

# Química Analítica **AMBIENTAL**

Sílvio Vaz Júnior

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Agroenergia  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

# Química Analítica Ambiental

Sílvio Vaz Júnior

**Embrapa**  
*Brasília, DF*  
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

**Embrapa Agroenergia**

Parque Estação Biológica (PqEB)  
Av. W3 Norte (final)  
CEP 70770-901 Brasília, DF  
Fone: (61) 3448-4246  
Fax: (61) 3448-1589  
www.cnpae.embrapa.br  
cnpae.sac@embrapa.br

**Unidade responsável pelo conteúdo**

Embrapa Agroenergia

Comitê de Publicações

Presidente

*José Manuel Cabral de Sousa Dias*

Secretária-executiva

*Anna Leticia Montenegro Turtelli Pighinelli*

Membros

*Larissa Andreani*

*Leonardo Valadares*

*Alice Medeiros de Lima*

*Viviane Maria Zanella Bello Fialho*

Nota: A Embrapa é uma empresa que respeita os direitos autorais. No entanto, não conseguimos localizar os autores de algumas imagens utilizadas nesta obra. Se você é autor de alguma ou conhecer quem o seja, por favor, entre em contato com Embrapa Informação Tecnológica, no endereço acima.

**Embrapa Informação Tecnológica**

Parque Estação Biológica (PqEB)  
Av. W3 Norte (final)  
CEP 70770-901 Brasília, DF  
Fone: (61) 3448-4236  
Fax: (61) 3448-2494  
www.embrapa.br/livraria  
livraria@embrapa.br

**Unidade responsável pela edição**

Embrapa Informação Tecnológica

Coordenação editorial

*Selma Lúcia Lira Beltrão*

*Lucilene Maria de Andrade*

*Nilda Maria da Cunha Sette*

Supervisão editorial

*Juliana Meireles Fortaleza*

Revisão de texto

*Maria Cristina Ramos Jubé*

Normalização bibliográfica

*Celina Tomaz de Carvalho*

Projeto gráfico e capa

Carlos Eduardo Felice Barbeiro

**1ª edição**

1ª impressão (2013): 500 exemplares

**Todos os direitos reservados**

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

Embrapa Informação Tecnológica

---

Vaz Júnior, Sílvio.

Química analítica ambiental / Sílvio Vaz Júnior. – Brasília, DF : Embrapa, 2013.

147 p. : il. color. ; 15 cm x 21 cm.

ISBN 978-85-7035-244-6

1. Análise química. 2. Meio ambiente. 3. Poluição ambiental. I. Embrapa Agroenergia. II. Título.

CDD 543

---

© Embrapa, 2013

# Autor

## **Sílvio Vaz Júnior**

Químico, doutor em Química Analítica, pesquisador da Embrapa Agroenergia, Brasília, DF.

[silvio.vaz@embrapa.br](mailto:silvio.vaz@embrapa.br)



# Agradecimentos

O autor agradece à Professora Dra. Vânia Zuin do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos pela revisão técnica do texto e pelas observações pertinentes. Agradece também às empresas que disponibilizaram as fotos dos equipamentos. Agradece, ainda, à Dra. Itânia Soares, pesquisadora da Embrapa Agroenergia, por ceder material para a elaboração dos Capítulos 3 e 4, e à Embrapa Agroenergia e Embrapa Informação Tecnológica pela oportunidade de publicação da obra.



# Apresentação

A Química Analítica voltada para o estudo do meio ambiente é um braço das ciências químicas que pode fornecer valiosas informações às outras ciências e a diversos ramos da tecnologia, pois auxilia no entendimento dos processos físico-químicos e biológicos dos elementos químicos e das moléculas orgânicas e inorgânicas no meio ambiente – água, ar e solo.

Quando se busca o aproveitamento completo da biomassa, é de grande importância avaliar os impactos negativos ou positivos para o meio ambiente, gerados pelos processos de conversão, sejam eles químicos, bioquímicos ou termoquímicos. Soma-se a isso a atual preocupação com a sustentabilidade de cadeias produtivas, dos processos e dos produtos. O uso de resíduos, os balanços de energia e massa, o ciclo de vida e a redução de gases do efeito estufa devem ser levados em conta, de modo a se alcançar tal sustentabilidade; e, para tanto, necessita-se da Química Analítica Ambiental gerando informações para a correta tomada de decisões estratégicas.

Boa leitura a todos!

*Manoel Teixeira Souza Junior*

Chefe-Geral da Embrapa Agroenergia





# Prefácio

Esta obra tem por objetivo demonstrar a importância da Química Analítica na contribuição da qualidade ambiental, pela aplicação de técnicas e métodos convencionais e inovadores de análise, os quais possam influenciar positivamente e de uma forma direta na redução dos impactos ambientais da sociedade atual. Esses precedentes baseiam-se em grandes esforços buscando o desenvolvimento técnico e científico da Química Analítica, os quais vêm se dando ao longo de décadas de trabalho por parte da comunidade química.

O autor realizou um levantamento criterioso das principais técnicas analíticas em uso, tanto as clássicas quanto as instrumentais, baseando-se em suas experiências acadêmica e profissional, nas tendências observadas nas ciências analíticas atuais, e nas legislações reguladoras, além da consideração de outros aspectos relevantes, como os princípios de química verde e a proposta de uma química mais sustentável. Essa sistemática proporcionou a abrangência das necessidades de diversos atores envolvidos no tema de áreas como Química Analítica, Saneamento e Saúde Pública, Ciências Ambientais e Engenharias. Porém, os princípios teóricos das técnicas analíticas e dos métodos relacionados não foram aprofundados, pois este não é o objetivo da obra, que é voltada a profissionais e estudantes de graduação ou pós-graduação que já tenham conhecimento prévio em Química Analítica e Química Ambiental, de modo a lhes transmitir um sólido

conhecimento acerca das análises químicas para fins ambientais, que lhes permita elaborar metodologias analíticas e interpretar os dados obtidos.

*Sílvia Vaz Júnior*

# Sumário

<b>Introdução.....</b>	<b>13</b>
<b>Capítulo 1. A importância da Química Analítica para o meio ambiente .....</b>	<b>17</b>
Referências.....	39
<b>Capítulo 2. Água, ar e solo: as três grandes matrizes ambientais .....</b>	<b>40</b>
A matriz água.....	40
A matriz ar.....	44
A matriz solo .....	46
Referências.....	51
<b>Capítulo 3. As técnicas analíticas e seus métodos .....</b>	<b>53</b>
Técnicas e métodos clássicos.....	56
Técnicas e métodos instrumentais.....	60
Aplicação da quimiometria no tratamento de dados.....	89
Referências.....	90
<b>Capítulo 4. Desenvolvimento e validação de métodos analíticos e o controle dos resultados gerados.....</b>	<b>92</b>
Desenvolvimento de um método analítico.....	92
Validação do método.....	97
Controle de métodos validados.....	107
Referências.....	110

<b>Capítulo 5. Aplicações analíticas em poluição ambiental.....</b>	<b>111</b>
Análises de águas subterrâneas e superficiais.....	116
Análises de ar.....	124
Análises de solo e de outras matrizes correlatas .....	127
Análises de resíduos sólidos.....	129
O monitoramento analítico em tempo real.....	132
Referências.....	134
<b>Anexo – Dados técnicos para análise de poluentes ambientais .....</b>	<b>135</b>
<b>Glossário.....</b>	<b>143</b>

# Introdução

As atividades industriais e domésticas do ser humano têm produzido grandes impactos ao meio ambiente, negativos na maioria das vezes. O uso massivo da água e do solo é uma grande fonte de poluição, podendo-se destacar, entre outros, os efeitos produzidos pelos derivados de petróleo, agrotóxicos, minérios e atividades domésticas.

Os derivados de petróleo constituem a base de consumo da sociedade atual, estando presentes desde a tinta que se usa na caneta até os componentes e combustíveis dos aviões. Não há como negar os avanços para a Química Orgânica e para a economia trazidos pela descoberta e pelo uso do petróleo: por meio da separação de diferentes frações de seus hidrocarbonetos constituintes, obtêm-se matérias-primas para combustíveis, polímeros, fármacos, materiais diversos, entre outros tantos produtos. Porém, o impacto trazido por essa matéria-prima não renovável ainda é difícil de ser mensurado, pois envolve a poluição do ambiente e dos seres humanos e animais por compostos cancerígenos (hidrocarbonetos poliaromáticos), a contribuição ao aquecimento global pela emissão de gases como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o metano ( $\text{CH}_4$ ), entre outros efeitos.

O uso dos agrotóxicos gera uma profunda discussão entre produtores agrícolas, fornecedores e comunidade científica; pois, apesar de seus benefícios para o desenvolvimento da agricultura e da chamada “revolução verde”, seu impacto negativo ao meio ambiente e à saúde pública é

comprovado por um grande número de trabalhos científicos, já que muitos deles são cancerígenos ou afetam o sistema nervoso central. Os agrotóxicos foram os responsáveis por grandes desastres ambientais ocorridos, principalmente, em países subdesenvolvidos – a poluição de águas superficiais pode ser vista como um dos principais impactos.

Processos das indústrias de mineração e siderurgia produzem a liberação de elementos tóxicos, particulados e efluentes líquidos, como o efluente da drenagem ácida de minas. Espécies metálicas oxidadas podem ser lixiviadas e alcançar o lençol freático, comprometendo a qualidade da água subterrânea. Particulados lançados na atmosfera podem alcançar cidades e produzirem graves doenças respiratórias.

Por menos que se pareça, as nossas atividades domésticas diárias são uma grande fonte de poluição, superando, em muitos casos, as atividades industriais. Dois exemplos evidentes são o uso da água e a geração de resíduos sólidos urbanos. No primeiro caso, o uso da água dá-se de uma maneira totalmente irresponsável: desde as épocas mais antigas o ser humano faz uso dos corpos hídricos como sua rede de esgoto, embora saibam que aquela água será utilizada para seu consumo e de seus animais. Mesmo com os atuais sistemas de tratamento, resíduos de medicamentos e produtos de limpeza não são adequadamente tratados. Quanto aos resíduos sólidos, estes são formados por alimentos, plásticos, metais, etc., o que é, em princípio, uma fonte de matéria-prima para a bioenergia, para os biofertilizantes e para a reciclagem de produtos industriais; porém, muitas vezes não há uma política adequada de controle e reuso.

Qualquer ser humano, infelizmente, impactará o meio ambiente de alguma forma, mesmo que ele não queira. Uma criança recém-nascida polui indiretamente por meio de suas fraldas descartáveis. Portanto, é necessário saber gerenciar esse impacto negativo de uma maneira inteligente e transparente.

Neste contexto, a Química Analítica contribui de forma relevante para a geração de conhecimento e para o controle e gerenciamento das

atividades industriais e domésticas poluidoras do meio ambiente, além de propiciar uma visão holística do problema e de sua solução, a partir de resultados em micro ou nano escalas. As técnicas analíticas e seus métodos de uso dão o suporte para a implantação de legislações reguladoras, para garantir a qualidade da água, do solo e do ar, e para monitorar a aplicação de processos de descontaminação. As técnicas espectroscópicas, espectrométricas, eletroquímicas, gravimétricas, titrimétricas e cromatográficas desempenham papel importante na análise de diferentes tipos de poluentes ambientais, orgânicos ou inorgânicos.

A aplicação da Química Analítica, como uma ciência com uma forte vertente tecnológica, na solução de problemas ambientais é abordada nesta obra, visando demonstrar sua relevância na garantia da qualidade do mundo em que vivemos.





## Capítulo 1

# A importância da Química Analítica para o meio ambiente

A Química Analítica atua por meio do desenvolvimento e da aplicação de técnicas e métodos analíticos que possam fornecer resultados representativos, confiáveis e rastreáveis, de acordo com padrões nacionais e internacionais de qualidade. Ela é uma ciência fundamental para garantir a qualidade das matrizes ambientais (água, ar e solo), e sem sua aplicação também não seria possível a determinação de compostos químicos de importância farmacológica, forense, industrial, entre outros. Inicialmente, deve-se ter em conta que existe uma diferença entre os termos análise química e Química Analítica. O primeiro termo refere-se à aplicação de um determinado método analítico, baseado em uma técnica, enquanto o segundo refere-se ao desenvolvimento e à validação dos métodos e visam à detecção ou quantificação de compostos ou espécies químicas de interesse (analitos) em matrizes analíticas variadas, em uma abordagem analítica cujo objetivo é a identificação e a solução de um problema técnico-científico – o último exemplo tem uma conotação mais investigativa e científica, enquanto o primeiro é muito mais técnico.

Uma abordagem analítica com vistas a solucionar um problema é constituída por uma série de etapas sequenciais, as quais são discriminadas da seguinte forma:

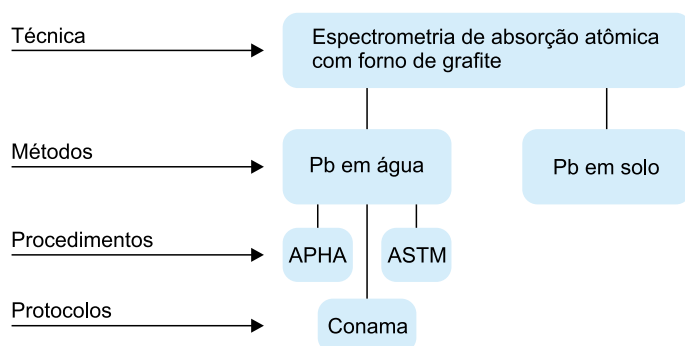
- Identificar e definir o problema, determinando qual o tipo de informação necessária (qualitativa, quantitativa ou caracterização) e o contexto do problema.
- Elaborar o procedimento experimental a ser aplicado a partir de critérios de análise e controle (acurácia, precisão, escala de

operação, sensibilidade, seletividade, custos, etc.), identificando interferentes, selecionando o método analítico adequado, estabelecendo os critérios de validação (figuras de mérito) e a estratégia de amostragem.

- Conduzir o experimento e obter dados.
- Interpretar os dados experimentais.
- Propor a solução do problema.

Os critérios envolvidos na sequência acima descrita foram previamente avaliados por Harvey (2000), comprovando a sua viabilidade de aplicação em processos analíticos. Para a realização de cada etapa de forma lógica e sistemática, foram estabelecidos os seguintes níveis hierárquicos: técnicas, métodos, procedimentos e protocolos (TAYLOR, 1983). Esses níveis buscam diferenciar os conjuntos de operações analíticas que compõem um processo analítico, de maneira sequencial e interligada. A Figura 1 descreve a relação funcional entre esses termos, tendo como exemplo a análise de chumbo (Pb) em diferentes matrizes ambientais.

Para fins de entendimento do funcionamento global de um processo analítico, a abrangência dos níveis pode ser assim definida:

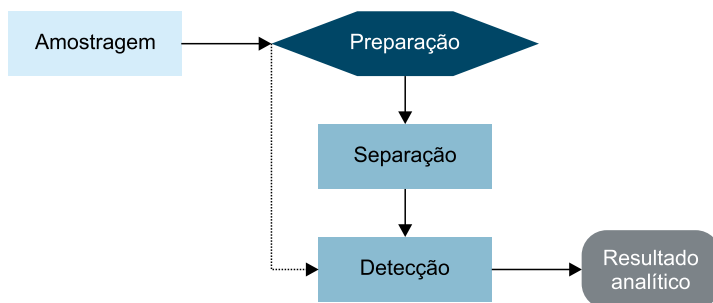


**Figura 1.** Fluxograma descritivo da relação entre técnica, métodos, procedimentos e protocolo, em que APHA = *American Public Health Association*, ASTM = *American Society for Testing and Materials* e Conama = Conselho Nacional do Meio Ambiente.

- A técnica analítica consiste no uso de um fenômeno físico ou químico para a identificação ou quantificação de um analito.
- O método analítico consiste na aplicação de uma técnica analítica para a determinação de um analito em um meio específico (matriz analítica).
- O procedimento é um conjunto de detalhes técnicos para a aplicação de um método analítico em uma amostra de interesse, considerando-se a amostragem, a eliminação de interferentes e a validação de dados.
- O protocolo é um conjunto de orientações detalhando os procedimentos que deverão ser seguidos para que os resultados sejam aceitos por uma agência ou um órgão regulador, como o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa) ou o Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), baseando-se em uma legislação previamente estabelecida.

De um modo geral, a realização de uma análise química, ou a condução de um processo analítico, segue etapas comuns, ilustradas na Figura 2.

A amostragem é a etapa inicial que garante que uma amostra é representativa do material de que é retirada, atentando-se para o fato da necessidade de minimização de erros e de que a amostra seja composta



**Figura 2.** Esquema operacional genérico de um processo analítico.

pela matriz mais o analito. A preparação é a etapa na qual a amostra passa por procedimento que tem por objetivo torná-la fisicamente disponível para a separação e/ou para a detecção (ex.: moagem, solubilização, digestão, extração por partição, etc.), ressaltando que, em algumas técnicas, a amostra preparada poderá seguir diretamente para a detecção. Na etapa de separação, a amostra é fracionada em seus constituintes químicos a partir de mecanismos de interação soluto-solvente (ex.: fisiossorção e quimissorção), enquanto na etapa da detecção tem-se a intensidade de resposta do analito ao princípio operacional do detector (ex.: corrente elétrica, radiação absorvida, radiação emitida, etc.), o que leva à obtenção de um resultado analítico a ser interpretado.

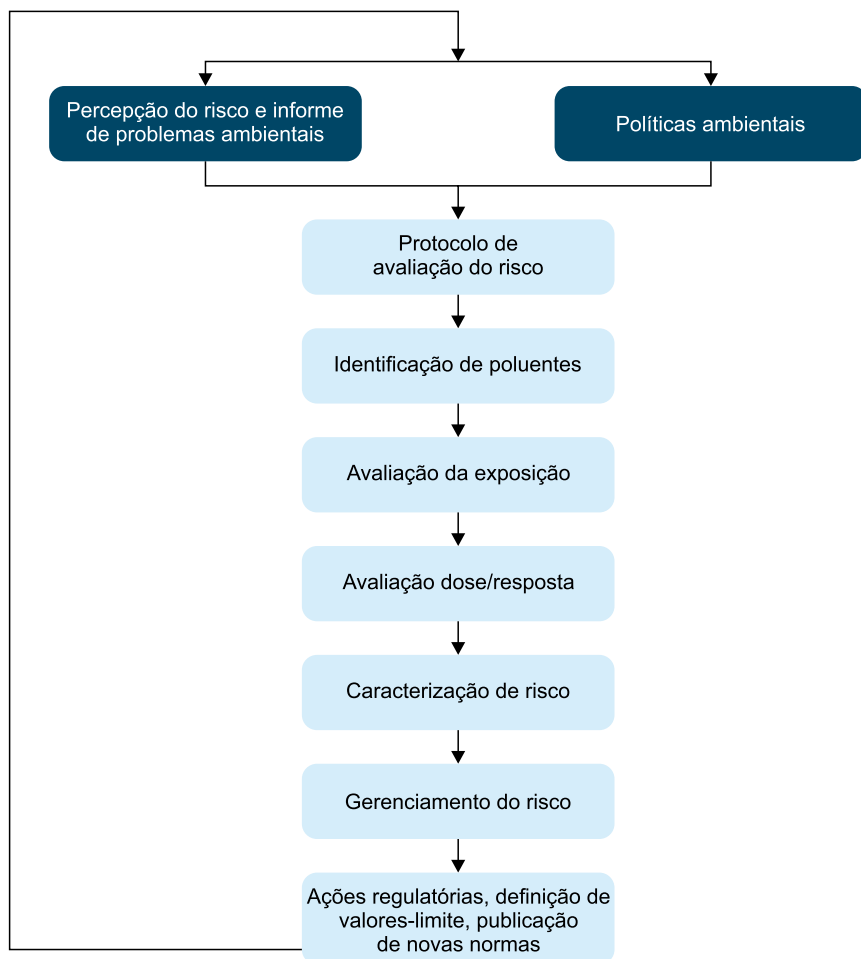
Quanto ao seu uso prático, e como já comentado, as análises químicas são utilizadas para fins de identificação, quantificação ou caracterização. A identificação tem por finalidade observar somente a presença de um analito em uma matriz (ex.: carbonatos em água de reuso); a quantificação determina a concentração do analito presente (ex.: concentração de carbonato de cálcio em água de reuso de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ); enquanto a caracterização determina preferencialmente o comportamento do analito frente a um fenômeno físico ou químico (ex.: absorção da radiação ultravioleta por um ácido carboxílico no intervalo de 200 nm a 340 nm). A partir desses usos, considera-se também que os métodos analíticos podem ser seletivos ou específicos, em que os primeiros aplicam-se a uma classe de analitos (ex.: quantificação de metais alcalino-terrosos em efluentes), e os segundos aplicam-se a um analito específico, como para a quantificação de sódio em efluentes. Essa definição tem forte influência sobre a abordagem analítica comentada anteriormente e suas etapas envolvidas (Figura 2), já que, no caso de um método específico, este poderá otimizar o tempo de análise, mas levar a um possível aumento nos custos envolvidos.

Pode-se observar, na Tabela 1, o vasto uso das análises químicas por meio da utilização de técnicas analíticas instrumentais, a serem comentadas com maiores detalhes no Capítulo 3.

**Tabela 1.** Exemplos de aplicações de análises químicas utilizando técnicas analíticas instrumentais, sem considerar o tempo de preparação da amostra. As técnicas cromatográficas são técnicas de separação às quais podem ser acopladas as demais para detecção ou quantificação.

<b>Técnica analítica</b>	<b>Tipo de uso</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Estado físico da matriz analítica</b>
Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta- visível	Determinação quantitativa e estudo de cinética química	Análise qualitativa de compostos moleculares e iônicos orgânicos e inorgânicos	Sólido, líquido e gasoso
Potenciometria	Determinação seletiva de íons orgânicos e inorgânicos em solução	Análise de íons em processos industriais em batelada ou contínuo Análise e monitoramento de poluentes Determinação do valor do pH do meio	Líquido e gasoso
Cromatografia gasosa de partição	Separação e identificação de compostos orgânicos voláteis e gases inorgânicos	Análises de compostos orgânicos voláteis ( <i>volatile organic compounds</i> – VOCs)	Sólido, líquido e gasoso
Cromatografia líquida de partição	Separação e identificação de compostos orgânicos, inorgânicos e biológicos, moleculares e iônicos, solúveis em água	Análise de resíduos de agrotóxicos em águas	Líquido

A Figura 3 ilustra a importância da Química Analítica em um processo de avaliação de risco em solo. Esse tipo de processo é largamente utilizado em estudos que objetivam estimar o risco representado pela presença de um determinado poluente no meio ambiente, de modo a fornecer subsídio para a tomada de decisões, tanto de prevenção quanto de remediação.



**Figura 3.** A aplicação da Química Analítica em um processo de avaliação de risco em solo. As caixas em azul claro destacam as etapas nas quais sua aplicação é indispensável.

Por outro lado, a mesma abordagem é também utilizada em pesquisas que buscam um maior entendimento a respeito da implicação da também presença de um novo poluente em potencial no meio.

Os conhecimentos em Química Ambiental relacionados à composição da matriz ambiental em questão, e dos possíveis processos de transferência de massa decorrentes de tal composição, são fundamentais na interpretação dos resultados obtidos. Um bom exemplo é a interpretação de curvas de sorção, ou isotermas, as quais fornecem informações sobre os fenômenos físico-químicos relacionados à interação matriz-analito. Na Tabela 2 são apresentadas algumas formas dessas curvas.

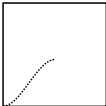

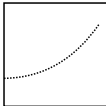
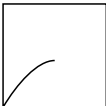
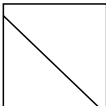
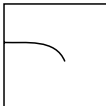

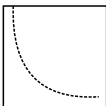




Considerando-se as diversas fontes de contaminação às quais o meio ambiente encontra-se exposto, em razão das atividades humanas ligadas principalmente à indústria e ao comércio de produtos químicos diversos, a avaliação de risco tem-se tornado uma ferramenta fundamental para determinação das fontes de contaminação, das rotas de exposição e do risco potencial ao meio ambiente e à saúde humana, havendo uma importante contribuição da Química Analítica para esse tema, como demonstrado na Figura 3. No caso específico do solo, em função do seu uso intenso para atividades industriais, agrícolas e pecuárias, essa avaliação poderá fornecer importantes informações sobre o comportamento de xenobióticos, como metais, derivados de petróleo, agrotóxicos e antibióticos, frente às condições ambientais do meio.

Uma questão de grande importância e destaque diz respeito à minimização dos impactos ao meio ambiente e à saúde humana e animal que possam ser causados pelos processos analíticos e pelos processos produtivos, levando à criação, por Anastas e Warner (1998), do termo química verde e o estabelecimento de seus princípios práticos. De acordo com esse conceito, alguns princípios podem se destacar quanto à condução de um processo analítico:

- Prevenção da geração de resíduos ao invés de tratá-los.
- Todo reagente deve ser consumido para a formação de um produto, ou seja, deve haver uma economia atômica.



**Tabela 2.** Formas das curvas, ou isotermas, de sorção propostos por Giles et al. (1974, citados por HINZ, 2001).  $S$  é a concentração sorvida à matriz,  $C_e$  é a concentração no equilíbrio, e  $K_d$  é a constante de partição ou de sorção; curva L: sorbato com alta afinidade pelo sorbente a uma baixa concentração; curva H: sorbato com uma alta afinidade pelo sorbente; curva S: sugere que existe uma barreira à sorção do sorbato, mas uma vez que essa limitação é sobreposta, a sorção é similar àquela de L; curva C: o sorbato tem maior afinidade pela superfície do sorbente do que pela fase aquosa.

Classe	Subgrupo	Forma da isoterma ( $S \times C_e$ )	Forma da isoterma ( $K_d \times S$ )	Forma da isoterma ( $\log K_d \times \log S$ )
S	1	Côncavo 	Inclinação positiva 	Inclinação positiva 
L	1	Convexo 	Inclinação negativa 	Inclinação negativa 
H	1	Convexo 	Inclinação negativa 	Inclinação negativa 
C	1	Linha reta 	Inclinação zero 	Inclinação zero 

Fonte: traduzido de Hinz (2001).

- O uso de solventes, agentes de separação, etc., deve ser desnecessário, se possível, e inócuo quando feito.
- Redução da formação de derivados, pois isso envolve a utilização adicional de reagentes, o que pode gerar maior quantidade de resíduos.
- Desenvolvimento de metodologias analíticas que possam ser utilizadas em tempo real para monitoramento e controle, antes da formação de compostos tóxicos, de forma a contribuir na prevenção de poluição.

Cabe considerar que as técnicas analíticas têm passado, na atualidade, por um grande desenvolvimento tecnológico, com a automação analítica, a miniaturização de sistemas e o lançamento de softwares integrados, aliada a uma diminuição de preços e maior facilidade em se adquirir equipamentos e materiais de consumo e referência. Tal fato tem levado a um avanço no uso em análises ambientais de rotina. Por outro lado, as barreiras técnicas de mercado, as necessidades competitivas da indústria e as legislações ambientais são cada vez mais exigentes quanto aos parâmetros analíticos de controle, demandando o desenvolvimento de equipamentos compactos e de fácil manuseio que possam alcançar limites de detecção e de quantificação cada vez menores. Tais condições têm produzido uma grande variedade de tecnologias disponíveis para usos diversos. Porém, deve-se considerar que, para melhor uso e interpretação dos dados gerados, é sempre necessária a presença de químicos devidamente qualificados respondendo pelos processos analíticos. Pois, apesar de todas as facilidades proporcionadas, deve-se ter em conta a compreensão dos fundamentos científicos para a aplicação dos métodos, o que aumenta em muito as possibilidades de detecção, quantificação e caracterização. Essas possibilidades advêm de um conhecimento técnico aliado ao conhecimento de princípios conceituais, como do equilíbrio químico em solução aquosa, e buscam superar os desafios inerentes aos processos de análise química, além do conhecimento dos métodos clássicos, baseados, sobretudo, na titrimetria e na gravimetria.

Não devemos esquecer, ainda, a importância das análises microbiológicas, baseadas em reações bioquímicas, para a detecção e quantificação de microrganismos, como os coliformes, principalmente nas águas superficiais para uso humano e animal. Esses microrganismos podem provocar sérias complicações toxicológicas, e o monitoramento de sua presença em uma estação de tratamento, por exemplo, é condição essencial para o uso da água.

