O efeito crônico geralmente ocorre no rim em decorrência do acúmulo de cádmio no órgão. O sintoma mais comum é “proteinúria”. Também são reportados, disfunções renais e danos no rim. Exposição crônica ocupacional tem causado severos efeitos predominantemente em pulmões e rins.

Não há indicação de carcinogenicidade para cádmio (CETESB 1999).

Chumbo: É um elemento que pode estar adsorvido por solos argilosos em $\text{pH} > 6$, fosfatos, sulfatos, carbonatos, hidróxidos e matéria orgânica. Tem afinidade por ligantes orgânicos e a formação desses complexos aumenta sua mobilidade no solo, de forma similar ao cádmio (USEPA 1992a).

A exposição humana ao chumbo se dá na população fumante, pela ingestão de alimentos e água. Para as crianças, as principais vias são alimento, água, ar, poeira e solo. A absorção no ser humano via inalação varia de 4 a 200 $\mu\text{g}/\text{dia}$ (CETESB 1999).

O efeito agudo é restrito à exposição ocupacional. Os primeiros sintomas são fadiga, anemia e distúrbios neurológicos. A anemia é decorrência de sua ação negativa sobre a síntese de hemoglobina. Este sintoma foi observado em crianças que absorveram 40 $\mu\text{g}/\text{L}/\text{dia}$.

Dependendo do nível de exposição, o chumbo pode resultar em uma série de efeitos, que vai de subcelulares a mal funcionamento geral do corpo, de inibição de enzimas a mudanças morfológicas e a morte. As crianças são mais sensíveis do que os adultos. O adulto em geral, absorve 10% de chumbo que passa pelo trato digestivo, enquanto crianças absorvem 50%, sendo a maior parte retida e acumulada no esqueleto, apresentando meia-vida de 20 anos.

Quanto aos efeitos crônicos, estes produzem a perda de apetite, constipação, anemia, fraqueza, cólicas e dores musculares e nas juntas, hipertensão, disfunção renal, diminuição da quantidade de espermatozoides e danos ao sistema nervoso periférico, afetando a camada de mielina das fibras motoras. Quando o chumbo afeta o sistema nervoso central, as crianças são mais susceptíveis que os adultos. O efeito sobre o coração é indireto, pois o chumbo atua no sistema nervoso autônomo.

Não há indicação de carcinogenicidade para chumbo (CETESB 1999).

Cobalto: Ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 25 mg/kg. É um metal facilmente absorvido pelas plantas. Espécies terrestres contêm concentrações menores de 0,05 a 0,5 mg/kg.

Para os seres humanos, a inalação é uma via de exposição insignificante, exceto em casos de exposição ocupacional. Exposição aguda pode levar a depressão da absorção de iodo, anorexia, náuseas, vômitos e diarreias. Sintomas neurotoxicológicos incluem dor de cabeça e mudanças nos reflexos. Exposição crônica pode levar perda do olfato, problemas gastrointestinais, dilatação do coração, trombose secundária, aumento dos eritrócitos no sangue, e diminuição de absorção de iodo pela tireóide.

Não há indicação de carcinogenicidade para cobalto (CETESB 1999).

Cobre: É um elemento que é retido no solo através de mecanismos de adsorção e troca. Em solos calcáreos aparece retido no carbonato de cálcio (CaCO_3). É muito adsorvido pela maioria dos constituintes do solo, com exceção do chumbo. Tem forte afinidade com argila, óxidos de ferro e manganês, materiais carbonatados, e sua concentração em sedimentos é em geral elevada. O cobre tem também muita afinidade por ligantes solúveis orgânicos e desta forma, tem sua mobilidade aumentada nos solos (USEPA 1992a).

Em termos de saúde pública, a ingestão de cobre proveniente de alimentos está na ordem de 78%, seguido pelo consumo de água. A inalação e absorção dermal são geralmente desprezíveis, mesmo em exposição ocupacional.

Há poucos casos reportados de efeitos agudos. Os principais são: queimação gástrica, náuseas, vômitos, diarreias, lesões no trato gastrointestinal e indução à anemia hemolítica. A inalação de cobre produz sintomas similares à silicose e dermatites de contato. Efeito crônico é raramente reportado, exceto para portadores do Mal de Wilson, doença congênita que provoca acúmulo de cobre no fígado, cérebro e rim resultando em anemia, anormalidades neurológicas e córnea opaca.

Em relação à carcinogenicidade, o cobre é classificado como grupo D, informações inadequadas humanas e em experimentos com animais (CETESB 1999).

Cromo: Este elemento tem dois estados de oxidação: Cr^{+3} e Cr^{+6} . Nos solos em pH >6, predominam os cromatos. Em pH 2-6, predominam os dicromatos. O cromo hexavalente é a forma mais tóxica. Superfícies de óxidos de ferro e alumínio irão adsorver o CrO_4^{2-} em pH neutro e ácido. Quanto à redução de Cr^{+6} a Cr^{+3} , isto poderá ocorrer normalmente sob condições redox (USEPA 1992a).

As fontes antrópicas mais frequentes são da manufatura de couro, indústrias de pigmentos e ácido crômico. Além da queima de combustíveis fósseis e incineração de resíduos.

Lodo de esgoto pode conter elevados níveis de cromo (900 mg/kg). Estudos com aplicação de lodo no solo mostram aumento da concentração deste metal no solo e nas plantas. A maioria do cromo assimilado é retido nas raízes das plantas (CETESB 1999).

Do ponto de vista de saúde pública, a principal via de exposição em geral é a ingestão de alimentos e água, enquanto na exposição ocupacional é a inalação, também podendo ocorrer dermatites por contato dermal.

O compostos de Cr^{+6} são mais tóxicos aos humanos do que o Cr^{+3} . A exposição aguda ao Cr^{+6} produz náuseas, diarreias, danos ao fígado e rim, hemorragias internas, dermatites, e problemas respiratórios, enquanto que a exposição aguda ao Cr^{+3} raramente reflete em efeitos tóxicos. Exposição crônica geralmente está associada à alergias.

Existem evidências suficientes para carcinogenicidade respiratória por exposição ocupacional, via inalação, durante a produção de cromados. Estudos em trabalhadores da produção de sais e pigmentos cromados mostram aumento no risco de desenvolver carcinoma bronquial e no septo nasal. Não existe evidências de carcinogenicidade por ingestão oral (CETESB 1999).

Estrôncio: Metal branco-prateado, que ocorre em solos na faixa de 50-1000 ppm. As publicações sobre este metal no solo são raríssimas.

Em termos de saúde pública, é um elemento essencial para a calcificação de ossos e dentes. Toxicidade da mesma ordem de grandeza atribuída ao magnésio.

Mercúrio: A distribuição de mercúrio elementar (Hg^0), íons mercurosos (Hg^{+2}) e íons mercúricos (Hg^{-2}) nos solos depende do pH e potencial redox. Os cátions de mercúrio encontram-se adsorvidos em argilas, óxidos e matéria orgânica. Mercúrio precipita com cloreto, fosfato, carbonato e hidróxido. Dessas formas de mercúrio, a mais estável é o fosfato. Em solos alcalinos o mercúrio aparecerá como carbonato e hidróxido. Em pH ácido aparecerá na forma de cloreto (USEPA 1992a).

No ambiente, o mercúrio inorgânico pode ser metilado para formas altamente solúveis e espécies tóxicas. Estes compostos são rapidamente absorvidos e bioacumulados por plantas e animais. Bactérias e fungos têm sido implicados no processo de metilação. O metilmercúrio se concentra em todos os níveis tóxicos.

Em termos de saúde pública, uma das vias de exposição é a ingestão de alimentos como os peixes. Devido à escassez de estudos, os resultados obtidos da avaliação do

mercúrio sobre a saúde pública, são inconclusivos até o momento. A biotransformação ocorre dentro do corpo, particularmente a transformação de vapor de mercúrio metálico para compostos de mercúrio. Isso significa que alguns dos efeitos causados por mercúrio inorgânico podem ser observados após a exposição de vapor de mercúrio metálico (garimpeiros).

O efeito agudo geralmente caracterizado por faringite, dores abdominais, náuseas, vômitos e diarreias sanguinolentas. Nefrites e hepatites podem ocorrer seguido de morte por lesões intestinais e renais. A dose letal varia de 29 a 50 mg/kg peso corpóreo.

O mercúrio inorgânico é geralmente considerado não-carcinogênico (CETESB 1999).

Molibdênio: O molibdênio ocorre na crosta terrestre em concentração média de 2 ppm. É um elemento essencial às plantas e aos animais. É um elemento que tem sido largamente estudado nos solos. Forma muitos complexos e forma espécies polimerizadas em altas concentrações (LINDSAY 1979).

Em termos de saúde pública, sabe-se que doses excessivas podem ser tóxicas, no entanto, não são conhecidos efeitos agudos e crônicos.

Níquel: É um elemento que não forma compostos insolúveis em solos não-poluídos e sua retenção depende exclusivamente de mecanismos de adsorção. O níquel em geral, encontra-se adsorvido na argila e nos óxidos de ferro e manganês. A formação de níquel com ligantes orgânicos e inorgânicos solúveis irá aumentar sua mobilidade no solo (USEPA 1992a).

Em ambientes reduzidos, forma sulfitos insolúveis. Em condições aeróbias e pH inferiores a 9 se complexa com hidróxidos, carbonatos, sulfatos e ligantes orgânicos.

Também pode se aderir ao alumínio e ao manganês. Há uma significativa correlação entre as concentrações de níquel e alumínio.

Áreas urbanas e rurais usualmente apresentam no ar níveis de variando entre 5 a 35 ng/m³. Os níveis mais altos foram encontrados em áreas largamente industrializadas e grandes cidades.

Em termos de saúde pública, a inalação é uma importante via de exposição ao níquel e seus sais em relação aos riscos à saúde humana. A via gastrointestinal é de menor importância.

O níquel está normalmente presente em tecidos humanos e sob condições de alta exposição, esses níveis podem crescer significativamente. A ocorrência de toxicidade aguda é rara. Exposição crônica pode provocar irritação da pele e olhos. Dermatites são resultados comuns da exposição. Rinite, sinusite, perfurações no septo nasal e asma têm sido reportados em exposição ocupacional de trabalhadores.

Há falta de evidência de carcinogenicidade através da inalação de níquel presente em poeiras (CETESB 1999).

Prata: Dados publicados relacionando a prata ao solos são raros. Como cátion Ag⁺ irá participar na adsorção e reações de precipitação. A prata é fortemente adsorvida pela argila, matéria orgânica e precipitados de prata, AgCl, Ag₂SO₄ e AgCO₃. A prata é altamente imóvel nos solos.

Em termos de saúde pública, a prata por ser um metal tóxico pode provocar lesões irreversíveis na pele, descoloração cinzenta-pardolenta ou azulada de pele e mucosa ocular (argiria), entre outros problemas (CETESB 1999).

Selênio: A presença de selênio em solos é governada pelo pH, potencial redox e composição do solo. Apresenta-se mais móvel em pH alto. Ocorre em quatro estados

de oxidação: Se^0 , Se^{-2} , SeO^{-2}_3 , e SeO^{-2}_4 . Formas orgânicas de selênio são análogas aos do enxofre, incluindo ácido amino selênio e seus derivados.

Assim como o enxofre, o selênio passa por biometilação formando compostos de metilselênio (USEPA 1992a).

A principais fontes antrópicas são: fabricação de células fotoelétricas, produção de vidro e cerâmica, retíficas e produção de ligas metálicas e borracha. Em menor aplicação é usado na fabricação de inseticidas e agentes terapêuticos de uso tópico.

Em termos de saúde pública, a principal via de exposição não ocupacional é através dos alimentos. A ingestão típica é de 20 a 300 $\mu\text{g}/\text{dia}$. Para a exposição ocupacional, a principal via é a inalação e em alguns casos, contato dermal.

Os sinais de toxicidade mais marcantes documentados são a queda de cabelos e problemas nas unhas. Enfraquecimento dos dentes também tem sido associado ao excesso de selênio na dieta. Exposição industrial frequentemente resulta em respostas alérgica e/ou irritação, primeiramente nas mucosas e olhos. Efeitos crônicos são raros.

Não há dados conclusivos sobre a carcinogenicidade do selênio ao homem. Alguns casos de câncer estão ligados à deficiência de selênio (CETESB 1999).

Vanádio: O vanádio ocorre na crosta terrestre em concentração média de 150 mg/kg. As fontes antrópicas são: fabricação de plásticos e ácidos nítrico e sulfúrico, corantes e tintas. A fonte atmosférica deve-se principalmente à combustíveis fósseis e em menor grau da poeira.

A concentração de vanádio no ar varia em áreas rurais remotas com níveis abaixo de 1 ng/m^3 , mas a queima de combustíveis fósseis pode aumentar essa concentração para 75 ng/m^3 . A concentração em áreas urbanas varia de 0,25 a 300 ng/m^3 . Grandes cidades têm a média da ordem de 20-100 ng/m^3 , com as maiores concentrações

ocorrendo no inverno. Na vizinhança de indústrias metalúrgicas, são freqüentemente encontradas concentrações de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

O vanádio ocorre freqüentemente em associação com ácidos húmicos.

Em termos de saúde pública, a principal via de exposição de seres humanos é a ingestão de alimentos. Em exposição ocupacional a principal via é a inalação. Se absorvido no pulmão, é facilmente concentrado neste órgão, e em menor quantidade no intestino e pele. O sistema respiratório pode ser afetado, causando irritações no trato respiratório, tosses, rinites e bronquites crônicas. Há poucos relatos sobre os efeitos do vanádio sobre a pele, embora equizemas podem se desenvolver. Há trabalhos relacionando a exposição a poeiras contendo vanádio, com irritações das mucosas, olhos, nariz e garganta (CETESB 1999).

Não há indicação de carcinogenicidade ou mutagenicidade causadas pelo vanádio.

Zinco: O zinco ocorre na crosta terrestre em uma concentração de 70 mg/kg. Nos solos é facilmente adsorvidos em argila, carbonatos ou óxidos. O zinco se hidrolisa em pH 7,7 e suas espécies hidrolisadas são adsorvidas na superfície dos solos (USEPA 1992a).

Em relação às fontes antrópicas, podemos destacar: revestimento de proteção do ferro e aço e fabricação de ligas, aço, ligas, latão e borracha (CETESB 1999).

Em condições aeróbias, Zn^{+2} é espécie predominante para pH ácido. Em condições anaeróbias, forma ZnS entre pH 1 a 14. O zinco se adere rapidamente à muitos ligantes orgânicos, principalmente na presença de compostos de nitrogênio e enxofre doadores de átomos.

Em termos de saúde pública, a principal via de exposição humana é ingestão. A inalação é uma fonte insignificante para exposição não ocupacional. Ingestão superior à 72 g de zinco produz sintomas de febre, diarreia, vômitos e outras

irritações gastrointestinais. Em exposição ocupacional os trabalhadores podem mostrar distúrbios gastrointestinais e disfunções do fígado.

O zinco não é considerado carcinogênico (CETESB 1999).

A Tabela 5, apresenta a concentração de metais comumente encontrada na litosfera e nos solos.

Tabela 5 – Concentração de metais na litosfera e nos solos.

Símbolo do elemento metálico	Massa molecular (g/mol)	Conteúdo na litosfera (ppm)	Faixa comum encontrada em solos (ppm)	Faixa média encontrada em solos (ppm)
Ag	107,87	0,07	0,01-5	0,05
Al	26,98	81,000	10.000-300.000	71.000
As	74,91	5	1-50	5
Ba	137,34	430	100-3.000	430
Be	9,01	2,8	0,1-40	6
Cd	112,40	0,2	0,01-0,70	0,06
Co	58,93	40	1-40	8
Cr	52,00	200	1-1.000	100
Cu	63,54	70	2-100	30
Fe	55,85	51.000	7.000-550.000	38.000
Hg	200,59	0,1	0,01-0,3	0,03
Mn	54,94	900	20-3.000	600
Mo	95,94	2,3	0,2-5	2
Ni	58,71	100	5-500	40
Pb	207,19	16	2-200	10
Se	78,96	0,09	0,1-2	0,3
Sr	87,62	150	50-1.000	200
V	50,94	150	20-500	100
Zn	65,37	80	10-300	50

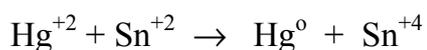
Fonte: LINDSAY, 1979.

3.9 Métodos Espectrométricos de Análises

- **Geração de Vapor Frio**

Esta técnica aplica-se somente ao elemento mercúrio. Para muitos elementos determinados por espectrometria de absorção atômica, não existem no estado livre à temperatura ambiente, ou seja, necessitam que seja aplicada uma certa energia para romper as possíveis combinações. O mercúrio é uma notável exceção, por existir no estado livre à temperatura ambiente, portanto, pode ser medido por espectrometria de absorção atômica sem aquecimento da cela.

A técnica de vapor frio, consiste da redução do mercúrio ao estado fundamental pela forte reação com um agente redutor, geralmente cloreto estanoso ou borohidreto de sódio. A redução é feita em sistema fechado, usando argônio como gás que borbulha na solução.



