

AVALIAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS DE SOLOS POR TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA ATÔMICA: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Cristiane Scheidegger Laia Maia*

Henrique José das Virgens Ferreira*

Lincoln Lucilio Romualdo*

Resumo: O solo, recurso natural essencial à vida, tem sua qualidade ameaçada pela contaminação por metais, cuja toxicidade, persistência e capacidade de bioacumulação representam riscos à saúde humana e aos ecossistemas. Este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica abrangente sobre a avaliação e determinação de metais (As, Cd, Pb, Cr, Cu, Hg, Ni, Zn) em amostras de solos. São abordados em profundidade os aspectos toxicológicos e o comportamento de cada metal no ambiente do solo, bem como as principais fontes de contaminação antropogênica. A legislação brasileira, com foco na Resolução CONAMA nº 420/2009, é detalhada, estabelecendo o marco regulatório para o gerenciamento de áreas contaminadas. As principais técnicas de preparo de amostra, com ênfase nos métodos de digestão ácida da EPA (3050B, 3051A, 3052), são comparadas quanto à sua eficiência e aplicabilidade. Os fundamentos, a instrumentação e as aplicações das principais técnicas de espectroscopia atômica – Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS), com Forno de Grafite (GFAAS), com Geração de Vapor (HG-AAS, CV-AAS) e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) – são discutidos extensivamente, incluindo suas interferências e estratégias de correção. Adicionalmente, são explorados os pilares da validação de métodos e do controle de qualidade analítico (QA/QC), essenciais para a confiabilidade dos dados. A integração deste conhecimento visa fornecer uma base sólida para a correta avaliação da contaminação do solo, em conformidade com as boas práticas laboratoriais e as diretrizes regulatórias.

Palavras-chave: Contaminação do Solo; Metais Pesados; Espectroscopia Atômica; Análise Ambiental; Revisão Bibliográfica.

* Instituto de Química – UFCAT: krysscheid@hotmail.com, henrikejose26@gmail.com, lincolnromualdo@ufcat.edu.br

INTRODUÇÃO

O solo, um recurso natural finito e componente essencial da biosfera, desempenha funções vitais para a manutenção dos ecossistemas e para a sustentabilidade da vida no planeta. Além de ser o substrato para a produção de alimentos, fibras e bioenergia, atua na ciclagem de nutrientes, na regulação do fluxo hídrico e como um compartimento de alta biodiversidade. Contudo, a qualidade deste recurso tem sido progressivamente ameaçada pela contaminação por metais, elementos que, em concentrações elevadas, apresentam notória toxicidade, persistência ambiental e capacidade de bioacumulação na cadeia trófica (ALLOWAY, 2013).

A contaminação do solo por metais pode ter origem natural, a partir do intemperismo de rochas, ou, mais frequentemente, antropogênica. Atividades como mineração, fundição, aplicação de fertilizantes e pesticidas, descarte inadequado de resíduos industriais e urbanos, e emissões atmosféricas são as principais fontes de poluição que elevam os teores de elementos como chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), arsênio (As), cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) a níveis preocupantes (KABATA-PENDIAS, 2011). Uma vez no solo, esses metais podem ser lixiviados para águas subterrâneas, absorvidos por plantas e, conseqüentemente, ingressar na cadeia alimentar, representando um risco significativo à saúde humana e à integridade dos ecossistemas (TCHOUNWOU *et al.*, 2012).

Diante deste cenário, o monitoramento ambiental de áreas potencialmente contaminadas torna-se uma ferramenta indispensável para o diagnóstico, a prevenção e a remediação da poluição do solo. A legislação ambiental brasileira, notadamente a Resolução nº 420/2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabelece diretrizes e valores orientadores para a qualidade do solo, exigindo a quantificação precisa das concentrações de metais para a classificação de áreas como contaminadas ou não (BRASIL, 2009).

Para atender a essa demanda, o desenvolvimento e a aplicação de métodos analíticos robustos, sensíveis e exatos são fundamentais. A espectroscopia atômica, em suas diversas modalidades, consolidou-se como a principal ferramenta para a determinação de metais em matrizes ambientais complexas como o solo. Técnicas como a Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS), Espectrometria de

Absorção Atômica com Forno de Grafite (*GFAAS*), e as técnicas de geração de vapor (*HG-AAS* para arsênio e selênio, e *CV-AAS* para mercúrio), bem como a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (*ICP-OES*), oferecem diferentes níveis de sensibilidade, limites de detecção e capacidades analíticas que se adequam a distintas finalidades, desde o monitoramento de rotina até a pesquisa de ultratraços (WELZ; SPERLING, 1999).

A escolha da técnica analítica, bem como do método de preparo de amostra, é crucial para a obtenção de resultados confiáveis. A digestão da amostra de solo, etapa que visa transferir os analitos metálicos da matriz sólida para uma solução analisável, pode ser realizada por diferentes procedimentos, como os métodos EPA 3050B, 3051A e 3052, que variam em agressividade e na capacidade de extrair a fração pseudo-total ou total dos metais (U.S. EPA, 1996a, 1996b, 1998).