É oportuno considerar, ainda, os desafios envolvidos na aplicação da Química Analítica para fins ambientais, com a questão do preparo de amostras ilustrando bem os desafios a serem superados para a obtenção de dados e sua correta interpretação. Sem o preparo adequado da amostra, dificilmente serão obtidas informações que tenham alguma relevância prática. Esforços no sentido de padronização dos métodos de preparo devem ser tomados, contemplando os seguintes aspectos:

- Estudos de efeito de matriz.
- Recuperação do(s) analito(s) proporcionada pelo método de extração aplicado.
- Custos envolvidos.
- Uso de solventes estáveis e de baixos impacto ambiental e impacto à saúde.
- Quando for necessário, a utilização de reagentes tóxicos deve ser feita sob rígido sistema de controle.
- Tratamento adequado de resíduos gerados.
- Eficiência energética.
- Otimização do tempo gasto.
- Avaliação da possibilidade de automação.

No caso da análise de metais, a grande maioria dos métodos de preparo foi desenvolvida utilizando ácidos concentrados para ataque agressivo

à amostra, de forma a liberar o analito para as próximas etapas analíticas. Porém, o uso de reagentes básicos podem reduzir custos, impactos ambientais e riscos ocupacionais em um laboratório de análise. Um exemplo é na determinação de cálcio (Ca), ferro (Fe), magnésio (Mg), manganês (Mn) e zinco (Zn) em plantas por espectrometria de absorção atômica, com boa acurácia e precisão, em que a amostra é tratada para a extração dos analitos com soluções básicas de carbonato e hidróxido de sódio e ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) (FILGUEIRAS et al., 2001). A determinação da presença desses elementos é importante, por exemplo, para o caso de uso de processos de aproveitamento de resíduos da biomassa, como na produção de biogás e fertilizante, em que tais metais poderiam prejudicar a qualidade dos produtos gerados – o fertilizante com a presença de metais tóxicos poderia poluir o solo ou o lençol freático. Assim, os métodos e procedimentos de preparo são foco de constante melhoria e otimização, objetivando alcançar maior eficácia na determinação da concentração real de um analito, ou uma maior acurácia.

A seguir, são apresentados, nas Tabelas 3 a 6, exemplos de poluentes a serem determinados em matrizes ambientais, de acordo com suas implicações toxicológicas.

Iniciando-se pelas águas (Tabela 3), estas são divididas em águas superficiais (ex.: rios, lagos, mares) e subterrâneas (lençol freático). Em virtude do fato de essas águas serem diretamente ingeridas por humanos e animais, são de fundamental importância análises para controle e monitoramento da qualidade, de modo a certificar a ausência ou a baixa concentração de poluentes. Caso seja determinada a presença de uma espécie química tóxica, as análises são utilizadas para o acompanhamento dos processos de remediação. As amostras são previamente coletadas em frascos e mantidas refrigeradas, seguindo-se das etapas de preparo e extração dos analitos. Técnicas cromatográficas, espectroscópicas, espectrométricas

**Tabela 3.** Exemplos de poluentes a serem determinados em águas, segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS). O valor de referência é o valor a partir do qual a amostra de água encontrar-se-á contaminada, podendo produzir implicação toxicológica.

<b>Poluente</b>	<b>Implicação toxicológica</b>	<b>Técnica analítica a ser usada</b>	<b>Valor de referência (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>
Acrilamida (resíduo de tratamento de água)	Carcinogênico; afeta as células reprodutivas	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de absorção no UV-visível	0,5
Aldrin + dieldrin (agrotóxicos)	Afeta o sistema nervoso e o fígado	Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons	0,03
Benzeno (componente da gasolina)	Carcinogênico; afeta o sistema nervoso central	Cromatografia gasosa com detector de fotoionização	10
Chumbo organometálico e inorgânico (resíduo de bateria, soldas, ligas e encanamentos)	Provoca doenças cardiovasculares, neurológicas e reprodutivas	Espectrometria de absorção atômica	10
Cloreto de vinila (monômero para a produção de plástico)	Carcinogênico; genotóxico	Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama	0,3

Continua...

Tabela 3. Continuação.

Poluente	Implicação toxicológica	Técnica analítica a ser usada	Valor de referência ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Cromo hexavalente (resíduo em tubulações e encanamentos)	Carcinogênico	Espectrometria de absorção atômica	50
DDT (pesticida)	Afeta o fígado	Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons	1
Estireno (monômero para a produção de plásticos e resinas)	Mutagênico e carcinogênico	Cromatografia gasosa com detector de fotionização	20
Hidrocarbonetos poliaromáticos (componentes do diesel e resíduos da combustão incompleta de compostos aromáticos)	Carcinogênicos	Cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas	0,7 (para o benzo[ $\alpha$ ]pireno)
Toxinas de cianobactérias: microcistina (presença de <i>Microcystis</i> , <i>Planktothrix</i> e <i>Anabaena</i> )	Afeta o fígado	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de absorção no UV-visível	1

Fonte: OMS (2011).

**Tabela 4.** Exemplos de poluentes a serem determinados em ar, segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS). O valor de referência é o valor a partir do qual a amostra de ar encontrar-se-á contaminada, podendo produzir alguma implicação toxicológica.

<b>Poluente</b>	<b>Implicação toxicológica</b>	<b>Técnica analítica a ser usada</b>	<b>Valor de referência</b>
Benzeno (presente na gasolina e em solventes)	Carcinogénico; genotóxico	Cromatografia gasosa com detector de fotoionização	17 µg m <sup>-3</sup> (risco de 1: 100)
Formaldeído (combustão da biomassa e de combustíveis fósseis; emissões industriais)	Provoca irritação sensorial	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de absorção no UV	0,1 mg m <sup>-3</sup> (30 min de exposição)
Hidrocarbonetos poliaromáticos (combustão incompleta da biomassa e de hidrocarbonetos)	Carcinogénicos	Cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas	1,2 ng m <sup>-3</sup> (para o benzo[α]pireno; risco de 1: 10.000)
Monóxido de carbono (CO) (combustão incompleta de hidrocarbonetos)	Provoca doenças cardiovasculares	Cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica	100 mg m <sup>-3</sup> (15 min de exposição)
Naftaleno (combustão incompleta da biomassa e de hidrocarbonetos; presente na gasolina e no óleo diesel)	Provoca lesões no trato respiratório	Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama	0,01 mg m <sup>-3</sup> (concentração anual média)

Continua...

**Tabela 4.** Continuação.

<b>Poluente</b>	<b>Implicação toxicológica</b>	<b>Técnica analítica a ser usada</b>	<b>Valor de referência</b>
Óxidos de nitrogênio (NO <sub>x</sub> ) (processos de combustão diversos)	Ataca os sistemas respiratório e imunológico	Cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica	200 µg m <sup>-3</sup> (1 h de exposição)
Tetracloroetileno (solvente industrial)	Provoca doenças renais	Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons	0,25 mg m <sup>-3</sup>
Tricloroetileno (solvente industrial)	Carcinogénico; genotóxico	Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons	230 µg m <sup>-3</sup> (risco de 1 : 10.000)

Fonte: OMS (2010).



**Tabela 5.** Exemplos de poluentes a serem determinados em solo, segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb). Dados toxicológicos da Organização Mundial da Saúde (OMS).

<b>Contaminante</b>	<b>Implicação toxicológica</b>	<b>Técnica analítica a ser usada</b>	<b>Valor de referência (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
Antimônio (resíduo de mineração e siderurgia)	Carcinogênico; genotóxico	Espectrometria de absorção atômica	< 0,5
Cádmio (resíduo de mineração, siderurgia e indústria de plásticos)	Ataca os rins	Espectrometria de absorção atômica	< 0,5
Mercurio (resíduos industriais diversos)	Afeta o sistema nervoso central; carcinogênico	Espectrometria de absorção atômica	< 0,05
Hidrocarbonetos poliaromáticos (vazamentos de gasolina e óleo diesel)	Carcinogênicos	Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama	< 0,025 (para o benzo[α]antraceno)
Hexaclorobenzeno (fungicida)	Carcinogênico	Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons	0,003
Endrin (pesticida)	Afeta o sistema nervoso central	Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons	0,001

Continua...

Tabela 5. Continuação.

Contaminante	Implicação toxicológica	Técnica analítica a ser usada	Valor de referência (mg kg <sup>-1</sup> )
Lindano (pesticida)	Carcinogénico	Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons	0,001
Pentaclorofenol (fungicida)	Potencialmente carcinogénico	Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons	0,16
Benzeno (gasolina e solventes)	Afeta o sistema nervoso central; carcinogénico	Cromatografia gasosa com detector de fotionização	< 0,03

Fonte: Cetesb (2005) e OMS (2011).

**Tabela 6.** Exemplos de poluentes a serem determinados em resíduos sólidos, segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

<b>Fonte geradora</b>	<b>Resíduo perigoso</b>	<b>Poluente associado</b>	<b>Técnica analítica</b>
Preservação da madeira	Lodo do tratamento de efluentes aquosos de processos de preservação com fenóis e clorofenóis	Fenóis, clorofenóis e hidrocarbonetos poliaromáticos	Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons; cromatografia gasosa com detector de ionização em chama
Pigmentos inorgânicos	Lodo do tratamento de efluentes aquosos de pigmentos amarelo e laranja	Cromo hexavalente e chumbo	Espectrometria de absorção atômica
Produtos químicos orgânicos	Lodo do tratamento de efluentes líquidos da produção de dicloreto de etileno ou de cloreto de vinila	Dioxinas e furanos	Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons
Produtos químicos inorgânicos	Lamas de purificação de salmoura de processo eletroquímico de produção de cloro	Mercurio	Espectrometria de absorção atômica
Pesticidas	Efluentes aquosos dos processos de produção de ácido etilenobisditiocarbâmico e seus sais	Etilenotureia	Cromatografia gasosa com detector de nitrogênio e fósforo

Continua...

Tabela 6. Continuação.

Fonte geradora	Resíduo perigoso	Poluinte associado	Técnica analítica
Refino de petróleo	Sedimento de tanque de armazenamento de óleo cru	Benzeno	Cromatografia gasosa com detector de fotionização
Ferro e aço	Poeiras de fornos de fundição de ferro	Cromo, chumbo e arsênio	Espectrometria de absorção atômica
Explosivos	Lodo do tratamento de efluentes aquosos de processos de produção de compostos iniciadores de chumbo	Chumbo	Espectrometria de absorção atômica
Produtos farmacêuticos e veterinários	Lodo do tratamento de efluentes líquidos de processos de produção de compostos organometálicos e inorgânicos de arsênio	Arsênio	Espectrometria de absorção atômica
Indústria de couro	Aparas de couro curtido com cromo	Cromo hexavalente	Espectrometria de absorção atômica

Fonte: ABNT (2004).

e microbiológicas são frequentemente utilizadas para a determinação de compostos orgânicos, compostos inorgânicos e de microrganismos, respectivamente.

O ar, como outra matriz ambiental de contato animal e humano direto, é frequentemente monitorado quanto à sua qualidade, por causa das suas implicações diretas para a saúde. Sabe-se que o ar poluído das grandes cidades é uma das principais fontes causadoras de doenças respiratórias e cardíacas. Análises para fins ocupacionais, referentes à exposição de trabalhadores a ambientes insalubres, são exigidas por lei. As cromatografias líquida e gasosa são comumente utilizadas nessas análises, com a amostragem podendo ser feita por bombas e cartuchos acoplados ao corpo ou por mostradores estáticos ou passivos (ex.: sondas), como no caso de emissões de chaminés.

O solo é uma matriz ambiental de grande funcionalidade e complexidade, devido à sua constituição química e microbiológica; é utilizado para a produção de alimentos e está diretamente envolvido na captação e na reposição das águas e de elementos, como o carbono. Assim, a presença de poluentes nessa matriz implica em uma possível contaminação de alimentos, pela absorção daqueles pelas raízes das plantas, e em uma possível poluição da água subterrânea, por meio da percolação dos poluentes pelos diversos compartimentos (matéria orgânica e minerais). As técnicas analíticas são aplicadas de acordo com a natureza dos analitos de interesse, podendo ser utilizadas cromatografia, espectrometria e eletroquímica, após etapas prévias de amostragem, preparo e extração.

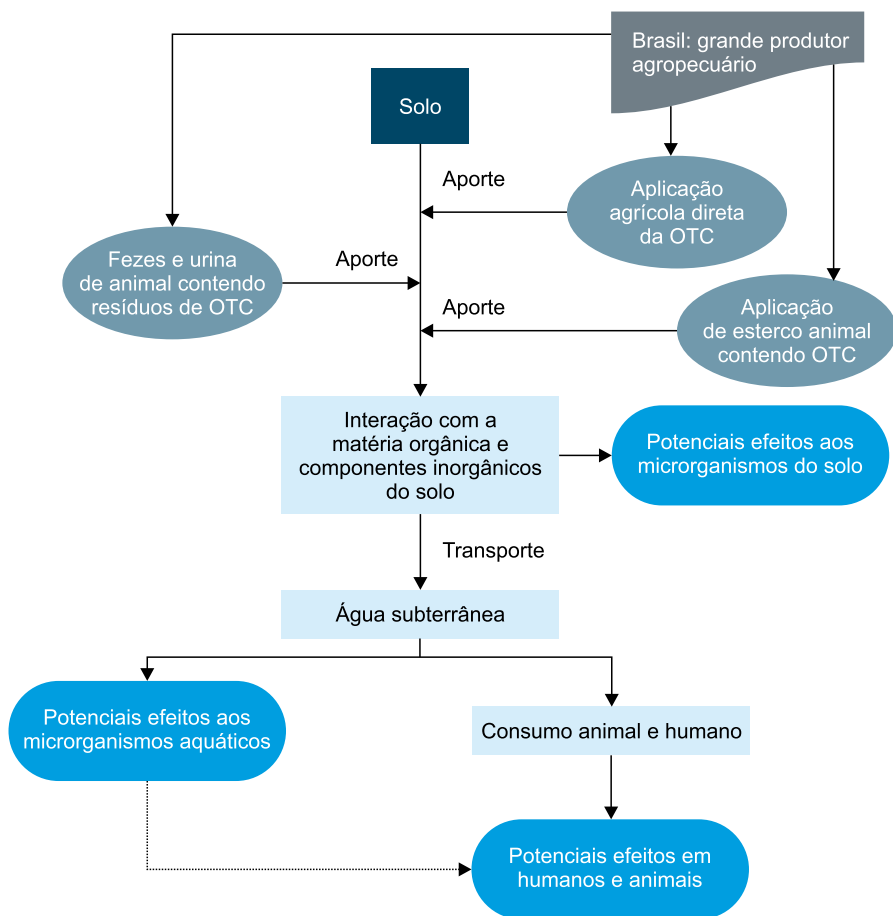
Os resíduos sólidos são oriundos, em sua maioria, de processos industriais de transformação, e são foco de preocupação, em virtude do seu elevado potencial poluidor. Para o correto tratamento ou descarte, é necessário que o resíduo seja devidamente caracterizado por meio de análises químicas diversas, de acordo com o tipo de matriz e o analito de interesse. Dada a complexidade das matrizes industriais residuais, várias técnicas analíticas poderão ser aplicadas a um único resíduo, de modo a determinar a sua periculosidade.

Os exemplos apresentados nas Tabelas 3 a 6 foram retirados de referências técnicas e científicas utilizadas por legislações ambientais no Brasil e no exterior, ilustrando o papel da Química Analítica no desenvolvimento constante de técnicas e de métodos analíticos que busquem resguardar a boa qualidade do meio ambiente e da saúde do ser humano, das plantas e dos animais.

## Exemplo de estudo de novos poluentes: resíduos de antibiótico veterinário em solo

Um dos antibióticos de uso animal mais comercializado no mundo é a oxitetraciclina (OTC), a qual é recomendada para a maioria dos rebanhos de grande, médio e pequeno porte, além de ser aplicada no controle de fungos e bactérias na produção agrícola. Uma questão levantada pela comunidade científica é a necessidade do melhor entendimento das implicações da presença deste e de outros antibióticos no solo, já que, caso ele venha a alcançar a água subterrânea, poderá conferir resistência a microrganismos ou causar modificações genéticas a quem ingere essa água.

A Figura 4 ilustra a contextualização da realização de um estudo sobre o potencial de impacto ambiental da OTC em um país como o Brasil, que é um dos principais produtores agropecuários. De acordo com projeções do governo brasileiro a respeito da produção agropecuária brasileira, para um período compreendido entre 2008 e 2009 a 2018 e 2019, ter-se-á uma produção de grãos (soja, milho, trigo, arroz e feijão) de 180 milhões de toneladas, indicando um acréscimo de 40 milhões de toneladas à produção atual. A produção de carnes (bovina, suína e aves) deverá aumentar em 12,6 milhões de toneladas. Como consequência, haverá um aumento direto na demanda por produtos veterinários e defensivos agrícolas, de forma a se alcançar tais previsões de produção.



**Figura 4.** Fluxograma conceitual de um estudo para a obtenção de dados sobre o impacto da presença da OTC no meio ambiente.

Fonte: adaptado de Vaz Júnior (2010).

## Referências

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004**: resíduos sólidos: classificação. (Norma Brasileira). São Paulo, 2004. 71 p.

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. **Green chemistry**: theory and practice. New York: Oxford University Press, 1998, p. 30.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2005. 4 p.

FILGUEIRAS, A. V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Ultrasound-assisted solubilization of trace and minor metals from plant tissue using ethylenediaminetetraacetic acid in alkaline medium. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 369, p. 451-456, 2001.

HARVEY, D. **Modern analytical chemistry**. Boston: McGraw-Hill, 2000. 798 p.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, Amsterdam, v. 99, p. 225-243, 2001.

OMS. Organização Mundial da Saúde. **Guidelines for drinking-water quality**. 4th ed. Geneva: WHO, 2011. 564 p.

OMS. Organização Mundial da Saúde. **WHO guidelines for indoor air quality**: selected pollutants. Geneva: WHO, 2010. 484 p.

TAYLOR, J. K. Validation of analytical methods. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 55, n. 6, p. 600A-608B, 1983.

VAZ JÚNIOR, S. **Estudo da sorção do antibiótico oxitetraciclina a solos e ácidos húmicos e avaliação dos mecanismos de interação envolvidos**. 2010. 166 f. (Tese de doutorado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.



## Capítulo 2

# Água, ar e solo: as três grandes matrizes ambientais

Água, ar e solo podem ser considerados como as principais matrizes ambientais em virtude do fato de animais, plantas e seres humanos serem diretamente dependentes delas. A água fornece nutrientes, como os sais minerais, além de ser o principal constituinte na composição dos animais e seres humanos – somos seres aquosos. O ar contém o oxigênio ( $O_2$ ), sem o qual seres humanos e animais não conseguiriam sobreviver, já que várias reações bioquímicas presentes no seu metabolismo são dependentes desse elemento – as plantas têm papel fundamental no aporte de oxigênio na atmosfera, via fotossíntese. Por último, o solo é o substrato para o crescimento das plantas, e delas dependem uma extensa cadeia alimentar. Desse modo, essas três matrizes são muito afetadas pela presença de poluentes, gerando um efeito direto sobre a qualidade de vida dos que delas dependem.

Neste capítulo, serão tratadas as principais características físico-químicas dessas matrizes, de modo a fornecer um subsídio para o entendimento dos efeitos da poluição sobre elas e os seres vivos (animais, plantas e homem).

## A matriz água

Quando se fala na água como matriz ambiental, deve-se considerá-la no plural, já que se trata de dois tipos distintos, porém que se correlacionam fortemente: a água superficial e a água subterrânea. A água superficial é aquela encontrada em rios, lagos, mares e oceanos; enquanto a água

subterrânea é aquela encontrada no lençol freático, ou em aquíferos. Na Tabela 1, são descritas as principais características de cada uma delas.

Pode-se notar que, para a maioria dos íons listados, existe um aumento em sua concentração quando se considera a água subterrânea em relação à água superficial. Conforme observado por Snoeyink e Jenkins (1996), a água subterrânea, que possui uma maior concentração do gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), está em maior contato com rochas e solo, o que propicia um maior tempo de dissolução. O ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) produzido pela solubilização do  $\text{CO}_2$  quando em contato com esses materiais leva à solubilização dos minerais, liberando seus íons constituintes.

**Tabela 1.** Análise típica de água superficial e água subterrânea dos Estados Unidos da América.

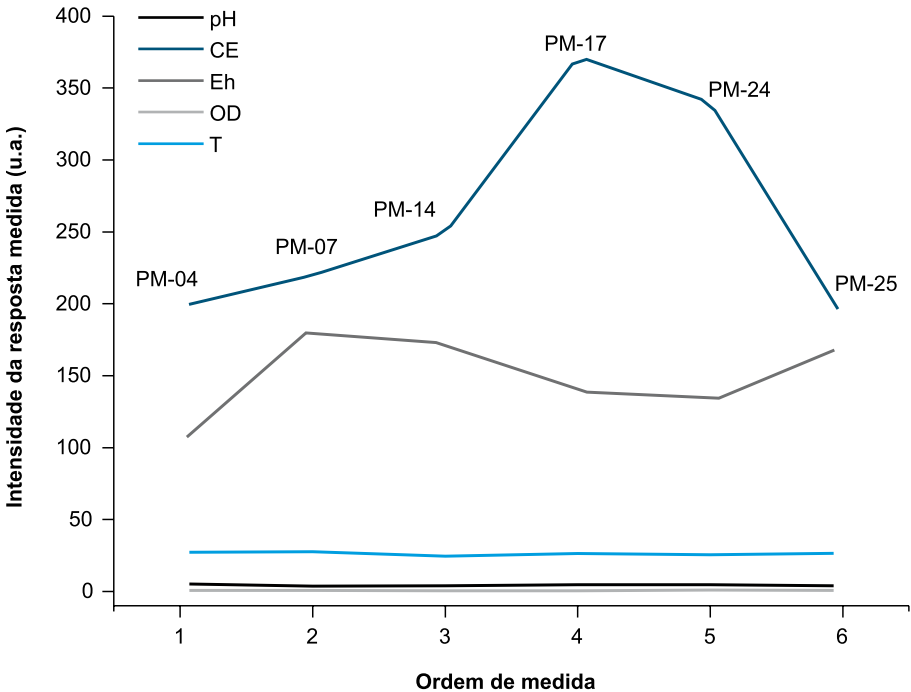
Constituinte	Concentração em água superficial de rio ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Concentração em água subterrânea de poço de captação ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$\text{SiO}_2$	1,20	10,00
$\text{Fe}^{3+}$	0,02	0,09
$\text{Ca}^{2+}$	36,00	92,00
$\text{Mg}^{2+}$	8,10	34,00
$\text{Na}^+$	6,50	8,20
$\text{K}^+$	1,20	1,40
$\text{HCO}_3^-$	119,00	339,00
$\text{SO}_4^{2-}$	22,00	84,00
$\text{Cl}^-$	13,00	9,60
$\text{NO}_3^-$	0,10	13,00
Sólidos totais dissolvidos	165,00	434,00
Dureza total como $\text{CaCO}_3$	123,00	369,00

Uma grande quantidade de materiais em suspensão pode ser encontrada, principalmente, nas águas superficiais. Argila, areia e matéria orgânica são exemplos de partículas em suspensão. Existe também uma grande quantidade de microrganismos presentes em águas, destacando bactérias como coliformes e cianobactérias, os quais muitas vezes comprometem a qualidade das águas, principalmente as superficiais.

Parâmetros analíticos importantes para o monitoramento da qualidade das águas são:

- Condutividade elétrica: fornece informações sobre a distribuição de espécies iônicas no meio, com a condutividade sendo diretamente proporcional à concentração destas.
- Oxigênio dissolvido (OD): o gás  $O_2$  possui uma baixa solubilidade em água, com redução de sua concentração indicando seu consumo pela demanda química de oxigênio (DQO) para a formação de espécies oxidadas, além de um consumo por parte da demanda bioquímica (DBO) devido à atividade do metabolismo de microrganismos presentes – águas subterrâneas apresentam valores de OD bem menores do que as águas superficiais.
- pH: seus valores indicam a acidez ou a basicidade do meio – um valor de pH em torno de 6 é o mais comum encontrado em águas brasileiras; porém, existem variações em virtude da presença de espécies orgânicas ou inorgânicas.
- Potencial redox: indica a característica oxidante ou redutora do meio, havendo uma correlação direta com os valores de pH.
- Presença de compostos orgânicos: determinação de derivados de petróleo, agrotóxicos e compostos organoclorados produzidos por processos de tratamento, que são os principais xenobióticos observados em águas, entre outros.
- Presença de metais tóxicos: cádmio, mercúrio, cromo, etc. – também são, na maioria dos casos, espécies xenobióticas.

A maioria das legislações ambientais no Brasil e no exterior baseia-se nesses parâmetros, estabelecendo valores máximos da concentração permitida para cada um deles e aplicáveis a cada tipo de água. Pode-se citar a Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) que “[...] dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências” (CONAMA, 2005), e os valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb) que estabelece valores de intervenção para o controle de águas subterrâneas (CETESB, 2005). A Figura 1 apresenta um exemplo de medidas in situ para os parâmetros físico-químicos citados anteriormente.



**Figura 1.** Comportamento de parâmetros físico-químicos medidos in situ em água subterrânea com o uso de sonda multiparamétrica – região de Campinas, Estado de São Paulo. PM são os poços de monitoramentos utilizados.

A Figura 2 apresenta um corpo d'água (água superficial) que também pode ser monitorado utilizando os parâmetros analíticos da Figura 1.

Foto: Sílvia Yaz Jr.



**Figura 2.** Pequeno riacho (água superficial).

## A matriz ar

O ar, como matriz analítica, apresenta-se como um veículo de rápida dispersão de poluentes, muito mais do que a água, por causa da alta fugacidade, ou tendência ao escape, de seus gases constituintes. Na Tabela 2, é apresentada a composição média da atmosfera, o que inclui o ar que respiramos.

Os gases nitrogênio ( $N_2$ ) e oxigênio ( $O_2$ ) são os principais constituintes em volume, 78,1% e 20,9%, respectivamente. Porém, vapor d'água,  $CO_2$  e argônio (Ar) também podem ser observados em uma proporção mais representativa em relação aos demais gases presentes em concentrações muito reduzidas. Metano ( $CH_4$ ) e  $CO_2$  têm despertado grande atenção por causa do aquecimento global – acredita-se que o aporte, principalmente,

**Tabela 2.** Composição média da atmosfera.

Constituinte gasoso	Volume (%)	Pressão parcial (atm)
N <sub>2</sub>	78,1	0,781
O <sub>2</sub>	20,9	0,209
Ar	0,93	0,0093
H <sub>2</sub> O	0,1 a 2,8	0,028
CO <sub>2</sub>	0,03	0,0003
Ne	1,8 x 10 <sup>-3</sup>	1,8 x 10 <sup>-5</sup>
He	5,2 x 10 <sup>-4</sup>	5,2 x 10 <sup>-6</sup>
CH <sub>4</sub>	1,5 x 10 <sup>-4</sup>	1,5 x 10 <sup>-6</sup>
Kr	1,1 x 10 <sup>-4</sup>	1,1 x 10 <sup>-6</sup>
CO	0,06 a 1 x 10 <sup>-4</sup>	0,6 a 1 x 10 <sup>-6</sup>
SO <sub>2</sub>	1 x 10 <sup>-5</sup>	1 x 10 <sup>-6</sup>
N <sub>2</sub> O	5 x 10 <sup>-5</sup>	5 x 10 <sup>-7</sup>
H <sub>2</sub>	5 x 10 <sup>-5</sup>	5 x 10 <sup>-7</sup>
O <sub>3</sub>	0,1 a 1 x 10 <sup>-5</sup>	0,01 a 1 x 10 <sup>-7</sup>
Xe	8,7 x 10 <sup>-6</sup>	8,7 x 10 <sup>-8</sup>
NO <sub>2</sub>	0,05 a 2 x 10 <sup>-5</sup>	0,05 a 2 x 10 <sup>-8</sup>
Rn	6 x 10 <sup>-18</sup>	6 x 10 <sup>-20</sup>

Fonte: Mirtov (1964).

de CO<sub>2</sub> na atmosfera via a queima de combustível leva a um aumento na temperatura em virtude da absorção de radiação infravermelha (comprimento de onda entre 10<sup>-6</sup> m a 10<sup>-3</sup> m); o metano (CH<sub>4</sub>) originado de processos bioquímicos de degradação da biomassa também pode produzir esse aquecimento, decorrente da absorção da mesma radiação.

O ozônio (O<sub>3</sub>), como constituinte da camada de proteção da Terra contra a radiação ultravioleta (comprimento de onda entre 10<sup>-8</sup> m e 10<sup>-6</sup> m), também desperta preocupação, já que a diminuição em sua concentração atmosférica permite uma maior incidência dessa radiação, que pode provocar câncer de pele.