Em seguida, os átomos de mercúrio são transportados através de um tubo conectado a cela de absorção. A cela é colocada no percurso ótico do espectrômetro de absorção atômica. Recomenda-se que a cela seja levemente aquecida para evitar apenas a condensação de água, porém, o aquecimento não é muito imprescindível.

A grande vantagem desta técnica está na sensibilidade, que é muito maior que a técnica da atomização em chama, pois todo mercúrio da solução é quimicamente atomizado e transportado para a cela. Em geral, os níveis de detecção desta técnica atingem concentrações <0,1µg/L (BACCAN 1994).

Todo este processo pode ser automatizado. Neste trabalho, as determinações de mercúrio foi utilizado o sistema de análise de injeção em fluxo – FIAS (*Flow Injection Analysis System*), acoplado ao espectrômetro de absorção atômica.

- **Forno de Grafite**

Esta técnica aplica-se a uma grande faixa de metais, e é indicado quando deseja-se quantificar baixíssimas concentrações (<100 ug/L) e requer analistas experientes. Apesar de oferecer limites de detecção muito baixos, o maior problema é a interferência de matriz que pode ser minimizado controlando a combinação: temperaturas, matriz, modificadores de matriz.

A atomização ocorre com o aquecimento elétrico de um tubo de grafite. O forno permite basicamente 3 estágios da amostra dentro do tubo de grafite:

Desolvatação: secagem da amostra entre 90-120°C.

Ignição: a amostra atinge temperaturas (em geral >500°C) para decompor matéria orgânica e moléculas inorgânicas.

Atomização: os átomos metálicos são excitados e ocorre o processo de absorção atômica.

Após a última etapa, o tubo de grafite é aquecido à uma alta temperatura para que os resíduos ainda remanescentes da amostra sejam “queimados”, deixando o tubo livre de contaminantes. O gás de purga utilizado é o argônio, que além de servir como gás de arraste, mantém a atmosfera interna inerte, evitando oxidação do forno (BEATY e KERBER 1993).

- **Chama**

Esta técnica de espectrometria de absorção atômica aplica-se à uma grande faixa de metais, e é indicado quando deseja-se quantificar desde baixas concentrações até níveis de porcentagem (>10.000 mg Metal/L). Para atomização são usadas dois tipos de chamas: gases ar + acetileno e acetileno + óxido nitroso. Esta técnica requer digestão preliminar de amostras para a maioria das amostras. Em relação às interferências, é relativamente livre de interferência espectral, no entanto, a temperatura e o tipo de chama se não forem usados podem ser críticos, como por exemplo: interferência química e interferência de ionização.

Quando a amostra é atomizada na chama, ocorrem dois processos: emissão e absorção. Isto pode ser explicado de forma sucinta. O átomo é formado de um núcleo cercado de elétrons. Cada elemento tem um número específico de elétrons que são associados com o núcleo e uma estrutura orbital que é única de cada elemento. A mais baixa energia e mais estável configuração eletrônica de um átomo é conhecida como “estado fundamental”.

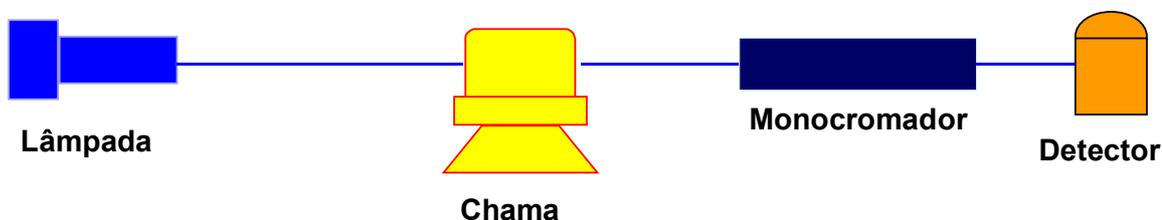
Quando aplicamos uma certa energia em átomos no estado fundamental, estes absorvem esta energia e excitam-se. O átomo da camada mais externa é promovido a um outro estado de configuração menos estável (estado excitado).

Quando atinge o estado excitado, o átomo retornará imediatamente e espontaneamente ao estado fundamental, e uma energia radiante equivalente à energia absorvida no processo de excitação será emitida.

As características essenciais de um espectrômetro de absorção atômica convencional incluem:

- a) Uma fonte de radiação primária que emite uma radiação no comprimento de onda do elemento que está sendo determinado (lâmpadas de cátodo oco ou de descarga sem eletrodo);
- b) um dispositivo, comumente uma chama, para converter a amostra num vapor atômico;
- c) um monocromador ou qualquer outro dispositivo para isolar o comprimento de onda desejado;
- d) um detetor, geralmente uma fotomultiplicadora;

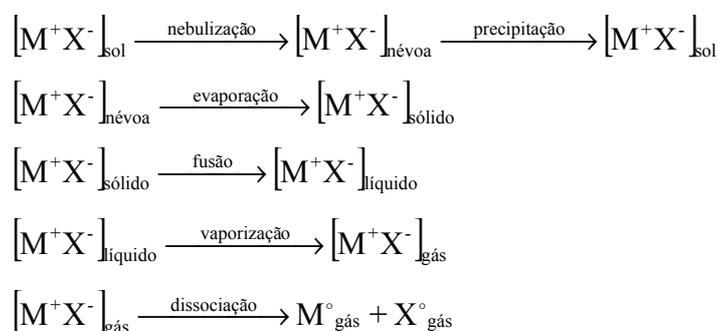
- e) um amplificador acompanhado de um dispositivo de leitura (medidor analógico ou digital, impressora ou registrador). Esquemáticamente:



Um método para produzir um vapor atômico deve satisfazer vários requisitos:

- A concentração de átomos livres deve ser a maior possível;
- a proporcionalidade entre a concentração atômica e a concentração na amostra não deve variar;
- o método deve ser simples e reprodutível.

Os processos de nebulização e atomização que ocorrem durante o transporte da amostra até a chama podem ser representados como é mostrado a seguir, considerando uma amostra em solução aquosa contendo sal (MX) do metal de interesse:



O processo atômico, que os átomos metálicos sofrem, pode ser representado por:



Onde O e Y representam, respectivamente, oxigênio e outro átomo qualquer.

Importante destacar que nesta técnica ocorrem uma série de interferências indesejáveis tais como:

- Interferência não-espectral;
- interferência espectral;
- interferência de matriz;
- interferência química;
- interferência de ionização;
- interferência molecular.

Todas estas interferências são controladas, usando alguns recursos como os supressores, corretores de background, aumentando ou diminuindo a temperatura da chama, métodos de adição-padrão, entre outros (BACCAN 1994).

- **ICP – Plasma**

A técnica do ICP-OES aplica-se a uma grande faixa de metais, principalmente para os chamados refratários (que formam óxidos estáveis e não se decompõem facilmente com a temperatura da chama): Ba, Pb, Cr, Sn, V, entre outros. As altas temperaturas geradas nesta técnica nos fornece excelentes sensibilidades para muitos

elementos refratários, eliminando interferências químicas. Genericamente, os limites de detecção estão nas faixas de concentração entre os oferecidos pelo forno de grafite e chama. No entanto, alguns equipamentos permitem sistemas de leitura chamado de "*Dual-View*", ou seja, axial (horizontal) e radial (vertical). O sistema axial permite medidas de ultra-traços devido ao aumento do percurso ótico, aumentando a sensibilidade e menores níveis de *background*. O sistema radial permite medidas em níveis de miligramas por litro até porcentagem por ser menos sensível. Com sistemas "*Dual-View*" poupa-se muita mais tempo, pois pode-se utilizar os comprimentos de onda recomendados, em vez de perder tempo procurando linhas que têm menos interferências.

Uma das vantagens desta técnica é que permite determinações simultâneas ou sequenciais rápidas para muitos elementos em pouco tempo. Uma das desvantagens é a interferência espectral e do ruído de fundo (*background*) causado pelo gases do plasma, principalmente nas regiões mais frias do gás do plasma. Porém, estas dificuldades são minimizadas pelos recursos que alguns equipamentos possuem, como por exemplo os de alta resolução ótica, como por exemplo, detetores no estado sólido.

A espectrometria de emissão atômica em plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), é uma técnica que usa argônio como fonte de excitação. A amostra é introduzida dentro de uma câmara de mistura (*premix spray chamber*), onde é direcionada até o tubo central da tocha. A tocha consiste de tubos concêntricos com fluxos de argônio independentes para cada um. O topo da tocha é centrado de uma bobina de radiofrequência (RF), que é a fonte de energia do sistema.

Depois da ignição, o plasma é propagado indutivamente com o campo gerado na bobina de radiofrequência (RF). A tocha do ICP-OES é formada para promover a penetração do plasma pela amostra, permitindo os átomos da amostra a enfrentar toda a energia da fonte de plasma.

Como todas as técnicas de emissão, não há o uso de lâmpadas neste sistema. Monitorando os comprimentos de onda de forma simultânea e controlada, muitos elementos podem ser determinados em apenas uma análise automática. A técnica de ICP-OES, portanto, oferece significantes vantagens em relação à absorção atômica, por determinar multielementos. Exceto para os elementos refratários que podem ser melhores mesmo utilizando a técnica de forno de grafite, os limites de detecção do ICP-OES são muitas vezes comparáveis à técnica da chama.

No entanto, as altas temperaturas causam uma desvantagem. O plasma é muito eficaz em gerar espécies no estado excitado, aumentando a possibilidade de interferência espectral. Monocromadores de alta resolução e softwares sofisticados para correção de *background*, são usados para controlar este problema potencial (BEATY e KERBER 1993).

A técnica do ICP-MS (espectrometria de massa) aplica-se a uma grande faixa de metais, e é muito mais sensível que o sistema ótico e em para muitos metais exhibe limites de detecção menores que o forno de grafite. A grande desvantagem é a interferência isobárica (elementos diferentes números atômicos e números de massa idênticos), formando íons atômico com a mesma massa nominal.

- **Geração de Hidretos**

Esta técnica de espectrometria de absorção atômica utiliza redução química e separa Arsênio e Selênio da amostra digerida. Os metais que podem ser determinados por esta técnica são: As, Se, Sb, Bi, Sn e Te.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Metodologia

A metodologia desta pesquisa insere-se na categoria de **estudo descritivo-analítico**.

Estudo descritivo: consiste na pesquisa exploratória que visa caracterizar a questão dos métodos analíticos de preparação de amostras de solos para determinação de metais.

Estudo Analítico: tem como objetivo investigar e testar, rejeitando ou não hipóteses, através do experimento ou da observação.

As etapas adotadas nesta pesquisa para estabelecer um protocolo analítico de preparação de amostras de solos para determinação de metais e sua aplicação em um estudo de caso foram:

a) Definir um método adequado para preparação de amostras de solos. Os métodos testados utilizando digestão de amostras de solos assistida por microondas foram: método 3051 e método 3052 (modificado) - USEPA (*United States Environmental Protection Agency*);

b) aplicação do método selecionado em um estudo de caso: Avaliação dos Níveis de Metais em 4 cenários de uso e ocupação de solos: área de proteção máxima, área industrial, área agrícola e área residencial, do município de Paulínia-SP.

4.2 Área de Estudo

As amostras foram coletadas no município de Paulínia-SP, e analisadas na Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), Instituto de Química da USP (IQ-USP) e Instituto Adolpho Lutz.

Para determinação de granulometria as amostras foram analisadas na ESALQ – Escola Superior de Agricultura – USP.

4.2.1 Seleção das Áreas para Amostragem de Solo

Foram coletadas 3 amostras compostas em cada um dos 4 cenários de uso e ocupação dos solos (área industrial, agrícola, residencial e de proteção ambiental), a fim de se estimar as concentrações de metais nos solos dessas áreas. Cada amostra foi composta de 10 sub-amostras (10 sondagens). Isto resultou num total de 12 amostras compostas (CETESB 1999).

A profundidade escolhida foi de 0-20 cm, conforme consenso entre especialistas de solo durante as oficinas de trabalho realizadas em março de 2000 na CETESB, para avaliação da metodologia adotada para estabelecimento de valores de referência de qualidade (CETESB 2001). Esta camada é onde ocorre a maioria dos processos de troca iônica, fenômenos biológicos, químicos e físicos que atuam sobre os metais e é a primeira camada atingida em casos de contaminação por deposição aérea, como nos casos de emissões de poeiras fugitivas nos processos industriais; por armazenamento de matéria prima ou resíduos na superfície do terreno ou, ainda, devido à acidentes.

O local da amostragem escolhido foi o município de Paulínia - SP, por estar localizado na região onde a CETESB vem fazendo levantamentos ambientais, objetivando propor uma nova forma de licenciamento, considerando a capacidade de suporte dos diversos meios: ar, solo, água superficial e subterrânea.

Nesta pesquisa, procurou-se coletar amostras de solos em diferentes cenários de uso e ocupação do solo, ou seja, área de proteção máxima, agrícola, residencial e industrial.

Após a homogeneização das sub-amostras, foram separados cerca de 1kg de cada amostra de solo composta em saco plástico de polietileno e enviadas para ESALQ – Escola Superior de Agricultura – USP, a fim de se determinar a granulometria, e cerca 500 g de cada amostra de solo composta para determinação de metais.

As amostras de solos coletadas foram mantidas sob refrigeração à $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$, e encaminhadas ao laboratório da CETESB para serem processadas.

As amostras de solos foram coletadas em 4 cenários de uso e ocupação de solos: 2 cenários dentro da fazenda e área industrial da Rhodia (Industrial e Agrícola), e os outros dois (Residencial e Área de Proteção Máxima) em outras áreas do município de Paulínia.

Nas figuras de 1 a 12, são mostrados os locais de coleta com seus respectivos cenários no município de Paulínia – SP.



Figura 1 – Cenário Industrial 1
Rhodia (Refeitório) - Paulínia - SP



Figura 2 – Cenário Industrial 2
Rhodia (Refeitório) - Paulínia - SP



Figura 3 – Cenário Industrial 3
Rhodia (Igreja) - Paulínia - SP

Nota: Classificação dos Solos do Cenário Industrial:
LVa3 – Latossolo Vermelho Amarelo álico A moderado textura argilosa



Figura 4 – Cenário Agrícola 1
Rhodia (Canavial) - Paulínia - SP



Figura 5 – Cenário Agrícola 2
Rhodia (Canavial) - Paulínia - SP



Figura 6 – Cenário Agrícola 3
Rhodia (Canavial) - Paulínia - SP

Nota: Classificação dos Solos do Cenário Agrícola:
Trel – Terra Roxa estruturada eutrófica A moderado textura argilosa



Figura 7 – Cenário APM 1
(Afloramento de Aquífero) - Paulínia - SP

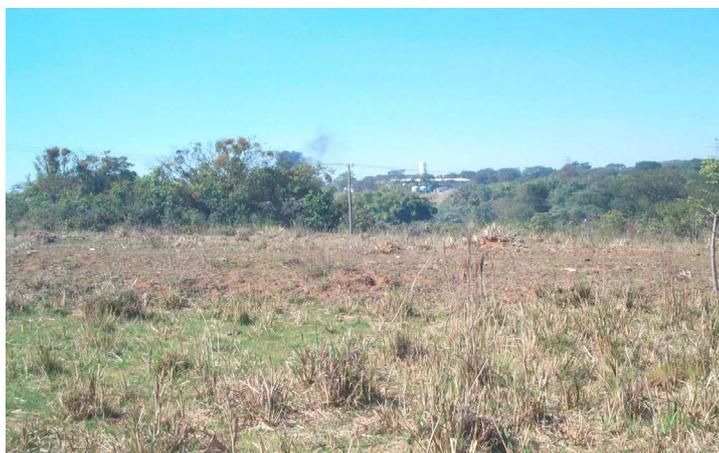


Figura 8 – Cenário APM 2
(Área de Pastagem) - Paulínia - SP

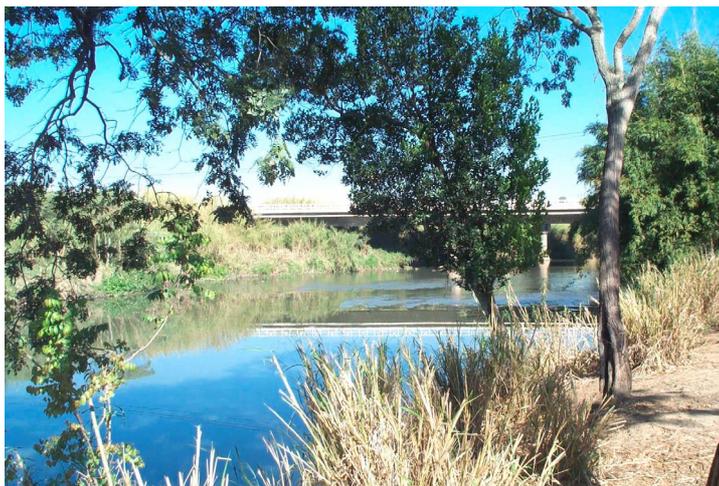


Figura 9 – Cenário APM 3
(Próximo ao Rio Atibaia) - Paulínia - SP

Nota: A Classificação dos Solos do Cenário de Área de Proteção Máxima é:
LH – Latossolo Húmico álico textura média ou argilosa