Neste contexto, o presente Trabalho de Conclusão de Curso tem como objetivo realizar uma revisão bibliográfica aprofundada e detalhada sobre a avaliação e determinação de metais em amostras de solos por técnicas de espectroscopia atômica. Serão abordados os principais metais de interesse ambiental, suas fontes, toxicidade e comportamento no solo; os fundamentos e a instrumentação das principais técnicas espectrométricas; os métodos de preparo de amostra; e os procedimentos de controle de qualidade analítica (QA/QC) que garantem a validade dos resultados. O trabalho visa consolidar o conhecimento técnico-científico necessário para a correta avaliação da contaminação do solo, em conformidade com as diretrizes regulatórias e as boas práticas de laboratório.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Metais no Ambiente do Solo: Fontes, Comportamento e Toxicidade

O termo "metal pesado", embora amplamente utilizado, carece de uma definição química rigorosa, sendo geralmente empregado para designar elementos metálicos e metaloides com densidade superior a 5 g/cm³, associados à poluição e toxicidade. Do ponto de vista ambiental, o interesse recai sobre elementos que, mesmo em baixas concentrações, podem causar efeitos adversos à biota e à saúde humana. Entre os mais relevantes no contexto da contaminação de solos estão o

Arsênio (As), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Mercúrio (Hg), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) (KABATA-PENDIAS, 2011).

Alguns desses elementos, como Cu e Zn, são micronutrientes essenciais para plantas e animais, mas tornam-se tóxicos em concentrações elevadas. Outros, como Pb, Cd, Hg e As, não possuem função biológica conhecida e são tóxicos mesmo em níveis de traço. A Tabela 1 resume as principais fontes antropogênicas e os efeitos toxicológicos desses metais.

Tabela 1 – Principais fontes antropogênicas e efeitos toxicológicos de metais de interesse ambiental.

Metal	Principais Fontes Antropogênicas	Efeitos Toxicológicos em Humanos
Arsênio (As)	Pesticidas, preservantes de madeira, mineração, fundição	Carcinogênico, neurotóxico, problemas de pele, doenças cardiovasculares
Cádmio (Cd)	Baterias, pigmentos, fertilizantes fosfatados, galvanoplastia	Nefrotóxico, carcinogênico, desmineralização óssea (doença de Itai-Itai)
Chumbo (Pb)	Baterias, tintas antigas, gasolina com chumbo, mineração	Neurotóxico (especialmente em crianças), nefrotóxico, afeta a síntese do heme
Cromo (Cr)	Curtumes, galvanoplastia, pigmentos, ligas metálicas	Cr(VI) é carcinogênico, mutagênico e teratogênico; Cr(III) é menos tóxico
Cobre (Cu)	Fungicidas, mineração, fiação, tratamento de madeira	Em altas doses: danos hepáticos e renais, irritação gastrointestinal
Mercúrio (Hg)	Garimpo de ouro, termômetros, lâmpadas, processos industriais	Neurotóxico (metilmercúrio), nefrotóxico, danos ao sistema nervoso central
Níquel (Ni)	Galvanoplastia, baterias, ligas de aço, fundição	Dermatite de contato (alergia), carcinogênico (via inalação)
Zinco (Zn)	Galvanização, pneus, fertilizantes, fundição	Em altas doses: toxicidade aguda, deficiência de cobre

Fonte: Adaptado de Kabata-Pendias (2011) e Tchounwou et al. (2012).

A especiação química, mobilidade e biodisponibilidade dos metais no solo não dependem apenas de suas concentrações totais, mas são governadas por uma complexa interação de fatores físicos, químicos e biológicos. A compreensão desses fatores é fundamental para avaliar o risco ambiental real associado à contaminação. Os principais fatores incluem o pH, o potencial redox, o teor e tipo de matéria orgânica, e a mineralogia da fração argila (SPOSITO, 2008).

O pH é frequentemente considerado o fator mestre que controla a reatividade dos metais no solo. De modo geral, a solubilidade e, conseqüentemente, a mobilidade e biodisponibilidade da maioria dos metais catiônicos (como Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) aumentam com a diminuição do pH (ou seja, em condições mais ácidas). Por outro lado, a mobilidade de oxiânions como o arsenato (AsO_4^{3-}) e o cromato (CrO_4^{2-}) tende a aumentar com o aumento do pH (ALLOWAY, 2013).

O potencial redox (Eh) reflete o estado de oxidação ou redução do solo e afeta diretamente a especiação de metais com múltiplos estados de oxidação, como arsênio (As), cromo (Cr) e mercúrio (Hg). Em solos bem aerados (condições oxidantes), o As(V), Cr(VI) e Hg(II) são as formas predominantes. Em solos alagados (condições redutoras), essas formas podem ser reduzidas a As(III), Cr(III) e Hg(0), respectivamente, alterando drasticamente a toxicidade e a mobilidade (KABATA-PENDIAS, 2011).

