



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL
RESOURCES

QUALIDADE AMBIENTAL MONITORIZAÇÃO DE ÁGUAS

Camelia DRAGHICI, Ileana MANCIULEA

Transilvania University of Braşov

c.draghici@unitbv.ro, i.manciulea@unitbv.ro

Traduzido e adaptado por Beatriz Maria Silveira Matos, Ruth Madeleine da Mota Pointon, Joana Nair Pinto Cardoso e Fernando Remião (remiao@ff.up.pt) do Laboratório de Toxicologia da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto (Portugal)



Erasmus+

This work is licensed under a Creative
commons attribution – non commercial 4.0
international license



1. INTRODUÇÃO

A apresentação abaixo faz parte do Módulo 6, Tópico 4, como informação adicional relacionada à Unidade 2.

Esta unidade / curso apresenta:

- amostragem específica e requisitos de pré-tratamento de amostra para amostras de água;
- métodos analíticos standard disponíveis para determinação de poluentes presentes nas águas;
- Regulamentação da EU relativa à avaliação da qualidade da água.

No final do curso, os estudantes serão capazes de:

- descrever como pode ser determinado os indicadores de qualidade / poluentes que estão presentes nas águas;
- usar a regulamentação disponível contendo os indicadores de qualidade de águas naturais e os métodos analíticos disponíveis.

2. AMOSTRAGEM PARA A MONITORIZAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA

Amostras de interesse

O tipo de amostras de interesse para a monitorização da qualidade da água são as águas naturais, tanto as subterrâneas (por vezes sedimentos também) como as águas superficiais, incluindo as águas que fluem (das nascentes para os grandes rios) assim como lagos, mares, oceanos, e até glaciares.

Uma categoria especial são as águas transitórias e costeiras, tendo em conta as implicações multinacionais da poluição destas águas.

De menor interesse para este curso são as águas residuais, que são emissões líquidas, quando lançadas no meio ambiente.

Representatividade de amostras de água

A necessidade de assegurar a representatividade das amostras de água é conhecida. As águas de superfície e subterrâneas podem ter variações na sua

composição dependendo das estações do ano (secas ou húmidas), na precipitação recente (diluição de poluentes), e no consumo de água.

A composição das águas de superfície também depende do fluxo da corrente de água, ou do fenómeno de estratificação, que ocorre em oceanos, mares e lagos profundos, ou quando duas correntes de água se unem, especialmente quando águas frescas se juntam a águas salgadas.

Quantidade de amostra de água

A quantidade de amostra de água de superfície e subterrânea deve ser a suficiente para garantir a análise laboratorial e os requisitos para os testes de garantia de qualidade e controlo de qualidade (QA/QC). Geralmente, até 20-40 L de água são recolhidos.

Instrumentos de amostragem de água

De grande importância para a preservação da água são os instrumentos de amostragem, garrafas pesadas / graduadas, assim, para diferentes amostras de água são utilizados diferentes recipientes, frascos:

- garrafas incolores quimicamente resistentes (vidro Pyrex) são usadas para a determinação de compostos orgânicos (Figura 1.a);
- recipientes de polietileno são usados para a determinação de compostos inorgânicos (Figura 1.b);
- tubos especiais são necessários para a amostragem de águas subterrâneas (Figura 1.c), com **bombas** peristálticas e submersíveis.

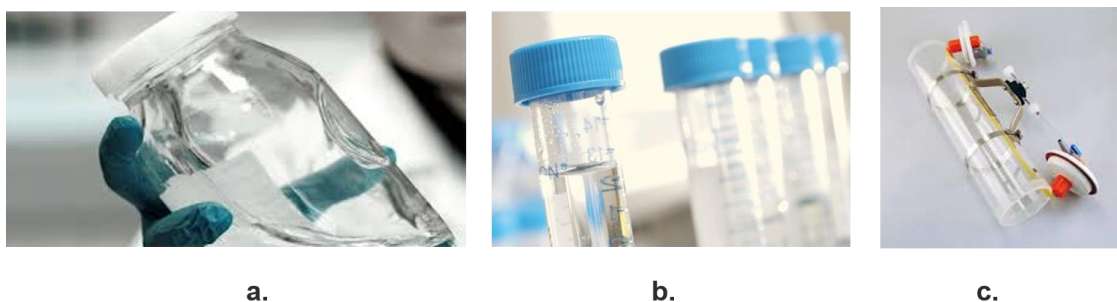


Figura 1. Recipientes usados para a amostragem de água: a. vidro Pyrex; b. frascos de polietileno; c. tubos de amostragem.