Figura 10 – Cenário Residencial 1
(Gramado 1) - Paulínia - SP



Figura 11 – Cenário Residencial 2
(Gramado 2) - Paulínia - SP

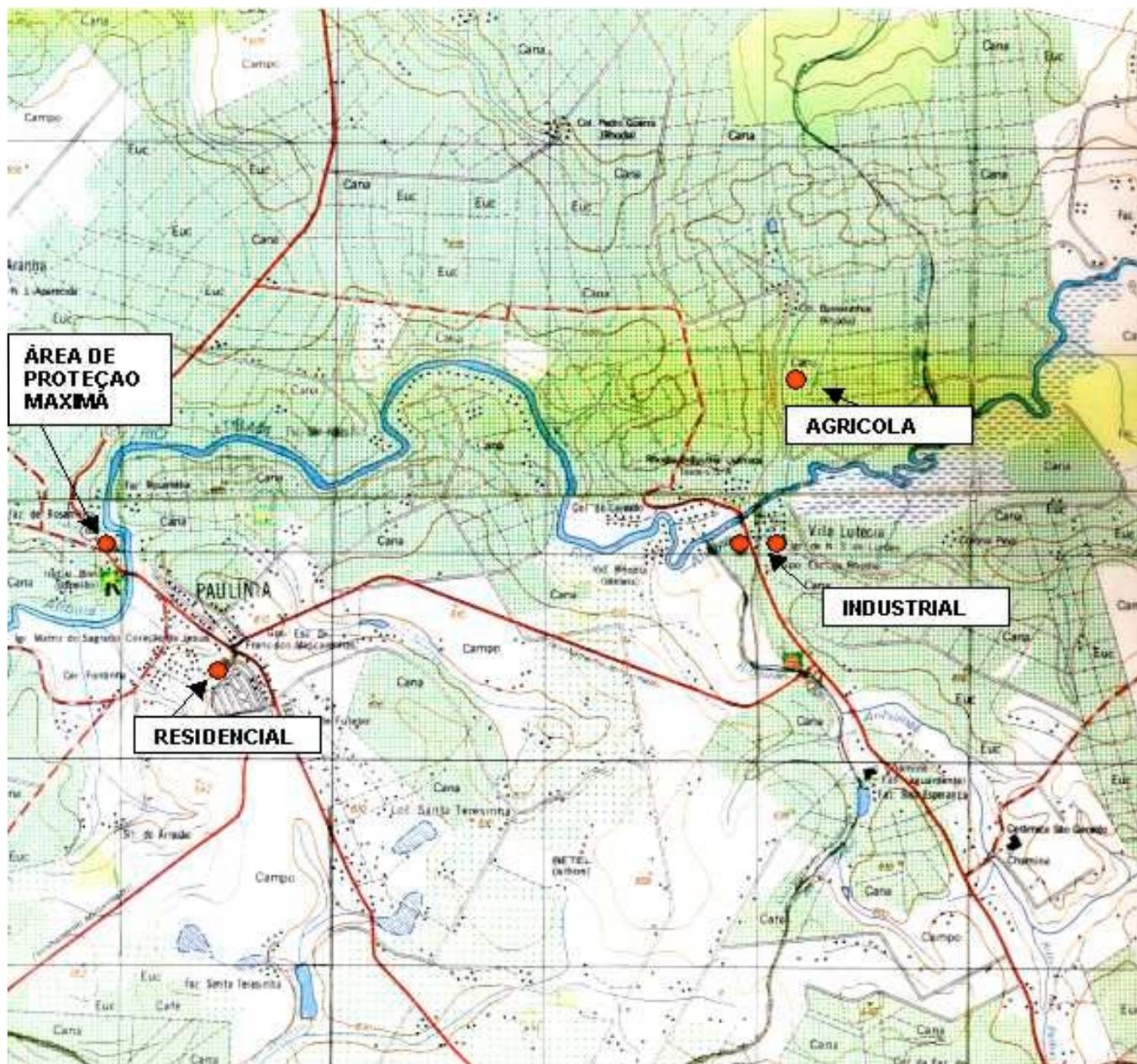


Figura 12 – Cenário Residencial 3
(Clube Municipal 3) - Paulínia - SP

Nota: Classificação dos Solos do Cenário Residencial:
LEa3 – Latossolo Vermelho Escuro álico A moderado textura argilosa

A figura 13 apresenta o mapa com os locais de coleta das amostras de solos no município de Paulínia – SP, destacando os 4 cenários selecionados.

Figura 13 - Mapa do local da coleta de solos no município de Paulínia – SP.



Fonte: Mapa do Município de Paulínia – SP (PRADO, 1997)

A figura 14 apresenta o mapa pedológico do município de Paulínia – SP com a classificação dos solos da região.

Figura 14 - Mapa pedológico do município de Paulínia - SP



Fonte: Mapa pedológico do Município de Paulínia (PRADO 1997)

Legendas:

- Lre1 - Latossolo Roxo eutrófico A moderado textura argilosa
- LRd1 - Latossolo Roxo distrófico A moderado textura argilosa
- Lea3 - Latossolo Vermelho Escuro álico A moderado textura argilosa
- Lva2 - Latossolo Vermelho Amarelo álico A moderado textura média
- Lva3 - Latossolo Vermelho Amarelo álico A moderado textura argilosa
- LH - Latossolo húmico álico textura média ou argilosa
- Tre1 - Terra Roxa Estruturada eutrófica A moderado textura argilosa
- Pva2 - Podzólico Vermelho Amarelo álico A moderado textura arenosa/média
- Pva4 - Podzólico Vermelho Amarelo álico A moderado textura argilosa
- HGP - Glei pouco húmico

4.2.2 Classificação dos Solos Coletados em Paulínia.

Descrição:

Escala: Mapeados ao nível de semi detalhe na escala 1:100.000.

Origem: Solos originados de alteração de soleiras diabásicas e arenito (PRADO 1996).

Relevo: plano, suavemente ondulado, ondulado.

Vegetação original : mata e formações higrófilas.

Clima: Cwa (Köppen); temperatura média anual 21,5°C precipitação média anual 1360 mm.

Os solos foram coletados a uma profundidade de 20 cm, o que significa que o horizonte amostrado foi o horizonte A.

Tipos de Solos:

Latossolos: são solos minerais, não hidromórficos, contendo minerais primários pouco resistentes ao intemperismo, com predominância de minerais do tipo 1:1 (caulinita) na fração argila, em mistura com óxidos de alumínio e/ou ferro. O gradiente textural entre os horizontes A e B é baixo (PRADO 1997).

O latossolo vermelho amarelo possui teor de óxido de ferro total variando entre 7 a 11%. Já o latossolo vermelho escuro possui teor de óxido de ferro total entre 8 a 18%. O latossolo húmico possui elevada concentração de matéria orgânica.

Terra roxa estruturada: são solos minerais, não hidromórficos, com horizonte B textural não plíntico (presença de plintita em quantidade superior a 15%, numa espessura de pelo menos 15 cm), precedido de qualquer horizonte A diagnóstico,

exceto horizonte turfoso (orgânico). Possui argila de atividade baixa e com apenas fraco incremento de argila do horizonte A para o horizonte B. O teor de óxido de ferro é superior a 15% (PRADO 1997).

Terminologia:

Álico: significa valor de saturação por alumínio superior a 50% no horizonte B e conseqüentemente a saturação por bases (cálcio, magnésio, potássio e sódio) é baixa (PRADO 1997).

A moderado: o horizonte A apresenta teores relativamente baixos de matéria orgânica e/ou cor clara. Quando escuro, esse horizonte é pouco espesso (geralmente com menos de 25 cm) (PRADO 1997).

Eutrófico: O valor de saturação por bases é superior ou igual a 50% no horizonte B, e não no horizonte A (PRADO 1997).

Horizonte A: O horizonte de superfície de um solo mineral que possui o máximo de matéria orgânica acumulada, o máximo de atividade biológica e/ou eluviação de certos materiais como óxidos de ferro e de alumínio e argilas silicatadas (BRADY 1983).

Horizonte B: Um horizonte de solo, via de regra, abaixo do horizonte A, que possui pelo menos uma das características a seguir: (1) uma acumulação de argilas silicatadas, de óxido de ferro e de alumínio, e de humo, isoladamente ou em combinação e (2) uma estrutura prismática ou em forma de blocos.(BRADY 1983).

Horizonte C: Um horizonte de solo, via de regra, subjacente ao “solum” que sofre influência relativamente pequena da atividade biológica e da pedogênese, assim como de um horizonte A ou B. Poderá ou não ser do mesmo material formador dos horizontes A e B (BRADY 1983).

Humificação: Os processos concernentes à decomposição da matéria orgânica e que levam à formação de humo (BRADY 1983).

Humo: Aquela fração mais ou menos estável da matéria orgânica do solo remanescente da decomposição da grande parcela de resíduos animais e vegetais adicionados. Via de regra, possui cor escura (BRADY 1983).

Textura: Esta característica do solo refere-se à granulometria das partículas, tais como, areia grossa, areia fina, silte e argila, que imprimem propriedades importantes ao solo: reserva de água, aeração, drenagem, compactidade, infiltração e erosão (SILVA 1996).

Textura argilosa: a porcentagem de argila varia de 35 a 60% (PRADO 1997).

Textura média: o teor de argila mais silte é maior que 15% e o teor de argila inferior a 35% (PRADO 1997).

4.3 Protocolo Analítico

4.3.1 Preservação e Acondicionamento de Amostras de Solos

Considerando-se que na coleta é uma fase de extrema importância analítica, pois é onde se inicia todo o processo analítico, foram adotados os procedimentos de acondicionamento e preservação descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Preservação e Acondicionamento para Amostras de Solos.

Espécies	Tipo de frascos	Preservação	Massa	Validade
Metais	Polietileno/Vidro	4 ± 2°C	200g	180 dias
Mercúrio	Polietileno/Vidro	4 ± 2°C	200g	28 dias

Fonte: USEPA, 1994b.

4.3.2 Método Selecionado de Preparação de Amostras de solo Assistida por Microondas

Neste trabalho, as amostras foram preparadas conforme o método mundialmente consagrado da EPA (*Environmental Protection Agency*), **SW-846-3051**, que é o procedimento oficial adotado nos Estados Unidos, empregando-se preparação de amostras de solo assistida por microondas para determinação de metais por espectrometria de absorção e emissão atômica. Analiticamente, sistemas convencionais de digestão (chapa elétrica, fusão alcalina em bombas, etc.) podem levar de 5 minutos a 12 horas dependendo da complexidade da amostra. Com a digestão de amostras assistida por microondas, minimiza-se as etapas de manipulação de amostras, é uma técnica rápida, “limpa”, eficiente, tem menor consumo de reagentes, apresenta resultados confiáveis (uso de Material de Referência Certificado), e cada vez mais sua utilização se faz presente (UFSCAR 2000).

Em paralelo, o mesmo lote de amostras foi submetido ao método da EPA (*Environmental Protection Agency*), **SW-846-3052**, porém, modificado (9 mL de HNO_3 + 3 mL de HCL). O uso de HF foi omitido, pois não há interesse ambiental de metais ligados à silicatos.

Os resultados obtidos nos métodos 3051 e 3052 (modificado) foram comparados e selecionado o método mais adequado para sua aplicação em Estudo de Caso: Avaliação dos Níveis de Metais nos Cenários de Uso e Ocupação de Solos de Paulínia-SP.

As amostras foram preparadas utilizando-se forno de microondas da marca CEM – Modelo 2100 (método 3051) e marca MILLESTONE (método 3052-modificado).

Este método de digestão assistida por microondas aplica-se aos seguintes elementos: alumínio, antimônio, arsênio, boro, bário, berílio, cádmio, cálcio, cromo, cobalto, cobre, ferro, chumbo, magnésio, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, potássio, selênio, prata, sódio, estrôncio, tálio, vanádio e zinco (USEPA 1994).

Este método de digestão multielementos é apropriado para determinar metais por espectrometria de absorção atômica por chama (FLAA), espectrometria de absorção atômica por forno de grafite (GFAA) e espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

- **Procedimento de Preparação da Amostra para Solubilização Ácida Assistida por Microondas**

Método 3051: A massa de amostra utilizada foi de 0,5g de solo (com precisão de 1 mg) após secagem à 40 °C, maceradas e peneiradas em malha de 2,00 mm. Em seguida, as amostras foram transferidas para os vasos de digestão de teflon. Em seguida foram adicionados 10 mL de ácido nítrico, HNO₃, concentrado, p.a.

Para maior segurança, os vasos de digestão de teflon contendo amostra e ácido nítrico, ficaram em repouso por cerca de 15 minutos para assegurar possível reação violenta da amostra com o ácido nítrico.

Os vasos foram fechados e colocados no carrossel para posterior digestão assistida por microondas.

O forno de microondas utilizado (CEM MDS-2100) com potência máxima de 1000W, e capacidade de 12 frascos para digestão simultânea.

Programação das etapas aquecimento utilizada:

Potência: 950W

Pressão: 70 psi

Temperatura: 175°C em 5'30''

Tempo para temperatura permanecer a 175°C: 4'30''

Ao término da programação, os frascos foram esfriados para alcançar uma pressão ao redor de 10 psi (69 kPa), e em seguida abertos de forma cuidadosa e dentro de capela.

Os frascos e tampas foram enxaguados com água desionizada, e a solução de amostra digerida transferida para balões volumétricos, filtrada e diluída a 50 mL, aferindo o volume com água desionizada.

Método 3052 (modificado): A preparação e os procedimentos de digestão das amostra de solo este método foram idênticos ao método 3051 (acima descrito), porém, foi utilizado a seguinte mistura ácida: 3 mL de ácido nítrico concentrado e 9 mL de ácido clorídrico.

• Equipamentos

Para determinação dos metais foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma (ICP-OES) - marca SPECTRO – modelo Módulo, no laboratório do Instituto de Química da USP.

- Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma (ICP-OES) - marca PERKIN ELMER, no laboratório do Instituto Adolpho Lutz.

- Espectrômetro de Absorção Atômica por Forno de Grafite da marca PERKIN ELMER – modelo HGA 600 com corretor Zeeman, no laboratório da CETESB (DAAI).

- Espectrômetro de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio, da marca PERKIN ELMER, modelo Analyst 100 com sistema FIAS 400 acoplado, no laboratório do Instituto Adolpho Lutz.

Para estes equipamentos, os níveis de detecção (LD) de cada instrumento utilizado nesta pesquisa, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Limites de detecção dos metais para os Métodos EPA - 3051 e 3052.

Metais	LD (mg/L)	LD (µg/g) *	Técnica/Instrumento
Ag	0,003	0,30	ICP-OES – SPECTRO
As	0,002	0,20	ICP-OES – SPECTRO
Ba	0,006	0,60	ICP-OES – SPECTRO
Cd	0,005	0,50 **	EAA-CHAMA – PERKIN ELMER
Cr	0,003	0,30	ICP-OES – SPECTRO
Co	0,003	0,30	ICP-OES – PERKIN ELMER
Cu	0,003	0,30	ICP-OES – SPECTRO
Hg	0,0005	0,05	GERAÇÃO DE VAPOR FRIO – PERKIN ELMER
Mo	0,029	2,90	ICP-OES – SPECTRO
Ni	0,004	0,40	ICP-OES – SPECTRO
Pb	0,005	0,50	ICP-OES – SPECTRO
Sb	0,005	0,50	ICP-OES – SPECTRO
Se	0,002	0,20	FORNO DE GRAFITE-PERKIN ELMER
V	0,006	0,60	ICP-OES – SPECTRO
Zn	0,010	1,00	ICP-OES – SPECTRO

* LD calculado conforme massa da amostra = 0,50 e volume final = 50 mL.

** O elemento Cd para a técnica de EAA-Forno de Grafite apresentou LD = 0,01 µg/g.

A determinação dos metais foi efetuada: por espectrometria de absorção atômica por chama (EAA-CHAMA), espectrometria de absorção atômica por forno de grafite (EAA-FG), espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente

(ICP-OES), e para mercúrio, foi utilizado o método de geração de vapor frio (EAA-VF), como descrito na Tabela 7.

Os resultados são apresentados do Estudo de Caso são apresentados na Tabela 10 e ANEXO B.

4.3.3 Materiais de Referência Certificado (MRC)

Como parte do protocolo analítico, o controle de qualidade analítica é essencial para assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos e como parte da validação do método. Neste trabalho, foram utilizados os seguintes materiais de referência certificado:

- SRM 2709 – *San Joaquin Soil* (metais em solo);
- SRM 2710 – *Montana Soil* (teor elevado de traços de metais);
- SRM 2711 – *Montana Soil* (teor moderado de traços de metais).

Estes materiais de referência padrão são rastreáveis pelo *National Institute of Standards and Technology (NIST)*, órgão oficial dos Estados Unidos.