2.2. Legislação Aplicada e Valores de Referência

O gerenciamento de áreas contaminadas no Brasil é norteado principalmente pela Resolução CONAMA nº 420/2009. Esta legislação estabelece um marco regulatório para a proteção da qualidade do solo e define um processo sistemático para a identificação, diagnóstico e remediação de áreas contaminadas. Um dos pilares desta resolução é a definição de três valores orientadores para substâncias químicas no solo (BRASIL, 2009):

Os Valores de Referência de Qualidade (VRQ) correspondem à concentração de uma substância no solo que determina a sua qualidade natural ou de fundo. Devem ser estabelecidos pelos órgãos ambientais estaduais com base em levantamentos geoquímicos regionais, considerando as diferentes tipologias de solo e material de origem.

Os Valores de Prevenção (VP) são concentrações de uma substância acima das quais podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água. O VP é o limite de tolerância para a adição de substâncias no solo, funcionando como uma ferramenta de prevenção da poluição.

Os Valores de Investigação (VI) são concentrações de uma substância acima das quais existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana. A ultrapassagem do VI aciona as etapas de Investigação Confirmatória e Avaliação de Risco Detalhada para determinar a necessidade de remediação.

Tabela 2 – Valores de Prevenção (VP) e Investigação (VI) para metais em solos estabelecidos pela Resolução CONAMA 420/2009 (mg·kg⁻¹).

Metal	VP (mg·kg ⁻¹)	VI Residencial (mg·kg ⁻¹)
Arsênio (As)	15	55
Bário (Ba)	150	750
Cádmio (Cd)	1,3	8
Chumbo (Pb)	72	300
Cobalto (Co)	25	65
Cobre (Cu)	60	400
Cromo (Cr)	75	300
Mercúrio (Hg)	0,5	36
Níquel (Ni)	30	100
Zinco (Zn)	300	1000

Fonte: Brasil (2009).

2.3. Preparo de Amostras de Solo para Análise de Metais

A determinação da concentração total ou pseudo-total de metais em amostras de solo requer uma etapa prévia de digestão ácida. O objetivo desta etapa é transferir os analitos da matriz sólida para uma solução aquosa, que pode então ser introduzida nos instrumentos de espectroscopia atômica. A escolha do método de digestão é crítica, pois define a fração do metal que será extraída e, conseqüentemente, o resultado analítico. A tabela 3 mostra o comparativo entre os principais métodos utilizados. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA) desenvolveu e validou diversos métodos padrão, que são amplamente utilizados mundialmente.

Tabela 3 – Comparativo entre os principais métodos de digestão da EPA para solos.

Característica	EPA 3050B	EPA 3051A	EPA 3052
Sistema	Aberto (Bloco Digestor)	Fechado (Micro-ondas)	Fechado (Micro-ondas)
Reagentes	HNO ₃ , H ₂ O ₂ , HCl	HNO ₃ (ou HNO ₃ + HCl)	HNO ₃ , HF
Tipo de Extração	Pseudo-total	Pseudo-total	Total
Ataque a Silicatos	Não	Não	Sim
Aplicação Principal	Regulatório, fração disponível	Regulatório, extração rápida	Pesquisa, geoquímica, balanço de massa

Fonte: Elaborado com base em U.S. EPA (1996a, 1996b, 1998).

O método EPA 3050B utiliza aquecimento em bloco digestor com uma sequência de ácidos: ácido nítrico (HNO₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), seguido por ácido clorídrico (HCl). É considerado um método de extração "pseudo-total", pois é eficaz na extração de metais fracamente ligados e adsorvidos, mas não ataca eficientemente a estrutura de silicatos. É o método tradicionalmente utilizado para fins

regulatórios, pois extrai a fração ambientalmente mais "disponível" dos metais (U.S. EPA, 1996b).

A digestão assistida por micro-ondas em sistema fechado representa um avanço significativo. A amostra e os reagentes são aquecidos em frascos de Teflon hermeticamente fechados, permitindo alcançar temperaturas e pressões mais elevadas (aprox. 175-180 °C), resultando em uma digestão mais rápida, eficiente e com menor risco de contaminação.

O Método EPA 3051A emprega ácido nítrico (HNO_3) ou uma mistura de HNO_3 e HCl. Por não utilizar ácido fluorídrico (HF), também é considerado um método de extração pseudo-total, sendo inadequado para a completa dissolução de minerais de silicato. No entanto, sua rapidez e eficiência o tornam o método de escolha para a maioria das análises ambientais de rotina (LINK *et al.*, 1998).