A Resolução Conama nº 3 estabelece “[...] como padrões de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral.” (CONAMA, 1990). Alguns poluentes listados despertam maior cuidado devido aos seus efeitos tóxicos:

- Compostos orgânicos voláteis (*volatile organic compounds* – VOCs): oriundos da distribuição de combustíveis, indústrias, veículos, entre outros, são precursores do  $O_3$  troposférico.
- Material particulado: partículas em suspensão, partículas inaláveis (diâmetro  $\leq 10 \mu\text{m}$ , chamadas de MP-10) e fumaça de combustão, causam complicações respiratórias.
- Monóxido de carbono (CO): oriundo de veículos e incineradores diminui a capacidade de troca de  $O_2$  do sangue.
- Óxidos de enxofre ( $SO_x$ ): oriundos de combustão e incineração de carvão e óleo diesel causam a chuva ácida.
- Óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ): oriundos de processos de combustão industriais e de veículos – o  $NO_2$  é precursor de ozônio troposférico e da chuva ácida.
- Ozônio troposférico ( $O_3$ ): formado quando os  $NO_x$  e VOCs sofrem reações fotoquímicas na atmosfera em presença da radiação solar; causa dano aos pulmões, materiais e vegetações – não deve ser confundido com o  $O_3$  da camada de proteção contra a radiação UV.

## A matriz solo

O solo é uma matriz das mais complexas em virtude da constituição química de seus componentes orgânicos e inorgânicos, e dos estados físicos deles – o solo é formado por substâncias químicas nos estados sólido,

líquido e gasoso. Temos, portanto, uma tendência natural a uma interação dessa matriz com diversas espécies químicas poluentes. As Tabelas 3, 4 e 5 apresentam a constituição química de amostras de solo do tipo Latossolo Vermelho, comum na região central do Estado de São Paulo.

Os resultados apresentados são típicos, em sua maioria, para Latossolo Vermelho, os quais foram formados sob forte intempérie em regiões quentes e úmidas contendo baixa concentração de minerais silicatados e grande concentração de óxido ferroso (FeO), óxido férrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sendo o solo predominante no Estado de São Paulo. Segundo Weber et al. (2007), esse tipo de solo apresenta cargas elétricas superficiais variáveis. Os maiores conteúdos da fração areia (Tabela 4) devem-se a uma proximidade dos pontos de coleta à margem de rio. O Fe foi o elemento natural determinado em maior concentração (Tabela 5). A distribuição de matéria orgânica (MO) e da fração mineral, em camadas, dá-se da seguinte forma:

- Horizonte O do solo (superficial): MO em decomposição (0,3 m de profundidade).
- Horizonte A do solo: acúmulo de MO misturada ao material mineral (0,6 m de profundidade).
- Horizonte B do solo: acúmulo de argila, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> e pouca MO (0,6 m de profundidade).

Dessa forma, é esperado que quanto maior a concentração de MO, em especial de ácidos húmicos nela presentes, maior a capacidade de retenção de cátions metálicos em solos de menor profundidade, principalmente no Horizonte O, o que leva à redução do transporte dos poluentes metálicos no solo, já que as substâncias húmicas atuam como fortes agentes complexantes em função da presença de sítios ligantes formados por grupamentos carboxílicos e fenólicos (CLAPP et al., 2001). Portanto, é esperada uma maior concentração, por exemplo, de cátions metálicos bivalentes nas amostras dos Horizontes O e A do solo, devendo-se considerar, ainda,



**Tabela 3.** Resultados de análises físico-químicas de várias amostras de Latossolo Vermelho, coletadas em diferentes profundidades; MO = matéria orgânica; CTC = capacidade de troca catiônica; S = soma das bases saturadas com Na; V = saturação de bases.

Identificação	pH CaCl <sub>2</sub>	MO (g dm <sup>-3</sup> )	P Resina (mg dm <sup>-3</sup> )	K	Ca	Mg	H <sup>+</sup> + Al <sup>3+</sup>	Al	CTC	S	V (%)	(Ca+Mg)/K	S.S.O <sub>4</sub> (mg dm <sup>-3</sup> )
ST01-0,3m	6,0	23	5	0,4	45	15	27	0	87	60	69	163	7
ST01-0,6m	5,9	24	43	0,2	35	15	29	0	79	50	63	233	12
ST01-1,4m	6,1	12	3	0,7	47	18	21	0	87	66	76	96	16
ST02-0,3m	4,4	7	0	2,4	6	2	16	8	56	10	19	3	15
ST02-0,6m	4,6	2	0	0,1	7	2	33	10	42	9	21	148	1
ST03-0,3m	5,2	19	3	0,1	11	4	34	2	49	15	31	246	1
ST03-0,6m	5,0	4	1	0,1	10	3	33	2	46	13	29	213	4
ST04-0,3m	5,5	10	1	1,5	18	6	28	0	54	26	48	16	16
ST04-0,6m	5,6	9	1	1,7	22	7	27	0	57	31	54	17	23
ST05-0,3m	6,1	19	2	0,6	30	10	22	0	62	41	65	67	1
ST05-0,6m	5,7	5	1	0,1	21	8	21	0	50	29	58	210	21
ST06-0,3m	5,6	15	15	0,8	22	9	34	0	66	32	48	41	88
ST06-0,6m	4,3	16	16	1,2	5	1	95	18	102	7	7	5	139
ST07-0,3m	5,4	30	35	1,1	22	7	36	1	66	30	46	25	9
ST07-0,6m	5,8	25	8	1,0	42	15	25	0	83	58	70	58	8
ST08-0,3m	6,0	27	63	1,2	60	22	22	0	106	83	79	67	7
ST08-0,6m	6,0	30	39	1,1	58	19	24	0	102	78	76	68	8

Fonte: análises realizadas segundo a Embrapa (CLAESSEN, 1997).

**Tabela 4.** Resultados de análises granulométricas ( $\text{g kg}^{-1}$ ) de amostras de Latossolo Vermelho, coletadas em diferentes profundidades.

Identificação	Areia	Argila	Silte
ST01-0,3m	655	282	63
ST01-0,6m	641	278	81
ST01-1,4m	661	247	92
ST02-0,3m	662	230	108
ST02-0,6m	267	555	178
ST03-0,3m	235	560	205
ST03-0,6m	398	276	326
ST04-0,3m	404	192	404
ST04-0,6m	289	463	248
ST05-0,3m	377	270	353
ST05-0,6m	369	140	491
ST06-0,3m	202	559	239
ST06-0,6m	187	609	204
ST07-0,3m	289	442	269
ST07-0,6m	405	359	236
ST08-0,3m	233	578	189
ST08-0,6m	260	511	229

Fonte: análises realizadas segundo a Embrapa (CLAESSEN, 1997).

o efeito da presença de compostos silicatados na retenção do metal, em que uma maior capacidade de troca catiônica (CTC) do solo denota uma maior disponibilização de sítios de ligação para o metal após a saída de cátions ou prótons associados a esses silicatos, em decorrência da carga superficial negativa dos últimos. As principais classes de solos brasileiros são os Latossolos (Roxo, Vermelho-Escuro, Vermelho-Amarelo, Amarelo), areia quartzosa e podzólicos (Vermelho-Escuro e Vermelho-Amarelo).

Quanto à legislação ambiental brasileira de controle dos solos, cabe citar novamente os Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas

**Tabela 5.** Resultados de análises de elementos químicos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em amostras de Latossolo Vermelho, coletadas em diferentes profundidades.

Identificação	B	Cu	Fe	Mn	Zn
ST01-0,3m	10,8	6,2	28	33,0	2,4
ST01-0,6m	11,5	4,6	44	34,2	1,7
ST01-1,4m	11,6	5,3	30	18,9	3,5
ST02-0,3m	3,7	6,9	56	8,5	1,2
ST02-0,6m	0,2	2,2	6	6,0	1,7
ST03-0,3m	4,4	6,3	64	37,1	1,8
ST03-0,6m	1,8	4,2	29	4,7	0,5
ST04-0,3m	1,1	3,7	8	9,3	0,3
ST04-0,6m	0,4	2,5	5	3,6	0,3
ST05-0,3m	3,5	5,4	24	25,4	3,2
ST05-0,6m	5,3	2,5	9	1,3	0,3
ST06-0,3m	11,6	3,7	22	1,7	1,1
ST06-0,6m	11,6	3,5	19	19,5	1,8
ST07-0,3m	1,1	2,9	24	32,7	2,2
ST07-0,6m	1,8	4,3	18	26,3	6,4
ST08-0,3m	1,6	4,9	32	32,0	4,4
ST08-0,6m	1,9	3,1	31	34,5	3,6

Fonte: análises realizadas segundo a Embrapa (CLAESSEN, 1997).

no Estado de São Paulo da Cetesb que estabelece valores de referência e intervenção para o controle de águas subterrâneas (CETESB, 2005). São estipulados valores de referência, prevenção, intervenção agrícola, intervenção residencial e intervenção industrial, para os seguintes grupos de substâncias:

- Inorgânicos: elementos metálicos, semimetálicos e não metálicos.
- Orgânicos: benzeno e seus homólogos, hidrocarbonetos poliaromáticos, benzenos clorados, etanos clorados, metanos clorados, etenos clorados, fenóis e fenóis clorados, ésteres ftálicos, pesticidas policlorados e bifenilas policloradas.

Na Figura 3, pode-se observar um solo argiloso da região do Centro-Oeste brasileiro.



Foto: Sílvio Vaz Jr.

**Figura 3.** Solo com alto teor de argila localizado no Estado de Goiás.

## Referências

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 3, de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 22 ago. 1990. Seção I, p. 15.937-15.939.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. p. 58-63.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: Cetesb, 2005. 4 p.

CLAPP, C. E.; HAYES, M. H. B.; SENESI, N.; BLOOM, P. R.; JARDINE, P. M. (Ed.). **Humic substances and chemical contaminants**. Madison: Soil Society of America, 2001.

CLAESSEN, M. E. C. (Org). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa-Centro Nacional de Pesquisa dos Solos, 1997. 212 p.

MIRTOV, B. A. **Gaseous composition of the atmosphere and its analysis**. Translated by Ronald Bagate and edited by David J. Devons. Washington: Smithsonian Institution Libraries, 1964. 209 p.

SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. **Química del agua**. México, DF: Limusa, 1996, p. 13-36.

WEBER, O. L. S.; CHITOLINA, J. C.; CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F. Cargas elétricas estruturais e variáveis de solos tropicais altamente intemperizados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 29, p. 867-873, 2005.

## Capítulo 3

# As técnicas analíticas e seus métodos

Um dos problemas do analista é a escolha do método dentro de diversas possibilidades de análise. Para a escolha acertada, é importante o conhecimento dos fundamentos de variadas técnicas, as propriedades físico-químicas do analito e da matriz, as condições em que essas técnicas são aplicadas, os possíveis interferentes, a precisão desejada, a quantidade de amostra e o tempo e custo da análise.

Até início do século 20, os químicos empregavam a separação de analitos por técnicas como extração, precipitação ou destilação. Para análise qualitativa, esses analitos separados eram tratados com reagentes apropriados, produzindo compostos que podiam ser identificados por propriedades como solubilidade, cor, pontos de fusão e ebulição. A análise quantitativa era feita utilizando técnicas razoavelmente simples e de boa precisão, que são empregadas até os dias atuais, como a volumetria (medida de volume) e gravimetria (medida de massa) – essas técnicas são conhecidas como técnicas analíticas clássicas, e seus métodos como métodos clássicos de análise.

Desde então, aspectos diferentes dos observados nos métodos clássicos começaram a ser investigados, e diversos experimentos começaram a ser realizados, visando, agora, mensurar os analitos, a partir de alguma propriedade físico-química particular, geralmente associada a fenômenos tais como a absorção e emissão de radiação, que são o princípio da espectroscopia atômica e espectroscopia molecular. Essas descobertas impulsionaram o desenvolvimento de uma grande diversidade de instrumentos que são empregados nos chamados métodos instrumentais de

análise – suas técnicas são as técnicas instrumentais de análise. Os métodos instrumentais são, em geral, mais rápidos que os métodos clássicos e são empregados na determinação de baixas concentrações do analito, como concentrações-traço em valores de  $\text{ng L}^{-1}$ . De acordo com essas considerações retiradas de Harvey (2000), a grande diferença conceitual entre os dois conjuntos de técnicas é que as clássicas medem a resposta, ou sinal, da quantidade absoluta de analito; já as instrumentais medem a concentração relativa (ex.:  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $\text{mg kg}^{-1}$ ,  $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

As equações a seguir expressam os fundamentos matemáticos de cada tipo de técnica:

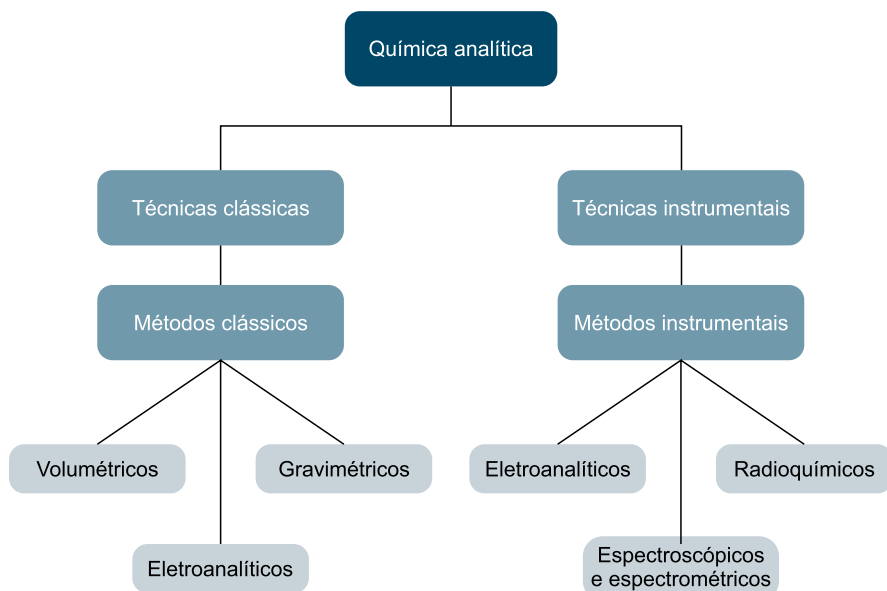
$$A_S = k n_A \quad (1)$$

$$A_S = k C_A \quad (2)$$

A Equação 1 aplica-se às técnicas clássicas, em que  $A_S$  é o sinal medido, ou resposta, do analito;  $k$  é a constante de proporcionalidade a ser padronizada; e  $n_A$  é o número de moles, carga ou gramas obtidos para a medida. Já a Equação 2 aplica-se às técnicas instrumentais, em que  $A_S$  é também o sinal medido, ou resposta, do analito;  $k$  é novamente a constante de proporcionalidade a ser padronizada; e  $C_A$  é a concentração relativa do analito medida.

A Figura 1 ilustra a divisão dos métodos analíticos, baseada nos dois conceitos de técnicas descrito acima.

Os métodos clássicos mais comuns baseiam-se, principalmente, na volumetria e na gravimetria, além da medida da carga. Os métodos instrumentais são divididos em eletroanalíticos, baseados, por exemplo, em voltametria de onda quadrada; espectroscópicos e espectrométricos, baseados em espectroscopia atômica e molecular e espectrometria de massas; e radioquímicos, baseados na medida de radiação produzida por ionização ou por fluorescência molecular. Ao contrário do que se pensa, as técnicas



**Figura 1.** Fluxograma da divisão dos métodos analíticos a partir de técnicas clássicas e instrumentais.

cromatográficas e eletroforéticas não são técnicas instrumentais de medida, por isso não estão contempladas na Figura 1. Elas são, na verdade, técnicas de separação. Na prática, elas acabam sendo consideradas no conjunto das técnicas instrumentais, por estarem sempre acopladas a uma técnica instrumental de medida para a detecção do analito, podendo ser essa última eletroanalítica, espectroscópica, espectrométrica ou radioquímica.

Apesar das muitas vantagens oferecidas pelos métodos instrumentais, os métodos clássicos ainda encontram bastante aplicação em virtude, principalmente, dos seguintes aspectos:

- Simplicidade: são de baixo custo, enquanto os métodos instrumentais são normalmente de custo elevado, com uso justificado quando se tem um grande número de análise ou para determinação de baixas concentrações.



- Sem a necessidade de calibração: condição fundamental nos métodos instrumentais.

## Técnicas e métodos clássicos

Como definido pela Equação 1, as técnicas clássicas determinam o valor absoluto do número de moles, carga ou gramas obtidos pela medida, em que a volumetria, ou titrimetria, e a gravimetria são as duas grandes classes de técnicas analíticas.

### Volumetria

A análise titrimétrica (Figura 2) ou volumétrica refere-se à determinação do volume de uma solução de concentração conhecida com exatidão, utilizando-se uma solução padrão ou titulante, necessária para reagir quantitativamente com um volume determinado da solução que contém o analito (titulado). O volume exato do titulante que reage com o titulado é conhecido como ponto final teórico ou estequiométrico. A indicação do final da reação ocorre, normalmente, por uma alteração física, como mudança de cor e turbidez, produzida pela própria solução ou por adição de uma substância chamada indicador. O ponto em que é observada essa alteração é chamado de ponto final da titulação. Em uma situação ideal, o ponto final deve coincidir com o ponto final teórico. Em função do tipo de reação entre titulante e titulado é que classificamos o tipo de volumetria:

- Volumetria de neutralização ou ácido-base: compreende os métodos analíticos que utilizam bases livres ou bases formadas pela hidrólise de sais de ácidos fracos com um ácido padrão, ou o inverso; além de serem utilizados para determinar quantidades de ácidos e bases, são também empregados para monitorar o progresso das reações que produzem ou consomem hidrogênio.



Foto: Sílvio Vaz Jr.

**Figura 2.** Sistema automatizado para análise titrimétrica.

- Volumetria de complexação: compreende os métodos para a determinação quantitativa de espécies inorgânicas, em geral íons metálicos que reagem com espécies doadoras de pares de elétrons, formando complexos que são coloridos ou absorvem radiação ultravioleta. As espécies doadoras de elétrons são chamadas de ligantes. São exemplos de ligantes inorgânicos a água, amônia e os íons haleto, enquanto o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é um dos agentes complexantes orgânicos mais importantes. Como as reações envolvidas são dependentes do valor do pH, as titulações complexométricas são conduzidas em solução tampão, de forma a permitir maior disponibilidade da

espécie ligante e impedir a precipitação dos íons metálicos como hidróxidos; normalmente, é empregado um indicador visual à solução com a espécie a determinar, que apresentará coloração diferente quando ligado ao metal.

- Volumetria de oxidação-redução: compreende métodos de titulação nos quais ocorre transferência de elétrons entre os reagentes. O ponto final das titulações de oxirredução pode ser identificado por coloração produzida pelo próprio titulante, adição de indicadores visuais que alteram a coloração em função da sua forma oxidada ou reduzida, e pela adição de ligantes que formam complexos coloridos.
- Volumetria de precipitação: compreende métodos que levam à formação de precipitado; os principais métodos são os argentométricos que se baseiam na formação de sólidos pouco solúveis com o íon  $\text{Ag}^+$ , como os íons haletos, cianetos e tiocianetos, sendo de aplicação mais restrita que os métodos anteriores devido, principalmente, à instabilidade do precipitado formado e à dificuldade de visualização do ponto final da titulação.

## Gravimetria

Os métodos gravimétricos baseiam-se na medida de massa do analito. Na gravimetria de precipitação, o analito é convertido em um precipitado que é filtrado, lavado, tratado termicamente e, por fim, pesado. Esse método é bastante utilizado em análise química e produz resultados exatos e precisos, desde que se trabalhe com uma balança analítica devidamente calibrada. Outro tipo de gravimetria é a de volatilização, em que o analito é isolado dos constituintes da amostra pela conversão a um gás de composição química conhecida, para a sua quantificação por meio de cálculos estequiométricos.

Os métodos gravimétricos são bastante utilizados em determinações de cátions e ânions inorgânicos, encontrando aplicação em espécies neutras como dióxido de enxofre.

A termogravimetria é uma variante da gravimetria, pois utiliza de processos termoquímicos, como a combustão e a pirólise, para a determinação da porcentagem de perda de massa ou formação de compostos, e da porcentagem atômica. Pode-se citar como técnicas termogravimétricas: análise elementar e análise termogravimétrica. A primeira é mais útil em análises ambientais, e seus equipamentos mais utilizados são apresentados na Figura 3.



Fotos: Sílvio Vaz, Jr.

**Figura 3.** Aparatos para análise gravimétrica. Balança analítica (esquerda) e forno do tipo mufra (direita).

## Análise elementar

A análise elementar ou microanálise é uma técnica analítica que possibilita determinar quais são os elementos constituintes de uma molécula, sobretudo orgânica, por meio da pirólise de uma amostra que

contenha oxigênio, carbono, enxofre, nitrogênio e hidrogênio, e da análise dos gases resultantes de sua decomposição (ex.:  $N_xO_x$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$ ). Assim, pode-se inferir sobre a composição percentual em massa dos elementos presentes na amostra.

O método analítico para carbono consiste na combustão completa a 900 °C da amostra de massa conhecida do material orgânico em estudo e determinação da massa de  $CO_2$  e de  $H_2O$  formada. O vapor produzido pela reação é passado por um tubo contendo  $CaCl_2$  para reter a umidade e depois por outro tubo contendo hidróxido de sódio, para reter o  $CO_2$  em forma de  $CaCO_3$ , necessário para calcular a porcentagem de carbono e de hidrogênio na amostra. Para a análise de nitrogênio, os produtos são arrastados com um jato de He através de um forno a 750 °C, no qual cobre (Cu) elementar aquecido reduz os óxidos ao elemento que é então separado e pesado. Para análise de enxofre, a amostra sofre combustão em uma atmosfera de  $O_2$  em um tubo empacotado com  $WO_2$  ou  $CuO$ ; o  $SO_2$  seco é absorvido por um reagente de  $Ag_2O$ , separado e determinado pelo detector. Oxigênio pode ser determinado por diferença dos valores de C, H, N e S, e descontando o material inorgânico (cinzas), se houver.

Essa técnica é de uso frequente na análise da constituição química da matéria orgânica do solo e no estudo de propriedades moleculares, com um analisador elementar e um analisador termogravimétrico podendo ser observados nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

## Técnicas e métodos instrumentais

As técnicas instrumentais medem um fenômeno físico decorrente de uma propriedade físico-química que será relacionada qualitativa ou quantitativamente ao analito; ou seja, o fenômeno físico produzirá um sinal que será diretamente correlacionado à presença e à concentração do analito na amostra. As principais propriedades exploradas nos métodos instrumentais são apresentadas na Tabela 1.



Foto: Sílvio Vaz Jr.

**Figura 4.** Analisador elementar.

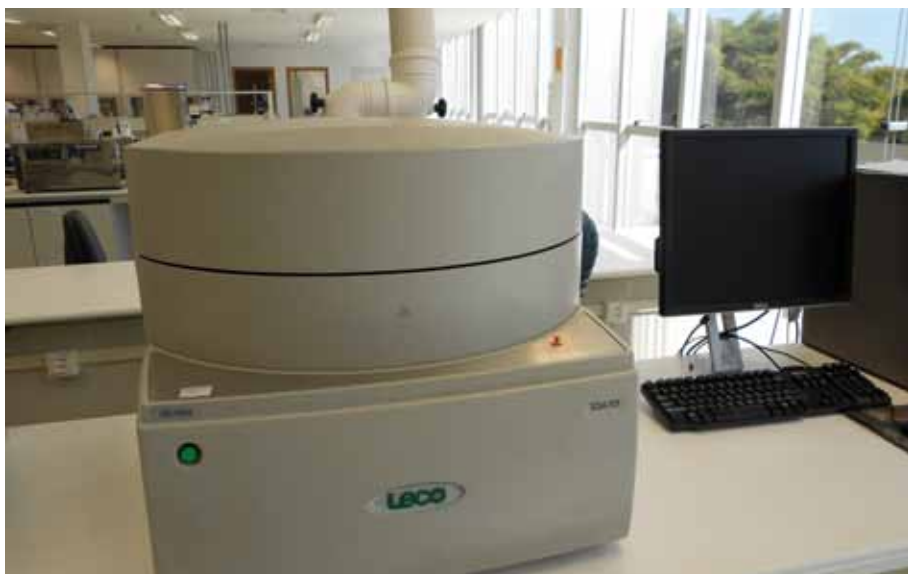


Foto: Sílvio Vaz Jr.

**Figura 5.** Analisador termogravimétrico.

**Tabela 1.** Propriedades físico-químicas empregadas nas técnicas instrumentais de uso mais comum em análises químicas ambientais.

<b>Propriedade</b>	<b>Técnica instrumental</b>
Emissão de radiação	Espectroscopia de emissão (raios X, ultravioleta e visível) Fluorescência, fosforescência e luminescência (raios X, ultravioleta e visível)
Absorção de radiação	Espectrofotometria e fotometria (ultravioleta e visível) Espectroscopia no infravermelho (próximo, médio e distante) Espectrometria de absorção Ressonância magnética nuclear
Dispersão de radiação	Turbidimetria
Refração da radiação	Refratometria Interferometria
Difração da radiação	Difração de raios X
Potencial elétrico	Potenciometria
Carga elétrica	Coulobimetria
Corrente elétrica	Voltametria
Resistência elétrica	Condutimetria
Massa	Gravimetria
Razão massa/carga	Espectrometria de massas
Radioatividade	Ativação e diluição isotópica

Fonte: adaptado de Skoog (2006).

As seis primeiras técnicas apresentadas envolvem interações do analito com a radiação eletromagnética. As seguintes envolvem propriedades diversas, como condutividade elétrica, razão massa/carga ( $m/z$ ) e radioatividade.

## Espectroscopia e espectrometria

As técnicas espectroscópicas de análise baseiam-se na medida de absorção ou emissão da radiação eletromagnética pelo analito. As técnicas são classificadas de acordo com o comprimento de onda ou número de onda da região espectral. A Figura 6 mostra a representação do espectro eletromagnético em função do número de onda e de seu comprimento de onda ( $\lambda$ ). De acordo com a região espectral, temos interações diferentes da radiação eletromagnética com a matéria e também o tipo de espectroscopia.

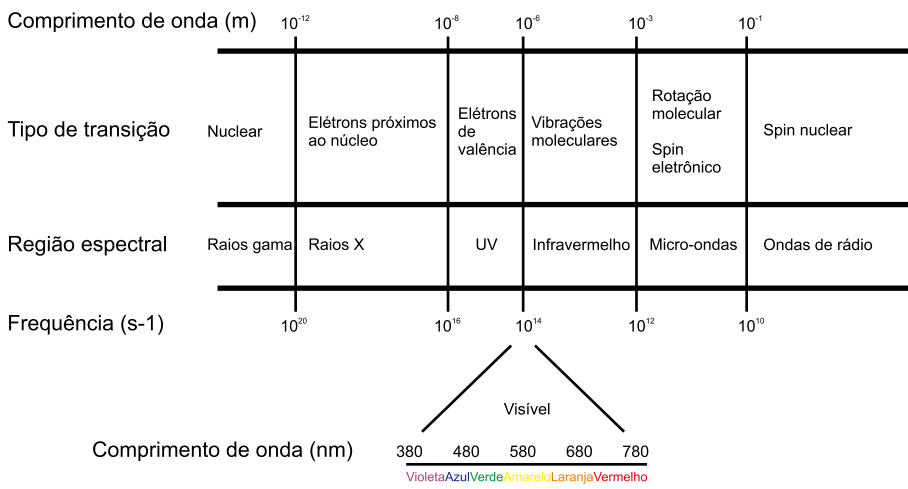


Figura 6. Representação das regiões do espectro eletromagnético de radiação.

A radiação eletromagnética apresenta propriedades de onda e partícula, enquanto onda apresenta características como velocidade, número de onda e frequência. É bastante comum utilizar o número de onda em  $\text{cm}^{-1}$  para descrever a radiação. O número de onda da radiação eletromagnética ( $k$ ) é diretamente proporcional à sua energia  $e$ , por consequência, à sua frequência ( $\nu$ ), como pode ser evidenciado pelas Equações 3 e 4.



$$E = h\nu \quad (3)$$

$$E = hc/\lambda = hck \quad (4)$$

em que

$E$  = energia (J);

$h$  = constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  Js);

$\nu$  = frequência (Hz);

$c$  = velocidade da luz ( $2,998 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>);

$\lambda$  = comprimento de onda (nm);

$k$  = número de onda (cm<sup>-1</sup>).

Lembre-se que a frequência  $\nu$  é proporcional a  $c/\lambda$ ; enquanto o número de onda  $k$  é proporcional a  $c/\lambda$ .

As espectrofotometria e espectrometria moleculares ou atômicas são uma variante da espectroscopia, de modo a permitir medidas quantitativas.