- **Controle de Qualidade**

Todas as curvas analíticas tiveram coeficiente de correlação $R^2 > 0.995$. Todas as determinações foram acompanhadas de provas em branco (*Blank*), duplicatas de amostras, triplicatas para os Materiais de Referência Certificado (MRC) e padrões aquosos multielementos para os metais (Ag, As, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V e Zn) - marca PERKIN ELMER (*Quality Control Standard 21 Elements-N930-0281*) com certificado de análise, e para o elemento Hg foi utilizado padrão de um elemento - marca PERKIN ELMER (*Single Element-N9300174*).

5 RESULTADOS

5.1 Amostragem e Preservação de Amostras de Solos para Determinação de Metais

5.1.1 Procedimento de Amostragem para Avaliação de Qualidade

Um programa de avaliação da qualidade inclui as seguintes etapas: planejamento, amostragem, análise laboratorial, interpretação dos resultados e diagnóstico. As etapas de planejamento e amostragem podem influenciar significativamente os resultados analíticos obtidos (CETESB 1999).

- **Planejamento para amostragem**

O planejamento da amostragem deve ser efetuado considerando-se as informações existentes sobre a área ou obtidas em visita técnica prévia.

Considerando-se a heterogeneidade intrínseca do meio solo, a qual é intensificada nos casos de contaminação, é recomendável para investigação confirmatória que uma amostragem de solo para determinação das **concentrações naturais** de metais seja sempre formada por **amostras compostas** de várias subamostras (recomenda-se que uma amostra composta seja formada por 10 a 30 subamostras), extraídas de uma mesma gleba, definida como uma porção do terreno que se pretende caracterizar. Em caso de **solos contaminados**, as amostras não deverão ser coletadas compostas, ou seja, serão coletadas **amostras simples** para não promover a diluição da contaminação.

Primeiramente, deve-se prever o número de amostras compostas a serem coletadas, em função do tamanho da área, das análises que serão efetuadas e das condições específicas de cada caso, como por exemplo: número de glebas a serem amostradas,

profundidade da contaminação, etc. Para cada amostra composta, recomenda-se, sempre que possível, a coleta de 3 repetições, para melhor interpretação estatística.

Esta previsão subsidiará a preparação da frascaria, das bandejas de homogeneização de amostras e dos equipamentos de coleta, a determinação da quantidade de material a ser coletado e a estimativa do tempo a ser gasto na operação.

Deve ainda ser mantido contato com o laboratório que executará as análises, obtendo-se informações sobre data possível de entrada das amostras, capacidade de execução dos parâmetros a serem determinados e metodologias analíticas a serem empregadas, com seus respectivos limites de detecção (CETESB 1999).

- **Determinação das glebas a serem amostradas para investigação confirmatória**

A área a ser avaliada deve ser subdividida em glebas homogêneas quanto ao histórico de uso e localização das possíveis fontes de poluição, como por exemplo, unidade processadora de chumbo, local de armazenamento de matérias-primas ou resíduos, estações de tratamento, etc.. Outros fatores importantes a serem considerados são a topografia do terreno, a textura do solo, as condições de drenagem, a cobertura vegetal e a direção predominante dos ventos (CETESB 1999).

- **Definição das profundidades de amostragem**

Existem duas camadas do solo que são importantes para investigação. A camada de 0 a 20 cm de profundidade deve ser amostrada em casos de contaminação por deposição aérea, como no caso das emissões de poeiras fugitivas nos processos industriais; por armazenamento de matéria prima ou resíduos na superfície do terreno ou por acidentes de tombamento. As camadas mais profundas (subsuperfície) da

zona não saturada deverão ser amostradas a cada 50 cm, quando existir suspeita de contaminação do solo por infiltração proposital ou acidental de poluentes ou pela presença de tambores ou tanques de resíduos enterrados, podendo a profundidade de coleta atingir vários metros, até a zona saturada (CETESB 1999).

5.1.2 Preservação das Amostras e Tratamento de Frascaria e Equipamento

Estas recomendações devem ser observadas para garantir a integridade da amostra na determinação dos parâmetros físicos e químicos aplicáveis a esse tipo de matriz.

A Tabela 8, apresenta as condições de acondicionamento e preservação das amostras de solo:

Tabela 8 – Preservação e Acondicionamento para Amostras de Solos.

Espécies	Tipo de frascos	Preservação	Massa	Validade
Metais	Polietileno/Vidro	4 ± 2°C	200g	180 dias
Mercúrio	Polietileno/Vidro	4 ± 2°C	200g	28 dias

Fonte: USEPA, 1994b.

Frascos de vidro não devem ser utilizados para determinação de metais alcalinos (Ex. Na, Li, e K). Para evitar problemas deste tipo, usar preferencialmente frascos de polietileno ou polipropileno que se aplicam à todos os metais.

Os frascos para coleta de amostras para determinação de metais devem ter as seguintes características:

- Frasco de polietileno ou polipropileno com tampa rosqueável;
- Capacidade: 500 mL
- Boca: 60 mm

Quanto à limpeza do material de coleta, para eliminar quaisquer fontes de contaminação, principalmente para análises em níveis de ppb ou menos, a frascaria e os equipamentos utilizados na amostragem devem ter tratamento apropriado para descontaminação. No caso de metais, os frascos de coleta e vidraria devem ser imersos em solução de ácido nítrico 10% (HNO_3) por um período de 24-48 horas e, posteriormente, enxaguados com água desionizada.

Os recipientes deverão ser totalmente preenchidos com solo e tampados de modo a não deixar volume morto, pois o ar retido nos espaços vazios irá promover a oxidação dos componentes da amostra.

Para análise de granulometria, as amostras poderão ser acondicionadas em sacos plásticos de 1 litro.

Todos os recipientes deverão ser devidamente etiquetados: data, local amostrado, parâmetros, hora, preservação, tipo da amostra (simples ou composta) e coletor.

Deve-se ter cuidados, com os recipientes guardados em caixas de isopor, para que o gelo seja acondicionado de forma que a água de derretimento não fique livre. Esse fato, pode alterar a identificação dos frascos, ou contaminar a amostra por infiltração, se o frasco não estiver adequadamente tampado (CETESB 1999a).

5.1.3 Equipamentos de Coleta

Conhecendo-se as características do solo a ser amostrado, o coletor pode optar pela ferramenta mais apropriada. Quando essa informação não for disponível previamente, recomenda-se levar a campo várias ponteiros de trado, especiais para solos arenosos, argilosos, com rochas remanescentes (matacões), alagados, etc., além de cavadeira e pás.

Outros utensílios que devem constar do equipamento de campo são: espátulas para retirada das amostras das ferramentas de coleta; bandejas para homogeneização das subamostras; sacos plásticos, esponjas, panos e galões com solução de ácido nítrico 10% e com água destilada, para limpeza das ferramentas a cada novo ponto de amostragem; canetas ou lápis a prova d'água para identificação dos frascos; fita adesiva; bloco para anotações de campo; botas; luvas de algodão; luvas cirúrgicas descartáveis e repelentes.

Os Quadros 2 e 3 apresentam os principais equipamentos para amostragem de solo (CETESB 1999a).

Quadro 2 – Equipamentos manuais para amostragem de solo.

Equipamento	Aplicações	Limitações
Pás de jardinagem	Amostras de superfície ou em trincheiras e perfis expostos. Pode ser utilizada também para sedimentos encharcados (ex.: beira de represas).	Profundidade de amostragem limitada.
Pás e picaretas	Permite a amostragem em uma grande variedade de solos.	Profundidade de amostragem limitada.
Trado de rosca	Possibilidade de amostragem em solos coesos, macios a muito duros .	não retém materiais secos, soltos ou granulares.
Trado de caneco padrão	Utilizável em qualquer tipo de solo ou resíduo.	pode não reter materiais secos, soltos ou granulares.
Trado de caneco para materiais granulares	Ponteira desenvolvida para reter materiais secos, soltos ou granulares (silte, areia e cascalho).	difícil de aprofundar a sondagem em materiais muito argilosos ou coesos.
Trado de caneco para materiais coesos	Ponteira desenvolvida para solos de textura argilosa ou resíduos úmidos.	pode não reter materiais secos, soltos ou granulares.
Trado Holandês	Desenvolvido com diversas ponteiros para diversos tipos de solo, incluindo várzeas, solos pedregosos (ponteira helicoidal) ou com considerável presença de materiais fibrosos e raízes.	
Trado plano	Limpa e nivela o fundo de furos já realizados.	
Trado de caneco com amostrador	Coleta o solo em tubos de amostragem reutilizáveis com tampa, reduzindo a contaminação por desmoronamento das paredes laterais. Minimiza o contato do solo com o ar.	pode não reter materiais secos, soltos ou granulares.
Avanga	Locais com raízes grossas	difícil retenção do material
Pá cavadeira	Permite a coleta de grande quantidade de material. Pode ser usada para escavar o solo até próximo da profundidade real de coleta (feita com trado).	ocorre mistura de solo de diferentes profundidades.

Fonte: CETESB, 1999a.

Quadro 3 – Equipamentos tubulares e mecanizados para amostragem de solo.

Equipamento	Aplicações	Limitações
Amostradores tubulares *		
Sonda para solo	Utilizada em solos ou resíduos macios até ligeiramente duros	profundidade de amostragem limitada (1 m).
Sonda para solo com amostrador	Similar à anterior, recuperando a amostra dentro de tubos de amostragem reutilizáveis com tampa, reduzindo a contaminação por desmoronamento das paredes laterais. Minimiza o contato do solo com o ar.	dificuldade em ser utilizada em materiais muito densos ou duros. Pode não reter materiais soltos ou granulares. Quando utilizado em profundidades maiores, pode requerer equipamento extrator.
Sonda para solos orgânicos “PEAT AUGER”	Utilizada para amostragem de solos e sedimentos ricos em matéria orgânica normalmente encontrados em áreas permanentemente alagadas.	
Equipamentos mecanizados **		
Trado mecânico	Utilizável em qualquer tipo de solo ou resíduo.	pode não reter materiais secos, soltos ou granulares.
Sondas tubulares de percussão	Utilizável em qualquer tipo de solo ou resíduo.	pode não reter materiais secos, soltos ou granulares.
Sondas tubulares de percussão com amostrador	Utilizável em qualquer tipo de solo ou resíduo. Minimiza o contato do solo com o ar.	pode não reter materiais secos, soltos ou granulares.

Fonte: CETESB, 1999a.

* inadequados para solos com presença de material grosseiro (cascalho, fragmentos de rocha e entulhos)

** utilizáveis em solos com pequena presença de material grosseiro.

5.1.4 Procedimentos de Campo para Amostra Composta

Cada gleba deverá ser percorrida em forma de zigue-zague, coletando-se 10 subamostras na mesma profundidade, que serão colocadas em uma bandeja para posterior homogeneização e retirada de materiais grosseiros como raízes, pequenos animais, pedras e outros materiais estranhos à amostra. Caso se decida por amostrar mais de uma profundidade, deverá haver uma bandeja específica para cada profundidade escolhida.

Recomenda-se, sempre que possível, a tomada de 3 amostras (repetições) em cada profundidade escolhida.

À cada coleta de uma nova subamostra, a vegetação e o material grosseiro da superfície do terreno devem ser removidos efetuando-se um primeiro furo para limpeza do equipamento que será descartado, evitando-se contaminação cruzada da amostra pela mistura de solo dos furos anteriores.

Quando da sondagem definitiva, o solo deve ser retirado do trado com espátula (específica para aquela profundidade) e colocado em bandejas previamente descontaminadas, descartando-se a porção aderida ao trato.

No caso de amostragem mais profunda, pode-se alargar a sondagem, até próximo da profundidade desejada, diminuindo-se assim o arraste de partículas, do solo superficial. A perfuração continua novamente com o trado e a subamostra é coletada na profundidade escolhida. Da mesma forma que a subamostra da superfície, o material deve ser retirado do trado com auxílio de outra espátula e deve ser colocado em bandeja específica para esta profundidade. Após a coleta de uma gleba as ferramentas devem ser descontaminadas.

O solo coletado deve ser homogeneizado manualmente, utilizando-se um par de luvas cirúrgicas descartáveis para cada bandeja. O uso de luvas previne a contaminação dérmica do operador por substâncias presentes no solo. As amostras são, então, colocadas em recipientes próprios, previamente tratados e devidamente identificados (CETESB 1999a).

5.1.5 Procedimentos Analíticos

Como já citado anteriormente, enquanto a água potável, livre de material em suspensão, pode ser analisada diretamente, os solos, sedimentos e resíduos sólidos requerem uma digestão prévia à análise propriamente dita, ou seja, essas matrizes sólidas exigem procedimentos que extraíam os metais da fração sólida da amostra, solubilizando-os para posterior quantificação.

Na revisão bibliográfica deste trabalho, muitos métodos de preparação de solos são apresentados para seus diferentes propósitos (fins agrícolas, fins de fertilidade, frações trocáveis, entre outros). Para esta pesquisa foram selecionados os métodos padronizados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – EPA, através do documento *Test Methods for Evaluating Solid Waste – SW- 846*.

Os métodos selecionados para pesquisa foram os métodos: **3051 e 3052-modificado**, com digestão assistida por microondas. As principais vantagens do uso de microondas, é a rapidez de execução e redução de interferentes, sendo por isso muito utilizado atualmente. O método selecionado é apresentado no protocolo analítico desta pesquisa em (ANEXO A).

Quanto aos métodos de determinação para metais por espectrometria, a escolha deve ser baseada no limite de detecção desejado e nos equipamentos necessários. Genericamente, para amostras onde uma contaminação é esperada, o método recomendado é o de espectrometria de absorção atômica por chama (EAA-Chama) ou espectrometria de emissão atômica (ICP-OES), pois o limite de detecção pode ser maior.

Em casos de amostras de solos, afim de se conhecer as concentrações naturais, o método de absorção atômica por forno de grafite (EAA-FG) ou espectrometria de emissão atômica com plasma (ICP-OES), podem ser utilizados satisfatoriamente,

exceto para o elemento mercúrio que exige espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (EAA-VF).

Recomenda-se consultar previamente o laboratório que realizará as análises, sobre os métodos e equipamentos disponíveis e limites de detecção alcançáveis. Uma consulta bibliográfica sobre concentrações normalmente esperadas de metais no solo e a avaliação do histórico da área a ser caracterizada, pode nortear a escolha do método analítico a ser empregado.

5.1.6 Etapas Analítica do Procedimento de Coleta

As figuras de nº 15 a 20 ilustram as etapas que envolvem a coleta de amostras de solos como parte das etapas analíticas.



Figura 15 – Separação do material necessário antes da coleta: caixas de isopor, gelo, sacos plásticos (polietileno), espátulas, frascos de plástico (polietileno), luvas descartáveis, trado, bandeja e EPI (equipamento de proteção individual), entre outros.



Figura 16 - Limpeza da área com auxílio de enxada para remoção de pedras, galhos, vegetação rasteira, etc.



Figura 17 - Utilização de trado para coletar as amostras de solo com profundidade de 20 cm.



Figura 18 – Colocação das amostras coletas em caixa plástica.



Figura 19 - Remoção da amostra do trado, tomando-se o cuidado de não atritar (raspar) a espátula no trado de coleta, a fim de evitar possíveis contaminações por espécies metálicas.



Figura 20 – Acondicionamento das amostras coletadas em frascos de polietileno.

Os frascos devem ser fechados e colocados em sacos plásticos (para evitar possível infiltração de água para dentro dos mesmos).

5.1.7 Etapas de Preparação das Amostras de Solo

A exposição das diversas etapas do processo preparação das amostras de solo, permite melhor visualização das informações contidas neste processo.

As figuras abaixo de 21 a 32 mostram as etapas de preparação das amostras de solo.



Figura 21 – Equipamento de Proteção Individual - EPI (luvas, máscaras, óculos de proteção), necessários para a manipulação de amostras de solos.



Figura 22 – Material de apoio: espátulas, material para identificação dos frascos e pincel para limpeza das peneiras.



Figura 23 – Divisão das amostras de solos em cápsulas de porcelana (90-100 mL) para posterior secagem em estufa.



Figura 24 – Secagem das amostras de solos a 40 ± 2 °C em estufa.



Figura 25 – Transferência da amostra de solo após a secagem, para um gral de ágata para homogeneização da amostra (maceração).



Figura 26 – Maceração da amostra com o cuidado de não alterar o tamanho original da partícula (sem força excessiva).



Figura 27 - Peneiras de aço inox com malha de 2,0 mm.



Figura 28 – Peneiramento da amostra de solo.



Figura 29 - Aspecto granulométrico da amostra de solo peneirada em malha 2,0 mm.



Figura 30 – Acondicionamento das amostras de solos em frascos ou sacos de polietileno ou polipropileno e fechados, após peneiramento.



Figura 31- Descontaminação dos balões volumétricos com solução de ácido nítrico (HNO_3) 10%.



Figura 32 - Apresentação das amostras dos solos deste experimento após a digestão em forno de microondas, utilizando-se somente ácido nítrico em digestão assistida por microondas.

Com relação à textura dos solos estudados, na Tabela 9, estão apresentados os resultados da Análise Granulométrica do Solo de Paulínia-SP.