Técnicas de preparação de amostra

As técnicas de preparação de amostras já foram apresentadas no Módulo 6 Tópico 3, Unidade 2.1.

Para esta unidade, foram selecionados dois exemplos de preparação de amostras de água:

- as amostras destinadas à determinação de *catiões de metais pesados* dissolvidos em águas são pré-tratadas com base em: precipitação, troca iónica ou quelatação e extração;
- as amostras destinadas à análise de *compostos orgânicos semi-voláteis e não voláteis* são pré-tratadas com base em: extração líquido-líquido ou em fase sólida.

3. DETERMINAÇÃO DE POLUENTES DAS ÁGUAS

Duas importantes diretivas da União Europeia regulam a monitorização da qualidade da água:

- Diretiva 2000/60/CE que estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água; é conhecida como a diretiva-quadro da água da UE, ou ainda como DQA;
- Diretiva 2009/90/CE que estabelece as especificações técnicas para a análise química e a monitorização do estado da água.

A monitorização de vigilância envolve os seguintes indicadores:

- parâmetros indicativos de todos os elementos de qualidade biológica;
- parâmetros indicativos de todos os elementos de qualidade hidromorfológica;
- *parâmetros indicativos de todos os elementos gerais de qualidade físico-química*, sendo estes de interesse para este curso.

3.1. PARÂMETROS DE QUALIDADE DAS ÁGUAS

Diversos indicadores de qualidade da água foram selecionados para serem apresentados. A tabela 1. apresenta grupos de indicadores a serem monitorizados, bem como as unidades nas quais o resultado da monitorização deve ser expresso.

Os indicadores são agrupados de acordo com as suas características em comum em:

- indicadores que fornecem informações sobre *condições de oxigenação*: oxigénio dissolvido, carência química de oxigénio (CQO), e carência bioquímica de oxigénio (CBO);

- indicadores que forneçam informação sobre a presença de *nutrientes*, os quais podem contribuir para o fenómeno eutrofização; nutrientes são classes de substâncias que contêm átomos de azoto (amónia, nitratos, nitritos, compostos orgânicos azotados) ou átomos de fósforo;
- indicadores de *salinidade*: dados pelo conteúdo geral de aniões e catiões;
- na categoria de *poluentes de origem natural* estão incluídos principalmente os catiões de metais pesados;
- outros indicadores relevantes de *origem orgânica* são os fenóis, tensioativos aniónicos, halogenetos orgânicos adsorvidos (AOX).

Tabela 1. Indicadores de qualidade da água.

Grupos de indicadores	Indicadores de qualidade da água	Unidades
condições de oxigenação	oxigénio dissolvido, carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio (CBO)	mg O ₂ /L
nutrientes (contribuem para a eutrofização)	amónia (NH ₄ ⁺), nitratos (NO ₂ ⁻), nitritos (NO ₃ ⁻), azoto total (N)	mg N/L
	ortofosfatos (PO ₄ ³⁻), fósforo total (P)	mg P/L
	clorofila A	µg/L
salinidade (iões gerais)	resíduo de filtrado seco a 105 ⁰ C, cloretos (Cl ⁻), sulfatos (SO ₄ ²⁻), Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺	mg/L
poluentes de origem natural	Cr total (Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺), Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , As ³⁺ , Ba ²⁺ , Se ⁴⁺ , Co ³⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , total Fe (Fe ²⁺ , Fe ³⁺), Hg ²⁺ , Mn total (Mn ²⁺ , Mn ⁷⁺), Ni ²⁺	µg/L
outros indicadores relevantes	fenóis, tensioativos aniónicos, halogenetos orgânicos adsorvidos (AOX)	µg/L

Além dos indicadores químicos de qualidade estabelecidos pelos regulamentos da União Europeia, existem outras categorias de interesse para os estudos de monitorização da qualidade da água realizados no âmbito de projetos de investigação, para monitorização baseada em investigação. Esses poluentes são de categorias diferentes:

- compostos solúveis e insolúveis (suspensões);
- compostos orgânicos e inorgânicos;
- com baixo ou alto peso molecular.

Por exemplo, aniões orgânicos (acetato, formato) e poluentes orgânicos persistentes como os pesticidas, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) ou bifenilos policlorados (PCBs) são também estudados.

3.2. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DAS ÁGUAS

Para todos os indicadores de qualidade da água, padrões de métodos analíticos estão disponíveis como Normas Europeias (NE) ou padrões da série ISO, os quais são emitidos pela Organização Internacional de Normalização (ISO).

A tabela 2. fornece uma seleção de normas NE e ISO e os respetivos métodos analíticos nos quais os padrões são baseados para a determinação de indicadores de qualidade da água (seleção).