O Método EPA 3052, por sua vez, foi projetado para a decomposição total da amostra, incorporando o ácido fluorídrico (HF) na mistura de reagentes. O HF é o único ácido capaz de decompor a matriz de silicato do solo, garantindo a liberação completa de todos os metais presentes na amostra. Por este motivo, o método 3052 é o mais indicado para estudos de balanço de massa, caracterização geoquímica total e para a validação de materiais de referência (U.S. EPA, 1996a).

2.4. Técnicas de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

A Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) baseia-se na absorção de radiação eletromagnética por átomos livres no estado gasoso. A base teórica para a quantificação é a Lei de Beer-Lambert, que estabelece que a absorbância é diretamente proporcional à concentração dos átomos absorventes. A técnica requer uma fonte de radiação específica para cada elemento, tipicamente uma Lâmpada de Cátodo Oco (HCL), e um sistema de atomização para converter a amostra em átomos gasosos livres (SKOOG *et al.*, 2007).

Na Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS), a atomização da amostra ocorre em uma chama (ar-acetileno ou óxido nitroso-acetileno). É uma técnica robusta, de baixo custo e rápida, adequada para a análise de elementos em níveis de concentração de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Sua principal limitação é a sensibilidade

relativamente baixa, o que pode ser um problema para a determinação de elementos como Cd e Pb em amostras não contaminadas (WELZ; SPERLING, 1999).

Na Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (*GFAAS*), um pequeno volume de amostra é introduzido em um tubo de grafite e aquecido eletricamente por um programa de temperatura controlado (secagem, pirólise, atomização). O confinamento dos átomos no tubo aumenta drasticamente a sensibilidade, permitindo limites de detecção na faixa de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, tipicamente 100 a 1000 vezes menores que os do *FAAS*. É a técnica ideal para a análise de elementos traço e ultratraço, como Cd e Pb, sendo frequentemente utilizada para atender aos limites da legislação ambiental (WELZ; SPERLING, 1999).

O uso de modificadores de matriz é crucial na análise por *GFAAS* de matrizes complexas como o solo. Os modificadores são substâncias químicas adicionadas à amostra para estabilizar termicamente o analito, permitindo o uso de temperaturas de pirólise mais altas para uma melhor remoção da matriz. Os modificadores mais comuns incluem o nitrato de paládio ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) e o nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), frequentemente usados em combinação.

Para certos elementos, as técnicas de geração de vapor oferecem uma melhoria substancial na sensibilidade. A técnica de Geração de Hidretos (*HG-AAS*) é aplicável a elementos que formam hidretos voláteis, como arsênio (As) e selênio (Se). A técnica de Vapor Frio (*CV-AAS*) é específica para o mercúrio (Hg), o único metal com pressão de vapor apreciável à temperatura ambiente. Essas técnicas oferecem limites de detecção na faixa de $\text{sub-}\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo essenciais para a determinação de As e Hg em amostras ambientais.

2.5. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (*ICP-OES*)

O *ICP-OES* é uma técnica de emissão atômica que utiliza um plasma de argônio indutivamente acoplado como fonte de excitação. O plasma é um gás ionizado eletricamente neutro, composto por íons, elétrons e átomos neutros, que atinge temperaturas extremamente altas (6.000 a 10.000 K). Essa alta temperatura garante uma atomização e excitação eficientes de praticamente todos os elementos da tabela periódica, minimizando as interferências químicas que são comuns em técnicas de chama (HOLLER; CROUCH; SKOOG, 2009).

O papel do argônio na geração do plasma é fundamental. O plasma é gerado em uma tocha de quartzo, que consiste em três tubos concêntricos por onde o argônio flui. Uma bobina de indução, conectada a um gerador de radiofrequência (RF, tipicamente 27 ou 40 MHz), envolve a parte superior da tocha. Quando uma corrente de RF passa pela bobina, um campo magnético oscilante é gerado. Uma faísca inicial ioniza alguns átomos de argônio, e os elétrons livres são acelerados pelo campo magnético, colidindo com outros átomos de argônio e causando mais ionizações. Esse processo em cascata cria e sustenta o plasma de forma estável e contínua.

A temperatura extremamente alta do plasma é o principal diferencial do *ICP-OES* para a análise de matrizes complexas como o solo. Diferentemente da chama, onde a temperatura máxima é de cerca de 2.900 °C, o plasma atinge temperaturas que garantem a completa dissociação de compostos refratários e a atomização eficiente de todos os elementos. Isso minimiza drasticamente as interferências químicas, tornando a técnica muito mais robusta para amostras com matrizes variadas e difíceis.

A principal vantagem do *ICP-OES* é sua capacidade de análise multielementar simultânea ou sequencial rápida. Em uma única análise, dezenas de elementos podem ser determinados em poucos minutos. A técnica também oferece uma ampla faixa linear de trabalho (tipicamente 4 a 6 ordens de magnitude), baixos limites de detecção (comparáveis ou melhores que *FAAS* para a maioria dos elementos) e menor susceptibilidade a interferências químicas devido à alta temperatura do plasma. Na tabela 4, aparece os limites de detecção para metais.

