



## Metais pesados na prática

A obtenção de resultados correctos constitui um pré-requisito para uma adesão de confiança aos valores limite, sempre especificados em termos de → *metais totais*. Os metais pesados, como o cobre, níquel, zinco, etc., podem ser determinados em amostras aquosas, de forma rápida e segura, através dos testes em cuvete da LANGE. No entanto, → *os factores associados à matriz* (por ex. iões interferentes, cor, turbidez, etc.) poderão exercer um impacto negativo sobre as medições e originar falsos resultados. Uma preparação inadequada da amostra, em que frequentemente se utilizam → *agentes complexantes*, como o EDTA, NTA e ácido cítrico, poderá conduzir a resultados inferiores aos valores reais, uma vez que estes agentes se ligam aos iões metálicos, inibindo a detecção dos mesmos. Assim, torna-se necessário proceder a uma → *digestão da amostra* antes da análise dos metais.

**Autor:**

Petra Pütz

- Eng. Química
- Produtos de Aplicação Lab.  
Produtos HACH LANGE



**LANGE** 

# Preparação de amostras: sim ou não?

É essencial preparar as amostras antes de se proceder à análise da **quantidade de metais totais**. Isto sucede porque a composição das águas residuais de indústrias é frequentemente desconhecida. É possível que aditivos de banhos, por ex., electrólitos, banhos desengordurantes e banhos de limpeza introduzam agentes complexantes na amostra, pelo que esta deverá ser digerida antes de ser analisada.

Considerações semelhantes aplicam-se no caso de águas turvas. A quantidade de metais totais apenas pode ser correctamente determinado se a amostra for homogeneizada (para assegurar uma distribuição uniforme dos sólidos em suspensão) antes de ser digerida. A amostra nunca deverá ser filtrada, uma vez que este processo removeria todos os metais ligados a sólidos, conduzindo a resultados inferiores aos verdadeiros.

A situação é diferente quando se determinam **metais dissolvidos**. Neste caso, as amostras límpidas podem ser imediatamente analisadas, através do teste em cuvete apropriado, enquanto que as amostras turvas ou contendo sólidos em suspensão poderão ser filtradas através de um conjunto de filtração por membranas LCW904 (1,2 µm) ou LCW916 (0,45 µm) antes da análise.

## Homogeneização

As amostras turvas devem ser homogeneizadas antes da digestão, para assegurar que haja uma distribuição uniforme de partículas da amostra a analisar. De acordo com a norma DIN 38402-A30 – Julho de 1998, a frequência do agitador magnético deverá ser ajustada de forma a que a profundidade do vórtice de superfície represente cerca de 10 % da profundidade do líquido. O volume apropriado de amostra deverá então ser pipetado durante a agitação.



LCW 902 CRACK SET com ácido, agente oxidante e solução tampão.

## Ajuste de pH

O ajuste de pH antes e depois da digestão é particularmente importante para uma análise de metais precisa. O pH inferior a 1, necessário antes da digestão, é obtido por adição do ácido sulfúrico fornecido com o CRACK SET. Se, em casos excepcionais (por ex., quando a amostra possui uma elevada capacidade tampão), não for possível alcançar o valor correcto, deverá ser adicionada uma maior quantidade de ácido sulfúrico.

O pH após a digestão deverá ser verificado, de forma a assegurar que não ocorra precipitação de hidróxido. Em condições ideais, o pH deverá encontrar-se entre 2,5 e 5, sendo este

normalmente o caso após a adição da solução tampão do CRACK SET. Caso isto não suceda, poder-se-á adicionar uma maior quantidade de ácido sulfúrico ou solução tampão (ambos incluídos no CRACK SET), até ser obtido o valor de pH desejado.

## Digestão de amostras com o CRACK SET LCW902

O CRACK SET é adequado para a digestão de chumbo, cádmio, ferro, cobre, níquel e zinco. Os metais pesados não dissolvidos e complexados são dissolvidos por aquecimento em ambiente ácido, na presença de um agente oxidante (1 hora a 100 °C, num termostato LT200, ou 15 minutos, num termostato HT200S de temperatura elevada).

Uma comparação entre os resultados obtidos com e sem a digestão mostra se esta é necessária. Se a amostra digerida produzir resultados mais elevados significa que a amostra não digerida contém metais ligados, inacessíveis para análise. Neste caso, a preparação da amostra com o CRACK SET é essencial para a determinação dos metais totais.