Tabela 2. Análise de água – métodos padrão (seleção).

Indicador de qualidade da água	Padrão*	Método analítico
oxigénio dissolvido (OD)	EN 25813:2000/C91:2009	titrimétrico
carência química de oxigénio (CQO)	EN ISO 8467:2001	
carência bioquímica de oxigénio (CBO)	EN 1899-1:2003	
azoto total	EN 25663:2000	
amónia	EN ISO 11732:2005	
catiões Cd, Ni, Cr, Pb, Cu, Co, Zn	EN ISO 15586:2004	espectrometria de absorção atómica (AAS)
catiões Ca, Mg	EN ISO 7980:2002	
catiões Hg	EN ISO 12846:2012	
nitrato	EN ISO 13395:2002	Espectrometria de absorção molecular (UV-Vis)
nitrito	EN 26777/C91:2006	
cianeto total	EN ISO 14403-1:2012	
fósforo total	EN 6878:2005	

tensioativos aniónicos	EN 903:2003	
Br ⁻ , Cl ⁻ , F ⁻ , nitrato, nitrito, fosfato, sulfato	EN ISO 10304-1:2009	cromatografia líquida (LC / IC)
Li ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mn ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	EN ISO 14911:2003	
halogenetos orgânicos adsorvidos (AOX)	EN ISO 9562:2005	cromatografia gasosa (GC)

Por exemplo, métodos titrimétricos são usados para determinar indicadores de oxigénio, azoto total ou iões amónia. Catiões de metais pesados são determinados por espectrometria de absorção atómica. Alguns dos aniões inorgânicos e tensioativos aniónicos são determinados por espectrometria de absorção molecular UV-VIS. Iões genéricos, (aniões e catiões) podem ser determinados por cromatografia líquida e cromatografia iónica, enquanto cromatografia gasosa é aplicada para determinar os halogenetos orgânicos adsorvidos.

Semelhante à análise das amostras de ar, além dos métodos analíticos padrão, utilizados de acordo com os regulamentos para certos parâmetros de qualidade da água, outros métodos analíticos não padronizados para qualquer poluente de interesse também estão disponíveis e aceites na prática laboratorial. Ambas as categorias de métodos analíticos estão sujeitos à validação do método e creditação laboratorial, de acordo com a ISO/IEC 17025:2005, com a revisão recente, ISO/IEC 17025:2017.

A este respeito, a Diretiva 2009/90/CE estabelece que: os Estados-Membros devem assegurar que todos os métodos de análise, incluindo os métodos laboratoriais, de campo e online, utilizados para efeitos de programas de monitorização química efetuados ao abrigo da Diretiva 2000/60/CE são validados e documentados em concordância com a norma EN ISO/IEC-17025 ou outro padrão equivalente aceite a nível internacional.

Para exemplificar, a Tabela 3. fornece exemplos de métodos analíticos e técnicas disponíveis para a determinação de metais pesados a partir de amostras ambientais (Draghici 2011).

Tabela 3. Determinação de metais pesados a partir de amostras ambientais.

Métodos e técnicas	Símbolo	Análise único- / multi-elemento	Aplicações
Técnicas óticas			
espectrometria de absorção atômica	AAS	único- / multi-elemento	- método amplamente utilizado - método padrão
plasma acoplado indutivamente – espectrometria de emissão atômica	ICP - AES	multi-elemento simultâneo	- método amplamente utilizado - análise do traçado ambiental
plasma acoplado indutivamente – espectrometria de massa	ICP - MS		- método amplamente utilizado - também utilizado para a determinação de isótopos
análise por ativação neutrónica	NAA		- a maioria dos elementos - alguns com limitação (Pb)
espectrometria de fluorescência atômica	AFS	único-elemento	- mercúrio, arsénio, e selénio
espectrometria de absorção molecular			- análise de especiação (Cr, As, Se, Sn, Hg, e Pb)
Técnicas de separação			
cromatografia gasosa	CG	Multi-elemento simulâneo	- compostos voláteis ou termicamente estáveis de Hg, Sn, Pb
cromatografia líquida	CL		- análise de especiação (Cr, As, Se, Sn, Hg, e Pb)

cromatografia iónica	CI		-catiões metálicos
eletroforese capilar	EC		-catiões metálicos -oxoaniões de As, Se -compostos metálicos orgânicos
Técnicas eletroquímicas			
técnicas eletroquímicas		análise consecutiva de iões metálicos	-análise de especiação (Cr, As, Se, Sn, Hg, e Pb)
Técnicas bioquímicas			
técnica imunoquímica		único-elemento	-qualquer poluente para o qual um anticorpo adequado possa ser gerado