## Espectroscopia molecular

A espectroscopia molecular é largamente utilizada para identificação e determinação de espécies orgânicas, inorgânicas e biológicas, tanto utilizando técnicas de absorção, quanto de emissão. Usualmente, os espectros de absorção molecular são mais complexos que os espectros de absorção atômica por causa do maior número de estados de energia da molécula comparado aos dos átomos isolados. A energia potencial e associada a uma molécula pode ser considerada, em sua composição, pela Equação 5:

$$E = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}} \quad (5)$$

A energia eletrônica envolve a promoção de elétrons de um orbital de baixa energia para um orbital de maior energia, verificada na absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). A energia vibracional

envolve vibrações interatômicas, enquanto a energia rotacional, relacionada, envolve a rotação da molécula em torno de seu eixo gravitacional.

### **Absorção no UV-Vis**

Como pode ser observado na Figura 6, a região do UV do espectro magnético está compreendida, aproximadamente, entre 200 nm e 400 nm (ou  $2 \times 10^{-7}$  m a  $4 \times 10^{-7}$  m), e a região do visível entre 400 nm e 800 nm (ou  $4 \times 10^{-7}$  m a  $8 \times 10^{-7}$  m). A absorção da radiação por moléculas nessas regiões resulta das interações entre fótons e elétrons que participam de uma ligação química, ou entre elétrons que não se encontram ligados em átomos como oxigênio, enxofre, nitrogênio e halogênios. O comprimento de onda em que ocorre absorção depende do tipo de ligação que esses elétrons participam. Os elétrons compartilhados em ligações simples de carbono-carbono ou carbono-hidrogênio estão tão fortemente presos que requerem energias elevadas em comprimentos de onda abaixo de 180 nm, não sendo observados pelos métodos mais comuns de análise. Em virtude de dificuldades experimentais em se trabalhar nessa região, os espectros de ligações simples são pouco explorados. Os elétrons envolvidos em ligações duplas e triplas não estão tão fortemente presos e, conseqüentemente, são excitados mais fortemente e produzem picos de absorção de maior utilidade. A espectroscopia de absorção no UV-Vis é utilizada, principalmente, em análise quantitativa de diversos compostos orgânicos que contenham, principalmente, ligações  $C = O$  e  $C = C$ , pois a intensidade dos picos de absorção pode ser diretamente correlacionada à concentração do analito, sendo comumente tratada como espectrofotometria. Esta é largamente utilizada como detector após a separação por cromatografia líquida.

A Lei de Lambert-Beer (Equação 6) correlaciona a intensidade do sinal a um determinado valor de comprimento de onda, diretamente com a concentração do analito, o que permite obter dados quantitativos. Cabe ressaltar que, para tanto, é necessário ter a respectiva curva de calibração

com um comportamento linear. Tem-se, na Figura 7, um espectrofotômetro de largo uso em análises ambientais.

$$A = \varepsilon bc \quad (6)$$

em que

$A$  = absorvância da radiação incidida (unidades arbitrárias);

$\varepsilon$  = absortividade molar do meio ( $\text{cm}^{-1} \text{L mol}^{-1}$ );

$b$  = caminho ótico ou comprimento da cela (cm);

$c$  = concentração molar ( $\text{mol}^{-1} \text{L}$ ).

Foto: Shimadzu



**Figura 7.** Espectrofotômetro de absorção no UV-Vis.

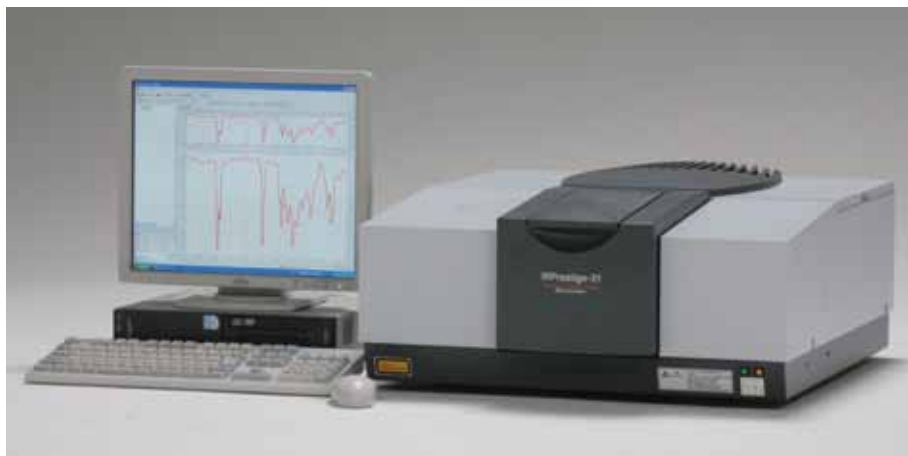
### **Absorção no infravermelho**

A espectroscopia vibracional diz respeito a um tipo de interação da radiação com estruturas químicas. Não ocorre, portanto, transição eletrônica. Aqui cabe destacar para fins ambientais a espectroscopia de absorção no infravermelho em seus três intervalos de comprimento de onda: próximo, médio e distante.

O espectro eletromagnético da região do infravermelho está compreendido entre a região visível e das micro-ondas, ou seja, de  $12.800\text{ cm}^{-1}$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ , lembrando que a unidade  $\text{cm}^{-1}$  refere-se ao número de onda. Como comentado acima, o espectro do infravermelho subdivide-se em três regiões: infravermelho próximo (*near-infrared* – NIR), médio (*mid-infrared* – MIR) e distante (*far-infrared* – FIR). O infravermelho distante, região de  $200\text{ cm}^{-1}$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ , é especialmente útil para estudos de compostos inorgânicos devido às absorções de vibrações de estiramento e à deformação angular entre átomos metálicos e ligantes, tanto inorgânicos como orgânicos, que ocorrem abaixo de  $650\text{ cm}^{-1}$ . O infravermelho médio, por sua vez, divide-se em duas regiões: grupos de frequência, de  $4.000\text{ cm}^{-1}$  a  $1.300\text{ cm}^{-1}$ ; e absorção de grupos funcionais de dois átomos, ou vibração, de  $1.300\text{ cm}^{-1}$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ , também chamada de *fingerprint* ou impressão digital. No infravermelho próximo, a radiação é compreendida de  $12.800\text{ cm}^{-1}$  a  $4.000\text{ cm}^{-1}$  – equipamento mostrado na Figura 8. As bandas de absorção nessa região são harmônicas ou combinações de bandas de estiramento fundamentais, frequentemente associadas a átomos de hidrogênio. Os espectros de infravermelho são normalmente empregados para identificar compostos orgânicos puros ou impurezas, interações e formação de ligação – por exemplo, interações moleculares entre poluentes orgânicos e a matéria orgânica. Um limitante para compostos inorgânicos é que a água absorve fortemente na região de  $4.000\text{ cm}^{-1}$ ; um segundo fator é que os compostos inorgânicos normalmente apresentam bandas de absorção largas.

### **Fluorescência ou emissão**

O processo de fluorescência ocorre quando as moléculas são excitadas por absorção da radiação eletromagnética e, ao retornarem ao estado fundamental, liberam o excesso de energia como fótons. A amostra é excitada a um determinado comprimento de onda, denominado comprimento de onda de excitação, e sua emissão é medida a um comprimento de onda em maior valor, denominado comprimento de onda de fluorescência. Esse



**Figura 8.** Espectrômetro de infravermelho médio com transformada de Fourier.

fenômeno, normalmente está associado a sistemas com elétrons  $\pi$ , ou seja, a sistemas que apresentam ligação dupla. A fluorescência costuma apresentar uma sensibilidade e uma faixa de trabalho maiores que as da espectroscopia de absorção. No entanto, tem aplicação limitada em função do limitado número de sistemas que fluorescem. É uma técnica bastante empregada em análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (*polyaromatic hydrocarbons* – PAHs) em solo ou água, inclusive sendo utilizada como detector após a separação por cromatografia líquida. A Figura 9 mostra um espectrômetro de fluorescência.

## Espectrometria atômica

A determinação de espécies atômicas somente é feita em meio gasoso. Dessa forma, a primeira etapa em todos os métodos de espectroscopia atômica – aqui considerada como espectrometria atômica, por medir a intensidade da radiação – é a atomização, processo em que a amostra é volatilizada e decomposta, produzindo átomos e íons em fase gasosa, os quais terão medida sua população ou intensidade.



Foto: Shimadzu

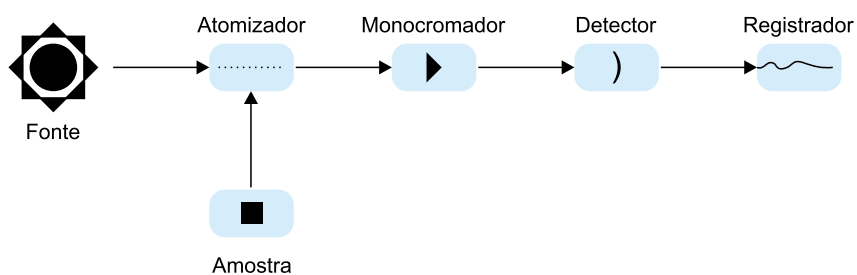
**Figura 9.** Espectrômetro de fluorescência.

### **Absorção atômica**

Quando se incide radiação eletromagnética sobre átomos no estado gasoso, alguns desses átomos podem ser levados a um nível de energia que permite a emissão da radiação característica desse átomo. No entanto, a maior parte pode permanecer no estado fundamental e absorver energia, que, em geral, corresponderia à energia no estado gasoso no comprimento de onda que emitiria se fosse excitado a partir do estado fundamental. Assim, quando os átomos absorvem energia ocorre uma atenuação da intensidade do feixe de radiação. Desse modo, a espectrometria de absorção atômica baseia-se na absorção da radiação eletromagnética por átomos gasosos no estado fundamental.

Em geral, os espectros obtidos pela espectrometria de absorção atômica são mais simples que aqueles obtidos por emissão atômica. Um determinado elemento químico absorve energia em determinados comprimentos de onda. Normalmente, para análise de um elemento, escolhe-se o comprimento de onda de maior absorção ou raia analítica, caso não haja interferência decorrente da absorção da radiação por outro elemento naquele comprimento de onda. Em virtude de sua simplicidade e custo, a espectrometria de absorção é o método atômico mais empregado. A Figura 10 mostra um diagrama de blocos de um equipamento de absorção

atômica: fonte – necessária para proporcionar radiação específica (lâmpada de cátodo oco e lâmpada sem eletrodo); atomizador – utilizado para gerar átomos gasosos (atomização por chama e eletrotérmica); monocromador – empregado para selecionar o comprimento de onda desejado; o sistema de detecção; e, por fim, o sistema de registro dos dados. O equipamento é mostrado na Figura 11.



**Figura 10.** Diagrama de blocos para um equipamento de espectrometria de absorção atômica.

Foto: Shimadzu



**Figura 11.** Espectrômetro de absorção atômica.

A espectrometria de absorção atômica é largamente utilizada na análise de metais, semimetais e não metais em todas as matrizes ambientais. Existem três diferentes tipos de atomizador: chama de combustão de diferentes gases (hidrogênio, acetileno ou gás natural), forno de grafite (ou eletrotérmico) e vapor frio de mercúrio (para determinação do mercúrio presente por redução a mercúrio elementar), com a aplicação de cada um deles dependendo, principalmente, do analito a ser determinado e do limite de detecção (LD) requerido pelo método.

### Emissão ótica

A espectrometria de emissão atômica baseia-se na medida de emissão da radiação eletromagnética na região do UV-Visível por átomos neutros e ionizados, no estado excitado, sendo amplamente usada em análise elementar. Embora ainda sejam utilizadas as fontes de ionização em chama, a fonte mais empregada atualmente é o plasma indutivamente acoplado (*inductively coupled plasma* – ICP) – equipamento mostrado na Figura 12. A técnica possui alta estabilidade, sensibilidade, baixo ruído e



Foto: Shimadzu

**Figura 12.** Espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado.



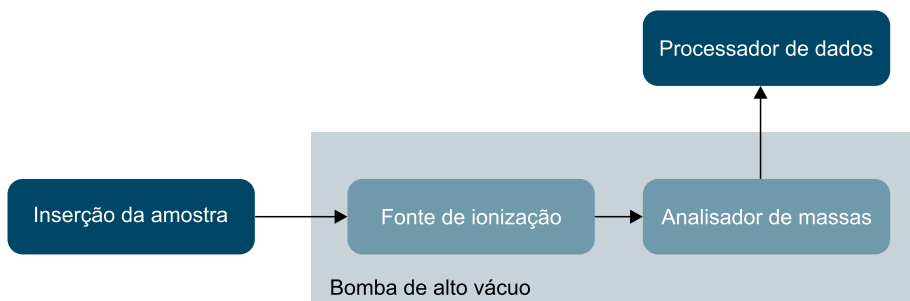
baixa intensidade de emissão de fundo. No entanto, por envolver métodos relativamente caros e que exigem treinamento extensivo por parte do operador, não é tão aplicada quanto a absorção atômica. Todos os metais, semimetais ou não metais de interesse ambiental, determinados por absorção atômica, podem ser determinados por emissão atômica. Esta pode favorecer, para certos analitos, o alcance de menores valores de LD e limite de quantificação (LQ).

## Espectrometria de massas

A espectrometria de massas é, essencialmente, uma técnica de detecção de componentes moleculares tendo como unidade de medida a razão massa/carga ( $m/z$ ). Dependendo da técnica de ionização utilizada, os analitos podem se apresentar com uma ou múltiplas cargas. Em componentes de uma só carga, a relação  $m/z$  é correspondente à massa total do íon em daltons. Nos casos em que íons com duas ou mais cargas são mais frequentes, o cálculo da massa do íon original dependerá de deconvoluções do sinal original.

A análise direta da amostra, no espectrômetro de massas, poucas vezes gera resultados que podem ser considerados quantitativamente, mesmo que a amostra seja pura. Isso é uma consequência da alta sensibilidade da técnica e da eficiência do processo de ionização, além das características intrínsecas de cada amostra que permitem maior ou menor facilidade de ionização. A espectrometria de massas está frequentemente associada a uma técnica de separação, usualmente a cromatografia gasosa ou cromatografia líquida – são as técnicas hífenadas, em que se tem uma técnica de separação acoplada a uma de detecção e quantificação. E, nesse caso, o espectrômetro de massas funciona como detector. Tais técnicas hífenadas possibilitam separar misturas complexas, identificar os componentes e quantificá-los em uma única operação. Quase todas as medidas de espectrometria de massas são feitas em alto vácuo, pois isso permite a conversão da maior parte das moléculas em íons, com tempo de vida suficientemente longo para permitir

sua medida. O espectrômetro de massas é constituído essencialmente de três componentes: fonte de ionização, analisador de massas e detector de íons, de acordo com o diagrama de blocos da Figura 13.

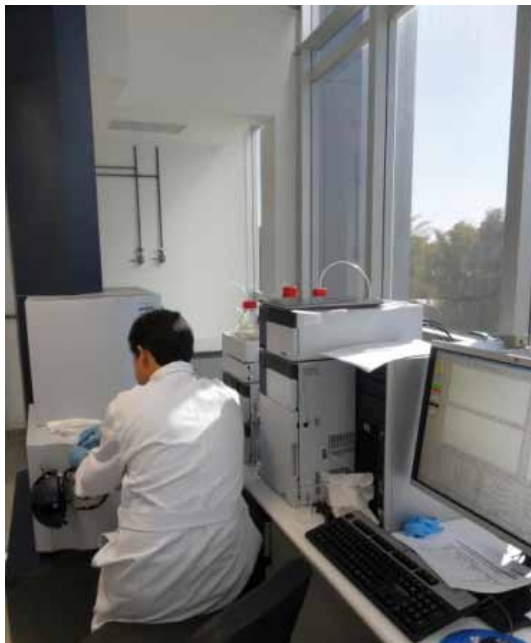


**Figura 13.** Diagrama de bloco dos componentes de um espectrômetro de massas.

Existem vários sistemas de ionização disponíveis comercialmente: ionização por impacto de elétrons, ionização química, bombardeio de átomos rápidos (*fast-atom bombardment* – FAB), bombardeio com feixe de partículas, ionização por dessorção a laser assistida por matriz (*matrix-assisted laser desorption ionization* – MALDI), ionização por *electrospray* (*electrospray ionization* – ESI), fotoionização à pressão atmosférica (*atmospheric pressure photoionization* – APPI) e ionização química sob pressão atmosférica (*atmospheric pressure chemical ionization* – APCI). Para materiais de alto peso molecular, não voláteis e sensíveis ao calor, como alguns agrotóxicos e olefinas, são usadas as técnicas MALDI, APCI e FAB. Os analisadores mais comuns são: quadrupolos, quadrupolo *ion trap* e tubo de tempo de voo (*time of flight*). A detecção é feita por tubo multiplicador de elétrons. A Figura 14 mostra esse tipo de equipamento em operação.

## Eletroquímica

A eletroquímica estuda a transformação de energia elétrica em energia química, e vice-versa, considerando o transporte de cargas de



**Figura 14.** Espectrômetro de massas com *ion trap* e *time of flight* (à esquerda) e sistema acoplado de separação por cromatografia líquida (à direita).

espécies iônicas. Algumas técnicas eletroquímicas baseiam-se em reações de oxidação-redução, como a potenciometria, coulometria, eletrogravimetria e voltametrias. Outras, em processos faradaicos, como é o caso da condutimetria.

## Potenciometria

A potenciometria é uma técnica baseada na medida do potencial de células eletroquímicas, sem consumo apreciável de corrente. A estrutura básica de um potenciômetro é composta de eletrodo de referência, eletrodo indicador e um dispositivo de medida do potencial. Idealmente, o eletrodo de referência é uma meia-cela que tem um potencial de eletrodo conhecido e constante a uma dada temperatura, independente da composição da solução do analito. Os métodos potenciométricos foram desenvolvidos, inicialmente, para determinar o ponto final de uma titulação;

posteriormente, passaram a ser utilizados para determinar a concentração de espécies iônicas por meio da chamada potenciometria direta. A técnica requer apenas a comparação do potencial desenvolvido na cela, após a imersão do eletrodo indicador na solução do analito, com seu potencial quando imerso em soluções padrão de concentrações conhecidas do analito. Uma das aplicações da potenciometria direta é a determinação do potencial hidrogeniônico (pH) de meios aquosos utilizando, para tanto, um eletrodo de vidro e um pHmetro (Figura 15). Esse método potenciométrico é, possivelmente, o método analítico mais comum já criado. Em soluções infinitamente diluídas, a atividade de uma espécie iônica é aproximadamente igual à sua concentração. Dessa forma, a concentração da espécie que se pretende determinar é relacionada com o potencial do eletrodo, segundo a equação de Nernst. Por exemplo, quando se utiliza um eletrodo de um metal M para determinação de seu íon  $M^{n+}$  em solução, a equação de Nernst (Equação 7) será:

$$E = E^{\circ} + (RT/nF) \ln a_M^{n+} \quad (7)$$

em que

$E$  = potencial determinado pelo eletrodo indicador, ou de trabalho, tendo-se outro eletrodo como referência;

$E^{\circ}$  = potencial de eletrodo padrão do metal (é característico para cada semirreação);

$R$  = constante do gás ideal ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ );

$T$  = temperatura em Kelvin;

$n$  = número de moles de elétrons na semirreação;

$F$  = constante de Faraday ( $96.485 \text{ C mol}^{-1}$ );

$\ln$  = logaritmo natural ( $2,303 \log$ );

$a$  = atividade da espécie iônica.

Foto: Metrohm

**Figura 15.** pHmetro combinado de bancada.

## Voltametria

A voltametria é uma técnica que envolve a determinação de substâncias em solução que podem ser oxidadas ou reduzidas na superfície de um eletrodo. Para essas determinações são estudadas relações entre corrente, voltagem e tempo durante a eletrólise em uma célula. O equipamento para voltametria emprega três eletrodos imersos na solução contendo o analito e um excesso de eletrólito não reativo, chamado eletrólito de suporte (Figura 16). A corrente de interesse analítico é a corrente faradaica,

Foto: Metrohm

**Figura 16.** Sistema de voltametria cíclica.

que surge decorrente da oxidação ou redução do analito no eletrodo de trabalho. A corrente devida à migração de íons sob a influência de um campo elétrico é chamada corrente capacitiva. A voltagem no eletrodo de trabalho varia sistematicamente, enquanto a resposta da corrente é medida. Várias funções voltagem-tempo chamadas de sinais de excitação podem ser aplicadas ao eletrodo de trabalho; em função desses sinais de excitação é que se tem o tipo de voltametria – onda quadrada, varredura linear em sentido anódico ou catódico, cíclica, polarografia, etc. O tipo mais simples é a voltametria de varredura linear, em que o potencial no eletrodo de trabalho aumenta ou diminui linearmente, enquanto a corrente é registrada. Com o desenvolvimento da voltametria de pulso diferencial e de onda quadrada, tornaram-se possíveis determinações de analitos da ordem de  $10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> a  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>. Medidas de concentrações inferiores são afetadas pela corrente residual. Tem-se utilizado para análise de traço processos de pré-concentração do analito, de forma a aumentar a corrente faradaica. Uma das técnicas utilizadas é a voltametria de redissolução anódica, que pode ser empregada na determinação de metais tóxicos em solo e água.

## Cromatografia

Como já comentado no início deste capítulo, existe um terceiro grupo de técnicas e métodos que não se encaixa perfeitamente nos grupos descritos anteriormente, que são as técnicas e métodos cromatográficos. A cromatografia é, conceitualmente, uma técnica de separação de componentes de uma amostra, para posterior identificação; utiliza-se para isso uma abordagem instrumental. Uma maneira de classificar as técnicas cromatográficas é pela forma física das fases móvel e estacionária. Assim, a classificação primeira seria em planar ou em coluna. Da planar origina-se a cromatografia em camada delgada; e da coluna, as cromatografias líquida e gasosa. A Tabela 2 traz uma descrição das categorias funcionais de divisão para as cromatografias gasosa e líquida.

**Tabela 2.** Descrição de categorias de cromatografias segundo a fase estacionária, considerando-se somente o caso em que a separação se dá em colunas cromatográficas, que é o tipo de separação mais aplicado em análises ambientais.

<b>Classificação geral</b>	<b>Categoria</b>	<b>Fase estacionária</b>	<b>Tipo de equilíbrio</b>
Cromatografia gasosa	Gás-líquida	Líquido ligado a sólido	Partição gás/líquido
	Gás-sólida	Sólido	Adsorção
Cromatografia líquida	Líquida-líquida ou partição	Líquido ligado ou adsorvido a sólido	Partição líquido/líquido (imiscíveis)
	Líquida-sólida ou adsorção	Sólido	Adsorção
	Troca iônica	Resina de troca iônica	Troca iônica
	Exclusão por tamanho	Líquido nos interstícios de sólido polimérico	Partição ou penetração
	Afinidade	Líquido ligado à superfície sólida	Partição líquido/líquido

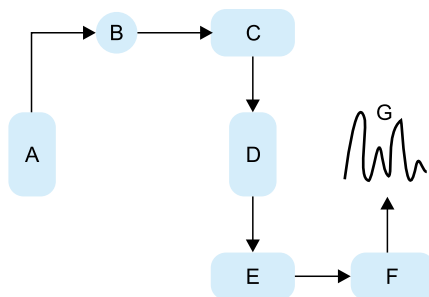
Fonte: adaptado de Skoog (2006).

A divisão apresentada acima baseia-se em fenômenos físico-químicos de equilíbrio, que são aqueles que governam a transferência da massa do analito entre as fases móvel e estacionária. Destaca-se a partição, por meio da quimissorção (envolvimento de ligações covalentes) e da fisiossorção (envolvimento de interações intra ou intermoleculares, geralmente forças de Van der Waals).

## Cromatografia gasosa

Na cromatografia gasosa, os componentes de uma amostra são separados em função da sua partição entre uma fase móvel gasosa,

normalmente o gás hélio, e uma fase líquida ou sólida contida dentro da coluna. Um limitante da cromatografia gasosa é o fato de o analito que se pretende analisar não ser volátil, ou termicamente estável, muito embora possam ser derivadas quimicamente moléculas com menores valores de ponto de ebulição. A eluição dos componentes é feita por um fluxo de fase móvel inerte (gás de arraste), ou seja, a fase móvel não interage com as moléculas do analito. A Figura 17 mostra um diagrama de blocos dos componentes principais para um equipamento de cromatografia gasosa.



**Figura 17.** Diagrama de blocos de um equipamento para cromatografia gasosa, em que: A = cilindro de gás de arraste, B = regulador de vazão, C = câmara de injeção de amostra, D = coluna capilar, E = detector, F = sistema de coleta e tratamento de dados, G = interface. A coluna capilar e o detector são devidamente termostatizados.

A modernização dos cromatógrafos, por meio do desenvolvimento de novas fases estacionárias e softwares de tratamento de dados, levou também a um avanço em investimento em sistemas que proporcionam maior velocidade durante as análises cromatográficas. O menor tempo de análise tem como consequência direta a redução de custos do processo analítico e o aumento da capacidade analítica do laboratório. O aumento da velocidade da análise cromatográfica pode ser relacionado com a redução do tamanho da coluna, e redução de seu diâmetro interno, que compensa a perda de resolução nas determinações.



Quanto à escolha do detector mais adequado a ser utilizado, deve-se levar em consideração, principalmente, a natureza da amostra (matriz + analito). Vários detectores estão disponíveis comercialmente para emprego na cromatografia gasosa, sendo mais comumente empregados os detectores de condutividade térmica, ionização em chama, captura de elétrons e espectrômetro de massas. Um detector ideal deve atender às seguintes características:

- Sensibilidade adequada.
- Boa estabilidade e reprodutibilidade.
- Resposta linear aos analitos, que se estenda a várias ordens de grandeza.
- Faixa de temperatura, desde a ambiente até, ao menos, 400 °C.
- Facilidade de uso.
- Similaridade de resposta a todos os analitos da amostra.

Na prática, os detectores não agrupam todas as características descritas acima. A Tabela 3 apresenta os detectores mais comuns empregados na cromatografia gasosa.

**Tabela 3.** Detectores para aplicação da cromatografia em análises ambientais.

Detector	Aplicação	Limite de detecção
Ionização em chama	Universal para compostos com carbono	0,2 pg
Condutividade térmica	Gases	500 pg
Captura de elétrons	Compostos halogenados	5 fg
Termoiônico	Compostos de nitrogênio e fósforo	0,1pg
Espectrômetro de massas	Seletivo	<100 pg

- Ionização em chama ou *flame ionization detector* (FID): é um dos detectores mais empregados na cromatografia gasosa, sendo conhecido como detector universal, já que a maioria dos compostos orgânicos que contêm carbono produz íons e elétrons quando aquecidos em chama de ar/hidrogênio; ele é insensível a gases não combustíveis, como  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$  e  $NO_x$ , o que permite a análise de hidrocarbonetos originalmente presentes em água. A Figura 18 mostra um cromatógrafo gasoso com detector FID acoplado.
- Condutividade térmica ou *thermal conductivity detector* (TCD): nesse detector um filamento aquecido perde calor de forma constante com a passagem do gás de arraste; quando há moléculas do analito juntamente com a fase móvel, ocorre perda de calor em velocidade menor, gerando um sinal.



Foto: Shimadzu

**Figura 18.** Cromatógrafo gasoso com injetor automático e detector FID.

- Captura de elétrons ou *electron capture detector* (ECD): esse detector utiliza uma fonte de radiação, geralmente  $^{63}\text{Ni}$ , que ioniza o gás de arraste, normalmente nitrogênio, produzindo uma rajada de elétrons; a corrente produzida é constante, na ausência de espécies orgânicas, e diminui significativamente na presença de espécies eletronegativas, como os compostos halogenados, peróxidos, grupos nitro e quinonas. É um detector que apresenta alta sensibilidade, mas sua faixa linear é limitada a duas ordens de grandeza.