Tabela 9 – Resultados da análise granulométrica dos solos de Paulínia-SP.

Identificação	% Areia	% Silte	% Argila	Classe de Textura
Agrícola 1	49	9	42	arg.
Agrícola 2	64	8	28	md-arg.
Agrícola 3	66	6	28	md-arg.
Residencial 1	43	9	48	arg.
Residencial 2	49	9	42	arg.
Residencial 3	33	8	59	arg.
Industrial 1	41	15	44	arg.
Industrial 2	45	13	42	arg.
Industrial 3	52	8	40	arg.
A.P.M 1	11	61	28	md-arg.
A.P.M 2	31	43	26	md-arg.
A.P.M 3	62	14	24	md-ar.

Fonte: ESALQ, 2001.

OBSERVAÇÕES:

METODOLOGIA: Método do Densímetro

CLASSES DE DIÂMETRO (mm):

Com 5 frações de areia:

Muito Grossa = 2-1;

Grossa = 1-0,5;

Média = 0,5-0,25;

Fina = 0,25-0,10;

Muito Fina = 0,10-0,05;

Total = 2-0,05;

Silte = 0,05-0,002;

Arg. Total <0,002;

Arg. H₂O <0,002.

CLASSES DE TEXTURA:

até 14% - arenosa (ar);

15 a 24% - média-arenosa (md-ar);

25 a 34% - média-argilosa (md-arg);

35 a 59% - argilosa (arg);

60% ou superior – muito argilosa: (m-arg).

Com 2 frações de areia:

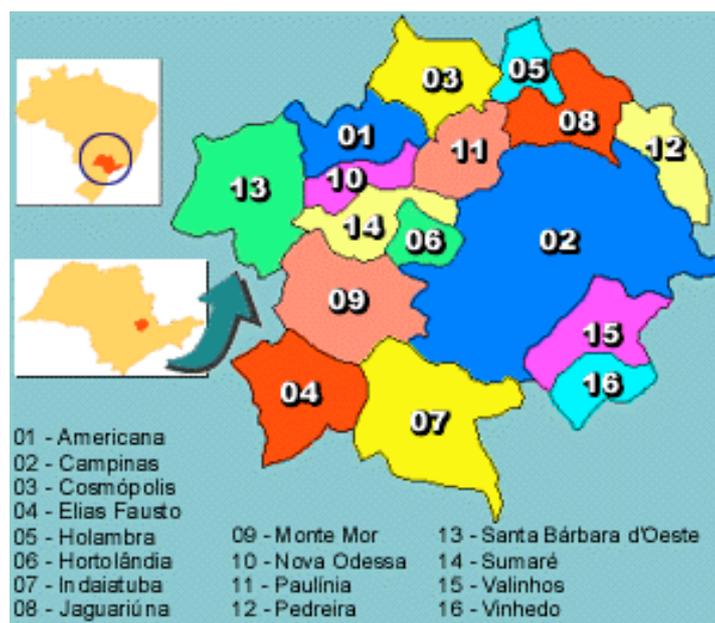
Grossa = 2-0,25;

Fina = 0,25-0,05.

5.2 Estudo de Caso: Avaliação dos Níveis de Metais nos Diferentes Cenários de Uso e Ocupação de Solos de Paulínia – SP

A cidade de Paulínia foi fundada em 1964, está localizada na região de Campinas (Figura 33), no Estado de São Paulo, com uma área de 139,7 Km² e uma população estimada em 49.246 habitantes (CITYBRAZIL 2001).

Figura 33 – Mapa da Região Metropolitana de Campinas (RMC).



Com o crescimento demográfico e industrial, a cidade de Paulínia está com suas águas superficiais destinadas ao abastecimento público comprometidas. Deste modo, a utilização das águas subterrâneas é de fundamental importância para suprir esta escassez. Portanto, fica evidente a necessidade de se diagnosticar as concentrações naturais de metais nos solos para avaliar a qualidade dos solos, de forma a controlar e prevenir os processos de poluição visando à proteção dos aquíferos (área de vulnerabilidade à poluição) e conseqüentemente da saúde pública, mesmo porque, o uso dos recursos hídricos subterrâneos tendem a aumentar nos próximos anos.

Os dados quantitativos dos 15 elementos metálicos determinados em amostras de 4 cenários de uso e ocupação de solo (proteção máxima, agrícola, residencial e industrial) são mostrados na Tabela 10 e 11.

Tabela 10 - Resultados das concentrações (mg.kg⁻¹) de metais nos 4 cenários de uso e ocupação de solo utilizando o Método A.

Amostra	As	Ag	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Zn
1A – APM	1,20	<0,30	45,8	<0,50	3,51	18,1	21,2	6,05	4,95	35,5	<0,50	<0,20	66,8
2A – APM	1,00	<0,30	56,6	<0,50	4,07	27,6	19,8	6,64	11,2	33,1	<0,50	<0,20	53,2
3A – APM	0,40	<0,30	86,6	<0,50	4,64	19,8	21,2	4,91	12,8	29,3	<0,50	<0,20	56,7
4A – AGRÍC.	3,40	<0,30	26,0	<0,50	2,00	39,0	20,2	7,10	6,35	46,3	<0,50	<0,20	43,5
5A – AGRÍC.	3,00	<0,30	21,0	<0,50	1,23	30,4	5,00	9,83	4,40	31,6	<0,50	<0,20	39,1
6A – AGRÍC.	1,20	<0,30	41,2	<0,50	1,30	24,1	5,25	7,18	4,50	30,1	<0,50	<0,20	43,3
7A – RESID.	3,70	<0,30	29,5	<0,50	8,82	38,0	65,5	13,4	11,9	71,1	<0,50	<0,20	85,9
8A – RESID.	3,90	<0,30	26,1	<0,50	4,23	42,3	30,6	10,6	9,90	57,4	<0,50	<0,20	77,2
9A – RESID.	3,70	<0,30	25,3	<0,50	8,32	45,2	54,7	17,3	12,9	78,8	<0,50	<0,20	103
10A – INDUST.	2,00	<0,30	99,7	<0,50	6,41	52,8	30,3	13,1	14,1	53,0	<0,50	<0,20	94,1
11A – INDUST.	2,20	<0,30	82,7	<0,50	11,5	62,4	46,3	12,6	15,8	56,0	<0,50	<0,20	102
12A – INDUST.	2,30	<0,30	62,8	<0,50	13,8	52,2	84,1	16,1	16,2	60,8	<0,50	<0,20	127

As, Ag, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn: Determinados por Espectrometria de Emissão Atômica (ICP-OES)

Cd: Determinado por espectrometria de Absorção Atômica - Chama

Se: Determinado por espectrometria de Absorção Atômica – Forno de Grafite

Hg: Determinado por espectrometria de Absorção Atômica – Geração de Vapor Frio

Tabela 11 - Resultados das concentrações (mg.kg⁻¹) de metais nos 4 cenários de uso e ocupação de solo utilizando o Método B.

Amostra	As	Ag	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Hg	V	Zn
1B – APM	52,2	<0,30	63,9	<0,20	5,40	29,8	24,1	4,51	9,50	<0,50	<0,50	NA	NA	68,5	64,7
2B – APM	26,9	<0,30	48,9	<0,20	4,37	23,8	19,8	2,60	5,60	<0,50	<0,50	NA	NA	61,5	37,6
3B – APM	57,2	<0,30	49,1	<0,20	7,28	26,6	4,85	9,27	3,75	<0,50	<0,50	NA	NA	35,4	50,1
4B – AGRIC.	71,4	<0,30	37,6	<0,20	3,53	52,0	11,1	5,16	9,45	<0,50	<0,50	NA	NA	92,6	37,0
5B – AGRIC.	43,8	<0,30	25,6	<0,20	2,05	30,6	5,00	4,40	4,15	<0,50	<0,50	NA	NA	62,2	15,0
6B – AGRIC.	43,0	<0,30	44,9	<0,20	2,34	31,0	5,25	3,74	4,80	<0,50	<0,50	NA	NA	59,8	18,7
7B – RESID.	87,4	<0,30	34,0	<0,20	12,1	55,0	63,6	11,8	13,1	69,0	<0,50	NA	NA	347	82,7
8B – RESID.	81,3	<0,30	32,2	<0,20	7,04	51,2	34,7	8,10	11,6	60,0	<0,50	NA	NA	178	68,0
9B – RESID.	107	<0,30	27,5	<0,20	13,3	54,3	62,2	16,3	16,4	68,3	<0,50	NA	NA	394	117
10B – INDUST.	91,1	<0,30	124	<0,20	10,2	53,8	45,1	8,65	24,5	60,6	<0,50	NA	NA	127	93,9
11B – INDUST.	96,6	<0,30	119	<0,20	13,8	73,5	54,1	11,0	27,5	72,2	<0,50	NA	NA	144	106
12B – INDUST.	81,1	<0,30	62,1	<0,20	18,1	55,6	100	12,7	22,8	67,8	<0,50	NA	NA	265	125

NA: NÃO ANALISADO

As, Ag, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn: Determinados por Espectrometria de Emissão Atômica (ICP-OES)

Cd: Determinado por espectrometria de Absorção Atômica - Chama

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1.1 Correlações entre a Textura dos Solos e a Concentrações de Metais

Com os resultados obtidos da análise granulométrica dos 4 cenários de uso e ocupação de solos do município de Paulínia-SP, objetos deste estudo, foi possível estabelecer uma correlação entre concentração de metais e a textura do solo. Deste modo, verificou-se que o conteúdo de argila está fortemente correlacionada com as concentrações de todos os metais, excetuando-se o elemento bário. No caso do bário, houve muita oscilação em relação ao tipo de textura e a concentração de metais. Desta forma, não foi possível correlacionar.

Em geral, a concentração de metais segue a seguinte ordem decrescente: argilosos>médio-argilosos>médio-arenosos.

Estudo realizado pela EPA sobre concentrações de metais nos solos no Estado da Flórida – EUA, mostrou que a concentração dos metais Al, As, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb e Zn, está correlacionada com o conteúdo de argila, ou seja, solos argilosos sugerem apresentar concentrações superiores destes metais em relação à solos arenosos (USEPA 1998).

Estas comparações sugerem que o conteúdo de argila é importante no controle dos níveis e distribuição destes metais nos solos, principalmente na avaliação de *background* (níveis naturais).

6.2 Comparação dos Métodos A e B

Antes da escolha da metodologia de preparação de amostras de solo para determinação de metais pesados, foram utilizadas duas técnicas de preparação com o uso de forno de microondas, por ser a melhor tecnologia disponível, moderna, rápida, oferecer pouca manipulação da amostra (minimizando a fonte de erros analíticos), com resultados confiáveis, consagrada, aceita e internacionalmente oficializada pelo SW-846 –USEPA – METHODS.

No estudo de comparação das duas metodologias, convencionou-se chamar:

Método A: Metodologia que está sendo proposta, a qual utiliza somente ácido nítrico (HNO_3) em sistema fechado (microondas). Este método é conhecido internacionalmente por EPA Method 3051.

Método B: Metodologia que utiliza 3 partes de ácido nítrico para 1 parte de ácido clorídrico. Esta mistura é conhecida como água régia de Lefort ou água régia invertida (KRUG 1998). A preparação é uma modificação do método 3052 – USEPA (onde foi omitida a utilização de HF, por não haver interesse ambiental nos metais ligados à estrutura interna dos silicatos). Este método é comparado ao método A.

A comparação se faz necessária, uma vez que, muitos trabalhos são publicados utilizando misturas ácidas diferentes na digestão de amostras de solos, principalmente com água régia. Se os métodos são similares, a opção por um deles se fará em função das técnicas disponíveis, interferências e limites de detecção desejados.

Todos os resultados obtidos e aqui apresentados foram provenientes de médias, uma vez que as amostras foram analisadas, ora em duplicata, ora em triplicata. Desta forma, foi utilizado o teste *t-Student* para verificação se é estatisticamente significativa a diferença entre os resultados (médias) de duas séries de resultados (Método A e Método B) para $n_1 < 30$ (COSTA 1998).

O valor de t que será comparado com a tabela de t-Student é obtido da seguinte expressão:

$$t_0 = \frac{\overline{X}_1 - \overline{Y}_1}{S_m}$$

Onde \overline{X} e \overline{Y} são as duas médias, S_m é o desvio padrão de diferença entre as duas médias que é obtido da seguinte maneira, admitindo-se que os desvios padrões são praticamente iguais para ambas séries de resultados (CETESB 1985).

Sejam eles representados por x_1, x_2, x_m e y_1, y_2, y_n com as correspondentes médias \overline{X} e \overline{Y} , S_m é dado por:

$$S_m = \sqrt{\left[\frac{\sum (x_i - \overline{X})^2 + \sum (y_i - \overline{Y})^2}{n_1 + n_2 - 2} \times \left(\frac{n_1 + n_2}{n_1 \times n_2} \right) \right]}$$

Simplificando, temos:

$$t_0 = \frac{\overline{X}_1 - \overline{Y}_1}{\sqrt{\left[\frac{\sum (x_i - \overline{X})^2 + \sum (y_i - \overline{Y})^2}{n_1 + n_2 - 2} \times \left(\frac{n_1 + n_2}{n_1 \times n_2} \right) \right]}}$$

Procurar na tábua de t de Student (Unicaudal) o t_c (t crítico) correspondente a graus de liberdade: $(n_1 + n_2 - 2)$ e $\alpha = 5\%$ (95% de nível de confiança).

Analisando as hipóteses, comparar o t_0 com o t_c e tomar a decisão:

Regra de Decisão
<ul style="list-style-type: none"> • Se $t_0 > t_c \rightarrow H_0$ REJEITADA • Se $t_0 < t_c \rightarrow H_0$ NÃO-REJEITADA

Para verificar a homogeneidade de variâncias (se duas variâncias podem ser consideradas iguais), utilizamos o teste “F”:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}, \text{ onde } S_1 > S_2$$

Procurar na tábua de F correspondente a graus de liberdade: $n_1 - 1$ e $n_2 - 1$ e $\alpha = 5\%$ (95% de nível de confiança).

Analisando as hipóteses, comparar o F_c (F calculado) com o F_t (F tabelado) e tomar a decisão:

Regra de Decisão
<ul style="list-style-type: none"> • Se $F_c > F_t \rightarrow H_0$ REJEITADA • Se $F_c < F_t \rightarrow H_0$ NÃO-REJEITADA

A seguir é apresentada a Tabela 12 com os resultados do Teste de t-student e Teste-F para os métodos A e B.

Tabela 12 - Resultados de Teste t-Student e Teste F para os Métodos A e B.

Metais	t₀ (obtido)	t_c (crítico)	Decisão da Hipótese	F₀ (calculado)	F_C (tabelado)	Decisão da Hipótese
As ⁽²⁾	1,678	1,725	NÃO-REJEITADA	1,12	4,84	NÃO-REJEITADA
Ag ⁽³⁾	*	*	*	*	*	*
Ba ⁽³⁾	0,439	1,717	NÃO-REJEITADA	1,21	4,84	NÃO-REJEITADA
Cd ⁽⁴⁾	*	*	*	*	*	*
Co ⁽³⁾	1,313	1,717	NÃO-REJEITADA	1,28	4,84	NÃO-REJEITADA
Cr ⁽³⁾	1,172	1,717	NÃO-REJEITADA	1,11	4,84	NÃO-REJEITADA
Cu ⁽³⁾	0,195	1,717	NÃO-REJEITADA	1,24	4,84	NÃO-REJEITADA
Hg ⁽¹⁾	***	***	***	***	***	***
Mo ⁽³⁾	1,295	1,717	NÃO-REJEITADA	1,03	4,84	NÃO-REJEITADA
Ni ⁽³⁾	0,897	1,717	NÃO-REJEITADA	1,91	4,84	NÃO-REJEITADA
Pb ⁽³⁾	**	**	**	**	**	**
Se ⁽²⁾	****	****	****	****	****	****
Sb ⁽³⁾	*	*	*	*	*	*
V ⁽³⁾	0,793	1,717	NÃO-REJEITADA	1,55	4,84	NÃO-REJEITADA
Zn ⁽³⁾	0,466	1,717	NÃO-REJEITADA	1,32	4,84	NÃO-REJEITADA

Notas:

- a) A comparação foi feita com os valores de concentração obtidos no método A (Tabela 10) e método B (Tabela 11).
- b) Metais determinados nas seguintes técnicas espectrométricas:
- (1) Hg: EAA-Vapor frio;
 - (2) As, Se: EAA-Forno de Grafite;
 - (3) Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn: EEA – ICP (plasma);
 - (4) Cd: EEA-Chama e EAA-Forno de Grafite (para confirmação);

* A comparação das metodologias onde os resultados apresentaram-se abaixo do Limite de Detecção não foi possível realizá-la.

** Devido à inconsistência dos resultados do elemento chumbo (Pb) do método B, que ficaram abaixo do Limite de Detecção, não foi possível fazer a comparação das metodologias. No método B, provavelmente houve formação de PbCl_2 (cloreto volátil), havendo perdas. Desta forma, o método A mostrou-se como sendo o mais apropriado para o elemento chumbo, onde não apresentou perdas deste elemento.