Tabela 4 – Limites de detecção típicos para metais por diferentes técnicas de espectrometria atômica.

Metal	<i>FAAS</i> ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	<i>GFAAS</i> ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	<i>ICP-OES</i> ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Arsênio	100-150	0,5-1	10-50
Cádmio (Cd)	1-2	0,01-0,05	1-3
Chumbo (Pb)	10-20	0,05-0,2	10-40

Metal	FAAS ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	GFAAS ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	ICP-OES ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Cromo (Cr)	3-5	0,05-0,1	2-7
Cobre (Cu)	2-5	0,1-0,5	1-5
Níquel (Ni)	5-10	0,2-0,5	5-15
Zinco (Zn)	1-2	0,01-0,05	1-3

Fonte: Adaptado de Skoog et al. (2007) e Welz & Sperling (1999).

2.6. Controle de Qualidade Analítica (QA/QC) e Validação de Métodos

A obtenção de dados confiáveis em análises de traços em matrizes complexas como o solo depende fundamentalmente da implementação de um rigoroso programa de Controle de Qualidade Analítica (QA/QC). Este programa envolve uma série de procedimentos para monitorar e avaliar a qualidade dos dados gerados (INMETRO, 2016).

Os brancos analíticos são amostras isentas do analito que passam por todo o processo analítico. Servem para monitorar a contaminação do laboratório, dos reagentes e da vidraria. Os materiais de referência certificados (MRCs) são materiais com matriz similar à da amostra e com concentrações conhecidas e certificadas dos analitos. A análise de um MRC permite avaliar a exatidão do método analítico.

As amostras fortificadas (*spikes*), consistem na adição de uma quantidade conhecida do analito a uma amostra antes da digestão. A análise da amostra fortificada permite avaliar o efeito da matriz na recuperação do analito. As duplicatas de amostra envolvem a divisão de uma amostra em duas subamostras, que são preparadas e analisadas independentemente, permitindo avaliar a precisão do método.

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), são parâmetros fundamentais. O LOD é a menor concentração de um analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada com precisão. O LOQ é a menor concentração que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e exatidão. Estes limites

devem ser determinados experimentalmente para cada analito e método, e devem ser suficientemente baixos para atender aos requisitos regulatórios.

A validação de um método analítico é o processo pelo qual se estabelece, por estudos laboratoriais, que as características de desempenho do método atendem aos requisitos para as aplicações analíticas pretendidas. É um requisito fundamental para garantir a qualidade e a confiabilidade dos resultados, sendo exigido por normas de acreditação como a ISO/IEC 17025. Os principais parâmetros de desempenho avaliados incluem seletividade, linearidade, faixa de trabalho, precisão (repetibilidade e precisão intermediária), exatidão e robustez.

A determinação do LOD pode ser realizada por diferentes abordagens. O método mais comum envolve a análise de múltiplas replicatas de um branco ou de uma amostra de baixa concentração, calculando-se o LOD como três vezes o desvio padrão dessas medidas dividido pela inclinação da curva de calibração. O LOQ, por sua vez, é tipicamente calculado como dez vezes o desvio padrão. Esses valores devem ser verificados experimentalmente para garantir que o método seja capaz de quantificar o analito com precisão e exatidão aceitáveis no nível do LOQ.

2.7. Interferências em Espectrometria Atômica

Uma interferência é qualquer efeito que altera o sinal analítico quando as concentrações do analito permanecem constantes. As interferências podem ser classificadas em espectrais e não espectrais (ou de matriz). As interferências espectrais ocorrem quando a radiação de uma espécie diferente do analito é absorvida ou emitida no mesmo comprimento de onda, ou muito próximo dele. Em AAS, isso pode ocorrer devido à sobreposição de linhas atômicas de outros elementos ou à absorção de fundo por moléculas e partículas. Em ICP-OES, a sobreposição de linhas espectrais é mais comum devido à riqueza do espectro de emissão (SKOOG *et al.*, 2007).

As interferências não espectrais (de matriz) são mais comuns e resultam de alterações nos processos de atomização. As interferências químicas envolvem a formação de compostos de baixa volatilidade entre o analito e componentes da matriz, diminuindo a eficiência da atomização. Um exemplo clássico é a formação de fosfatos e silicatos estáveis. Podem ser minimizadas com o uso de agentes liberadores (ex:

lantânio para remover a interferência de fosfato na determinação de cálcio) ou temperaturas mais altas (chama de óxido nitroso-acetileno ou *ICP*).