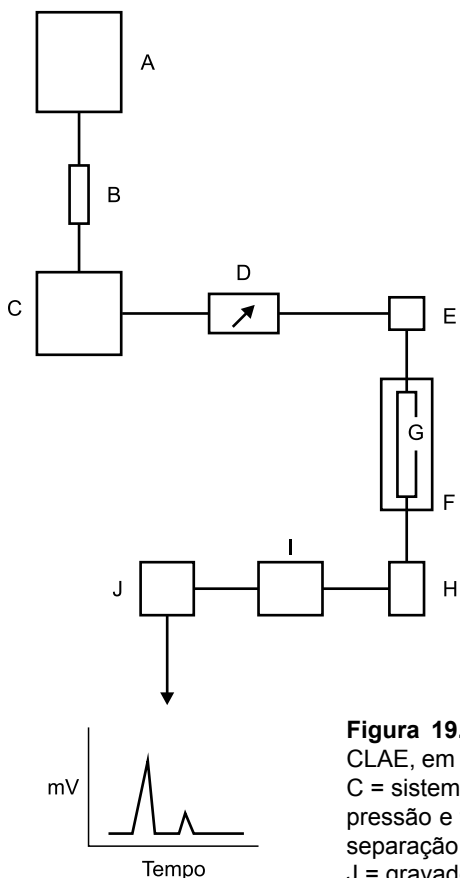
## Cromatografia líquida de alta eficiência

A cromatografia líquida clássica emprega colunas de diâmetros relativamente grandes, com fases estacionárias finamente divididas, através das quais percola a fase móvel por ação da gravidade. A separação, entretanto, é demorada, e o exame químico das diversas frações pode ser bastante tedioso. A utilização de colunas de diâmetro reduzido e que trabalham a altas pressões, chamada de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) ou *high performance liquid chromatography* (HPLC), supera a cromatografia gasosa na análise de compostos orgânicos semivoláteis e não voláteis. Em suas muitas variantes, permite o estudo de misturas complexas, de difícil separação por outras técnicas.

A CLAE pode ser aplicada em uma variedade de modos operacionais, com o melhor modo dependendo das características estruturais do analito a ser separado pelo método analítico. Como apresentado na Tabela 2, os modos, ou categorias, mais utilizados são: cromatografia de partição, cromatografia de adsorção, cromatografia de troca iônica, cromatografia de exclusão de tamanho e cromatografia de afinidade.

A Figura 19 mostra um diagrama de blocos de um equipamento para CLAE.

Usualmente, o cromatógrafo para CLAE é equipado com dois ou mais reservatórios de solventes. A eluição com um único solvente ou com



**Figura 19.** Diagrama de blocos de um sistema de CLAE, em que: A = reservatório de solvente, B = filtro, C = sistema de bombas e gradiente, D = indicador de pressão e fluxo, E = injetor, F = forno, G = coluna de separação, H = detector, I = processador de dados, J = gravador de dados.

uma mistura de solventes de composição constante é chamada isocrática; quando se usa uma mistura de solventes de polaridade diferente, com composição variando de forma programada, tem-se a eluição por gradiente. Geralmente, a eluição com gradiente melhora a eficiência do processo de separação. O sistema de bombeamento é um componente importante, cuja função é garantir um fluxo constante e reprodutível da fase móvel para coluna. Possui pressão de 0,1 bar a 350 bar. As colunas são, geralmente, de aço inoxidável, com comprimentos que variam de 10 cm a 30 cm e diâmetros internos entre 2 mm e 5 mm. Os recheios das colunas (fase estacionária)

tipicamente apresentam partículas de diâmetros entre 3  $\mu\text{m}$  e 10  $\mu\text{m}$ . Sistemas com partículas menores que 2  $\mu\text{m}$  e pressões da ordem de 1.000 bar são denominados de cromatografia líquida de ultra eficiência (CLUE) ou *ultra performance liquid chromatography* (UPLC). As fases estacionárias para a maioria dos modos de cromatografia consistem de material composto por sílica, ou um polímero como um polissacarídeo ou poliestireno, com grupos funcionais de interesse ligados à superfície desse substrato.

A seleção da fase móvel é crítica para as cromatografias de partição, adsorção e troca iônica, e menos crítica para os demais modos. Para os solventes utilizados para a constituição dessa fase, propriedades como o comprimento de onda de corte no UV-Visível e o índice de refração são parâmetros importantes quando se trabalha com detectores de UV-Visível e/ou de índice de refração. O índice de polaridade ( $P'$ ) e a força do eluente ( $\epsilon^0$ ) são parâmetros de polaridade que auxiliam na escolha da fase para a cromatografia de partição e de adsorção, respectivamente.

A CLAE, assim como a cromatografia gasosa, pode ser utilizada no estudo da formação de produtos de biodegradação de poluentes orgânicos sorvidos sobre a superfície de argilas e matéria orgânica, por meio da construção de modelos matemáticos de comportamento de interações moleculares, ou isotermas de sorção. O modelo que se aplica às superfícies heterogêneas é normalmente a isoterma de Freundlich, enquanto aquele que se restringe às superfícies homogêneas chama-se isoterma de Langmuir.

Quanto ao sistema de detecção, existem vários tipos de detectores disponíveis comercialmente, sendo que a escolha depende normalmente do tipo de analito e do número de análises demandado. Os detectores podem ser sensíveis à concentração, quando o sinal analítico produzido é proporcional à concentração do analito no efluente, ou sensíveis à massa quando o sinal produzido é proporcional à velocidade do fluxo de massa. A Tabela 4 relaciona os principais sistemas de detecção para CLAE.

- Detector de absorvância no UV-Vis: mede a quantidade de radiação UV-Visível absorvida durante a passagem do efluente por

**Tabela 4.** Detectores para CLAE.

Detector	Aplicação	Limite de detecção
Absorção no UV-Vis	Seletivo	10 pg
Índice de refração	Universal	1 ng
Espalhamento de luz	Seletivo	1 µg
Eletroquímico	Seletivo	100 pg
Espectrometria de massas	Seletivo	1 pg

uma pequena cela de fluxo colocada no caminho ótico do feixe de radiação. Pode funcionar com um ou mais comprimentos de onda fixos e, ainda, com comprimento de onda variável, detectando vários comprimentos de onda simultaneamente, chamado de detector de arranjo de diodo (DAD), de aplicação mais variada e mais cara.

- Detector de fluorescência: após a excitação de compostos químicos pela passagem de radiação UV-Vis pela cela, as espécies voltam ao estado fundamental, emitindo radiação de maior comprimento de onda que a luz incidente. Para que esse tipo de detector possa ser usado, é necessário que a espécie a ser analisada apresente o fenômeno de fluorescência, ou que passe por reação que possibilite a fluorescência. Normalmente, compostos conjugados simetricamente apresentam alta intensidade de fluorescência, como aqueles contendo ligação C = C.
- Eletroquímicos: medem a variação de corrente na cela do detector após aplicação de potencial fixo nos eletrodos, baseados em medidas potenciométricas, condutimétricas e voltamétricas. Uma vez que não necessitam de filtros e monocromadores, os detectores eletroquímicos são de custo inferior aos detectores UV-Vis e de fluorescência.

- Espectrometria de massas: conforme já citado neste capítulo, o espectrômetro de massas é constituído de uma fonte de ionização, um analisador de massas e um detector de íons. O ponto mais crítico no acoplamento da espectrometria de massas à CLAE é a interface, ou fonte de ionização, devido a fatores como: o grande volume de efluente da coluna cromatográfica para o espectrômetro, a composição da fase móvel, contendo aditivos não voláteis, e o tipo de analito, que muitas vezes é composto de massa molecular elevada e de difícil ionização. Em virtude do seu potencial de detecção de um grande número de analitos em uma única operação analítica, a espectrometria de massas é uma das técnicas mais importantes na análise molecular, apesar do alto custo e da necessidade de pessoal capacitado.

## Cromatografia iônica

O princípio de separação da cromatografia iônica baseia-se na troca iônica, a partir da atração eletrostática entre cargas opostas – positivas e negativas. A fase estacionária é uma resina polimérica, como divinilbenzeno ligado a poliestireno por meio de ligações cruzadas, com grupos funcionais iônicos ligados covalentemente à resina. O contra-íon desse grupamento iônico, que pode ser positivo ou negativo, deverá ser deslocado por meio de competição com outros íons de mesma carga, os quais tenham maior afinidade pelo sítio de ligação do grupamento funcional ligado à resina. Assim, a resina de troca pode ser tanto catiônica, quanto aniônica. Os valores de tempo de retenção dependerão da intensidade da atração eletrostática da carga do analito pelo sítio de ligação presente na resina – maior intensidade da atração leva a um maior tempo de retenção.

Os tipos de resinas disponíveis são a de troca catiônica fortemente ácida (ácido sulfônico como grupo funcional), a de troca catiônica fracamente ácida (ácido carboxílico), a de troca aniônica fortemente

básica (amina quaternária), e a de troca aniônica fracamente básica (amina). A escolha dependerá da carga do analito e do valor do pH do meio.

A cromatografia iônica (Figura 20) é largamente utilizada na análise de ânions e cátions inorgânicos em águas, como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , além de compostos orgânicos iônicos, como ácidos carboxílicos, aminas e amidas.



Foto: Metrohm

**Figura 20.** Cromatógrafo de íons.

## Cromatografia de exclusão por tamanho

A cromatografia de exclusão por tamanho, também conhecida por cromatografia de permeação em gel, baseia-se na separação por tamanho de partículas que eluem através dos poros de uma coluna empacotada. Partículas menores proporcionalmente permanecem mais tempo dentro



dos poros, o que leva a maiores tempos de retenção em relação a partículas de maior tamanho.

Existem duas classes de fases estacionárias para esse tipo de cromatografia: partículas de sílicas e esferas de resinas poliméricas de ligações cruzadas. As primeiras apresentam tamanhos dos poros compreendidos entre 50 Å e 4.000 Å, enquanto as segundas possuem tamanhos entre 50 Å e 1.000.000 Å, como é o caso da resina divinilbenzeno-poliestireno.

A cromatografia de exclusão por tamanho (Figura 21) pode ser aplicada na análise de íons inorgânicos diversos em águas, como  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ , etc., além da análise de proteínas e substâncias húmicas.

Foto: Shimadzu



**Figura 21.** Cromatógrafo líquido de exclusão por tamanho.

## Aplicação da quimiometria no tratamento de dados

Em algumas aplicações, as técnicas analíticas por si só não são suficientes para fornecer uma informação qualitativa ou quantitativa da amostra, utilizando apenas dados como a intensidade de absorção ou emissão, e/ou a região de absorção do espectro eletromagnético – chamada de análise univariada. Frequentemente, técnicas analíticas encontram-se associadas a ferramentas quimiométricas para prover a melhor informação.

A quimiometria pode ser entendida como uma área do conhecimento da Química que utiliza modelos estatísticos, juntamente com lógica formal, para interpretar e prever dados, extraíndo, assim, o máximo de informação relevante. É bastante empregada a dados espectroscópicos e cromatográficos. No caso de dados espectroscópicos, cada comprimento de onda é uma variável. Podem ser utilizados os espectros ou cromatogramas completos, partes destes ou seleção de variáveis. Como são tratadas diversas variáveis ao mesmo tempo, a análise dos dados é chamada de análise multivariada. Para se proceder à análise multivariada, os dados são primeiramente organizados em forma de matriz, denominada de matriz  $X$  de dados originais, em que as colunas correspondem às variáveis preditoras (como a absorbância), e as linhas correspondem, por exemplo, à concentração de um analito (MARTENS; NAES, 1989).

Após a organização dos dados na matriz, algumas vezes é necessário proceder a um pré-processamento, eliminando informação irrelevante ou uniformizando os dados. O objetivo da análise multivariada pode ser desde uma análise exploratória à quantificação de um analito, podendo ser aplicada tanto para resultados obtidos em escala laboratorial, quanto para a escala piloto (BRERETON, 2003). A análise exploratória é realizada com o objetivo de obter informações iniciais de um conjunto de amostras, como a formação de agrupamentos segundo uma determinada propriedade

química. A principal ferramenta quimiométrica utilizada na análise exploratória é o *principal component analysis* (PCA). Quando se pretende verificar similaridades entre amostras de uma determinada classe, faz-se a classificação das amostras, sendo os métodos mais comuns: *linear discriminant analysis* (LDA), *hierarchical cluster analysis* (HCA), *soft independent modelling of class analogy* (SIMCA). Quando se pretende prever a concentração do analito, são construídos modelos de calibração, com padrões de concentração conhecida e faixa de trabalho que contemple a concentração do analito. O método mais utilizado para esse propósito é o *partial least squares* (PLS).

A Figura 22 traz um exemplo da construção da matriz de dados em análises cromatográficas de hidrocarbonetos em solo.

A quimiometria não se aplica somente às medidas, mas também às extrações. Por ela se basear em análises multiparamétricas, permite avaliar o efeito da variação dos parâmetros operacionais sobre os valores da porcentagem de recuperação (Capítulo 4) do método (ou métodos) de extração. É possível, por exemplo, verificar dentre vários métodos de extração o mais adequado para um grupo de analitos; ou, ainda, o efeito das matrizes ambientais sobre o grupo de analitos frente a mais de um método de extração.

## Referências

BRERETON, R. G. **Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant**. Chichester: John Wiley, 2003. 489 p.

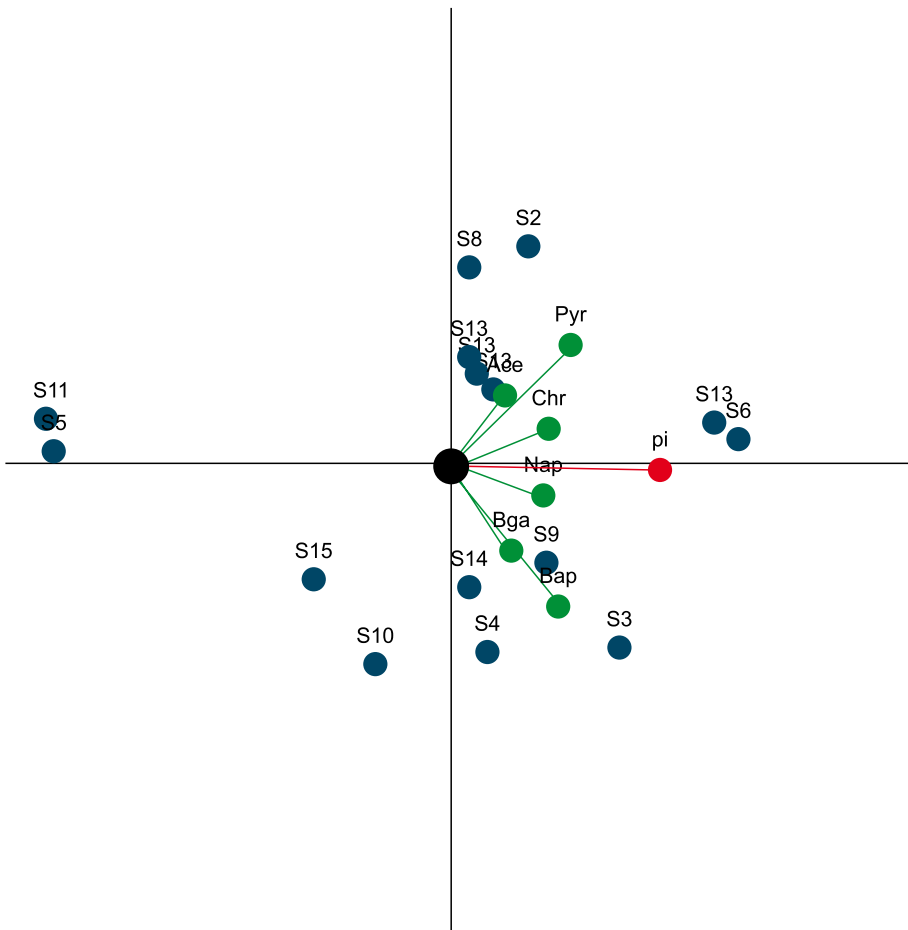
COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2006. 453 p.

HARVEY, D. **Modern analytical chemistry**. Boston: McGraw-Hill, 2000. p. 569-578.

MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate calibration**. Chichester: John Wiley, 1989. 419 p.

MOSTERT, M. M. R.; AYOKO, G. A.; KOKOT, S. Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 29, 2010, p. 430-445.

SKOOG, D. A.; WEST D. M.; HOLLER F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.



**Figura 22.** Organização de matriz de dados de análises cromatográficas de hidrocarbonetos poliaromáticos em solo – analitos: pireno (Pyr), naftaleno (Nap), criseno (Chr), benzo[ $\alpha$ ]pireno (BaP), benzo[g, h, i]perileno e acenaftaleno (Ace); Sn são os escores obtidos por meio da análise de componente principal (PCA).

Fonte: Mostert et al. (2010).

## Capítulo 4

# Desenvolvimento e validação de métodos analíticos e o controle dos resultados gerados

As etapas de desenvolvimento, validação e controle compõem o *modus operandi* de todo e qualquer método analítico, seja ele baseado em uma técnica clássica ou em uma técnica instrumental. Como exemplo da importância dessas etapas, pode-se citar a avaliação constante das figuras de mérito, ou parâmetros de controle dos métodos analíticos, para a correta obtenção de um resultado analítico, procedimento este fundamental em um processo de acreditação de um laboratório de análises ambientais. Essas figuras são tratadas mais à frente neste capítulo.

## Desenvolvimento de um método analítico

O desenvolvimento de um método para análise ambiental deve compreender:

- Levantamento do histórico da área e do processo de poluição: envolve consulta a documentos, como plantas de construção e de produção, mapas, dados de solo, água ou ar, laudos de análises já realizadas e pareceres técnicos anteriores.
- Toxicidade do(s) analito(s): envolve o entendimento do efeito da presença destes no meio, e, em alguns casos, utilizam-se modelos

matemáticos de estimativa de coeficientes de partição e de transporte de massa.

- Levantamento da implicação legal da presença do analito: busca de conhecimento acerca dos valores máximos permitidos pela legislação ambiental para o analito na matriz a ser analisada, de modo a se saber quais deverão ser os LD e LQ a serem alcançados pelo método.
- Levantamento de informações na literatura técnico-científica: compilação de metodologias obtidas em artigos, livros e normas a respeito do método que se pretende desenvolver.
- Levantamento de outras informações que se mostrem importantes, como custos envolvidos, logística a ser aplicada e amostragem mais adequada.

Para o desenvolvimento de um método analítico, adaptação ou implementação de um método conhecido, deve-se aplicar um processo de avaliação que estime sua eficiência na rotina do laboratório. Uma etapa essencial desse desenvolvimento é o planejamento das atividades a serem executadas para que o resultado final da análise realizada seja o mais confiável e representativo possível. Nesse sentido, são importantes algumas observações:

- Equipamentos calibrados: os equipamentos a serem utilizados no processo de medição deverão encontrar-se devidamente calibrados.
- Reagentes analíticos de qualidade: o laboratório deverá dispor de reagentes de pureza adequada à análise; pois, contaminantes em pequenas quantidades podem afetar a qualidade dos resultados, sobretudo, quando se faz análise de analitos em concentrações muito pequenas ou análise de traços.

- Padrões certificados: sempre que possível, deve-se trabalhar com padrões certificados, contendo a incerteza, e que sejam devidamente rastreáveis.
- Vidrarias calibradas: vidrarias a serem utilizadas em análises quantitativas, como pipetas, provetas, etc., deverão ser aferidas, observando-se a temperatura de aferição, pois o erro do processo de aferição é estimado a uma dada temperatura.
- Amostragem representativa: deve-se procurar a maneira correta de proceder à amostragem, de acordo com o material que se pretende analisar – uma correta amostragem garante a confiabilidade do resultado.
- Ferramentas estatísticas: verificar se há ferramentas estatísticas para interpretação dos dados.
- Pessoal qualificado: o operador, seja ele o químico ou o técnico em química, devem ter treinamento e qualificação para executar os procedimentos, respeitando o seu nível de formação.

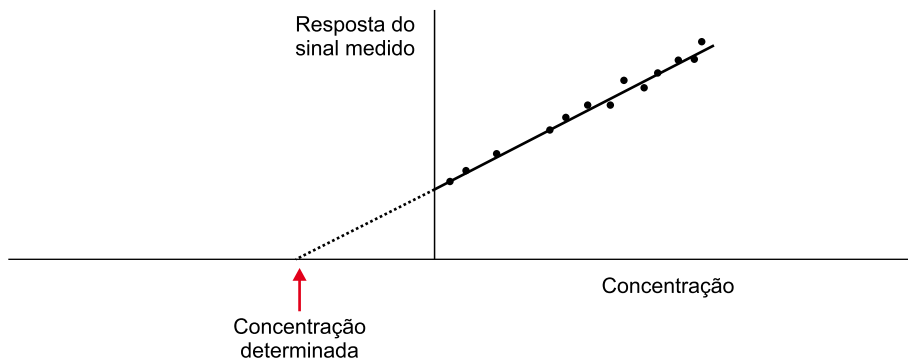
Além de atender a esses pontos abordados, é essencial que o método escolhido atenda de maneira satisfatória ao objetivo analítico. Nesse aspecto, devem ser considerados: a sensibilidade do método, concentração e matriz em que se encontra o analito e a presença de interferentes químicos, que podem mascarar o resultado obtido. É de grande importância conhecer o efeito da matriz sobre o resultado. E, por fim, uma vez desenvolvido o método, este deve ser otimizado para que seja, então, validado.

## Calibração do método

Frequentemente, faz-se necessário que o analista forneça referências de modo a ser possível correlacionar os dados obtidos em um equipamento com a concentração real do analito na amostra. Isso se dá por meio da construção de uma curva de calibração. Esse procedimento é chamado de

calibração do método, que nada mais é que determinar a relação entre a resposta analítica e a concentração do analito. Os principais métodos utilizados na construção das curvas de calibração são:

- Adição de padrão: adição de concentrações conhecidas do analito a quantidades conhecidas da amostra a ser analisada, gerando cromatogramas para a construção da curva de calibração a partir de valores de área de pico e concentração; por meio da extrapolação da curva no eixo das abscissas, obtém-se a concentração real do analito na amostra, ou seja, a diferença entre os resultados da amostra sem adição e com adição de analito deve ser igual à concentração adicionada. O método pode também ser empregado com adições múltiplas de padrão, o que permite verificar se existe relação linear entre a resposta e a concentração do analito. Normalmente, a adição de padrão é utilizada quando a matriz possui composição complexa que afeta o sinal analítico, ou quando não se consegue encontrar um padrão do analito (Figura 1).
- Padrão externo: quando se tem conhecimento que os constituintes da amostra não causam interferência no sinal do analito, pode-se fazer uso do método do padrão externo. O método consiste na construção de uma curva analítica a partir das áreas

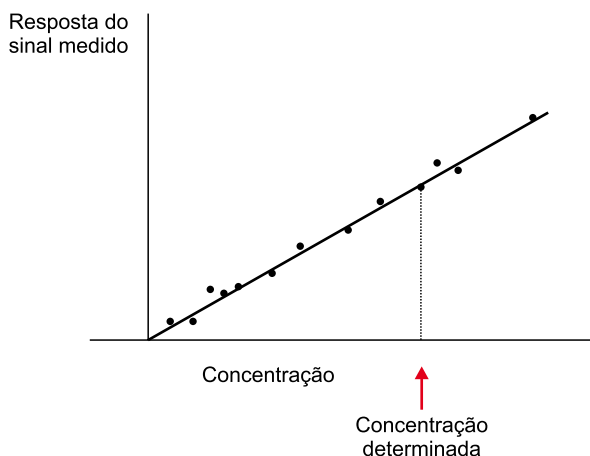


**Figura 1.** Curva de calibração construída pelo método da adição de padrão.



obtidas com soluções padrões do analito em concentrações conhecidas; deve-se ter cuidado especial com o preparo das soluções padrão, pois qualquer contaminação implicará em uma determinação errônea da concentração do analito (Figura 2).

- Padrão interno: adição de um padrão, que é uma substância de composição diferente do analito e de concentração conhecida; porém, com uma estrutura química similar que permita um comportamento próximo ao do analito, em relação à resposta analítica, a uma série de padrões do analito com concentrações conhecidas, para construção de uma curva de calibração. Essa curva é construída não com a resposta do analito, mas com a razão entre o sinal do padrão interno e o sinal do analito. Qualquer analito de concentração desconhecida pode, então, ser determinado com adição do padrão interno pela projeção da razão entre as respostas na curva analítica. Esse método é especialmente empregado quando costumam ocorrer pequenas variações na resposta do equipamento a cada análise executada, como em análise cromatográfica.



**Figura 2.** Curva de calibração construída pelo método do padrão externo.

## Validação do método

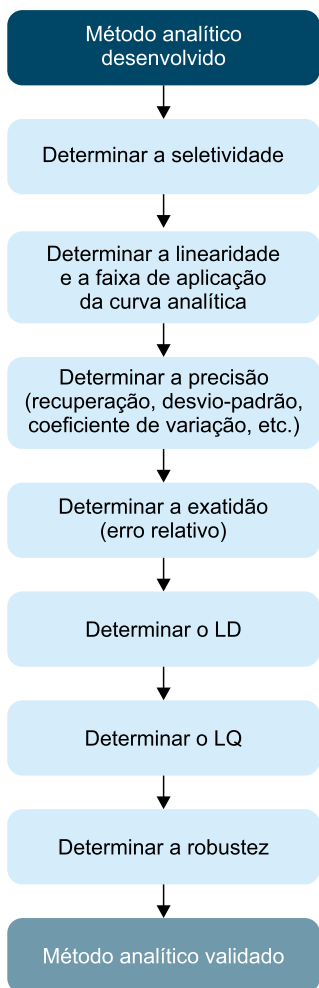
A validação é a comprovação, por meio do fornecimento de evidência objetiva, de que os requisitos para uma aplicação ou uso específicos pretendidos de um método foram atendidos.

Segundo a norma ISO/IEC 17025 (INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION, 2005), o laboratório deve validar os métodos não normalizados, que são métodos criados ou desenvolvidos pelo próprio laboratório, ou métodos normalizados usados fora dos escopos para os quais foram concebidos, como ampliações ou modificações. Esses últimos referem-se a métodos desenvolvidos por organismo de normalização ou outro segmento cujos métodos sejam aceitos pelo setor técnico em questão.

Existem várias definições para validação na literatura. Porém, quanto à forma de realizar a validação, pode-se proceder de duas maneiras: validação no laboratório e validação completa, como observam Ribani et al. (2004). É considerada validação no laboratório quando esta for utilizada para verificar a adequação de um método ou quando um método foi desenvolvido no laboratório, e todos os parâmetros são relacionados às medidas naquele laboratório. Assim, a validação no laboratório é uma etapa preliminar à validação completa, que é realizada considerando todas as características de desempenho e os ensaios interlaboratoriais. A Figura 3 ilustra o processo genérico de validação de um método analítico.

## Parâmetros de validação

São utilizados vários parâmetros de validação, ou figuras de mérito, como: seletividade, sensibilidade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão, precisão e robustez (INMETRO, 2009; VALIDATION, 1996). Antes de se proceder à validação do método analítico, esses parâmetros devem ser definidos, bem como os limites em que os resultados podem ser aceitos. Abaixo tais parâmetros são considerados:



**Figura 3.** Etapas da validação de um método analítico.

- **Exatidão:** representa o grau de concordância entre um valor medido e um valor tido como valor verdadeiro. A exatidão expressa o erro relativo da medida, a partir da Equação 1:

$$E_R = (X_D - X_V / X_D) \times 100 \quad (1)$$

em que  $X_V$  é o valor verdadeiro, e  $X_D$  é o valor determinado.

- Linearidade: expressa a concordância entre os resultados obtidos por um determinado método para um dado parâmetro, como a absorvância, e a concentração do analito, em uma dada faixa de concentração. O coeficiente de correlação linear ( $r$ ), calculado pela equação de regressão linear, é utilizado para indicar se o modelo matemático é adequado. Ou, ainda, pode-se utilizar o coeficiente de determinação  $r^2$ , que quanto mais próximo de 1 (um) maior a linearidade da reta representada pela Equação 2.

$$y_i = a + bx_i \quad (2)$$

em que  $a$  é o intercepto da reta, e  $b$ , o seu coeficiente de inclinação.

- Limite de detecção e limite de quantificação: o  $LD$  para um método analítico pode variar em função do tipo de amostra, sendo definido como a concentração mínima de uma substância medida e declarada com 95% ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero. Existem várias formas de se calcular o  $LD$ , mas a recomendação é que sejam feitas ao menos sete replicatas do branco no cálculo. Já o  $LQ$  é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão; pode ser considerado como o valor médio das leituras do branco adicionando-se 5, 6 ou 10 vezes o desvio-padrão (apresentado mais à frente) (INMETRO, 2010). As Equações 3 e 4 comumente utilizadas na determinação de  $LD$  e  $LQ$  são:

$$LD = 3,3 \frac{s}{S} \quad (3)$$

$$LQ = 10 \frac{s}{S} \quad (4)$$

em que  $s$  é o desvio-padrão da média, e  $S$  é a inclinação da curva de calibração (ou  $b$  na Equação 2).