*** Devido à impossibilidade de se determinar mercúrio pelo método B, provavelmente pela perda de mercúrio de mercúrio gasoso (HgCl_2^{\uparrow}), o método A mostrou-se como sendo o mais apropriado para este elemento.

**** Selênio foi determinado por EAA-Forno de Grafite, utilizando-se o método A. Devido à impossibilidade de se determinar selênio pelo método B, devido à corrosão no tubo de grafite (destruindo-o completamente) e do altíssimo valor do sinal de fundo (*background*), não foi possível fazer a comparação das metodologias. Portanto, o método A, mostrou-se como sendo o mais apropriado para este elemento.

A análise estatística entre os métodos A e B, para os metais: As, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, V e Zn, apresentou os seguintes resultados:

- a) Para o teste t-Student de comparação de médias, verificou-se que o t_0 (observado) foi menor que o t_c (crítico) para os metais acima indicados a um nível de confiança de 95%. Portanto, conclui-se que a **diferença entre os dois métodos não é estatisticamente significativa**.
- b) Para o teste F, verificou-se que o F_c (calculado) foi menor que o F_t (tabelado) para os metais acima indicados a um nível de confiança de 95%. Portanto,

conclui-se que a **diferença entre os dois métodos não é estatisticamente significativa**, ou seja, **são homogêneos**.

c) A **precisão** (desvio padrão relativo) entre as replicatas das amostras para os métodos A e B, ficaram abaixo de <20%, atendendo a meta (*Target*) de controle de qualidade recomendada pela EPA (USEPA 1998).

Para os metais onde foi possível fazer a comparação das duas técnicas de preparação, provou-se experimentalmente e estatisticamente que não existem diferenças significativas entre os dois métodos, ou seja, os métodos são similares entre si. No entanto, concluiu-se que a **metodologia** mais **apropriada** para preparação de amostras de solo, é o **método A**, onde a solubilização do metal é feita em forno de microondas (sistema fechado) somente com ácido nítrico. Deste modo, o **método A** apresentou experimentalmente algumas **vantagens** em relação ao método B:

- A digestão de amostras de solos somente ácido nítrico, HNO₃, possibilita a multi-determinação de metais (no mesmo extrato), podendo contemplar as seguintes técnicas espectrométricas como: ICP-OES, EAA-Chama, EAA-Forno de Grafite e EAA-Geração de Vapor Frio;
- mínimas perdas por volatilização da espécie química;
- maior tempo de utilização dos tubos de grafite, uma vez que, corrosão dos tubos de grafite é mais lenta;
- baixos níveis de sinal de fundo (*background*);
- brancos (*Blank*) mais baixos, pois o ácido nítrico é fácil de se obter com alto grau de pureza (Comercialmente ou Sub-boiled), o que favorece determinações onde a quantificação de traços e ultra-traços pode ser requerida.
- método menos agressivo aos equipamentos (corrosão).

A EPA estudou o uso de 4 métodos diferentes de preparação de amostras para avaliar e comparar o desempenho destes métodos no estudo de solos do Estado da Flórida – EUA, para estabelecer os níveis naturais (*background*) de metais nos solos. Como resultado, método 3051 mostrou-se uma melhor alternativa ao método convencional que usa sistema aberto com aquecimento em chapa elétrica (3050A) para 21 elementos (Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Mo, Ni, Se, Ag, Zn, Ca, Mg, K, P, Fe e Hg), , usando como técnicas espectrométrias:

- ICP-OES: Sb, Ba, Be, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Ag, Zn, Ca, Mg, K, P, Fe;
- EAA-forno de grafite: As, Se, Cd, e Pb.
- EAA-Geração de vapor frio: Hg

Nesta pesquisa foram utilizados materiais de referência do NIST para avaliar níveis de recuperação, que mostraram-se adequados com recuperação de 80-120% (USEPA 1998).

“Não existe critério que seja superior ao julgamento de um técnico experiente, que esteja familiarizado com seu processo de medição. As regras estatísticas são principalmente para auxiliar técnicos inexperientes, que estejam trabalhando com um novo processo de medição ou para aqueles que simplesmente desejam justificar uma tomada de decisão “(COUTO 2000).

• **Material de Referência Certificado**

Os Materiais de Referência Certificado (MRC) usados neste trabalho são acompanhados por um certificado que estabelece sua rastreabilidade à uma exata definição da unidade na qual os valores são expressos. Cada valor certificado é acompanhado de uma incerteza num determinado nível de confiança.

A rastreabilidade é importante porque garante a consistência do material de referência em relação ao padrão original (NIST 1998). De um modo genérico, pode-se afirmar que o uso de materiais de referência de solo é importante porque é possível avaliar o comportamento do analito em função da composição da matriz e para efeitos de validação do método.

As melhores informações são obtidas com materiais de referência (MR) de matrizes e concentrações similares àquelas das amostras. Importante salientar que o método empregado deve contemplar os limites de aceitabilidade fixados pelos **MR**, ou seja, à elevadas concentrações e à concentrações mais baixas do mesmo analito. De forma alguma pode se garantir a mesma precisão para as concentrações elevadas comparando-se com as mais baixas. Um valor de concentração proveniente do **MRC** permite uma melhor estimativa do valor real e a sua incerteza depende do tipo de método recomendado, utilizado para fixar tal valor (DELLA ROSA e RIBEIRO-NETO 2001).

Para este trabalho foram utilizados três Materiais de Referência Certificados de Solo com concentrações de metais diferentes: SRM 2709, SRM 2710 e SRM 2711.

Cabe ressaltar que para a solubilização, estes materiais de referência apresentam valores expressos em termos de valores mínimos, máximos e mediana e não valores certificados como para a solubilização total das amostras.

As Tabelas 13 a 18, apresentam os valores de concentração e recuperação de metais obtidos nos Materiais de Referência Certificados.

Tabela 13 – Recuperação de Material de Referência Certificado – MRC 2709 – NIST
- Método A (3051 – USEPA).

Símbolo do elemento (Metal)	Concentração do Certificado MRC ($\mu\text{g/g}$)	Concentração encontrada no MRC ($\mu\text{g/g}$)	Recuperação encontrada no MRC % (ψ)	Precisão encontrada no MRC %
Ba	392—400	503	126	2,5
Co	10—15	13	108	3,2
Cr	60—115	110	84	7,2
Cu	26—40	34	106	1,0
Ni	65—90	86	110	0,4
Se	1,49—1,65	1,39	93	δ
V	51—70	78	111	8,6

ψ : Em relação aos valores mínimos, máximos ou medianas reportados no certificado.

δ : Não reportado.

Tabela 14 – Recuperação de Material de Referência Certificado - MRC 2710 – NIST
- Método A (3051 – USEPA).

Símbolo do elemento (Metal)	Concentração do Certificado MRC ($\mu\text{g/g}$)	Concentração encontrada no MRC ($\mu\text{g/g}$)	Recuperação encontrada no MRC % (ψ)	Precisão encontrada no MRC %
Ag	24—30	26	93	2,2
As	490—600	613	102	0,9
Ba	300—400	426	106	2,0
Cd	13—26	19	95	7,9
Co	6,3—12	10	109	2,5
Cu	2400—3400	2786	102	0,9
Hg	27—37	27	84	6,3
Mo	13—27	28	104	0,8
Ni	8,8—15	17	113	1,1
Pb	4300—7000	4931	97	1,1
Sb	3,4—12	14	117	1,0
V	37—50	54	108	2,6
Zn	5200—6900	6406	108	0,8

ψ : Em relação aos valores mínimos, máximos ou medianas reportados no certificado.

Tabela 15 – Recuperação de Material de Referência Certificado – MRC 2711 – NIST – Método A (3051) – USEPA.

Símbolo do elemento (Metal)	Concentração do Certificado MRC (µg/g)	Concentração encontrada no MRC (µg/g)	Recuperação encontrada no MRC % (ψ)	Precisão encontrada no MRC %
Ag	2,5—5,5	5,07	127	0,9
As	88—110	92	102	0,8
Ba	170—260	252	126	1,6
Cd	32—46	37	93	7,7
Co	7—12	9	102	3,8
Cu	91—110	114	114	1,3
Ni	14—20	23	115	0,2
Pb	930—1500	1070	97	2,0

ψ: Em relação aos valores mínimos, máximos ou medianas reportados no certificado.

Tabela 16 – Recuperação de Material de Referência Certificado – MRC 2709 – NIST
– Método B (3052 modificado) – USEPA.

Símbolo do elemento (Metal)	Concentração do Certificado MRC (µg/g)	Concentração encontrada no MRC (µg/g)	Recuperação encontrada no MRC % (ψ)	Precisão encontrada no MRC %
Ba	392—400	478	120	2,4
Co	10—15	14	117	2,2
Cu	26—40	32	100	1,4
Ni	65—90	85	109	0,8
V	51—70	87	124	8,9

ψ: Em relação aos valores mínimos, máximos ou medianas reportados no certificado.

Tabela 17 – Recuperação de Material de Referência Certificado – MRC 2710 – NIST
– Método B (3052 modificado) – USEPA

Símbolo do elemento (Metal)	Concentração do Certificado MRC (µg/g)	Concentração encontrada no MRC (µg/g)	Recuperação encontrada no MRC % (ψ)	Precisão encontrada no MRC %
Ag	24—30	23	96	10,9
As	490—600	688	115	11,4
Ba	300—400	381	106	14,0
Cd	13—26	18	92	5,4
Co	6,3—12	11	119	5,0
Cu	2400—3400	2381	99	12,1
Mo	13—27	22	110	5,4
Ni	8,8—15	15	100	3,0
Pb	4300—7000	4351	85	14,5
V	37—50	56	112	13,9
Zn	5200—6900	5897	100	12,8

ψ: Em relação aos valores mínimos, máximos ou medianas reportados no certificado.

Tabela 18 – Recuperação de Material de Referência Certificado – MRC 2711 – NIST – Método B (3052 modificado) – USEPA

Símbolo	Concentração	Concentração	Recuperação	Precisão
do	do	Encontrada	Encontrada	encontrada
Elemento	Certificado	no	no	no MRC
(Metal)	MRC	MRC	MRC	%
	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	% (ψ)	
Ag	2,5—5,5	4,39	110	16,9
As	88—110	152	138	1,0
Ba	170—260	259	99	7,3
Cd	32—46	37	93	8,0
Co	7—12	10	122	2,4
Cu	91—110	108	95	4,6
Ni	14—20	22	110	0,3
Pb	930—1500	926	99	3,9

Ψ : Em relação aos valores mínimos, máximos ou medianas reportados no certificado.

Os valores de recuperação obtidos em triplicatas nos materiais de referência certificado (MRC) para os métodos A e B de referência, atingiram meta de recuperação de 80-120% (USEPA 1998).

Alguns metais como: Ba (MRC 2709-Método A), Ag (MRC 2710-Método A), Ba (MRC 2711-Método A), V (MRC 2709-Método B), As (MRC 2711-Método B), apresentaram recuperação pouco elevada em relação à meta de 80-120%, no entanto, em se tratando de matrizes sólidas, por não haver destruição total da matriz durante a

digestão e por se tratar de um procedimento de caráter operacional, os resultados podem ser considerados satisfatórios.

Outra alternativa seria aumentar o número de replicatas (n), para uma melhor avaliação dos níveis de recuperação, como continuidade desta pesquisa.

A **precisão** (desvio padrão relativo) entre as replicatas dos materiais de referência para os métodos A e B, ficaram abaixo de <20%, atendendo a meta (*Target*) de controle de qualidade recomendada pela EPA (USEPA 1998).

A seguir, na figura 34 são apresentados os gráficos de comparação das concentrações dos Materiais de Referência Certificados (MRC) nos Métodos A e B para os diferentes metais:

Figura 34 – Comparação das Concentrações de Metais para os Materiais de Referência Certificado.

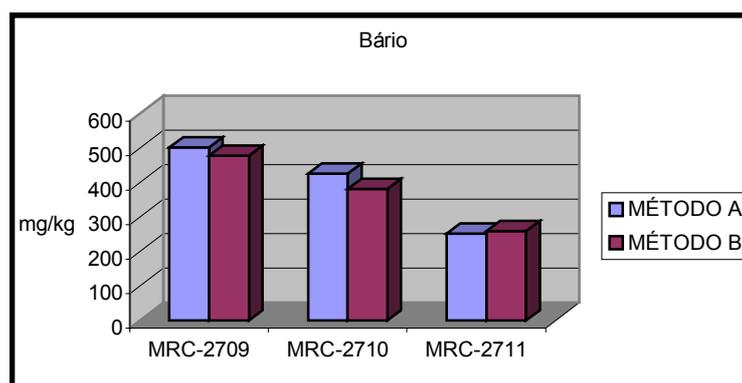


Figura 34 – Comparação das Concentrações de Metais para os Materiais de Referência Certificado, Continuação.

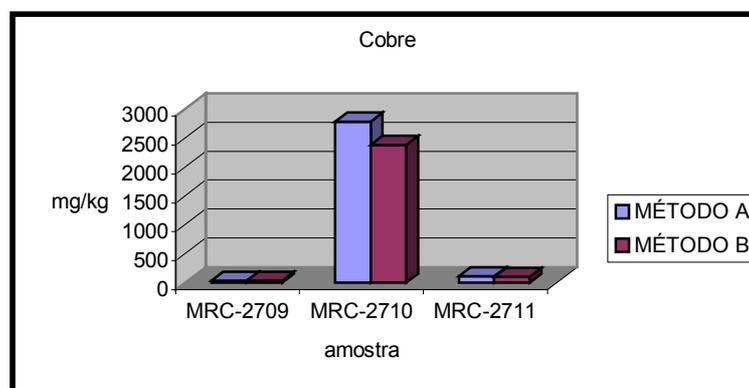
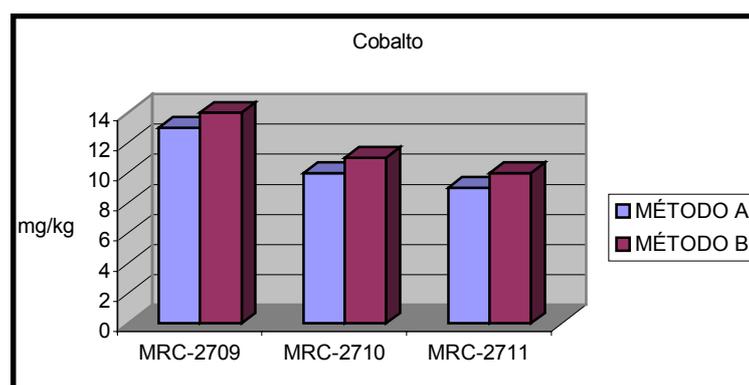
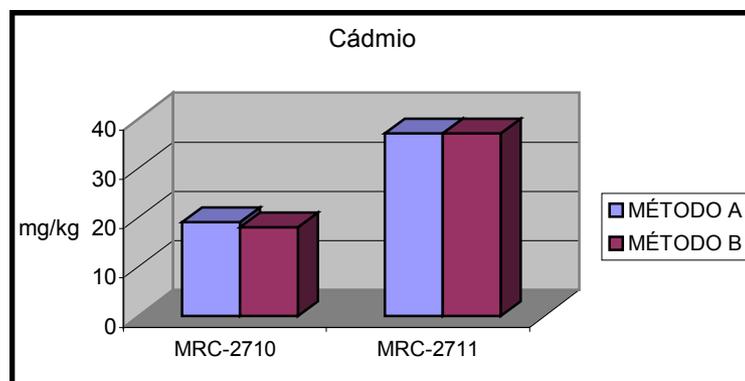


Figura 34 – Comparação das Concentrações de Metais para os Materiais de Referência Certificado, Continuação.