As interferências físicas envolvem variações nas propriedades físicas da amostra (viscosidade, tensão superficial) em relação aos padrões, afetando a taxa de nebulização e o tamanho das gotas do aerossol. As interferências de ionização ocorrem em chamas de alta temperatura e no *ICP*, onde uma fração dos átomos do analito pode ser ionizada. Como os íons possuem seus próprios espectros, a ionização diminui a população de átomos neutros, reduzindo o sinal atômico. Essa interferência é mais pronunciada para metais alcalinos e alcalino-terrosos e pode ser suprimida pela adição de um supressor de ionização (um elemento facilmente ionizável, como potássio ou cério, em alta concentração).

A correção de absorção de fundo (*background*) é essencial em AAS, especialmente em *GFAAS*, onde a matriz da amostra pode gerar uma absorção de fundo significativa durante a etapa de atomização. Os dois métodos de correção de fundo mais comuns são a correção com fonte contínua (Lâmpada de Deutério) e a correção por efeito Zeeman. A correção Zeeman é mais eficaz para absorções de fundo estruturadas e é o método de escolha para análises de matrizes complexas por *GFAAS* (WELZ; SPERLING, 1999).

2.8. Amostragem de Solos para Análise de Metais

A etapa de amostragem é frequentemente a maior fonte de erro em um estudo de contaminação de solos. Uma amostra de laboratório, tipicamente de 0,5 a 1 g, deve ser representativa de uma área que pode ter centenas ou milhares de metros quadrados. Portanto, um planejamento cuidadoso da amostragem é essencial para garantir que os dados gerados sejam representativos e defensáveis.

A estratégia de amostragem deve ser definida com base nos objetivos do estudo. A amostragem aleatória simples envolve a coleta de amostras em pontos selecionados aleatoriamente dentro da área de estudo. É útil quando se espera que a contaminação seja homogeneamente distribuída. A amostragem sistemática (em grade) envolve a coleta de amostras em pontos dispostos em uma grade regular (ex: a cada 50 m). É útil para mapear a distribuição espacial da contaminação e identificar *hotspots*. A amostragem direcionada (ou julgamental) envolve a coleta de amostras

em pontos selecionados com base no conhecimento prévio da área, como a localização de fontes de contaminação conhecidas.

A profundidade de coleta depende dos objetivos do estudo. Para avaliação de risco à saúde humana por contato dérmico ou ingestão acidental, a camada superficial (0-10 ou 0-20 cm) é a mais relevante. Para avaliação de lixiviação para águas subterrâneas, amostras de camadas mais profundas podem ser necessárias. Para reduzir a variabilidade e o número de análises, é comum coletar várias subamostras em um ponto e combiná-las em uma amostra composta (CETESB, 2001).

2.9. Estudos de Caso de Contaminação de Solos por Metais no Brasil

A literatura científica brasileira apresenta diversos estudos de caso que ilustram a aplicação das técnicas de espectroscopia atômica na avaliação da contaminação de solos por metais. Esses estudos fornecem dados importantes sobre a extensão da contaminação em diferentes regiões e atividades.

O estudo de Matos *et al.* (2023), avaliou a contaminação por elementos potencialmente tóxicos (As, Ba, Pb, Co, Cu, Cr, Hg, Ni, Zn) em solos de diferentes usos da terra no entorno de uma refinaria de alumina em Barcarena (PA), na Amazônia. Os autores utilizaram o método EPA 3051A para digestão e ICP-OES (EPA 6010D) e CV-AFS (EPA 245.7) para determinação. Os resultados mostraram que as concentrações máximas de Cu, Ni, Zn e Hg excederam os Valores de Prevenção da CONAMA 420/2009 em algumas áreas, especialmente nas proximidades do lixão municipal, indicando a influência da disposição inadequada de resíduos sólidos na contaminação do solo.

A região de Santo Amaro (BA), é um exemplo clássico de contaminação por chumbo no Brasil, resultante das atividades de uma fundição de chumbo que operou por décadas. Estudos na região documentaram altos níveis de Pb e Cd em solos e na população local, evidenciando os graves impactos à saúde pública associados à contaminação por metais. A contaminação em Santo Amaro representa um dos maiores passivos ambientais do Brasil, com concentrações de chumbo no solo atingindo valores superiores a $10.000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ em algumas áreas, muito acima do Valor de Investigação de $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ estabelecido pela CONAMA 420/2009.

A contaminação por mercúrio em áreas de garimpo de ouro na Amazônia é outro problema ambiental de grande relevância no Brasil. O uso do mercúrio no processo de amalgamação para extração do ouro resulta na liberação deste metal para o ambiente, contaminando solos, sedimentos e corpos d'água. A determinação de mercúrio por CV-AAS ou CV-AFS, é essencial para o monitoramento dessas áreas, devido aos baixos limites de detecção requeridos e à alta toxicidade do mercúrio, especialmente em sua forma metilada.