- **Precisão:** grau de concordância entre indicações ou valores medidos, obtidos por medições repetidas, no mesmo objeto ou em objetos similares, sob condições especificadas. É geralmente expressa na forma numérica por meio de medidas de dispersão como o desvio-padrão, a variância ou o coeficiente de variação, sob condições de medição especificadas (recuperação, repetitividade ou reprodutividade).
- **Sensibilidade ou sensibilidade:** é a medida da habilidade em discriminar entre pequenas diferenças na concentração de um analito. Dois fatores limitam a sensibilidade: a inclinação da curva analítica e a reprodutibilidade. Para dois métodos que tenham a mesma precisão, aquele que tem a curva analítica mais inclinada será o mais sensível; se as curvas analíticas forem iguais, será mais sensível aquele que exibir maior precisão.

$$\Delta C_A = \Delta S_A / k_A \quad (5)$$

em que  $\Delta S_A$  é o menor incremento no sinal que pode ser medido (a menor diferença é a concentração do analito que pode ser detectada), e  $k_A$  é a constante de proporcionalidade a ser medida pela Equação 2 do Capítulo 3.

- **Seletividade:** propriedade de um sistema de medição, segundo a qual o sistema fornece valores medidos para um ou vários mensurandos (grandeza que se pretende medir), tal que os valores de cada mensurando sejam independentes uns dos outros. Caso o método escolhido não apresente seletividade, os componentes da matriz causarão interferência no desempenho da medição. A avaliação da seletividade de um método envolve ensaios com padrões ou materiais de referência, amostras com e sem o analito, e avaliação da eficiência na determinação do analito na presença de interferentes – se  $S$  é igual à unidade significa que o método é seletivo para o analito.

$$S = K_A(C_A + K_{A,I}C_I) \quad (6)$$

em que  $K_A$  é o coeficiente de sensibilidade do analito (calculado a partir da Equação 5),  $C_A$  é a concentração do analito,  $K_{A,I}$  é o coeficiente de seletividade, e  $C_I$  é a concentração do interferente.

- Robustez: mede a sensibilidade de um método frente a pequenas variações nas condições de análise. Um método diz-se robusto quando se mostra praticamente insensível a essas variações. Logo, quanto maior a robustez, maior a confiança do método relacionada à precisão – o coeficiente de variação, a ser tratado mais à frente, pode expressar esse parâmetro.

Cabe tratar à parte a importância da precisão e de seus modos de medida na Química Analítica, tomando-se uso do principal, que é o desvio-padrão. Uma medida da precisão dos dados pode ser obtida pelo desvio-padrão da população ( $\sigma$ ); ou, o que é mais comum, pelo desvio-padrão da média ( $s$ ) (INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION, 1993).

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (7)$$

em que

$x_i$  é o valor de uma determinada medida;

$\bar{x}$  é a média aritmética dos valores das medidas ( $\bar{x} = \sum x_i/n$ );

$n$  é o número de medidas realizadas.

O coeficiente de variação, ou desvio-padrão relativo, é útil para se acompanhar a precisão relativa das medidas:

$$CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (8)$$

O intervalo de confiança da média (ICM) é de grande utilidade quando se quer expressar o intervalo de confiança de uma medida, aspecto relevante na elaboração de um laudo analítico:

$$ICM = \bar{x} \pm t_{n-1} \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (9)$$

em que

$\bar{x}$  é a média aritmética dos valores das medidas ( $\bar{x} = \sum xi/n$ );

$n$  é o número de medidas realizadas;

$s$  é o desvio-padrão da média (Equação 7);

$t_{n-1}$  é o valor crítico tabelado da distribuição de Student (tratado no item Comparações com resultados obtidos por outros métodos).

Outra figura de mérito a ser também tratada à parte é a porcentagem de recuperação, que é importante para a determinação da eficiência de um método de extração, com o seu valor podendo variar entre 70% e 120%:

$$\%R = (C_i - C_f / C_i) \times 100 \quad (10)$$

em que

$C_i$  é a concentração inicial adicionada do padrão à matriz, sem traços do analito;

$C_f$  é a concentração final determinada na amostra (matriz + padrão) após a adição de uma concentração conhecida do padrão, e após a aplicação do método de extração.

A qualquer medida que executamos existem erros ou incertezas associadas. A palavra erro pode ser entendida de duas formas distintas: pode se referir à diferença entre um valor medido e um valor conhecido, ou relacionado à incerteza estimada associada a uma medida ou a um experimento. Dessa forma, o erro pode ser classificado como: aleatório ou indeterminado, sistemático ou determinado, e grosseiro.

- Os erros aleatórios existem em toda medida, não podendo ser totalmente eliminados, porque são provocados por variáveis incontroláveis no processo de medida. Esses erros afetam a precisão dos resultados.

- Os erros sistemáticos têm uma causa definida, sendo da mesma ordem de grandeza para replicatas de uma medida feita de forma semelhante. Podem ser, por exemplo, decorrentes da falta de calibração de um equipamento de análise. Esses erros afetam a exatidão dos resultados.
- Os erros grosseiros são normalmente de grande magnitude, causados por falha humana. Esses erros levam a valores anômalos que diferem significativamente dos demais valores replicados, existindo vários testes estatísticos para identificar esse tipo de erro, como o coeficiente de variação.

## Estudos interlaboratoriais

A participação de um laboratório de análises ambientais em estudos interlaboratoriais pode comprovar se a sua metodologia adotada está consolidada para determinado tipo de análise, com parâmetros de controle bem desenvolvidos e definidos.

### Avaliação do desempenho

A norma ISO/IEC 17025 (INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION, 2005) recomenda que a técnica usada para a determinação do desempenho interlaboratorial de um método seja uma das seguintes ou uma combinação destas.

#### **Calibração com o uso de materiais ou padrões de referência**

O material de referência é suficientemente homogêneo e estável em relação a determinadas propriedades físicas ou químicas, e é preparado para se adequar a uma utilização pretendida numa medição ou num exame de propriedades qualitativas, devendo vir acompanhado de uma



documentação emitida por um organismo com autoridade, a qual fornece um ou mais valores de propriedades especificadas com as incertezas e as rastreabilidades associadas, chamado nesse caso de material de referência certificado. Já o padrão de referência é utilizado para a calibração de outros padrões de grandezas do mesmo tipo em um laboratório.

### Comparações com resultados obtidos por outros métodos

A eficiência do método em desenvolvimento pode ser verificada comparando os resultados deste com resultados de um método normalizado, por meio de testes estatísticos (INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION, 1994a).

Um exemplo é o teste *t de Student* utilizado para comparar a média de uma série de resultados com um valor de referência, ou as médias de dois conjuntos de resultados, dentro de um determinado nível de confiança. O valor encontrado é comparado com o valor tabelado de *t*, devendo o primeiro aproximar-se o máximo possível do segundo para a validação do método proposto.

$$t_{calc} = \frac{|\mu - \bar{x}| \sqrt{n}}{s} \quad (11)$$

em que

$\bar{x}$  é a média aritmética de valores do conjunto;

$\mu$  é o valor de referência, que pode ser substituído pela média de outro conjunto de dados;

$n$  é o número de medidas;

$s$  é o desvio-padrão da média.

A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de valores de *t* tabelados, em função do número de medidas realizadas e da probabilidade de acerto delas.

**Tabela 1.** Valores para o parâmetro *t de Student*, em função do número de determinações, para 95% e 99% de probabilidade.

Grau de liberdade (n - 1)	95% de probabilidade	99% de probabilidade
1	12,71	63,66
2	4,30	9,93
3	3,18	5,84
4	2,78	4,60
5	2,57	4,03
6	2,45	3,71
7	2,37	3,50
8	2,31	3,36
9	2,26	3,25
10	2,23	3,17
∞	1,96	2,58

Fonte: Baccan et al. (2001).

Já a comparação de resultados de dois diferentes métodos ou a comparação de resultados de dois diferentes laboratórios pode se dar por meio do teste *F*:

$$F = \frac{sx^2}{sy^2} \tag{12}$$

em que *s* é o desvio-padrão da média referente a cada conjunto de medidas (*x* ou *y*).

O maior valor de *s* é sempre utilizado no numerador, de forma que o valor de *F* será sempre maior que a unidade. O valor encontrado é, então, comparado com o valor tabelado de *F*, considerando os graus de liberdade de cada conjunto de dados. Para ser considerado igualmente eficiente, o valor encontrado tem que ser menor que o valor tabelado. A Tabela 2

apresenta valores de  $F$  para uma probabilidade de exceção de somente 5% dos casos.

**Tabela 2.** Valores para  $F$  ao nível de 5% de probabilidade, em função do número de graus de liberdade do denominador e do numerador.

Grau de liberdade (denominador)	Grau de liberdade (numerador)						
	3	4	5	6	12	20	$\infty$
3	9,28	9,12	9,01	8,94	8,74	8,64	8,53
4	6,59	6,39	6,26	6,16	5,91	5,80	5,63
5	5,41	5,19	5,05	4,95	4,68	4,56	4,36
6	4,76	4,53	4,39	4,28	4,00	3,87	3,67
12	3,49	3,26	3,11	3,00	2,69	2,54	2,30
20	3,10	2,87	2,71	2,60	2,28	2,12	1,84
$\infty$	2,60	2,37	2,21	2,10	1,75	1,57	1,00

Fonte: Baccan et al. (2001).

### Comparações interlaboratoriais

São realizadas análises do mesmo tipo de amostra por vários laboratórios. O objetivo é verificar se o resultado obtido pelo laboratório que está desenvolvendo o método é reprodutível (THOMPSON et al., 2002).

### Avaliação sistemática dos fatores que influenciam o resultado

É importante que se tenha um bom conhecimento do processo de medição para avaliar quais as possíveis fontes de interferência no resultado final, devendo ser feita, idealmente, de forma contínua.

## Avaliação da incerteza dos resultados gerados

De acordo com o Vocabulário Internacional de Metrologia, a incerteza de uma medição é um parâmetro associado ao resultado que caracteriza a dispersão dos valores obtidos em torno da média, já que a todo processo de medição existem incertezas associadas (INMETRO, 2009). A incerteza total ou incerteza padrão combinada,  $u$ , é a soma das incertezas geradas pelos diversos componentes do processo de medição, cada um deles expresso com um desvio-padrão. Estabelecido um grau de confiança, determina-se a incerteza combinada expandida,  $U$ , por meio do critério do intervalo de confiança, utilizando-se um fator de abrangência,  $k$ . Na maioria das vezes, usa-se  $k = 2$ , correspondente ao nível de confiança de aproximadamente 95% (OLIVIERI et al., 2006). A incerteza de medição não deve ser confundida com o erro. O erro é definido como a diferença entre o valor medido e o valor verdadeiro do mensurando.

$$u = U / k \quad (13)$$

## Controle de métodos validados

Após desenvolvimento e validação, o método analítico necessita de um controle permanente. O controle de métodos é de extrema relevância, pois permite verificar a necessidade de uma revalidação. Em termos gerais, uma revalidação deve ser realizada caso surja uma das seguintes situações: introdução de novo método analítico no lugar do anteriormente validado; troca de um determinado reagente por outro de marca diferente que possui especificações de pureza e qualidade inferiores; manutenção preventiva ou corretiva em instrumento utilizado na metodologia, alterando as configurações técnicas originais do fabricante; alterações na concentração de trabalho do método analítico; e alterações não previstas em parâmetros do método analítico no ensaio de robustez original (INTERNATIONAL

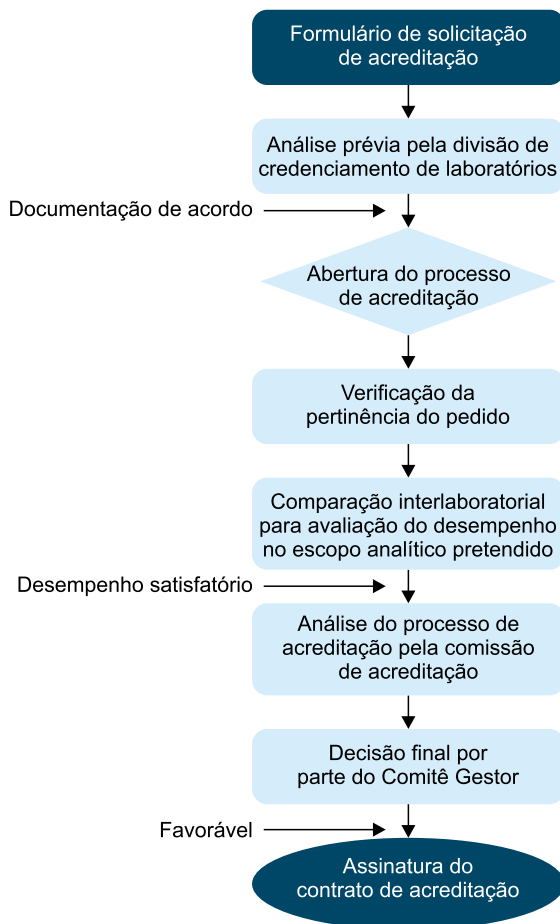
STANDARD ORGANIZATION, 1994b). A utilização novamente das figuras de métodos descritas anteriormente é imprescindível para tal controle metodológico.

### **Acreditação de um laboratório de análises ambientais**

A acreditação de um laboratório de análises ambientais visa garantir a confiabilidade de seus resultados emitidos frente a parâmetros de qualidade estabelecidos e avaliados por um organismo acreditador, reconhecido para tal. Ela é requerida para que uma agência ou um órgão oficial aceite seus resultados.

Na atualidade, a acreditação é uma das principais exigências para a atuação de um laboratório de análises ambientais, tendo-se em vista que ela atesta a qualidade, já que o laboratório acreditado atende à norma ISO/IEC 17025 (INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION, 2005). Existem casos em que as Boas Práticas de Laboratório também devem ser consideradas no processo acreditatório, como para estudos de liberação de agrotóxicos; porém, esse não é o foco principal das análises ambientais. Portanto, a acreditação segundo a norma ISO/IEC 17025 (INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION, 2005) deve ser o mote da qualidade dos laboratórios que realizam análises ambientais.

A Figura 4 descreve, de um modo simplificado, um processo de acreditação que pode se aplicar, entre outros tipos de análises, às ambientais. Note que a acreditação ocorre para um escopo analítico pré-definido. Ou seja, o fato de o laboratório ser acreditado em análises de hidrocarbonetos poliaromáticos em solo não significa que, por exemplo, ele esteja acreditado para realizar análises de agrotóxicos organofosforados na mesma matriz; caso não seja, ele deverá solicitar nova acreditação para atender ao segundo caso.



**Figura 4.** Fluxograma simplificado de um processo de acreditação para um laboratório de análises ambientais.

Fonte: elaborado a partir de procedimentos de acreditação estabelecidos pelo INMETRO (2012).

## Referências

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C. de; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química analítica quantitativa elementar**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. 308 p.

INMETRO. **DOQ-CGCRRE-008**: orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. Rio de Janeiro, 2010. 20 p.

INMETRO. **Vocabulário internacional de metrologia**: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2008). Rio de Janeiro, 2009. 78 p.

INMETRO. **Sobre acreditação de laboratórios**. Disponível em: <[http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/sobre\\_lab.asp](http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/sobre_lab.asp)>. Acesso em: 15 jul. 2012.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION (ISO). **ISO 3534-1**: statistics – vocabulary and symbols: part 1: probability and general statistical terms. Geneva, 1993. 53 p.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION (ISO). **ISO 5725-3**: accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results: part 3: intermediate measures of the precision of a standard measurement method. Geneva, 1994a. 25 p.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION (ISO). **ISO 5725-2**: accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results: part 2: basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. Geneva, 1994b. 42 p.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION (ISO). **ISO/IEC 17025**: general requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Geneva, 2005, 28 p.

OLIVIERI, A. C.; FABER, N. M.; FERRÉ, J.; BOQUÉ, R.; KALIVAS, J. H.; MARK, H. Uncertainty estimation and figures of merit for multivariate calibration. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 78, p. 633-661, 2006.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. The international harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 74, p. 835-855, 2002.

VALIDATION of analytical procedures: text and methodology. Geneva: ICH: IFPMA, 1996. 8 p.

## Capítulo 5

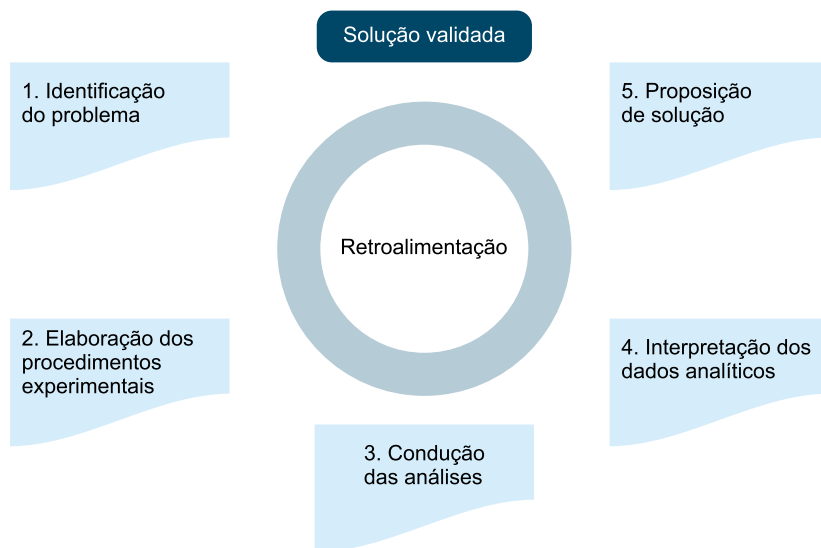
# Aplicações analíticas em poluição ambiental

O controle e o monitoramento ambiental normalmente requerem o uso de análises químicas que possam abranger um grande número de amostras a um baixo custo. Por outro lado, estudos mais refinados que buscam o entendimento dos mecanismos envolvidos na dinâmica de um determinado poluente no meio já necessitam análises químicas de complexidade e custos mais elevados. Assim, têm-se dois conjuntos de abordagem analítica, que seguem etapas pré-estabelecidas e validadas, como pode ser observado na Figura 1. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) geralmente influenciam de uma forma direta na aplicação de cada abordagem: no primeiro caso, o LQ possui maior relevância, enquanto no segundo caso é o LD.

No Capítulo 1, discutiu-se que a condução ou execução de uma análise química para fins ambientais segue um procedimento genérico constituído por amostragem, separação, detecção (ou medida), finalizando com a interpretação dos resultados obtidos. Essas etapas constituem as operações envolvidas no processo analítico, e todas são de grande importância, tanto na aplicação de uma técnica analítica clássica, quanto na aplicação de uma técnica instrumental. Desse modo, antes de discorrer acerca da aplicação de técnicas e métodos, é pertinente considerar essas operações segundo seu status ou sua implicação na análise, bem como a necessidade de conhecimento técnico-científico envolvida na execução de cada uma. A Tabela 1 apresenta essas informações demonstrando a correlação entre elas, a partir de comentários retirados de Laitinen e Harris (1975).

A correlação direta entre as informações apresentadas demonstra que tais operações devem ser executadas com cuidado por profissionais com o devido domínio de conhecimento no tema.





**Figura 1.** Fluxograma da abordagem analítica a ser aplicada na solução de problemas decorrentes da poluição química; note que a figura propõe uma retroalimentação de informações.

**Tabela 1.** Correlação entre as características das operações envolvidas nos processos analíticos.

Operação	Status	Necessidade
Amostragem	Operação complexa	Conhecimentos de estatística
Separação	Operação dispendiosa (quando necessária)	Conhecimentos de físico-química ou equilíbrio químico
Medida	Operação fim da análise	Conhecimentos do fundamento técnico-científico da medida e de sua aplicação
Avaliação de dados	Operação frequentemente negligenciada	Conhecimentos de estatística de físico-química, equilíbrio químico, bioquímica ou de microbiologia

Fonte: modificado a partir de Latinen e Harris (1975).

Também, segundo Laitinen e Harris (1975), para a escolha de uma técnica analítica, seja ela clássica ou instrumental, devem ser levados em conta os seguintes aspectos técnicos e econômicos:

- O analito de interesse e suas características físico-químicas (solubilidade,  $pK_a$ , especiação, etc.).
- A matriz analítica ao qual o analito encontra-se sorvido (água, ar, solo, sedimento, fluido biológico, planta, resíduos industriais, etc.) e seu estado físico (sólido, líquido ou gasoso).
- Necessidade de obtenção do resultado em curto, médio ou em longo período de tempo.
- Existência de método analítico desenvolvido e/ou validado que atenda aos limites de detecção ou de quantificação exigidos por lei para o analito.
- Impacto gerado pelo resultado analítico (ex.: liberação de água tratada ou monitoramento de um efluente).
- Robustez da técnica, com baixo desvio-padrão dos resultados, independentemente das condições de uso.
- Técnica destrutiva ou não destrutiva.
- Resposta analítica satisfatória.
- Custo por análise.

É sempre importante ter em conta os aspectos toxicológicos e ocupacionais ao se aplicar um procedimento analítico, já que compostos químicos geralmente oferecem um risco potencial a quem os manuseia. Portanto, deve-se ter o cuidado em implantar os procedimentos de segurança necessários e, acima de tudo, ter o cuidado de segui-los.

A Tabela 2 detalha os critérios operacionais envolvidos na escolha da técnica analítica, visando à otimização de esforços. Esses dados deverão ser cruzados entre si de forma a possibilitar a definição da técnica e de um

método analítico mais adequado para cada caso, já que não é objeto deste livro discorrer sobre essa metodologia, visto que em muitos casos ela passa a ser intuitiva. Essas informações podem ser tomadas como uma extensão dos comentários feitos no item Desenvolvimento de um método analítico do Capítulo 4 a respeito de desenvolvimento de um método.

A localização do analito na matriz (superfície ou interior) e o estado físico da amostra (analito mais matriz) definem a técnica de extração a ser utilizada. A quantidade de amostra, sua constituição, o tipo de informação buscada (em nível atômico ou molecular) e seu uso (quantitativo ou qualitativo) definem a técnica de detecção. A concentração do analito tem influência direta tanto sob a técnica de extração, quanto sob a técnica de detecção. A partir dessas considerações, os seguintes conjuntos de técnicas poderão ser aplicados:

- Titrimetria: na determinação de íons, principalmente por meio de reações de complexação, neutralização ou oxirredução, implicando na mudança de coloração da solução, como no caso de determinação de cátions metálicos em efluentes por titulação.
- Gravimetria: na determinação de íons por meio de reações de complexação, precipitação e oxirredução, com a posterior secagem e pesagem da massa do composto formado, como no caso da determinação de ânions em efluentes; para o caso de resíduos, como cinzas, procede-se somente à evaporação da água e posterior pesagem do sólido obtido; na termogravimetria e análise elementar, faz-se uso de combustão e pirólise.
- Eletroquímica: na determinação de estados de oxidação de metais, quantificação de compostos orgânicos e inorgânicos, polares e não polares, como contaminantes em efluentes residuais de processos de produção.

**Tabela 2.** Critérios a serem considerados para a escolha de uma técnica e de um método analítico.

### **Critérios operacionais**

#### **Localização do analito**

- Amostra componente da estrutura do material de interesse
- Amostra da superfície ou sob a superfície do material de interesse

#### **Estado físico da amostra**

- Gás
- Gás dissolvido em solvente líquido apropriado
- Líquido (incluindo líquido dissolvido em solvente líquido)
- Sólido (incluindo sólido com gás adsorvido sob a superfície)
- Sólido (dissolvido em solvente líquido apropriado)

#### **Quantidade de amostra**

- Macro ( $> 1$  mg)
- Micro ( $\leq 1$  mg)

#### **Pureza estimada da amostra**

- Composto ou elemento puro ( $> 99\%$  m/m)
- Mistura simples de até 6 componentes principais

#### **Destino da amostra**

- Análise destrutiva
- Análise não destrutiva

#### **Informação elementar**

- Análise total (elemento presente na amostra em todas as formas químicas)
- Especiação (determinação de estados individuais de oxidação)
- Análise isotópica ou de massa

#### **Informação molecular**

- Compostos presentes na amostra
- Espécies iônicas poliatômicas presentes na amostra
- Análise de grupos funcionais
- Determinação do peso molecular
- Análise estrutural e estereoquímica
- Propriedade física

#### **Tipo de análise**

- Análise quantitativa
- Análise qualitativa

#### **Concentração do analito**

- Determinação do componente principal ( $> 10\%$  m/m)
- Determinação do componente minoritário ( $10\%$  m/m a  $0,1\%$  m/m)
- Determinação de componente-traço ( $1$  mg L<sup>-1</sup> a  $1.000$  mg L<sup>-1</sup> ou  $0,0001\%$  m/m a  $0,1\%$  m/m)
- Determinação de componente ultratraço ( $< 1$  mg L<sup>-1</sup> ou  $< 0,0001\%$  m/m)

- Espectroscopia e espectrometria: na identificação e quantificação de compostos orgânicos e inorgânicos, polares e não polares, como metais em águas e solos.
- Cromatografias (líquida e gasosa): na identificação e quantificação de compostos orgânicos (voláteis, semivoláteis e não voláteis) e inorgânicos, polares e não polares, como hidrocarbonetos em águas – técnicas de separação acopladas às técnicas instrumentais de detecção, ou hifenização.

No próximo item, são descritos exemplos da aplicação dessas técnicas para análise de poluentes nas matrizes água, ar, solo, sedimento e resíduos sólidos, as quais são de relevante importância no monitoramento da qualidade do meio ambiente em que vivemos.

## Análises de águas subterrâneas e superficiais

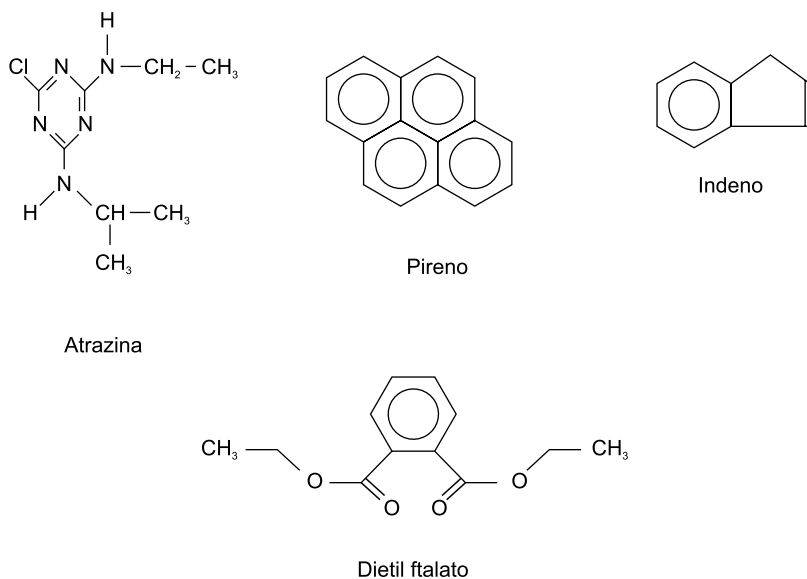
Tomando-se como exemplo métodos analíticos da Agência Norte-Americana do Meio Ambiente (*Environmental Protection Agency* – EPA), que é uma das principais fontes mundiais de referência metodológica, pode-se fazer um breve estudo de caso acerca de cada um deles.

### Determinação de compostos orgânicos em água potável por extração sólido-líquido e cromatografia gasosa com coluna capilar com detector de espectrometria de massas (Método EPA 525.2)

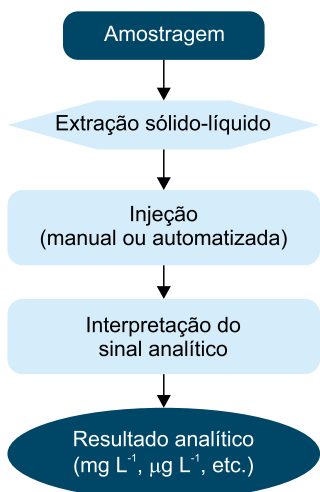
Este método (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1995) é indicado para a análise de um grande número de compostos organoclorados, organonitrogenados e organofosforados,

principalmente agrotóxicos (aldrin, atrazina, clordanos, endosulfan, nitrotoluenos, etc.), ftalatos e alguns hidrocarbonetos poliaromáticos (pireno, indeno); alguns exemplos dessas estruturas são apresentados na Figura 2. De uma forma simplificada, o fluxograma da Figura 3 ilustra o procedimento experimental a ser aplicado.