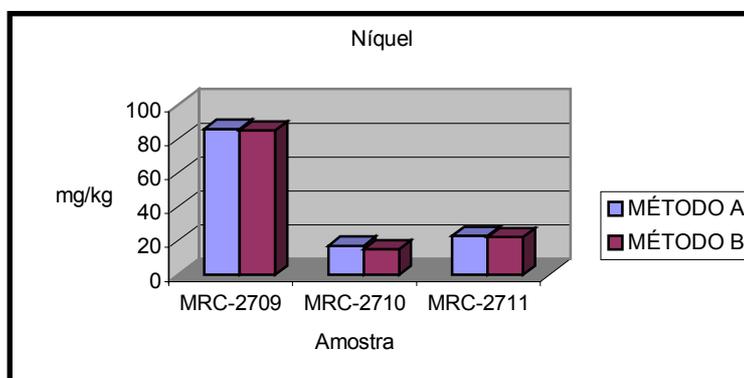
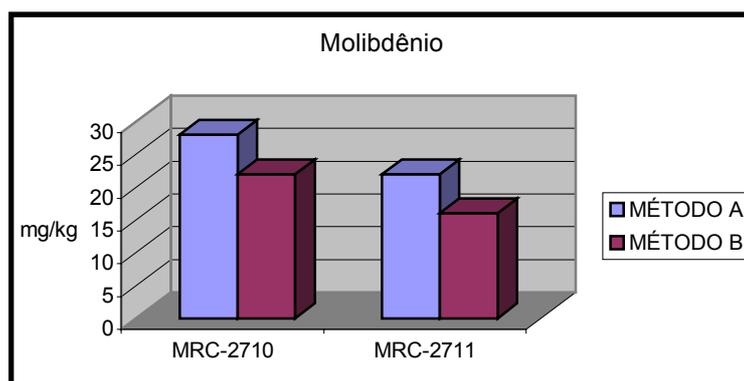
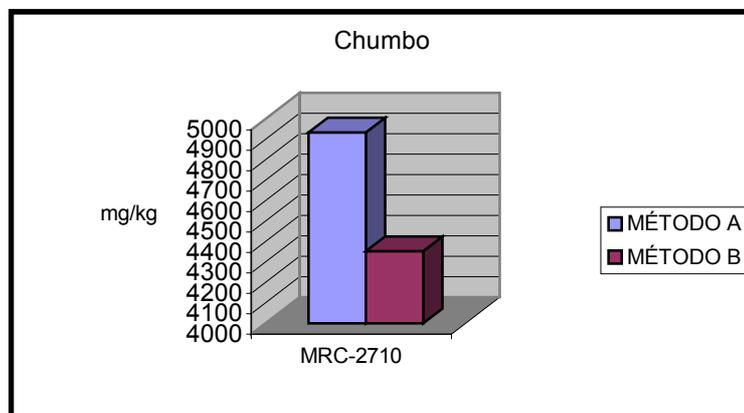
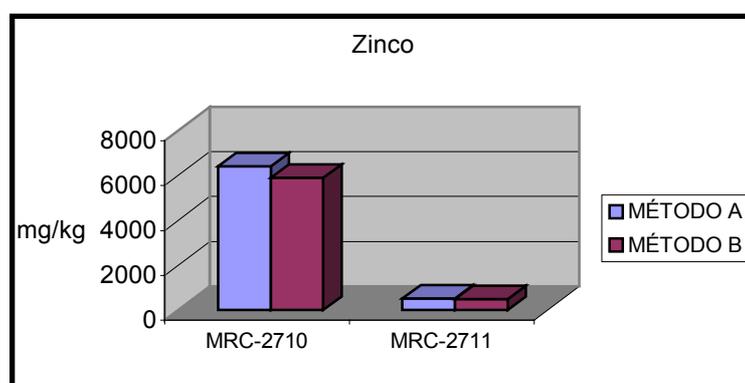
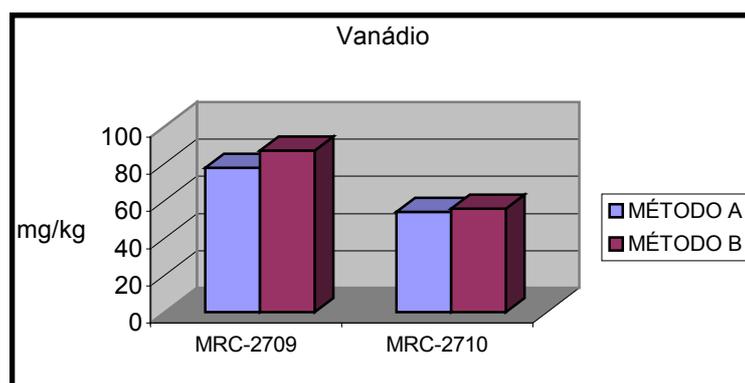
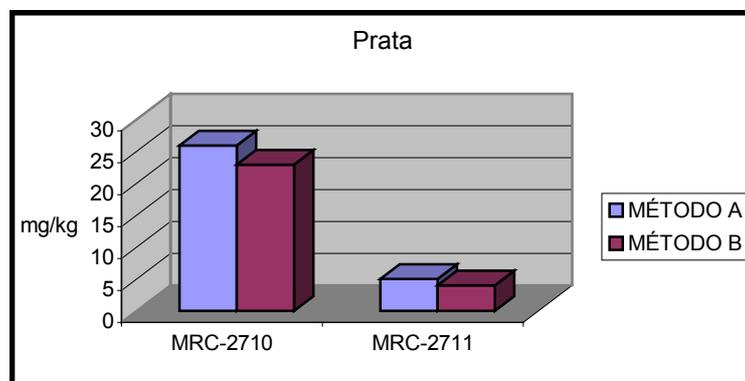


Figura 34 – Comparação das Concentrações de Metais para os Materiais de Referência Certificado, Continuação.



Nos gráficos representados na figura 34, a comparação das concentrações dos elementos nos materiais de referência certificado (MRC) para os métodos A e B, mostrou que os dois métodos são idênticos para preparação de amostras de solos para fins ambientais. No entanto, o **método A** revela ser mais adequado e uma melhor alternativa quando há interesse em um número maior de metais, já que a digestão é multi-elementos e apresenta uma série de vantagens em relação ao método B, como já citado no item 6.2 deste trabalho.

Para o elemento Pb, ocorreram perdas quando foi utilizado o método B. Provavelmente devido à formação de $PbCl_2$ (cloreto volátil). Um estudo mais aprofundado com este elemento utilizando o método B, é recomendado para se obter uma avaliação mais satisfatória. O método A mostrou-se mais adequado para este elemento.

6.3 Estudo de Caso

Comparando-se os resultados analíticos obtidos com os valores orientadores para metais em solos, propostos pela CETESB, verifica-se que, de modo geral, as concentrações nos cenários Área de Proteção Máxima e Agrícola estão abaixo ou próximo dos valores de referência de qualidade. Alguns resultados no cenário residencial e a maioria das amostras coletadas no cenário industrial apresentam concentrações acima dos valores de referência de qualidade, porém abaixo do valor de alerta.

O elemento As apresentou concentrações próximas e abaixo do valor de referência de referência de qualidade (Tabela 10). Para os valores de alerta e de intervenção, o arsênio apresentou concentrações abaixo desses valores (Quadro 1).

O elemento Ba apresentou concentrações em sua maioria abaixo do valor de referência de qualidade, excetuando-se 3 amostras (3A, 10A e 11 A) que se apresentaram acima do valor de referência de qualidade (Tabela 10). Para os valores de alerta e de intervenção, o bário apresentou concentrações abaixo desses valores (Quadro 1).

O elemento Co apresentou concentrações abaixo do valor de referência de qualidade (Tabela 10) e dos valores de alerta e intervenção (Quadro 1).

O elemento Cu apresentou concentrações em sua maioria abaixo do valor de referência de qualidade, excetuando-se 4 amostras (7A, 9A, 11A e 12 A) se apresentaram acima do valor de referência de qualidade (Tabela 10). Para os valores de alerta e de intervenção, o cobre apresentou concentrações abaixo desses valores (Quadro 1).

O elemento Cr apresentou concentrações em sua maioria abaixo do valor de referência de qualidade, excetuando-se 5 amostras (8A a 12 A) que se apresentaram

do acima do valor de referência de qualidade (Tabela 10). Para os valores de alerta e de intervenção, o cromo apresentou concentrações abaixo desses valores (Quadro 1).

O elemento Ni apresentou concentrações em sua maioria abaixo do valor de referência de qualidade, excetuando-se 3 amostras (10A a 12 A) que se apresentaram acima do valor de referência de qualidade (Tabela 10). Para os valores de alerta e de intervenção, o níquel apresentou concentrações abaixo desses valores (Quadro 1).

O elemento Pb apresentou concentrações acima do valor de referência de qualidade (Tabela 10). Para os valores de alerta e de intervenção, o chumbo apresentou concentrações abaixo desses valores (Quadro 1).

O elemento Zn apresentou concentrações acima do valor de referência de qualidade para 7 amostras (1A e 7A a 12 A), e as demais ficaram abaixo do valor de referência de qualidade (Tabela 10). Para os valores de alerta e de intervenção, o zinco apresentou concentrações abaixo desses valores (Quadro 1).

O elemento V apresentou concentrações abaixo do valor de referência de qualidade (Tabela 10) e dos valores de alerta e intervenção (Quadro 1).

Para os metais, Ag, Cd, Hg e Se, os limites de detecção foram semelhantes aos alcançados no levantamento efetuado pela CETESB (CETESB 2001). Como todas as amostras apresentaram concentrações abaixo destes limites, fica evidente a necessidade de adotar métodos analíticos mais sensíveis, para a questão da qualidade ambiental. Em áreas contaminadas, onde as concentrações são maiores, este limite é considerado aceitável.

Para os metais antimônio e molibdênio, cujo limite de detecção obtido durante o levantamento de solos efetuado pela CETESB foi de 25 µg/g, neste trabalho os limites alcançados foram 0,50 e 2,90 µg/g respectivamente. Isto possibilita um avanço nos estudos de qualidade ambiental de solos, nos próximos levantamentos a

serem efetuados pela CETESB (CETESB 2001). No caso do elemento antimônio, como todas as amostras apresentaram concentrações abaixo do limite de 0,50 µg/g, nota-se a necessidade de adotar métodos analíticos mais sensíveis.

Isso demonstra que, deve ser dada continuidade aos trabalhos a fim de se adotar técnicas analíticas que possibilitem a detecção destes metais em concentrações abaixo dos limites apresentados neste trabalho, uma vez que há interesse da CETESB em estimar os valores naturais, mesmo em níveis baixíssimos de concentração.

Algumas técnicas espectrométricas como ICP-MS, forno de grafite e determinação de Hg com amalgamação tornam-se importantes ferramentas analíticas que melhor deverão ser estudadas para determinar ultra-traços de metais (*background*) na matriz solo.

Cabe ressaltar que os valores de referência de qualidade foram propostos com base em análises de diferentes tipos de solos, com diferentes granulometrias. É esperado que granulometrias mais arenosas, apresentem menores concentrações de metais pois os sítios de adsorção, ou seja, colóides de argila e matéria orgânica, não são abundantes.

Os solos coletados em Paulínia possuem granulometria média – argilosa a argilosa, segundo a classificação de solos apresentada por PRADO (1997) e confirmada pelas análises físicas realizadas pelo Laboratório de Solos da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – USP, nas amostras coletadas.

Assim, observa-se que os resultados analíticos obtidos neste trabalho apresentaram-se dentro da faixa de concentração obtida para solos semelhantes em termos de granulometria, em estudo realizado pela CETESB (CETESB 2001), com exceção do cromo, que apresentou concentrações mais elevadas em todos os cenários amostrados

e do vanádio, que apresentou concentrações abaixo do esperado para estes tipos de solo.

7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Esta pesquisa constituiu-se de duas etapas, uma de avaliação de duas metodologias para preparação de amostras de solos com digestões ácidas diferentes assistida por forno de microondas para estabelecimento de um protocolo analítico e outra de aplicação deste protocolo analítico em um estudo de caso para a Avaliação dos Níveis de Metais nos Cenários de Uso e Ocupação de Solos de Paulínia – SP.

Na comparação entre os métodos de preparação de amostras de solos 3051-EPA, (solubilização em ácido nítrico) e o método 3052 – EPA – modificado (solubilização em ácido nítrico e ácido clorídrico), os dados estatísticos das determinações de metais demonstraram não haver diferenças significativas entre os dois métodos na eficiência de solubilização dos metais estudados.

Na segunda etapa desta pesquisa foi selecionado e utilizado o método 3051-EPA por ser mais simples, menos agressivo aos equipamentos (corrosão) e atender plenamente os requisitos de eficiência de solubilização e limites de detecção necessários. Este é o método recomendado no “Protocolo Analítico”, proposto a partir deste estudo.

O protocolo analítico foi avaliado em um estudo de caso em 4 cenários de uso e ocupação do solo (Área de Proteção Máxima, Agrícola, Residencial e Industrial) no município de Paulínia – SP. Os metais determinados foram, antimônio, arsênio, bário, cádmio, cromo, cobalto, cobre, chumbo, mercúrio, molibdênio, níquel, selênio, prata, vanádio e zinco.

Importante ressaltar que, o método 3051 – EPA é um método oficial, reconhecido, amplamente utilizado nos Estados Unidos e por muitos órgãos ambientais no mundo todo.

Nas últimas décadas, a potencialidade tóxica assim como os efeitos dos metais no ambiente e na saúde pública têm sido exaustivamente avaliados. O conhecimento dos níveis de concentração destas espécies químicas no compartimento solo é fundamental na definição de seu uso e proteção.

O contato direto com o solo, sua utilização para fins de habitação, atividades agrícolas, pecuária, extrativista, ou captação de águas subterrâneas serão melhor orientadas com a avaliação de seus níveis de concentração de metais. Desta forma, a qualidade ambiental e a saúde pública estarão sendo preservadas.

O protocolo analítico proposto neste estudo disponibilizará um procedimento seguro e confiável para tais avaliações aos pesquisadores, agentes de saúde pública, agências de meio ambiente e demais interessados.

O estabelecimento deste protocolo analítico poderá ser aplicado para estudos de comparação de resultados obtidos por outros laboratórios de análise de solos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[ABNT]. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**. NBR 10703. Rio de Janeiro; 1987.

Anderson R. **Sample pretreatment and separation**. Analytical chemistry by open learning. Chichester; 1991.

Baccan N. **Introdução à espectrometria de absorção atômica**. [UNICAMP]: Campinas; 1994.

Beaty R. D, Kerber J. D. **Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry**. Perkin Elmer: USA; 1993.

Benitez, N e Dubois, JP. **Evaluation of Ammonium Oxalate For Fractionating Metallic Trace Elements in Soils by Sequential Extraction**. International J. Environ. Anal. Chem. Netherlands; 1999.

Bock R. **A handbook of decomposition methods in analytical chemistry**. International textbook . Glasgow; 1991.

Brady, C N. **Natureza e Propriedades dos Solos**. Rio de Janeiro; 1983.

Brasil. **Legislação Federal: Controle da Poluição Ambiental**. [CETESB]: São Paulo; 1994.

Carter M. R. **Soil Sampling and methods of analysis**. Canadian society of soil science; 1993.

Casarini D.C.P. **Estabelecimento de padrões de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo.** CETESB. São Paulo; 1997.

Casarini D.C.P. **Proposta de Valores de Referência de Qualidade e Intervenção para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo.** In II: Anais do II Seminário Internacional Sobre Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas: Proposta de Valores Orientadores para o Estado de São Paulo, 14.03.2000, CETESB. São Paulo; 2000.

[CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Programa Interno de Controle de Qualidade – GAFQ (DAE/DAIO).** CETESB, São Paulo; 1977.

[CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Manual de Controle de Qualidade de Laboratórios Químicos de Água.** São Paulo; CETESB, 1985.

[CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade e de Intervenção para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo.** São Paulo; CETESB, 1999. No prelo.

[CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Procedimento de Amostragem, Manuseio e preservação de amostras para Solos.** São Paulo; CETESB, 1999a. No prelo.

[CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo.** São Paulo; CETESB, 2001. No prelo.

[CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo** – Disponível em <URL:htt://http://www.cetesb.sp.gov.br/informes/valores_solo.htm> [Novembro 2001a].

[CITYBRAZIL]. **Conselho Pró-Turismo do Cone Leste Paulista** - Disponível em <URL: http://www.citybrazil.com.br/sp/paulinia> - [2001 Fev].

Costa, S F. **Introdução Ilustrada à Estatística**. Editora Harbra: São Paulo; 1998.

Couto, P R G. **Curso de Incerteza em Análise Química**. INMETRO/SQL: Rio de Janeiro; 2000.

Della Rosa, Ribeiro-Neto L M. **Garantia da Qualidade: Importância da Sua Aplicação no Laboratório Toxicológico**. Disponível em <URL:http://www.toxikon.com.br/GQ.html > [2001 Maio].

[ESALQ] Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – **Resultado da Análise Granulométrica - Tipo de Análise SF1**. Data de Emissão: 31/01/2001; Cliente N° 167. São Paulo; 2001.

Gold Book - **Compendium of Chemical Terminology - IUPAC Recommendations**: Published in print form by Blackwell Science in 1997 [on line]. Cambridge – Disponível em <URL:http://www.chemsoc.org/chembytes/goldbook> [2000 Set].

Karstensen K.H. **Methods for chemical analysis of contaminated soil samples – tests of their reproducibility between Nordic laboratories** [Talanta 46]; 1998..

Kingston H. M. **Introduction to microwave sample preparation**. Washington (DC); 1988.

Krug F. J. **Pré-tratamento de amostra**. II Workshop sobre métodos de decomposição de amostras, Piracicaba; 1998.

Lindsay W L. **Chemical Equilibria in Soils**. John Wiley and Sons. New York; 1979.

Mierzwa J., Sun Y.C, Yang M.H. **Determination of Co and Ni in soils and river sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sampling** [Analytica Chimica Acta]; 1997.

[NIST]. **Standard Reference Materials Catalog**. Washington; 1998.

Novozamsky, Th. **A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants** [International Journal of Environmental Analytical Chemistry], Vol 51; 1993.

Page A. L, Miller R.H, Keeney D.R. **Methods of soil analysis – Part 2 – Chemical and Microbiological Properties**. Second Edition: Florida; 1982.