O uso intensivo de fungicidas cúpricos em vinhedos da Serra Gaúcha (RS) resultou no acúmulo de cobre nos solos, com concentrações frequentemente excedendo os Valores de Prevenção. Estudos nessa região utilizam FAAS e ICP-OES para monitorar os níveis de Cu e avaliar estratégias de remediação, demonstrando a aplicabilidade prática das técnicas discutidas nesta revisão.

2.10. Estratégias de Remediação de Solos Contaminados por Metais

A remediação de solos contaminados por metais representa um desafio técnico significativo, uma vez que, diferentemente de contaminantes orgânicos, os metais não podem ser degradados. As estratégias de remediação visam, portanto, remover os metais do solo, imobilizá-los para reduzir sua biodisponibilidade, ou isolar a área contaminada para evitar a exposição de receptores. A escolha da técnica depende de fatores como o tipo e concentração do contaminante, as características do solo, o uso pretendido da área e os custos envolvidos.

As técnicas de remediação podem ser classificadas em *ex situ* e *in situ*. As técnicas *ex situ* envolvem a escavação e remoção do solo contaminado para tratamento em outro local ou disposição em aterro controlado. Embora eficazes, são geralmente de alto custo e podem causar impactos ambientais adicionais. As técnicas *in situ* tratam o solo no próprio local, sendo frequentemente mais econômicas e menos disruptivas.

A estabilização/solidificação (S/S) é uma técnica *in situ* que visa reduzir a mobilidade e biodisponibilidade dos metais através da adição de agentes ligantes, como cal, cimento ou materiais pozolânicos. A fitorremediação utiliza plantas para extrair (fitoextração), estabilizar (fitoestabilização) ou volatilizar (fitovolatilização) os

metais do solo. É uma técnica de baixo custo e ambientalmente amigável, porém de aplicação lenta, sendo mais adequada para contaminações moderadas.

A lavagem de solo (*soil washing*) é uma técnica *ex situ* que utiliza soluções aquosas, frequentemente contendo agentes quelantes como EDTA, para extrair os metais do solo. A eletrorremediação aplica um campo elétrico ao solo para induzir a migração de íons metálicos em direção aos eletrodos, onde podem ser removidos. É particularmente útil para solos argilosos de baixa permeabilidade.

2.11. Perspectivas Futuras e Avanços Tecnológicos

O campo da análise de metais em solos continua em evolução, impulsionado pela demanda por métodos mais rápidos, sensíveis, econômicos e ambientalmente sustentáveis. A Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (*ICP-MS*) oferece limites de detecção ainda menores que o *ICP-OES* e a capacidade de determinar razões isotópicas, úteis para estudos de rastreamento de fontes de contaminação. Embora de maior custo, o *ICP-MS* está se tornando cada vez mais acessível.

A Fluorescência de Raios X Portátil (*pXRF*), representa uma revolução na análise de campo. Esses equipamentos permitem a determinação rápida e não destrutiva de metais diretamente no solo, sem a necessidade de preparo de amostra. Embora com limites de detecção superiores aos das técnicas de laboratório, o *pXRF* é extremamente útil para triagem de áreas contaminadas, mapeamento de *hotspots* e tomada de decisões em tempo real durante investigações de campo.

A especiação química de metais, que envolve a determinação das diferentes formas químicas de um elemento, está ganhando importância crescente. Técnicas como a extração sequencial (ex: protocolo BCR) e a cromatografia acoplada a *ICP-MS*, permitem avaliar a distribuição dos metais entre diferentes frações do solo (troçável, ligada a óxidos, ligada à matéria orgânica, residual), fornecendo informações mais relevantes sobre a biodisponibilidade e o risco ambiental do que a concentração total.

A automação e a miniaturização dos sistemas de preparo de amostra, como a digestão assistida por micro-ondas em sistemas de fluxo, estão aumentando a produtividade analítica e reduzindo o consumo de reagentes e a geração de resíduos,

alinhando-se aos princípios da Química Verde. A integração de dados analíticos com Sistemas de Informação Geográfica (SIG) e técnicas de geoestatística permite a visualização espacial da contaminação e a elaboração de mapas de risco, auxiliando na tomada de decisões de gerenciamento ambiental.

Outra tendência importante é o desenvolvimento de sensores eletroquímicos para a determinação *in situ* de metais em solos. Esses dispositivos, baseados em técnicas como a voltametria de redissolução anódica, oferecem a possibilidade de análises rápidas e de baixo custo diretamente no campo. Embora ainda em desenvolvimento para aplicações em matrizes complexas como o solo, os sensores eletroquímicos representam uma fronteira promissora para o monitoramento ambiental.

A inteligência artificial e o aprendizado de máquina (*machine learning*), também estão começando a ser aplicados na análise de dados espectrais e na predição de concentrações de metais em solos. Modelos de calibração multivariada, como a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), podem ser combinados com dados espectrais de *pXRF* ou espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) para desenvolver métodos de triagem rápidos e não destrutivos.