Na etapa inicial do processo analítico, que é a amostragem, um determinado volume de água (1 L) é coletado em frasco âmbar e refrigerado a cerca de 4 °C em ausência de luz. Cloreto de sódio e ácido clorídrico são adicionados para evitar a degradação química ou microbiológica dos analitos. A seguir, o volume de amostra é passado por um cartucho ou disco contendo uma matriz sólida com uma fase orgânica C<sub>18</sub> quimicamente ligada, que levará à extração sólido-líquido, com os analitos sendo retidos na fase sólida. Os analitos são eluídos com o uso de solventes orgânicos (mistura de acetato de etila e cloreto de metileno) e concentrados por evaporação dos



**Figura 2.** Moléculas de analitos possíveis de serem quantificados pelo Método 525.2 da EPA.



**Figura 3.** Fluxograma simplificado de aplicação da cromatografia líquida de alta eficiência, com detector de espectrometria de massas na análise de compostos orgânicos em água potável.

solventes até o volume mínimo possível para a injeção no cromatógrafo (automática ou manual). Os analitos são separados em coluna capilar de sílica fundida (fase estacionária), utilizando-se um gás de arraste, como o nitrogênio, como a fase móvel. Em seguida, são detectados e quantificados por um espectrômetro de massas que mede a razão  $m/z$ , comparando os tempos de retenção e intensidades medidos com os valores da curva de calibração, sob as mesmas condições de medida.

Utiliza-se um composto que possua uma estrutura química similar à dos analitos, a uma concentração conhecida, e que possa manter-se estável, sem interação com matriz e solventes, de modo a permitir o monitoramento da qualidade dos resultados gerados, como a porcentagem de recuperação da etapa de extração. Tal composto é conhecido como *surrogate* (substituto em inglês). As curvas de calibração, a serem utilizadas na quantificação da concentração, são montadas utilizando-se o método da adição de padrões internos para cada analito de interesse.

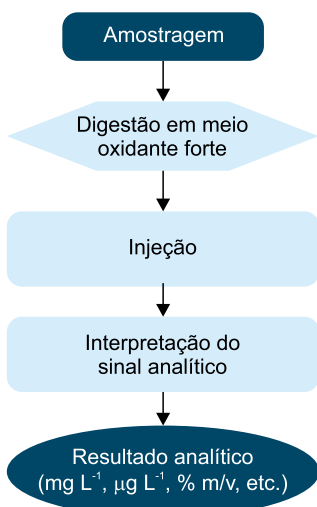
**Sugestões de otimização:** redução do volume representativo da amostra, redução do volume de solventes orgânicos e maior tempo de uso

dos cartuchos de  $C_{18}$ . Tais otimizações refletirão em um menor impacto ambiental do método analítico, menor risco ocupacional ao analista e diminuição de custos.

## Determinação de mercúrio em água pela espectrometria de absorção atômica com vapor frio (Método EPA 245.1)

Este método (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1994a) é indicado para a análise da concentração total de mercúrio presente na amostra, representada pela soma da concentração da espécie orgânica (acetato de metoxietilmercúrio) e da concentração da espécie inorgânica (cloreto de mercúrio). A Figura 4 ilustra as etapas de aplicação do método.

Um volume adequado de água deve ser coletado, preferencialmente, em frasco âmbar (1 L, por exemplo), seguido da adição de ácido nítrico, que é o agente de preservação, até que se alcance um valor do  $\text{pH} < 2$ . Deve-se



**Figura 4.** Fluxograma simplificado de aplicação da espectrometria de absorção atômica com vapor frio, na análise de espécies de mercúrio em águas.



ter muito cuidado com possíveis resíduos de mercúrio presentes em frascos e vidrarias, de modo a se evitar contaminações cruzadas que poderão levar à determinação de uma concentração superestimada. Uma alíquota da amostra de água é digerida em solução diluída de permanganato de potássio/persulfato de potássio e oxidada por 2 horas a 95 °C. O mercúrio presente na solução oxidante é reduzido a  $Hg^0$  pela adição de cloreto de estanho e medido pela técnica do vapor frio. A curva de calibração a ser utilizada pode ser construída com o uso de pontos únicos, ou seja, para cada concentração há uma intensidade de sinal correspondente, a partir de um padrão primário.

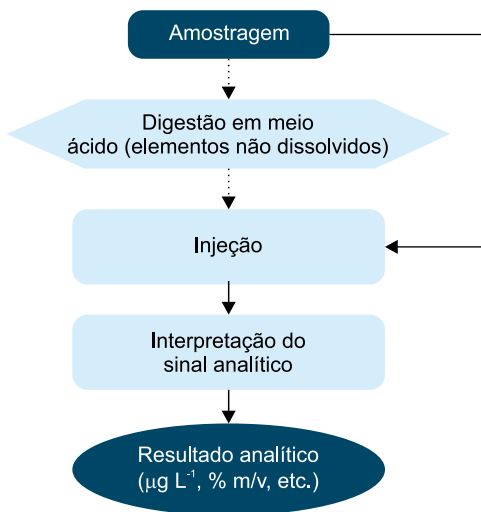
Como já comentado, são necessários cuidados especiais para evitar contaminação cruzada. Esse controle pode ser feito com o uso do branco de laboratório, que é uma amostra de água destilada mantida nas mesmas condições da amostra coletada, porém sem nenhuma presença de mercúrio. A presença de interferentes também deve ser cuidadosamente avaliada.

**Sugestões de otimização:** redução do volume representativo da amostra (alíquota para oxidação), redução de massa e volume de reagentes, principalmente de ácidos, e redução no volume de água destilada. Tais otimizações refletirão em um menor impacto ambiental do método analítico, menor risco ocupacional ao analista e diminuição de custos.

## Determinação de metais, semimetais e não metais por plasma indutivamente acoplado – espectrometria de massas (Método EPA 6020A)

Este método (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998) pode ser aplicado na análise de um grande número de elementos metálicos, semimetálicos e não metálicos em águas, em concentrações abaixo de  $\mu g L^{-1}$ : alumínio, antimônio, arsênio, bário, berílio, cádmio, cálcio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, ferro, magnésio, manganês, mercúrio, níquel, potássio, prata, selênio, sódio, telúrio, vanádio e zinco.

Uma grande facilidade da técnica é que, se o elemento estiver em uma forma solúvel em água, este não necessita passar por digestão ácida, o que otimiza a operação, conforme pode-se observar na Figura 5.



**Figura 5.** Fluxograma simplificado de aplicação de plasma indutivamente acoplado – espectrometria de massas para a análise de metais, semimetais e não metais em águas.

Essa determinação multielementar pode ser estendida a outras matrizes ambientais, não somente à água, o que torna o método de larga aplicabilidade em análises ambientais.

Os íons produzidos por um plasma indutivamente acoplado, no comprimento de onda da radiofrequência, são medidos por um espectrômetro de massas. As espécies dos átomos de interesse presentes no meio aquoso são nebulizadas, e o aerossol resultante é transportado para dentro da chama do plasma, tendo-se o argônio de alta pureza (99,99%) como o gás de arraste. A chama pode atingir temperaturas em torno de 10.000 °C. Os íons produzidos em alta temperatura são transportados pelo gás e introduzidos no espectrômetro de massas. Esses íons produzidos no plasma são classificados de acordo com sua razão massa/carga ( $m/z$ ) e quantificados com um

sistema multiplicador de elétrons. Os interferentes deverão ser avaliados, e as devidas correções aplicadas, o que poderá incluir compensação ou correções de fundo para a contribuição ao sinal por parte de íons oriundos do gás do plasma, reagentes e constituintes da matriz amostrada.

O método utiliza três tipos de brancos: o branco de calibração para a verificação da resposta dos pontos da curva de calibração; o branco de preparo, para o monitoramento de possíveis contaminantes ou interferentes advindos do preparo da amostra; o branco de lavagem, para monitorar a presença de possíveis contaminantes ou interferentes após a lavagem do sistema. Utilizam-se padrões internos (isótopos de elementos de características químicas similares aos dos analitos) para o controle de qualidade dos dados, e isótopos dos respectivos analitos para a calibração do espectrômetro.

Recomenda-se o uso de frascos de polietileno para a amostragem e estocagem das amostras, com a adição de ácido nítrico como conservante, até que se alcance um valor do pH < 2.

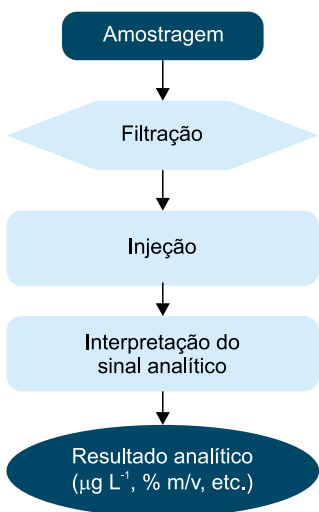
**Sugestões de otimização:** redução do volume representativo da amostra (alíquota para digestão, se necessária), redução de massa e do volume de reagentes, principalmente de ácidos, e redução no volume de água destilada utilizada. Tais otimizações refletirão em um menor impacto ambiental do método analítico, menor risco ocupacional ao analista e diminuição de custos.

## Determinação de acrilamida, acrilonitrila e acroleína por cromatografia líquida de alta eficiência (Método EPA 8316)

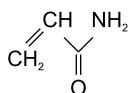
A utilização da cromatografia líquida de alta eficiência (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1994b) é amplamente difundida quando se quer analisar moléculas pequenas e solúveis em água.

Esse tipo de cromatografia líquida é definida como cromatografia em fase reversa, em que a fase móvel é polar, e a fase estacionária é não polar, geralmente octadecilsilano (C18). A aplicação dessa técnica é simples, como pode ser visto na Figura 6. Acrilamida, acrilonitrila e acroleína (Figura 7) são compostos polares que podem ser detectados, após a separação, no UV, por absorverem radiação em comprimento de onda acima de 200 nm.

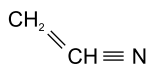
As amostras deverão ser coletadas e mantidas em frascos âmbar a uma temperatura de 4 °C ao abrigo da luz.



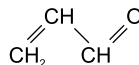
**Figura 6.** Fluxograma simplificado de aplicação da cromatografia líquida de alta eficiência na análise de compostos nitrogenados de cadeia pequena em águas.



Acrilamida



Acrilonitrila



Acroleína

**Figura 7.** Moléculas de compostos nitrogenados voláteis, as quais podem ser analisadas em águas com o uso da cromatografia líquida de alta eficiência com um detector de UV.

As curvas de calibração deverão ter, no mínimo, cinco pontos com diferentes concentrações, a partir da diluição de uma solução de padrão primário. Para o controle da qualidade dos resultados gerados, é utilizado o branco do método. Ou seja, um branco ao qual são aplicados todos os procedimentos de amostragem e preparo aplicados à amostra a ser analisada.

**Sugestões de otimização:** dado o pequeno volume da alíquota a ser utilizada na injeção (200  $\mu\text{L}$ ), uma redução no volume de amostra representativa e da fase móvel refletirá em um menor impacto ambiental do método analítico, menor risco ocupacional ao analista e diminuição de custos.

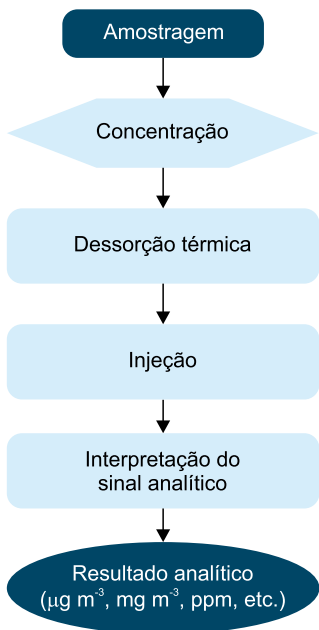
## Análises de ar

Assim como feito para a análise de águas, tomou-se um método analítico da Agência Norte-americana do Meio Ambiente (*Environmental Protection Agency* – EPA) como exemplo, para um breve estudo de caso acerca dele.

### Determinação de compostos orgânicos voláteis em ar por cromatografia gasosa – espectrometria de massas (Compêndio EPA TO-15)

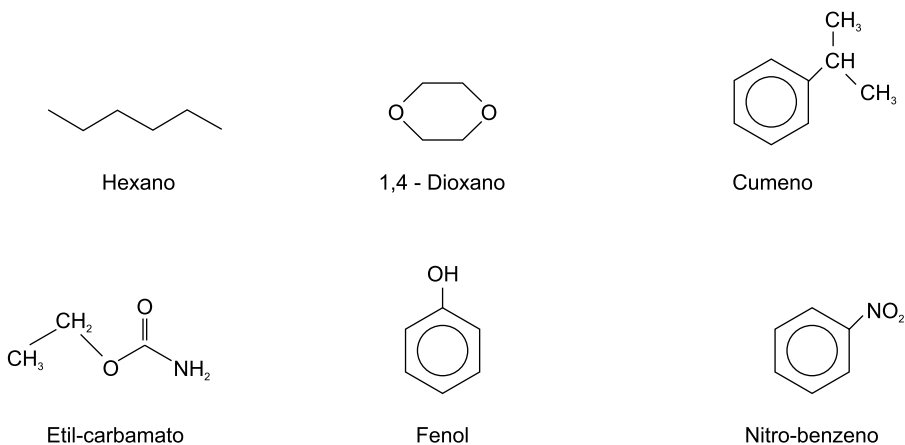
O uso da cromatografia gasosa para separação, seguida da espectrometria de massas (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1990) para a quantificação, permite a análise de um grande número de compostos que possuam ponto de ebulição compreendido entre  $-23,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  e pressão de vapor entre 380 mmHg e 0,22 mmHg, os quais são conhecidos como VOCs (do inglês *volatile organic compounds*). São abrangidas moléculas de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas, fenóis e polifenóis, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, organohalogenados, organonitrogenados, ésteres e éteres. A Figura 8 ilustra as etapas envolvidas

na aplicação do método, enquanto a Figura 9 apresenta estruturas moleculares de alguns compostos que podem ser analisados.



**Figura 8.** Fluxograma simplificado de aplicação da cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas para a análise de VOCs em ar.

A atmosfera é amostrada pela introdução do ar em um cartucho, ou cilindro de aço. Ambos os tipos de amostragem, em pressão subatmosférica ou pressurizada, usam um recipiente purgado, com a utilização de uma bomba para a ventilação. A amostragem pressurizada requer uma bomba adicional para produzir uma pressão positiva dentro do recipiente da amostra. A amostra de ar é coletada por um sistema de compressão dos componentes gasosos, com a regulação da velocidade e da duração da amostragem. Terminada a amostragem, o recipiente de aço é fechado e encaminhado para a análise em laboratório. Para a análise, a amostra é passada através de um recipiente preenchido com material multissorvente para a concentração, o qual segue para a dessorção térmica, por meio da passagem do gás de arraste (hélio



**Figura 9.** Moléculas de compostos orgânicos voláteis, as quais podem ser analisadas em ar com o uso da cromatografia gasosa com um detector de espectrometria de massas.

de alta pureza) a uma temperatura superior à do ponto de ebulição dos analitos. O gás de arraste, contendo os analitos, é injetado na coluna capilar de separação, tendo-se como fase estacionária 100% metil-silicone ou 95% metil-silicone/5% fenil, suportados em sílica fundida.

O espectrômetro de massas a ser utilizado possui um sistema quadrupolo linear de alta resolução, que pode ser operado tanto no modo *selective ion monitoring* (SIM) como no modo SCAN de varredura. No primeiro modo, monitora-se um determinado íon, enquanto, no segundo modo, monitora-se uma larga faixa de razão  $m/z$ . A interpretação do espectro de massas para picos individuais, os quais estejam presentes no cromatograma de íons totais, é examinado a respeito de um padrão de fragmentação de íons que corresponda aos VOCs de interesse, levando-se em conta a intensidade de íons primários e secundários obtidos pelos mecanismos de fragmentação. Para um dado VOC, a intensidade do seu fragmento primário oriundo da amostra é comparada com a resposta do sistema para o fragmento primário de quantidades conhecidas dele, estabelecendo a concentração desse analito na amostra. Um branco de método é recomendado para monitorar a qualidade dos dados gerados.

**Sugestões de otimização:** uma avaliação prévia das condições atmosféricas do meio de amostragem, como a velocidade do vento e a umidade do ar, entre outros aspectos, é fundamental para o planejamento adequado da amostragem, já que esta pode ser considerada a etapa mais crítica da análise, o que refletirá em um menor risco ocupacional para a equipe de coleta e na diminuição de custos.

## Análises de solo e de outras matrizes correlatas

Um método analítico aplicado em análise de poluentes em solo geralmente pode ser estendido às análises de sedimentos e lama, já que a diferença física entre as matrizes deve-se ao fato de que as últimas possuem um elevado teor de umidade. No entanto, têm-se matrizes analíticas de grande complexidade devido à composição química, formada por espécies inorgânicas e orgânicas. Portanto, o preparo e a extração dos analitos é uma etapa de fundamental importância para a confiabilidade do resultado analítico a ser obtido.

Assim como para as matrizes anteriormente abordadas, tomou-se um método da Agência Norte-Americana do Meio Ambiente como um exemplo de caso.

### Digestão ácida de sedimentos, lamas e solos para análise por espectrometria de absorção atômica e de emissão óticas (Método EPA 3050B)

Este método (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1996) de preparo e extração de metais, semimetais e não metais pode ser aplicado a três técnicas analíticas:

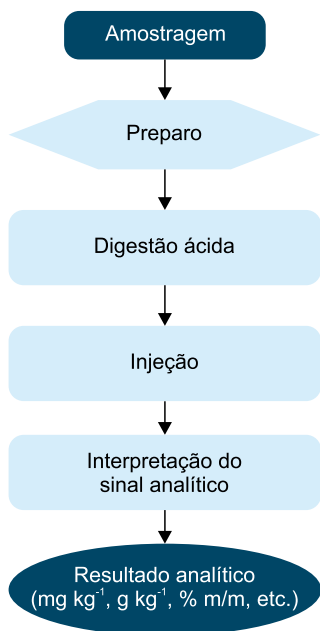


- Espectrometria de absorção atômica em chama: para alumínio, antimônio, bário, berílio, cádmio, cálcio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, ferro e vanádio.
- Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado: para magnésio, manganês, molibdênio, níquel, potássio, prata, sódio, tálio, vanádio e zinco.
- Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e plasma indutivamente acoplado – espectrometria de massas: para arsênio, berílio, cádmio, cromo, cobalto, ferro, chumbo, molibdênio, selênio e tálio.

Elementos analisados por espectrometria de absorção atômica também podem ser analisados por espectrometria de emissão ótica; porém, esta última é mais adequada para análise multielementar em virtude do fato de todos os elementos presentes na amostra serem excitados simultaneamente. Já a utilização do plasma como fonte de energia para a atomização, e posterior excitação do elemento, leva a menores limites de detecção, já que a população de átomos excitados é maior a altas temperaturas. A Figura 10 ilustra as etapas envolvidas na utilização desse método.

Para a digestão da amostra, uma alíquota representativa de 1 g a 2 g (úmida) ou 1 g (seca) é digerida com adições repetidas de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio. Para análises por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite ou plasma indutivamente acoplado – espectrometria de massas, a mistura digerida resultante tem seu volume reduzido por aquecimento e diluído com água ultrapura para um volume final de 100 mL. Para análises por absorção atômica em chama ou plasma indutivamente acoplado – espectrometria de emissão ótica, ácido clorídrico é adicionado à mistura anteriormente digerida, seguido de refluxo.

**Sugestões de otimização:** redução do volume representativo da amostra e da alíquota para digestão, redução de massa e do volume de reagentes, principalmente de ácidos, redução no volume de água destilada



**Figura 10.** Fluxograma simplificado de aplicação da digestão ácida na análise espectrométrica de elementos presentes em solo, lama e sedimento.

utilizada. Tais otimizações refletirão em um menor impacto ambiental do método analítico, menor risco ocupacional ao analista e diminuição de custos.

## Análises de resíduos sólidos

De uma maneira geral, métodos analíticos utilizados na análise de solos, sedimentos e lamas também podem ser aplicados aos resíduos sólidos. Contudo, deve-se considerar que resíduos sólidos, principalmente os industriais, constituem uma matriz analítica complexa, e muitas vezes desconhecida, em razão de uma constituição química significativamente heterogênea.

A norma NBR 10.005, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) (2004a), descreve os procedimentos para o preparo e a extração de analitos em amostras de resíduos sólidos por lixiviação. Tal extrato é

utilizado em análises posteriores que têm como objetivo classificar o resíduo como perigoso (Classe I) ou não perigoso (Classe II), segundo a norma NBR 10.004 (ABNT, 2004b). A primeira norma é aqui utilizada como exemplo de estudo de caso para esse tipo de matriz analítica.

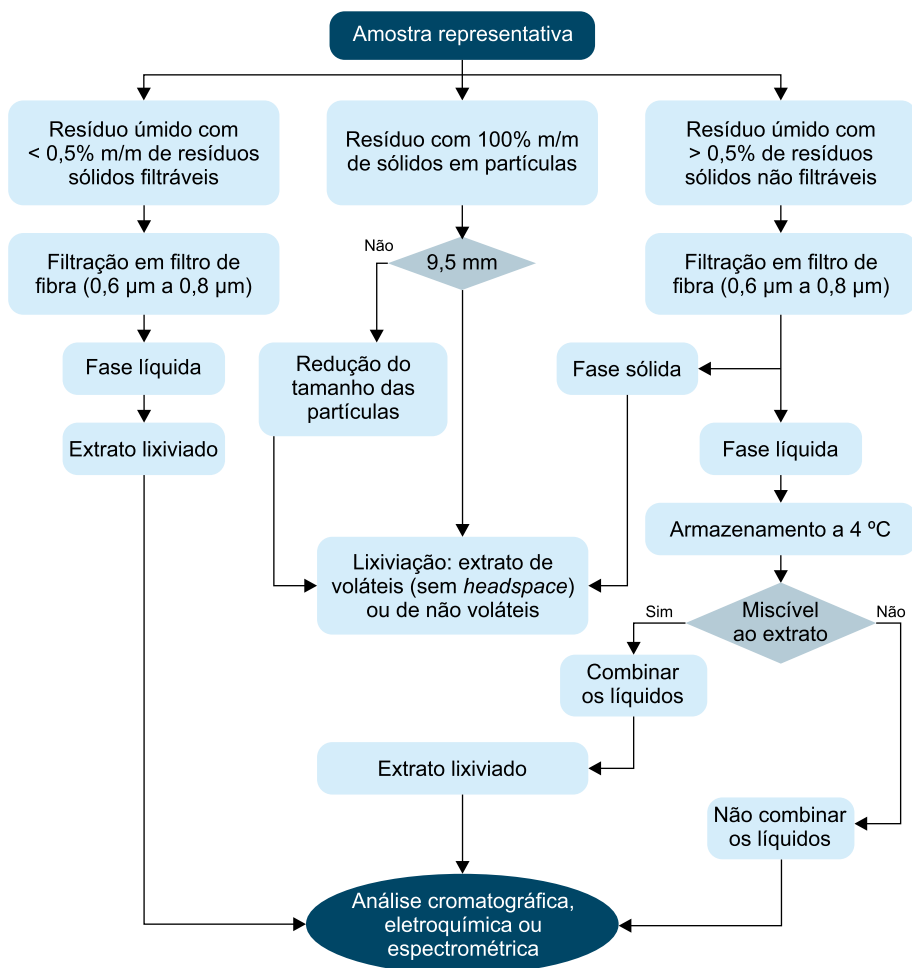
## Procedimento para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos (NBR 10.005)

A lixiviação é uma técnica de extração pela qual se realiza a transferência de massa de um composto orgânico ou inorgânico, presente no resíduo sólido, por meio de sua dissolução em uma solução extratora. Pode ser aplicada a compostos voláteis e não voláteis. A Figura 11 ilustra as etapas envolvidas em um processo de lixiviação de amostra.

Como pode ser notada, a lixiviação pode ser feita para dois conjuntos de compostos: os voláteis, majoritariamente orgânicos, e os não voláteis. Os primeiros possuem um baixo ponto de ebulição e uma elevada pressão de vapor, enquanto os não voláteis possuem um elevado ponto de ebulição e uma baixa pressão de vapor. Dessa forma, a extração do primeiro tipo de analito exige que o extrator não possua espaço vazio entre a solução extratora e a sua tampa. Esse espaço vazio é conhecido por *headspace*, onde moléculas volatilizadas se alojam, levando a um falso resultado analítico, já que não são coletadas para a análise da solução líquida.

A solução extratora para voláteis normalmente é preparada a partir da mistura e diluição de soluções de ácido acético glacial e hidróxido de sódio preparadas em água ultrapura – valor do pH próximo a 5. Já para os não voláteis, utiliza-se uma solução diluída de ácido acético glacial preparada também com água de alta pureza – valor do pH próximo a 3.

As técnicas analíticas a serem aplicadas dependerão dos analitos a serem determinados e de suas características físico-químicas. Aqui podem ser utilizadas as informações apresentadas nos itens anteriores sobre



**Figura 11.** Fluxograma da aplicação da extração por lixiviação na análise de resíduos sólidos.

Fonte: adaptado da NBR 10.005 (ABNT, 2004b).

análises de águas e solos. Compostos voláteis orgânicos são analisados preferencialmente por cromatografia gasosa; no entanto, alguns também podem ser analisados por cromatografia líquida de alta eficiência. Essa última técnica é bastante usada na análise de compostos orgânicos não

voláteis. Elementos metálicos, semimetálicos e não metálicos podem ser analisados por espectrometrias de absorção atômica ou de emissão ótica, além da espectrometria de massas. Íons podem ser analisados tanto por cromatografia líquida de troca iônica, quanto por voltametria cíclica, voltametria de onda quadrada ou polarografia.

**Sugestões de otimização:** redução da massa representativa da amostra e das alíquotas para extração; redução de massa e do volume de reagentes, principalmente de ácido; redução no volume de água destilada utilizada. Tais otimizações refletirão em um menor impacto ambiental do método analítico, menor risco ocupacional ao analista e diminuição de custos.

## O monitoramento analítico em tempo real

A necessidade de um monitoramento analítico em tempo real de lançamento de efluentes ou de processos de descontaminação levou à necessidade da criação de tecnologias que permitissem a realização de medidas *in situ*, ou seja, diretamente no sítio ou ponto de interesse durante a formação do analito, ao invés de análises realizadas em laboratório. A principal vantagem desse tipo de abordagem analítica em relação à tradicional, em que é realizada uma amostragem manual seguida do transporte e posterior análise em laboratório, é que análises realizadas *in loco* e *in situ* proporcionam maior rapidez para a tomada de ações corretivas e consequente ajuste dos processos monitorados. Por outro lado, a necessidade de se ter instrumentação analítica robusta, como os sensores eletroquímicos, de simples uso e automatizados, acaba limitando o número de parâmetros analíticos possíveis de serem analisados, além dos LD ou LQ. Porém, o contínuo desenvolvimento de novas tecnologias analíticas e de novos materiais certamente aumentará as possibilidades de obtenção de resultados, tanto em diferentes condições físico-químicas de trabalho, quanto para a identificação de diferentes espécies químicas.

Van Staden (1999) lista os principais aspectos a serem cuidadosamente considerados no planejamento metodológico de medidas em sistemas dinâmicos:

- Seleção das variáveis a serem medidas, como temperatura, condutividade elétrica, salinidade, pH, etc. – definição dos parâmetros analíticos.
- Estabelecimento de relação quantitativa entre as propriedades controláveis, como tempo e temperatura, atentando-se ao fato de que nem sempre existe uma relação direta entre elas.
- Definição dos locais de amostragem ou análise.
- Definição das frequências de medida e tempo de correlação do processo monitorado, sendo que para medidas contínuas deve ser definida a constante de tempo do sistema.
- Determinação do tempo de duração das medidas, o qual compreenderá a amostragem, a medida e o cálculo dos dados ( $t_{\text{decorrido}} = t_{\text{amostragem}} + t_{\text{medida}} + t_{\text{cálculo}}$ ).
- Definição dos limites de tolerância (inferior e superior) para as variáveis medidas, o que determinará a qualidade do processo a ser monitorado.
- Seleção da instrumentação adequada.
- Estabelecimento dos custos dos instrumentos e da manutenção destes.
- Definição da frequência de calibração dos instrumentos.
- Elaboração e avaliação dos custos das medidas, considerando-se também questões regulatórias.
- Estabelecimento da confiabilidade das medidas e da facilidade de sua obtenção.

Sendo feitas tais considerações, as médias in situ e in loco tornam-se uma ferramenta de grande auxílio para o controle de processos ambientais,

levando a um impacto bastante positivo na qualidade das soluções aplicadas para tratamento e remediação. Porém, deve-se ressaltar que esse tipo de abordagem não substitui a análise laboratorial convencional.

Um bom exemplo são as sondas multiparamétricas que permitem determinar em águas o valor do pH, a salinidade, o O<sub>2</sub> dissolvido, a corrente elétrica e o potencial redox.