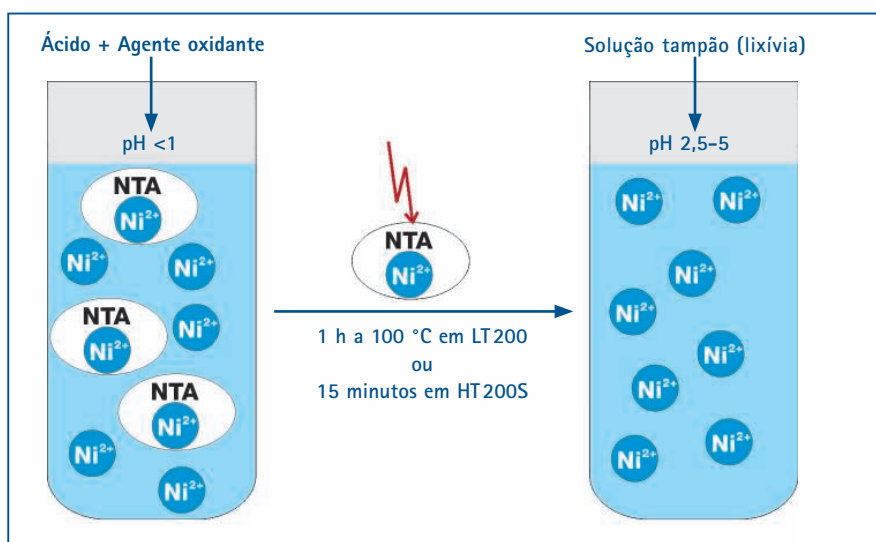


Fig. 1 Acção do CRACK SET: Durante a digestão, o ácido e o agente oxidante dissolvem os íões metálicos dos complexos.

### Acção do CRACK SET

A Figura 1 mostra a acção do CRACK SET numa amostra de água. Neste exemplo, compostos complexos de níquel sofrem digestão oxidativa por aquecimento em ambiente ácido.

Nas condições da reacção, os iões complexados (níquel, neste caso) libertam-se e passam à solução. Geralmente, este processo elimina também a coloração e turbidez (devidas a hidróxidos metálicos e carbonatos, assim como a metais ligados a sólidos).

A preparação de amostras com o CRACK SET LCW902 pode geralmente ser realizada conforme descrito nos procedimentos de trabalho. Contudo, em casos especiais, este procedimento deverá ser alterado de forma a adequar-se à amostra e respectiva matriz (por ex., amostras com elevados níveis de poluição ou elevada capacidade tampão).

### Capacidade melhorada de digestão: digestão dupla

Caso se encontrem presentes agentes redutores, compostos orgânicos ou uma elevada proporção de complexos metálicos, a quantidade de agente oxidante poderá não ser suficiente para digerir completamente a amostra.

Uma simples diluição da amostra reduz os factores de interferência, ao mesmo tempo que aumenta a capacidade de digestão. O aumento da quantidade de agente oxidante aumenta a capacidade de digestão. Esta variante é particularmente adequada para baixas concentrações de metais pesados, por ex., nos casos em que uma diluição subsequente reduziria a concentração abaixo do limite inferior da gama de medição.

### Outras digestões da amostra

O conjunto de teste em cuvete LCK313 para determinação de crómio total inclui

### Procedimento de digestão dupla

Deixe o tubo de reacção arrefecer ligeiramente após o primeiro período de digestão de 60 minutos no LT200, ou 15 minutos no HT200S, adicionando depois o agente oxidante adicional (mais 2 mini-colheres do CRACK SET).

Aqueça novamente, durante 60 ou 15 minutos, no termostato.

A adição do agente oxidante em dois passos assegura que a quantidade adicional de agente oxidante se encontra presente na solução da amostra após a primeira digestão.

um sistema de digestão. A determinação deverá ser efectuada de acordo com um procedimento especial de análise (LYW513) apenas se as amostras se encontrarem extremamente poluídas, contiverem uma elevada proporção de agentes redutores ou permanecerem turvas após a digestão.

A digestão da amostra é também realizada na análise da prata total (LCW954).

### Resultados correctos graças a verificações de plausibilidade

A informação relativa a factores de interferência da matriz da amostra assume

uma importância particular na análise de metais pesados. A diluição da amostra constitui geralmente um método simples de eliminação de interferências. Assim, deverão ser realizados testes preliminares de forma a ficar claro, e em que medida, a amostra deverá ser diluída, assim como para determinar a variante de digestão mais adequada.

### Diluição

Para realizar uma verificação de plausibilidade através de diluição, a amostra é diluída em água destilada ou desionizada antes de se proceder à digestão. Devem ser realizadas pelo menos duas digestões com o CRACK SET, a diluições diferentes, por ex. 1:5 (2 ml amostra + 8 ml água dest.) e 1:10 (1 ml amostra + 9 ml água dest.); a determinação subsequente deverá produzir resultados semelhantes (plausíveis). Os resultados deverão encontrar-se dentro da gama de medição. Assim, para baixas concentrações de metal, a introdução de analito na amostra poderá constituir uma melhor alternativa.