Todos estes métodos e técnicas são utilizados para determinar compostos metalóides e metálicos, presentes em diferentes matrizes ambientais. Alguns dos métodos são especialmente aplicáveis como técnicas de um único elemento (AAS, AFS, espectrometria, métodos imunoquímicos), ou como técnicas multi-elementos simultâneas (AAS, ICP–AES, ICP–MS, NAA, CG, CL, CI, EC). Esta característica pode ser considerada uma vantagem ou uma desvantagem, dependendo do conteúdo da amostra e do objetivo analítico. Alguns dos métodos e técnicas são adequados para a determinação de formas catiónicas ou oxoaniónicas de metais pesados, e outros para as formas organometálicas. A análise de especiação de um elemento particular (metal) também é possível. A análise de especiação é importante devido ao facto de que a concentração de espécies tóxicas é relevante na definição dos padrões ambientais e ecológicos.

Outros exemplos de métodos analíticos disponíveis para a determinação de poluentes de diferentes matrizes ambientais são apresentados na Tabela 4., contendo técnicas de separação aplicadas para a análise de pesticidas. De forma a demonstrar o interesse da validação do método não apenas para laboratórios de rotina, mas também para laboratórios de pesquisa, a tabela também apresenta uma seleção de critérios de validação que foram utilizados na publicação de pesquisa (Draghici, 2013).

Tabela 4. Determinação de pesticidas a partir de amostras ambientais.

	Pesticidas	Matriz	Técnica de separação analítica	Critérios de validação							
				Seletividade	Repetibilidade	Precisão prov.	Recuperação	Linearidade	LOD	LOQ	Robustez
1	hexazinona, tebutiurão, diurão	solo	HPLC-UV		√	√	√	√	√	√	
2	inseticidas heterociclicos	água (torneira, lago)	HPLC-DAD		√		√	√	√		
3	fungicidas; carbamatos; organofosforo	lodo	LC-MS	√	√		√	√	√	√	
4	pesticidas	águas superficiais e subterrâneas	GC-MS		√	√	√	√	√	√	
5	procimidona	solo	GC-MS		√		√	√	√	√	
6	organofosfatos	água	GC-MS		√		√	√	√	√	√
7	dimetomorfe	solo	GC-ECD		√		√	√	√	√	
8	fenpropidina	solo	LC-MS/MS; GC-MS				√	√	√		
9	diafentiurão	solo	HPLC-MS				√	√	√		

Abreviações: GC-ECD – cromatografia gasosa-detector por captura de elétrons; GC-MS – cromatografia gasosa-espectrometria de massa; HPLC-UV – cromatografia líquida de alta eficiência-deteção UV; HPLC-DAD – cromatografia líquida de alta eficiência – deteção de matriz de diodos; LC-MS – cromatografia líquida-espectrometria de massa; LC-MS/MS cromatografia líquida-espectrometria de massa em tandem-espectrometria de massa.

Todas estas técnicas analíticas são utilizadas como métodos padrão, métodos não padronizados, ou métodos desenvolvidos em laboratório.

REFERÊNCIAS

1. Chunlong C.Z., Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis, John Wiley & Sons, Hoboken NJ, USA, 2007.

2. Colbeck, I., Draghici, C., Perniu, D., (Eds), Environmental Pollution and Monitoring, in EnvEdu series, ISSN 1584-0506, ISBN 973-27-1169-8, Romanian Academy Press, Bucharest, 2003.
3. Draghici, C., Jelescu, C., Dima, C., Coman, Gh., Chirila, E., Heavy Metals Determination in Environmental and Biological Samples, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2011, 145-158.
4. Draghici, C., Galan, E., Stoian, M.G., Method Validation for Pesticides Identification, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Security Assessment and Management of Obsolete Pesticides in Southeast Europe, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2013, 365-380.
5. Patnaik P., Handbook of Environmental Analysis, 2nd Edition, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton FL, USA, 2010.
6. Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy;
7. Directive 2009/90/CE establishing the technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status.
8. <https://www.en-standard.eu/search/?q=water%20quality>
9. <https://www.eurachem.org/index.php/news/newsarts/230-nws-iso17025-2017>
10. <https://www.youtube.com/watch?v=dH1Kf7qtrBw>



**VNiVERSIDAD
DSALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences

U. PORTO



**Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov**



**UNIVERZITA
KARLOVA**



ИКИТ

<https://toxoeer.com>

Coordenador de projeto: Ana I. Morales
Sede do escritório em Salamanca.
Edifício Dept., Campus Miguel de Unamuno, 37007.
Contacto: +34 663 056 665