## Referências

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10.004**: resíduos sólidos: classificação. São Paulo, 2004a. 71 p.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10.005**: procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. São Paulo, 2004b. 16 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Compendium method TO-15**: determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). 2. ed. Cincinnati, 1999. 67 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Method 245.1**: determination of mercury in water by cold vapor atomic absorption spectrometry. Cincinnati, 1994. 18 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Method 3050B**: acid digestion of sediments, sludges, and soils. Cincinnati, 1996. 12 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Method 6020A**: inductively coupled plasma-mass spectrometry. Cincinnati, 1998. 23 p.

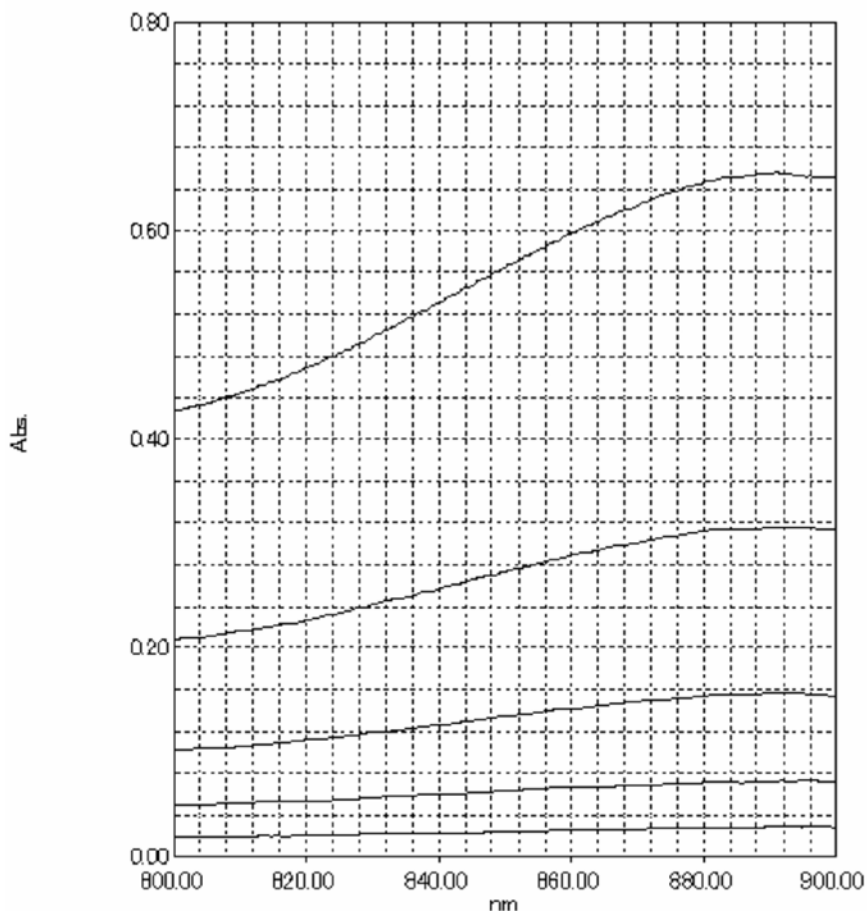
UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Method 8316**: acrylamide, acrylonitrile and acrolein by high performance liquid chromatography (HPLC). Cincinnati, 1994. 7 p.

LAITINEN, H. A.; HARRIS, W. E. **Chemical analysis**: an advanced text and reference. New York: McGraw-Hill, 1975. p. 1-4.

SETTLE, F. (Ed.). **Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1997. p. 10 e 147-160.

VAN STADEN, J. F. Analytical aspects of chemical process control: part 1: fundamentals. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 71, p. 2303-2308, 1999.

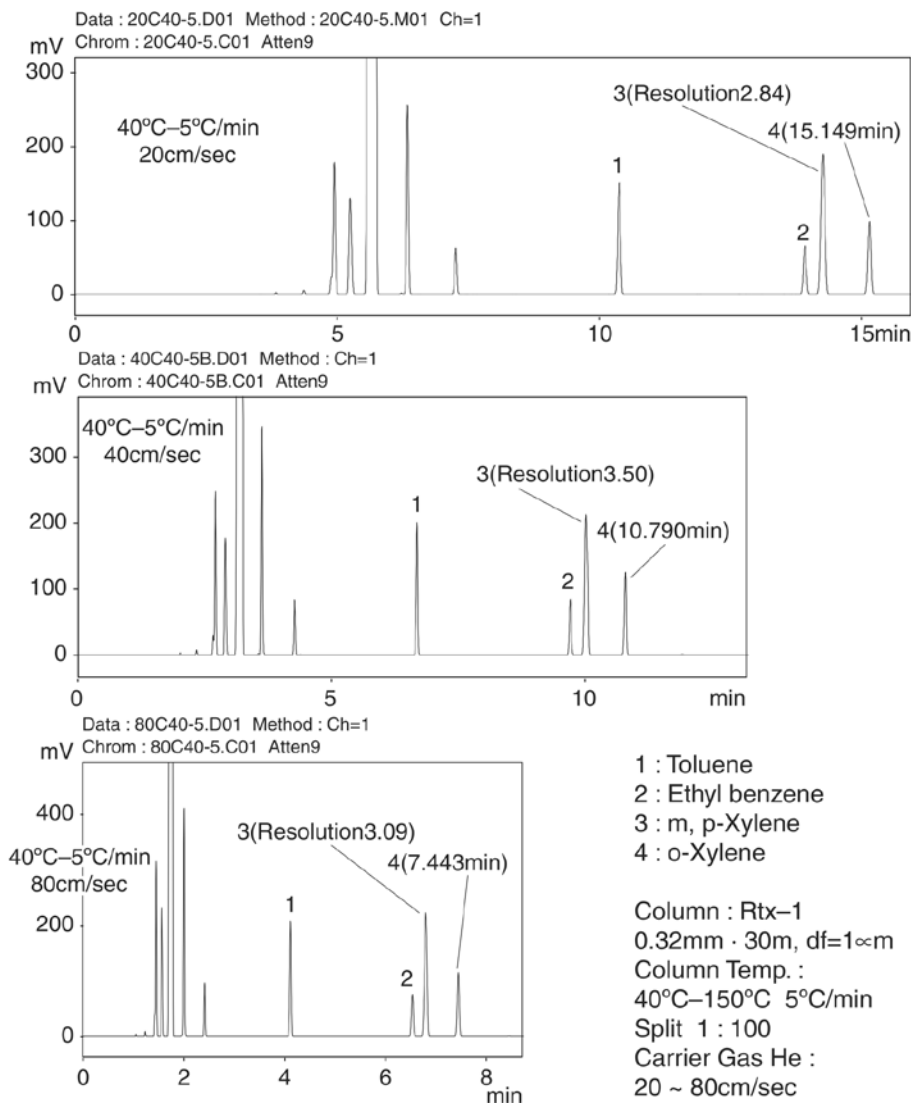
# Anexo – Dados técnicos para análise de poluentes ambientais



**Figura 1.** Espectros de absorção na região do visível, obtidos para a análise espectrofotométrica de fósforo em água, o qual é determinado como ion fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).

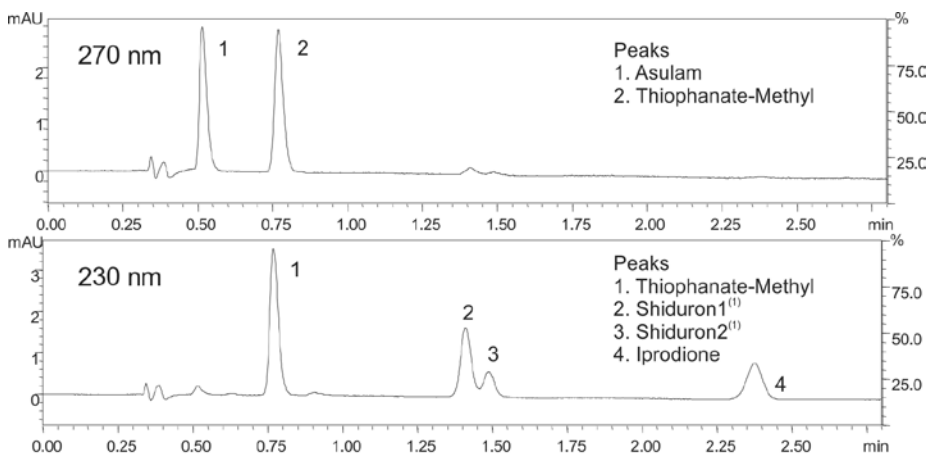
Fonte: Shimadzu (2013c).





**Figura 2.** Cromatogramas da análise de tolueno, etilbenzeno e xilenos em água por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama.

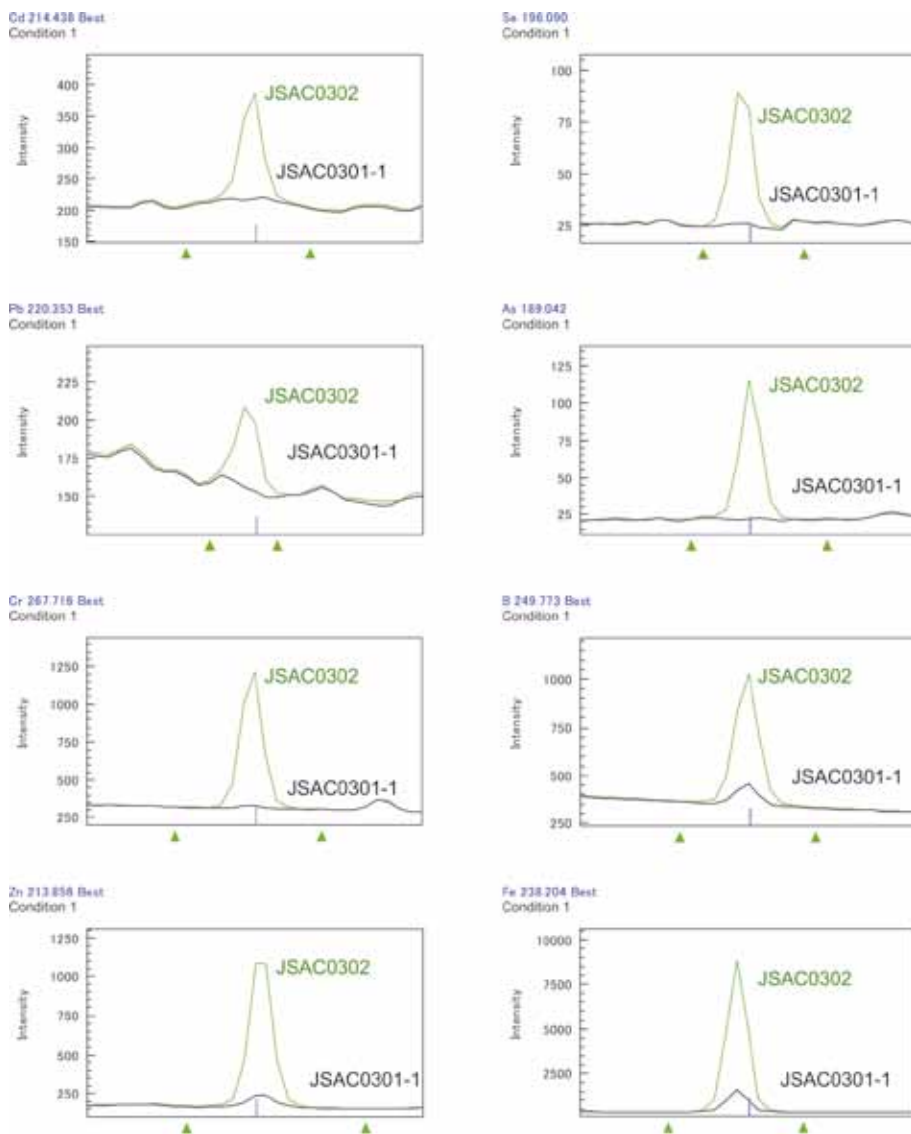
Fonte: Shimadzu (2013d).



<sup>(1)</sup>Two peaks were detected for Shiduron under these analytical conditions.

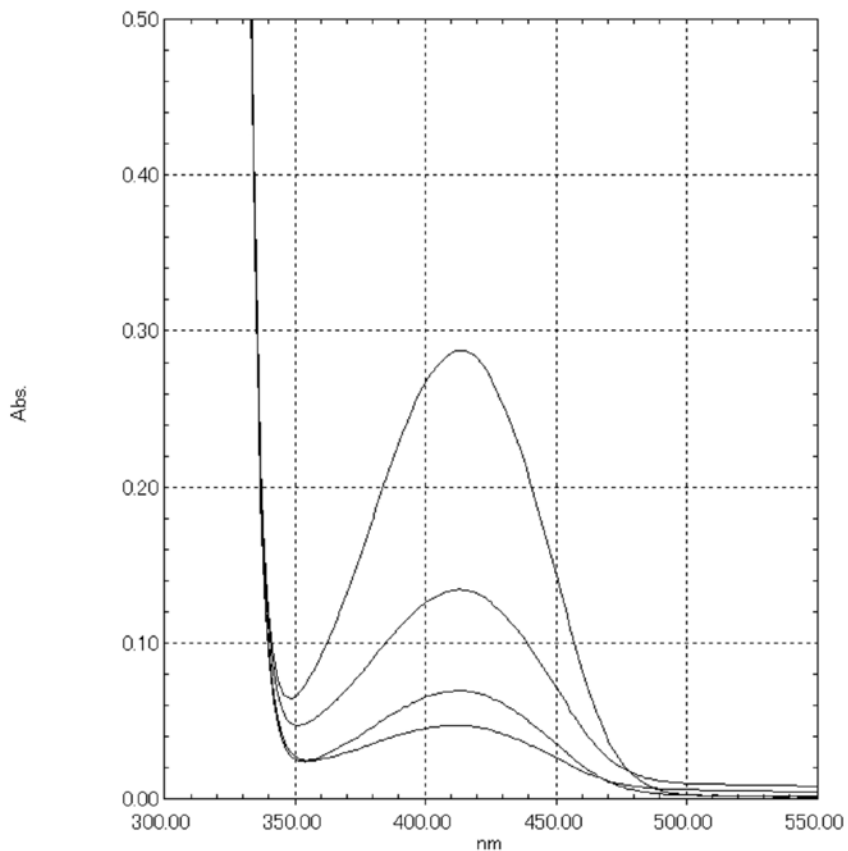
**Figura 3.** Cromatogramas da análise de agrotóxicos em água por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de absorção no UV.

Fonte: Shimadzu (2013a).



**Figura 4.** Espectros de emissão da análise de metais, semimetais e não metais por plasma indutivamente acoplado – espectrometria de emissão ótica.

Fonte: Hashimoto et al. (2009).



**Figura 5.** Espectros de absorção na região do UV-Visível, obtidos para a análise espectrofotométrica de formaldeído em material de construção.

Fonte: Shimadzu (2013b).

**Tabela 1.** Transições eletrônicas e os comprimentos de onda máximos de bandas de grupamentos químicos cromóforos, na região do UV.

Grupamento cromóforo	Fórmula estrutural	Transição eletrônica	$\lambda_{\max}$ (nm)
Carbonila (cetona)	RR'C=O	$n \rightarrow \pi^*$	271
		$\pi \rightarrow \pi^*$	180
Carbonila (aldeído)	RHC=O	$n \rightarrow \pi^*$	293
		$\pi \rightarrow \pi^*$	190
Carboxila	RCOOH	$n \rightarrow \pi^*$	204
Amida	RC=ONH <sub>2</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	208
		$n \rightarrow \pi^*$	210
Etileno	RCH=CHR	$\pi \rightarrow \pi^*$	193
Acetileno	RC≡CR	$\pi \rightarrow \pi^*$	173
Nitro	RNO <sub>2</sub>	$n \rightarrow \pi^*$	271

Fonte: Settle (1997); Pavia et al. (2001).

**Tabela 2.** Atribuição de bandas características de deformações e estiramentos vibracionais comuns em moléculas orgânicas.

Posição da banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3.500 – 3.000	Estiramento intramolecular de O - H e N - H
2.940 – 2.900	Estiramento assimétrico de C - H alifático
1.725 – 1.720	Estiramento de C = O em COOH e cetonas
1.660 – 1.630	Estiramento de grupos amida (banda I da amida) e quinona Estiramento C = O de cetonas conjugadas com ligação de hidrogênio Estiramento de COO <sup>-</sup>
1.620 – 1.600	Estiramento de C = C aromático Estiramento de COO <sup>-</sup>
1.590 – 1.517	Estiramento simétrico de COO <sup>-</sup> e deformação de N - H + estiramento de C = N (banda II da amida)
1.460 – 1.450	Estiramento de C - H alifático
1.400 – 1.390	Deformação de O - H e estiramento C - O de OH fenólico, deformação de C - H em CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> e estiramento assimétrico de COO <sup>-</sup>
1.280 – 1.200	Estiramento de C - O e deformação de O - H em COOH, estiramento de C - O em éteres de arila
1.170 – 950	Estiramento de C - O em polissacarídeos ou substâncias polissacarídicas

Fonte: Silverstein e Webster (2000).

## Referências

- HASHIMOTO, S.; TANAKA, K.; HOSHI, T.; TANAKA, M.; ABO, K.; KOBAYASHI, M.; NAKAGAWA, K. **Data on tap water quality standards**. Tokyo: Shimadzu, 2009. (Application Note, 9 - Environment). Disponível em: <[www.shimadzu.com/appli/index.html](http://www.shimadzu.com/appli/index.html)> Acesso em: 7 jul. 2013.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy**. 3. ed. New York: Thomson Learning, 2001. p. 13-83.
- SETTLE, F. (Ed.). **Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1997. p. 10 e 147-160.
- SHIMADZU. High-Speed Analysis of Pesticides in Water Quality Regulation. **High Performance Liquid Chromatography**, Tokyo, n. 21. Disponível em: <[www.shimadzu.com/appli/index.html](http://www.shimadzu.com/appli/index.html)> Acesso em: 7 jul. 2013a.
- SHIMADZU. Measurement of formaldehyde diffused from building materials by absorption spectrophotometry. **Shimadzu Application News**, Tokyo, n. A353. Disponível em: <[www.shimadzu.com/appli/index.html](http://www.shimadzu.com/appli/index.html)> Acesso em: 7 jul. 2013b.
- SHIMADZU. Measurement of total phosphorus in water by absorption spectrophotometry. **Shimadzu Application News**, Tokyo, n. A354. Disponível em: <[www.shimadzu.com/appli/index.html](http://www.shimadzu.com/appli/index.html)> Acesso em: 7 jul. 2013c.
- SHIMADZU. Reduction of analysis time in capillary gc (part 5): factors related to analysis time (analysis with temperature program). **Shimadzu Application News**, Tokyo, n. G213. Disponível em: <[www.shimadzu.com/appli/index.html](http://www.shimadzu.com/appli/index.html)> Acesso em: 7 jul. 2013d.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000. p. 67-135.

# Glossário

**Abordagem analítica:** objetivo de uma análise química que define técnica e método analítico a serem aplicados.

**Água subterrânea:** água contida no lençol freático.

**Água superficial:** água contida em lagos, rios, mares e oceanos.

**Amostra:** porção física representativa a ser analisada, formada pela matriz e pelo analito; pode ser sólida, líquida ou gasosa, ou uma combinação destas.

**Análise química:** procedimento experimental visando à identificação ou à quantificação de um ou mais analitos.

**Analito:** espécie química de interesse em uma análise química, podendo ser orgânico ou inorgânico e estar nos estados sólido, líquido ou gasoso.

**Branco de amostragem:** material de composição conhecida, como água destilada, sem a presença do analito, manuseado do mesmo modo que a amostra, e utilizado para observar possíveis contaminações decorrentes da etapa de amostragem.

**Branco do método:** material de composição conhecida, como água destilada, sem a presença do analito, manuseado do mesmo modo que a amostra, e utilizado para observar possíveis contaminações decorrentes da aplicação do método analítico.

**Composto químico:** substância química cuja molécula é formada por diferentes átomos, os quais só podem ser separados por meio de uma reação química.

**Cancerígeno ou carcinogênico:** propriedade de um composto, o qual produz câncer por meio de modificações bioquímicas nas células.

**Confiabilidade:** nível de confiança expressado por um resultado analítico.



**Contaminação:** influência sobre um resultado analítico devido à presença de uma determinada espécie química, podendo ser esta o próprio analito oriundo de fonte diferente daquela da amostragem, ou outra espécie química qualquer.

**Contaminante:** espécie química, orgânica ou inorgânica, que não pertence à amostra, mas que influencia diretamente no resultado da análise.

**Curva de calibração ou curva analítica:** exibição gráfica de um analito frente à alteração do comportamento de uma propriedade, como a absorção, em função da variação de sua concentração.

**Efeito:** evento decorrente da presença de uma espécie química, orgânica ou inorgânica, no meio; sua extensão pode ser considerada sobre o meio ambiente ou sobre a saúde humana ou animal.

**Efluente:** qualquer licor ou material residual descartado, o qual é emitido por uma fonte, como plantas químicas de produção, estações de tratamento de esgoto, entre outras; geralmente no estado líquido ou gasoso.

**Espécie química:** entidade química ou partícula, como um radical, íon, molécula ou átomo.

**Fisiossorção:** adsorção na qual as forças envolvidas são intermoleculares (forças de van der Waals), similares àsquelas responsáveis pela imperfeição dos gases reais e a condensação dos vapores; não provoca alterações nos orbitais eletrônicos envolvidos.

**Genotóxico:** propriedade de um composto, o qual produz alterações genéticas por meio de danos à estrutura do ácido desoxirribonucleico.

**Impacto ambiental:** efeito provocado pela presença de um xenobiótico no meio ambiente, podendo ser positivo ou negativo.

**In loco:** análise de uma espécie química, orgânica ou inorgânica, em seu sítio de origem.

**In situ:** análise de uma espécie química, orgânica ou inorgânica, no momento de sua formação na matriz ambiental.

**Isoterma:** modelo matemático que expressa a relação de equilíbrio entre a concentração de um componente da amostra na fase estacionária ( $C_s$ ) e a sua concentração presente na fase móvel ( $C_M$ ), expresso como  $C_s = kC_M$ .

**Limite de detecção (LD):** é a menor concentração ou quantidade que pode ser detectada com razoável certeza para um dado procedimento analítico.

**Limite de quantificação (LQ):** é a menor concentração ou quantidade que pode ser quantificada com razoável certeza para um dado procedimento analítico.

**Matéria orgânica:** fração composicional de uma matriz ambiental formada por resíduos de origem biológica (vegetais e animais) sob processos físicos, químicos ou biológicos de decomposição; é rica em carbono, nitrogênio, hidrogênio, oxigênio e enxofre.

**Matriz ambiental:** meio onde ocorre um processo químico, físico ou biológico que produza um dado efeito ao meio ambiente; são exemplos de matriz ambiental: solo, água (subterrânea ou superficial), ar, sedimento e lodo.

**Matriz analítica:** meio físico em que se encontra o analito, a ser amostrado e analisado; uma dada matriz ambiental a ser analisada passa a ser considerada uma matriz analítica.

**Método analítico:** aplicação de uma técnica analítica para a determinação de um analito em um meio específico ou matriz analítica.

**Monitoramento analítico:** análise química ou conjunto de análises químicas realizadas para monitorar um dado processo no meio ambiente, seja ele químico, físico ou biológico.

**Mutagênico:** propriedade de um determinado composto, o qual produz defeitos físicos por meio de alteração na estrutura do ácido desoxirribonucleico.

**Operação:** procedimento técnico componente de um processo analítico ou análise química.

**Periculosidade:** propriedade de um determinado composto, o qual pode causar um dano potencial à saúde humana e animal ou ao meio ambiente.

**Poluição:** presença de espécies químicas na atmosfera, nas águas ou nos solos, resultante da atividade humana ou de processos naturais, em concentração suficiente para interferir no conforto, na saúde ou no bem-estar das pessoas ou do meio ambiente.

**Poluente:** espécie química gasosa, líquida ou sólida, a qual foi introduzida no meio ambiente pela atividade humana ou por processos naturais, em concentração suficiente para produzir efeitos mensuráveis em humanos, animais, vegetação ou materiais.

**Procedimento analítico:** conjunto de detalhamentos técnicos para a aplicação de um método analítico em uma dada amostra, considerando-se a etapa de amostragem, a eliminação de interferentes e a validação de dados.

**Processo analítico:** conjunto de operações que leva a um resultado analítico.

**Protocolo analítico:** conjunto de orientações detalhando os procedimentos que deverão ser seguidos para que os resultados sejam aceitos por uma agência ou órgão regulador.

**Química verde:** conjunto de 12 princípios orientadores para a Química, que buscam, entre outros objetivos, a redução da geração de resíduos, a economia atômica e energética e o uso de matérias-primas renováveis.

**Quimiometria:** conjunto de ferramentas estatísticas a serem utilizadas no planejamento experimental e no tratamento de dados analíticos.

**Quimissorção:** adsorção resultante da formação de ligação química entre o adsorbente e o adsorbato em uma monocamada na superfície da matriz.

**Rastreabilidade:** propriedade de um resultado ou medida por meio da qual se pode relatá-lo a um padrão apropriado, nacional ou internacional, por meio de uma cadeia ininterrupta de comparações.

**Resíduo:** qualquer substância, ou mistura de substâncias químicas, presente em uma matriz ambiental, resultante do uso de uma dada substância química, incluindo seus derivados de processos de degradação e conversão.

**Risco:** probabilidade da ocorrência de efeitos adversos causados sob circunstâncias específicas por um agente (químico, físico ou biológico) em um organismo, uma população ou um sistema ecológico.

**Substâncias húmicas:** substâncias químicas de estruturas complexas, formadas por processos químicos e biológicos de degradação da matéria orgânica; são classificadas como: ácidos húmicos (solúveis em meio básico), ácidos fúlvicos (solúveis sob qualquer condição do meio), e humina (insolúvel sob qualquer condição do meio).

**Substância química:** matéria de composição constante melhor caracterizada por entidades (moléculas, fórmulas estruturais e átomos); propriedades físicas, como a densidade, o índice de refração, a condutividade elétrica, os pontos de fusão e a ebulição, caracterizam tais substâncias.

**Sustentabilidade:** medida dos impactos ambiental, social e econômico de um determinado processo ou produto.

**Técnica analítica:** estratégia sistemática de uso de um fenômeno físico ou químico para a identificação ou quantificação de um analito.

**Toxicidade:** capacidade de causar dano interno a um organismo vivo, definida em referência à quantidade da substância administrada ou absorvida; pode ser considerada também como a medida da incompatibilidade de uma substância com a vida.

**Xenobiótico:** composto que é estranho a um organismo vivo ou ao meio. Os principais xenobióticos incluem drogas, carcinogênicos e vários compostos que foram introduzidos artificialmente no meio ambiente.

# ***Livraria Embrapa***

Na Livraria Embrapa, você encontra  
livros, DVDs e CD-ROMs sobre  
agricultura, pecuária, negócio agrícola, etc.

Para fazer seu pedido, acesse:  
**[www.embrapa.br/livraria](http://www.embrapa.br/livraria)**

ou entre em contato conosco

**Fone: (61) 3448-4236**

**Fax: (61) 3448-2494**

**[livraria@embrapa.br](mailto:livraria@embrapa.br)**

Você pode também nos encontrar nas redes sociais:

 [facebook.com/livrariaembrapa](https://facebook.com/livrariaembrapa)

 [twitter.com/livrariaembrapa](https://twitter.com/livrariaembrapa)



*Impressão e acabamento*  
**Embrapa Informação Tecnológica**

*O papel utilizado nesta publicação foi produzido conforme a certificação do Bureau Veritas Quality International (BVQI) de Manejo Florestal.*

# Embrapa

## Agroenergia

Esta obra tem por objetivo principal demonstrar a importância da Química Analítica na contribuição da qualidade ambiental, pela aplicação de técnicas e métodos convencionais e inovadores de análise, os quais possam influenciar positivamente e de uma forma direta na redução dos impactos ambientais da sociedade atual. Esses precedentes baseiam-se em grandes esforços buscando o desenvolvimento técnico e científico, que vêm se dando ao longo de décadas de trabalho por parte da comunidade química.

O autor realizou um levantamento criterioso das principais técnicas analíticas em uso, tanto as clássicas quanto as instrumentais, baseando-se em suas experiências acadêmica e profissional, nas tendências observadas nas ciências analíticas atuais e nas legislações reguladoras. Além disso, foram considerados outros aspectos relevantes, como os princípios de química verde e a proposta de uma Química mais sustentável.

Ministério da  
Agricultura, Pecuária  
e Abastecimento

GOVERNO FEDERAL  
**BRASIL**  
PAÍS RICO É PAÍS SEM POBREZA

ISBN 978-85-7035-244-6



9 788570 352446

CGPE 10574