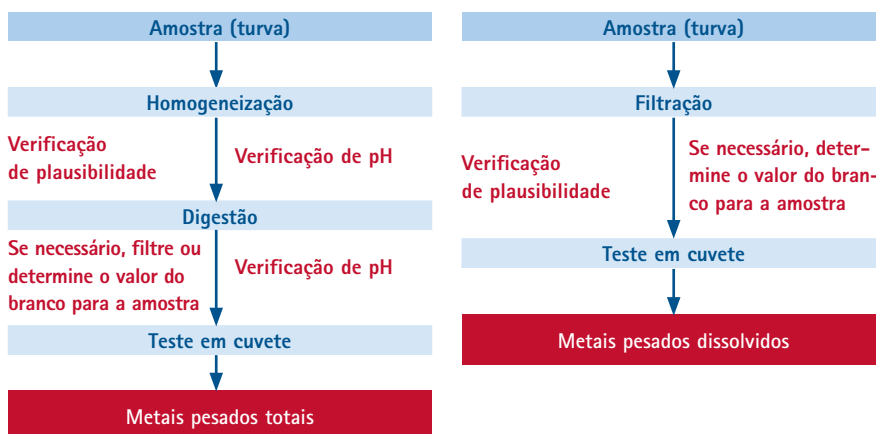


Fig. 2: Passos para a determinação dos conteúdos totais de metais pesados e metais pesados dissolvidos.

# Dicas práticas

## Introdução de analito

A introdução de analito do elemento a analisar refere-se a adição de uma concentração conhecida de analito antes de se proceder à digestão (através de solução ADDISTA), seguida de análise da solução obtida através de um teste em cuvette apropriado (E1). É efectuada, em paralelo, a medição de uma amostra simples (E2). A quantidade de analito introduzida é então calculada:

$$(A = E1 - E2/2).$$

Caso esta quantidade se encontre dentro do intervalo de confiança fornecido (ver verso da embalagem ADDISTA), conclui-se que a amostra não contém substâncias de interferência, pelo que poderá ser analisada sem diluição.

## Dicas práticas

→ Se as amostras possuírem uma grande capacidade tampão, poderá ser necessário adicionar quantidades de ácido e solução tampão diferentes das especificadas no procedimento de trabalho (ver Ajuste de pH).

→ A turbidez das amostras digeridas poderá ser eliminada por filtração (conjunto de filtração de membrana LCW904 ou LCW916).

→ A coloração da amostra digerida deverá ser levada em conta através da determinação do valor do branco para a amostra (ver Aplicação A130 da HACH LANGE “Valor de branco específico para a amostra”).

→ Se a amostra contiver níveis elevados de poluição, é possível que os compostos metálicos não sejam suficientemente digeridos. Neste caso, deverá ser efectuada uma segunda digestão (ver

Capacidade de digestão aumentada).

→ Se a amostra contiver uma concentração elevada de sais ou uma elevada carga orgânica, o arrefecimento rápido do tubo de reacção após a digestão irá favorecer a formação de pequenos cristais e impedir a formação de precipitados volumosos, o que iria encapsular os iões metálicos a analisar. No final da digestão, dever-se-á deixar arrefecer a amostra durante 5-10 minutos, antes desta ser neutralizada e arrefecida em água fria (precaução: use vestuário protector!), ou no frigorífico. O sobrenadante líquido pode então ser decantado ou pipetado, de forma a ser separado dos precipitados.

→ O tratamento de águas residuais com leite de cal aumenta a concentração de cálcio na água. Isto interfere com a determinação fotométrica de níquel (turbidez), crómio(VI) (também turbidez) e cádmio (reacção de cor indesejável). Neste caso, deverá ser usado o conjunto de separação de cálcio LCW903 (Cr, Cd) ou a Aplicação A 128 (Ni). Esta última descreve a forma pela qual a adição de citrato poderá impedir uma turbidez indesejável durante a determinação de níquel.

## Literatura

- Procedimentos de trabalho para o CRACK SET e testes em cuvette para chumbo, cádmio, crómio, ferro, cobre, níquel, prata, zinco, estanho
- Perspectiva “Análise operacional de metais”, Art. n.º DOC062.79.00273

## Serviços HACH LANGE



Para encomendas, pedidos de cotação e informações contacte-nos para o nosso serviço de apoio ao cliente.



Assistência técnica no local pela nossa equipa no terreno. Reparações e contratos de manutenção.



Seminários e workshops: Formação avançada e troca de experiências com actividades práticas de análise.



Garantia de qualidade completa com soluções padrão, verificação de equipamentos e soluções de teste.



Operação confiante de todos os equipamentos, graças à flexibilidade dos nossos serviços e contratos de manutenção.



[www.hach-lange.pt](http://www.hach-lange.pt)  
Atualizado e seguro, com possibilidade de downloads, informações e aquisições.

**HACH LANGE LDA**  
Av. do Forte nº8  
Fracção M  
P-2790-072 Carnaxide  
Tel. +351 214 253 420  
Fax +351 214 253 429  
info@hach-lange.pt  
www.hach-lange.pt



Tel. 214 253 420



**LANGE**