[PERKIN ELMER]. **The Guide to Techniques and Applications of Atomic Spectroscopy**. Norwalk, USA; 1997.

Prado, H. **Manual de classificação de solos do Brasil**. [3ª ed: FUNEP]. Jaboticabal; 1996.

Prado, H. **Os solos do Estado de São Paulo: mapas pedológicos**. Piracicaba; 1997.

Ramos R. **Tratamento preliminar de amostras por microondas**. Centro SESI de Tecnologia Ambiental. Rio de Janeiro; 1998.

São Paulo. **Legislação Estadual: Controle da Poluição Ambiental do Estado de São Paulo**. [CETESB]: São Paulo; 1999.

Silva, L F. **Solos tropicais – Aspectos pedológicos, ecológicos, e de manejo**. [Terra Brasilis Editora]: São Paulo; 1996.

[STM] **Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater**. 20^a edition. Washington (DC); 1998.

Smith F E, Arsenault E A. **Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry** [Talanta 43]: French; 1996.

Singh, B R, Steinnnes, E. **Soil and water contamination by heavy metals**. [Advances in soil science: soil process and water quality]; USA 1994.

[UFSCAR]. **Preparação de Amostras com Forno de Microondas – Infoprep**. Disponível em < URL: <http://www.ccdm.ufscar.br/infoprep.instrumenta.htm>> [2000. Nov].

[USEPA]. United States Environmental Protection Agency. **Quality Control – Chapter One – SW-846**. [on line]; 1992 - Disponível em: <URL <http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/main.htm>>. [2000 Nov].

[USEPA]. United States Environmental Protection Agency. **Behavior of Metals in Soils – EPA. Environmental Protection Agency**. Oklahoma; 1992a.

[USEPA]. United States Environmental Protection Agency. **Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils - Method 3051 – SW-846 - On Line; 1994** - Disponível em: <URL <http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/3051.pdf>> [2000 Nov].

[USEPA]. United States Environmental Protection Agency. **Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils - Method 3050A – SW-846 - On Line; 1994a** Disponível em: <URL <http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/3050a.pdf>> [2000 Dez].

[USEPA]. United States Environmental Protection Agency. **Metallic Analytes – Chapter Three - SW-846** - [CD ROM]; 1994b.

[USEPA]. United States Environmental Protection Agency. **Guidance of the documentation and evaluation of traces metals data collected for clean water act compliance monitoring; EPA 821-B-95-002**. USA; 1995.

[USEPA]. United States Environmental Protection Agency. **Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices - Method 3052 – SW-846** [CD ROM]; 1996.

[USEPA]. United States Environmental Protection Agency. **Background Concentrations of Metal in Florida Surface Soils: Comparison of Four EPA Digestion Methods and Baseline Concentration of 15 Metals**. EPA, University of Florida, Gainesville, FL 32611. May, 1998.

[USEPA]. United States Environmental Protection Agency. **Antimony and Compounds**. [on line]; 2000a - Disponível em <URL: <http://www.epa.gov/ttn/uatw/hlthef/antimony.html>> [2001 Set].

[USEPA] United States Environmental Protection Agency. **Beryllium and Compounds**. [on line]; 2000b - Disponível em <URL: <http://www.epa.gov/ttn/uatw/hlthef/berylliu.html>> [2001 Set].

[WATER AIR AND SOIL POLLUTION]. **An International Journal of Environment Pollution** .Canada; 2000. Volume 124. 06p.

ANEXO A - PROTOCOLO ANALÍTICO DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE SOLO PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS

1 APLICAÇÃO

1.1 Este protocolo foi desenvolvido com base no método 3051 (USEPA). A solubilização ácida das amostras de solo assistida por forno de microondas aplica-se aos seguintes metais:

Antimônio	Cobre	Prata
Arsênio	Chumbo	Vanádio
Bário	Mercúrio	Zinco
Cádmio	Molibdênio	
Cromo	Níquel	
Cobalto	Selênio	

1.2 As determinações foram efetuadas por espectrometria de absorção atômica por chama (EAA-Chama), absorção atômica por forno de grafite (EAA-Grafite), e espectrometria de emissão atômica (ICP-OES).

Notas:

- Para o elemento mercúrio, a técnica recomendada é absorção atômica por geração de vapor frio (EAA-Geração de Vapor Frio);
- Para os elementos As e Se, a técnica recomendada é a absorção atômica por forno de grafite (EAA-Grafite), para baixíssimas concentrações (traços ou ultra-traços).

2 OBJETIVO

Este protocolo tem por objetivo apresentar um método de preparação de amostras e determinação de metais em solos ambientais. O método constitui-se em uma digestão parcial da fase sólida dos solos, em caráter operacional e provavelmente solubilizará os metais associados à fontes de recente poluição, ou seja, trocáveis, metais especificamente adsorvidos em argilas, óxidos ou matéria orgânica e muitos precipitados. O tratamento, no entanto, não solubilizará os metais associados às fases sólidas que estão na estrutura cristalina interna ou fração litogênica (USEPA 1992b).

3 PRINCÍPIO DO MÉTODO

Uma quantidade representativa de, no máximo 0,5 g de amostra de solo é transferida e misturada com 10 mL de ácido nítrico em vaso de teflon (PFA[®]). Os vasos são fechados e aquecidos por 10 minutos em forno de microondas (5,5 minutos para atingir 175°C, permanecendo por 4,5 minutos à 175-180°C).

Após a digestão, os vasos são esfriados e o conteúdo é filtrado e transferido quantitativamente para balão volumétrico, aferindo-se o volume com água desionizada.

4 COLETA DE AMOSTRAS

Após a escolha das glebas para amostragem, as amostras de solos devem ser coletadas conforme os procedimentos de 4.1 a 4.9.

4.1 Antes de iniciar a coleta, separar os materiais necessários como, caixa (s) de isopor, gelo, frascos ou sacos de polietileno, luvas descartáveis, bandeja plástica, fita adesiva, material para identificação das amostras e EPI (equipamento de proteção individual).

4.2 Utilizar trado para retirada da amostra (o trado permite a retirada da amostra na profundidade correta e a mesma quantidade de amostra nos diferentes locais amostrados).

O trado e demais materiais envolvidos na coleta devem estar limpos e descontaminados.

4.3 Fazer limpeza superficial do ponto de coleta removendo com auxílio de enxada ou outro equipamento apropriado, detritos, galhos, vegetação rasteira, etc.

4.4 Coletar as amostras para solos naturais de cada gleba em zigue-zague, na profundidade de 20 cm e em diversas subamostras, a fim de obter uma amostra composta. Recomenda-se que a amostra composta seja formada de 10 a 30 subamostras (sondagens). No caso de solos contaminados (influência antrópica), coletar amostras simples para não promover a diluição da contaminação.

4.5 Descartar a porção lateral do trado e retirar somente a amostra central diretamente para uma caixa plástica.

4.6 Homogeneizar a amostra quebrando os torrões, retirando pedras, gravetos e outros resíduos que não fazem parte da constituição principal da amostra de solo.

4.7 Após a homogeneização da amostra de solo, transferir para os frascos de polietileno (ou sacos de polietileno).

4.8 Identificar a amostra, fechar ermeticamente o frasco (ou saco) e colocar na caixa de isopor com excesso de gelo. Nesta etapa, observar se houve infiltração de água para o interior dos frascos.

4.9 Enviar a amostra de solo para o laboratório.

5 PRESERVAÇÃO E ACONDICIONAMENTO DE AMOSTRAS

As amostras são preservadas e acondicionadas conforme a Tabela abaixo:

Tabela 1 – Preservação e Acondicionamento para Amostras de Solos.

Espécies	Tipo de frascos	Preservação	Massa	Validade
Metais	Polietileno/Vidro	4 ± 2°C	200g	180 dias
Mercúrio	Polietileno/Vidro	4 ± 2°C	200g	28 dias

Fonte: USEPA, 1994b.

6 SECAGEM

Secar em estufa a 40 ± 2 °C, uma quantidade representativa de amostra (no mínimo 25g) em cápsula de porcelana.

7 HOMEGENEIZAÇÃO E SEPARAÇÃO

Após a secagem, macerar (sem aplicar força excessiva) a amostra em gral de ágata com o auxílio de pistilo, tomando o cuidado para não modificar o tamanho natural das partículas. Em seguida, peneirar a amostra em malha de 2,0 mm de abertura.

Nota:

Recomenda-se malhas de aço inox ou Nylon.

8 APARELHAGEM E MATERIAIS

8.1 Unidade de Microondas com as seguintes características mínimas.

8.1.1 A unidade de microondas deverá fornecer potência mínima de 574 ± 10 W.

8.1.2 Controlador de pressão ou temperatura.

Nota:

Alguns fornos de microondas com sistema de controle de pressão e temperatura por amostra podem ser adquiridos.

8.1.3 Interior da unidade de microondas deve ser resistente à corrosão e bem ventilado.

8.1.4 Todos os componentes eletrônicos devem estar protegidos contra corrosão.

8.1.5 Sistema requer vasos de teflon (PFA[®]) com 120 mL (capaz de suportar pressões em até $7,5 \pm 0,7$ atm (110 ± 10 psi) e capaz de controlar pressão que exceder $7,5 \pm 0,7$ atm (110 ± 10 psi) através de válvula de alívio ou outro dispositivo.

8.1.6 A rotação do carrossel é empregada para assegurar a distribuição homogênea da radiação de microondas no interior da unidade. A velocidade do carrossel deve ter um mínimo de 3 rpm.

8.2 Estufa para operar a 40 ± 2 °C.

8.3 Materiais

8.3.1 Peneira com malha de 2,0 mm de abertura (Nylon ou aço inox);

8.3.2 Cápsulas de porcelana de 90-100 mL ou outro volume apropriado;

8.3.3 Pistilo e gral de Ágata;

8.3.4 Frascos de polietileno ou polipropileno;

8.3.5 Sacos plásticos (250 - 500 mL) de polietileno ou polipropileno;

8.3.6 Luvas de borracha e descartáveis;

8.3.7 Espátulas;

8.3.8 Funis;

8.3.9 Filtro de papel para filtração média;

8.3.10 Balança analítica com precisão de $\pm 0,01$ g;

8.3.11 Balões volumétricos de 50, 100 mL ou equivalente;

8.3.12 EPI (equipamento de proteção individual).

8.4 Reagentes

8.4.1 Ácido nítrico (HNO_3) e demais reagentes devem ser p.a., ACS-ISO, ou outro grau de pureza que assegure a confiabilidade dos resultados. Se a pureza do ácido ou dos reagentes é questionável, analisar o reagente determinando o nível de impurezas utilizando brancos. O valor do branco deverá ser menor que o limite de detecção do método (LDM).

8.4.2 Para determinação de metais por espectrometria de absorção atômica ou emissão atômica, deverá ser utilizado água desionizada (>10 megaohm-cm a 25°C).

9 INTERFERENTES

Muitos materiais voláteis ou reativos (ex. matéria orgânica, carbonatos, etc), podem criar elevadas pressões quando aquecidos, podendo causar rupturas nos vasos com potencial perda de amostra e analitos, se a quantidade de amostra for superior à 0,25 g. Esta interferência pode ser controlada usando vasos de teflon de 120 mL e dispositivo de segurança (alívio de pressão).

10 CONTROLE DE DESCONTAMINAÇÃO

10.1 Toda a vidraria e vasos de teflon utilizados para preparação de amostras de solo para determinação metais devem ser imersos em solução de HNO_3 10%. Para isso, deve-se lavar os materiais com detergente não-iônico (isento de metais), enxaguar exaustivamente com água de torneira e deixar na solução ácida por um período de, no mínimo de 24-48 horas.

Quanto maior for o tempo de permanência da vidraria em solução 10% de HNO_3 , melhor será a protonação (preenchimento dos sítios do silicato que compõem o vidro por íons H^+), minimizando drasticamente o processo de adsorção de metais pelas paredes dos frascos.

10.2 Para as determinações de ultra-traços de metais, a presença no ar de poeira, fuligens e aerossóis presentes podem se tornar significativas. Para evitar este tipo de contaminação, proceder as rotinas em condições conhecidas como "laboratório limpo", que pode ser obtido utilizando capelas de fluxo laminar de ar disponível comercialmente. A determinação de brancos é um procedimento que reflete se há ou não contaminação.

11 CONSIDERAÇÕES DE SEGURANÇA

11.1 Este protocolo não abrange todos os procedimentos de segurança, deste modo, o usuário deverá seguir rigorosamente as normas de segurança constantes no manual de operação do equipamento.

11.2 Ao manipular sais de metais e amostras, usar luvas descartáveis ou lavar bem as mãos após a manipulação. Estes podem ser fatais se ingeridos.

11.3 Ácidos inorgânicos usados na preparação de amostras são perigosos. Técnicas apropriadas de segurança devem ser observadas, assim como ventilação e exaustão adequada para os ácidos voláteis.

11.4 Para o trabalho em sistema fechado as amostras de solo orgânico (conteúdo de matéria orgânica maior que 0,5 g, base seca), é aconselhável desenvolver uma etapa preliminar da digestão, em aberto.

Notas:

- a) Sempre interessante notar que, em caso de dúvidas em relação à alguma amostra, não utilize o microondas para a mesma, pelo perigo de explosão;
- b) Verificar periodicamente se não há vazamento de microondas, o que pode ocasionar problemas de saúde para o operador;

12 PROCEDIMENTO

12.1 Secar em estufa a 40 ± 2 °C, uma quantidade representativa de amostra (no mínimo 25 g) em cápsula de porcelana.

Após a secagem, macerar (sem aplicar força excessiva) a amostra em gral de ágata com o auxílio de pistilo, tomando o cuidado para modificar o tamanho natural das partículas.

12.2 Peneirar a amostra em malha de 2,0 mm de abertura.

12.3 Transferir a amostra peneirada para frasco ou sacos de polietileno ou polipropileno, fechando bem até o momento do uso.

12.4 Pesar em duplicata $0,50 \pm 0,1$ g de amostra seca e peneirada em béqueres de ± 40 mL (previamente descontaminados conforme item 10 deste protocolo).

Notas:

- a) Opcionalmente, pode-se pesar a amostra diretamente no frasco de digestão (PFA ou TFM);
- b) Opcionalmente, pode-se usar béqueres de plástico, desde que sejam observados os riscos de contaminação.

12.5 Adicionar 10 ± 1 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado, p.a., em capela.

Notas:

- a) Fumos tóxicos de óxido de nitrogênio (NO_2) podem se formar durante a operação. Portanto, toda a execução do trabalho deve ser feita com ventilação. O analista deve estar atento às reações vigorosas. Neste caso, aguardar cerca de 10 minutos até que as reações se completem;
- b) Quando digerir amostras contendo voláteis ou compostos orgânicos facilmente oxidáveis, inicialmente não pesar mais que 0,10 g e observar a reação. Não ocorrendo reações vigorosas, aumentar a massa para 0,25g;

12.6 Introduzir as amostras no carrossel, sempre tomando o cuidado de trabalhar com números pares de amostras. Se necessário completar com branco.

12.7 Escolher a amostra mais reativa da corrida para colocar o controle de pressão.

Nota: Seguir rigorosamente as instruções recomendadas pelo fabricante constantes no manual de operação do forno de microondas (fechamento dos vasos, colocação de membranas, entre outras).

12.8 Devido à grande variabilidade de marcas e modelos de forno de microondas para laboratórios disponíveis comercialmente, o analista deverá definir um programa que permita que a temperatura do sistema alcance 175°C em 5,5 minutos e permaneça entre 175-180°C nos 4,5 minutos remanescentes, totalizando 10 minutos.

Notas:

- a) A pressão deverá atingir picos de pressão abaixo de 6 atm para muitos solos. A pressão excederá estes limites em caso de elevadas concentrações de carbonatos e/ou compostos orgânicos. Nestes casos, a pressão será limitada pelo vaso de alívio de pressão para $7,5 \pm 0,7$ atm (110 ± 10 psi);
- b) Todos os vasos deverão ser selados de acordo com instruções do fabricante;
- c) No final do programa, aguardar no mínimo 5 minutos para que os vasos esfriem, antes de remover o sistema.

12.9 Em balão volumétrico de 100 mL, transferir o digerido quantitativamente fazendo uso de funil com papel de filtro, lavando o resíduo sólido remanescente. Aferir o volume com água desionizada

13 CONTROLE DE QUALIDADE

13.1 **Branco** (*blank*): Para avaliar contaminações ou interferências durante as etapas de preparação da amostra;

13.2 **Duplicatas**: Replicata homogênea de uma amostra para avaliar a precisão;

13.3 **Fortificação de amostras** (*Spikes*): Replicata de amostra fortificada com concentração conhecida de analito para avaliar precisão e níveis de recuperação, bem como, interferência matricial;

13.4 **Material de Referência Certificado:** Para acompanhamento de todo o sistema analítico, sendo possível avaliar níveis de recuperação (exatidão). Importante para avaliar a interferência de matriz.

14 RESULTADOS

Todos os resultados de determinação de metais em solos deverão ser reportados em mg.kg^{-1} .