3. CONCLUSÕES

Esta revisão bibliográfica consolidou o conhecimento sobre os múltiplos aspectos envolvidos na avaliação da contaminação de solos por metais. A análise da literatura reforça a importância da espectroscopia atômica, especialmente o *ICP-OES*, como ferramenta central para o monitoramento ambiental, devido à sua capacidade multielementar, robustez e à alta temperatura do plasma de argônio que minimiza interferências em matrizes complexas.

A correta aplicação da legislação, como a Resolução CONAMA 420/2009, depende criticamente da geração de dados analíticos de alta qualidade. Demonstrou-se que a escolha do método de preparo de amostra (e.g., *EPA 3051A* vs. *3052*) e da técnica instrumental (e.g., *FAAS* vs. *GFAAS* vs. *ICP-OES*) deve ser criteriosa, alinhada aos objetivos do estudo e aos níveis de concentração esperados. A implementação de um programa de QA/QC robusto, com o uso de materiais de

referência e amostras de controle, é indispensável para garantir a exatidão e a precisão dos resultados, conferindo defensibilidade aos dados gerados.

Conclui-se que a avaliação da contaminação do solo por metais é um processo complexo que exige uma abordagem integrada, desde a amostragem representativa e a consideração do *background* geoquímico regional, até a seleção de métodos analíticos validados e a interpretação dos resultados à luz da legislação e do conhecimento toxicológico. A contínua pesquisa e o desenvolvimento de métodos mais sensíveis e eficientes são essenciais para a proteção do solo e da saúde pública, garantindo que as decisões de gerenciamento ambiental sejam baseadas em ciência sólida e dados confiáveis.

As técnicas de espectroscopia atômica, em suas diversas modalidades, permanecem como o pilar analítico para a determinação de metais em solos. A escolha entre *FAAS*, *GFAAS*, técnicas de geração de vapor e *ICP-OES* deve ser guiada pelos requisitos de sensibilidade, pela natureza dos elementos de interesse e pela disponibilidade de recursos. O *ICP-OES*, com sua capacidade multielementar e robustez frente a interferências de matriz, destaca-se como a técnica de escolha para laboratórios de análise ambiental de rotina.

A importância do preparo de amostra não pode ser subestimada. A comparação crítica entre os métodos *EPA 3050B*, *3051A* e *3052* demonstra que a escolha do método de digestão define a fração do metal que será quantificada, impactando diretamente a interpretação dos resultados. Para fins regulatórios e de avaliação de risco, a extração pseudo-total (*EPA 3051A*) é geralmente adequada, enquanto a digestão total (*EPA 3052*) é reservada para estudos geoquímicos e validação de materiais de referência.

A implementação de um programa de QA/QC robusto, incluindo o uso de brancos, materiais de referência certificados, amostras fortificadas e duplicatas, é indispensável para garantir a qualidade e a defensibilidade dos dados analíticos. A validação de métodos, conforme as diretrizes do INMETRO e da ISO/IEC 17025, é um requisito fundamental para laboratórios que buscam acreditação e reconhecimento de sua competência técnica.

Finalmente, este trabalho ressalta que a proteção da qualidade do solo é uma responsabilidade compartilhada entre o poder público, o setor produtivo e a comunidade científica. A geração de dados analíticos confiáveis, fundamentados em

métodos validados e em rigoroso controle de qualidade, é a base para a tomada de decisões informadas sobre o gerenciamento de áreas contaminadas, visando a proteção da saúde humana e a preservação dos ecossistemas para as gerações presentes e futuras.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability**. 3. ed. Dordrecht: Springer, 2013.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, DF, 2009.
- CETESB. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. São Paulo: CETESB, 2001.
- GUILHERME, L. R. G. *et al.* **Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos**. *Tópicos em Ciência do Solo*, v. 4, p. 345-390, 2005.
- HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; SKOOG, D. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- INMETRO. **Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos**. DOQ-CGCRE-008, Revisão 07. Rio de Janeiro: INMETRO, 2016.
- KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.
- LINK, D. D. *et al.* Development and Validation of the New EPA Microwave-Assisted Leach Method 3051A. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 22, p. 3628–3632, 1998.
- MATOS, G. S. B. *et al.* **Soil potentially toxic element contents in an area under different land uses in the Brazilian Amazon**. *Heliyon*, v. 9, n. 6, e17108, 2023.
- NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F. **Correlação entre características da matéria orgânica e o potencial de lixiviação de metais pesados em solos**. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 28, n. 4, p. 709-717, 2004.

- SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2007.
- SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2008.
- TCHOUNWOU, P. B. *et al.* Heavy metal toxicity and the environment. ***Experientia Supplementum***, v. 101, p. 133-164, 2012.
- U.S. EPA. **Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils**. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 1996b.
- U.S. EPA. **Method 3051A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils**. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 1998.
- U.S. EPA. **Method 3052: Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices**. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 1996a.
- WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.