

DETERMINAÇÃO DE METAIS EM SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS DO RIO NEGRO - AM POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA

Mauro Melo COSTA¹; Ézio SARGENTINI JUNIOR²; Marcos Alexandre BOLSON³; Christian Anderson Ferreira da GAMA⁴

¹Bolsista PAIC/FAPEAM-INPA; ²Orientador CDAM/INPA; ³Co-orientador CDAM/INPA; ⁴Co-orientador UFAM

1. Introdução

O comportamento de metais em ambientes aquáticos sofre grande influência das Substâncias Húmicas Aquáticas (SHA) que são formadas pela transformação de biomoléculas, durante o processo de decomposição de resíduos vegetais e animais presentes no ambiente (Sargentini Jr. *et al.* 2001). Os íons metálicos e as SHA apresentam variadas ligações e os metais podem se distribuir em complexas trocas nesses ambientes (Rosa *et al.* 2006). Técnicas analíticas têm sido utilizadas para a determinação de metais em águas naturais ricas em SH, porém a maioria utiliza procedimentos de preparo de amostras (Goveia *et al.* 2007). Em análises de elementos traço, existe uma grande preocupação com relação a estes procedimentos, pois devido às baixas concentrações das espécies de interesse, a adição de reagentes pode ser uma fonte de contaminação, além de contribuir para a diluição da amostra (Krug 2006). As possibilidades oferecidas pela GFAAS na determinação multielementar simultânea, tais como, excelentes limites de detecção para a maioria dos elementos, possibilidade de análise direta, necessidade de pequenos volumes de amostra, alta frequência analítica, baixo custo operacional e a possibilidade do uso de padronização interna, implicaram em um maior número trabalhos com esta técnica analítica (Amorim *et al.* 2004). Com isso em vista, o objetivo deste trabalho foi desenvolvimento de um método para a determinação direta e simultânea de Cu, Mn e Zn em SHA por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS).

2. Material e Métodos

Para o desenvolvimento do método analítico foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite e detecção simultânea fabricado pela Perkin Elmer (Norwalk, CT, USA), modelo SIMAA 6000. Foram utilizados tubos de grafite do tipo THGA, lâmpada multielementar de cátodo oco (HCL) Perkin Elmer LuminaTM. Os comprimentos de onda selecionados foram: 324,8 nm (Cu), 279,5 nm (Mn) e 213,9 nm (Zn). Largura da fenda utilizada foi 0,7 nm e o fluxo de gás purga (Argônio 99.999%, White Martins) de 250 mL.min⁻¹ conforme recomendações do fabricante.

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada de alta pureza obtida em sistema Purelab Ultra, ELGA. Ácido Nítrico 65% Suprapur® (Merck) foi utilizado para preparar todas as soluções em meio ácido.

Soluções analíticas de referência multielementares contendo 50,0; 20,0 e 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu, Mn e Zn respectivamente, preparadas por sucessivas diluições das soluções padrões para absorção atômica Titrisol® (Merck) contendo Cu, Mn e Zn (1000 mg L⁻¹) em meio de 0,1% (v/v) HNO₃. Curvas de pirólise e atomização foram obtidas injetando-se 20 μL de solução multielementar contendo 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu, 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Mn e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Zn em 0,1% (v/v) HNO₃ com o auxílio do amostrador automático. Curvas de calibração foram obtidas simultaneamente para Cu, Mn e Zn a partir de soluções multielementares de referência nos seguinte meio: 1,0 (v/v) HNO₃ com adição de 5 $\mu\text{g Pd}$ + 5 $\mu\text{g Mg(NO}_3)_2$. Esse mesmo procedimento foi realizado em presença da amostra para comparação de coeficientes angulares e correlação linear, bem como verificar possíveis interferências da matriz.

3. Resultados e Discussão

Um dos procedimentos mais importantes da determinação por GFAAS é a otimização do programa de aquecimento do tubo de grafite. Busca-se encontrar as temperaturas de secagem, pirólise e atomização ideais, bem como seus respectivos tempos de rampa e permanência (Welz 1985). Este programa otimizado permite evaporar o solvente e eliminar os constituintes da matriz, antes da atomização do analito, a fim de se reduzirem eventuais interferências (Buchter e Sneddon 1998). Para a verificação do comportamento térmico de Cu, Mn e Zn foram inicialmente construídas curvas de pirólise e atomização em meio aquoso a 1% (v/v) de HNO₃ com e sem o uso de modificador (Figura 1) sob condições de pirólise (Tp = 700°C) e atomização (Ta = 2000 °C), determinadas pelo fabricante.

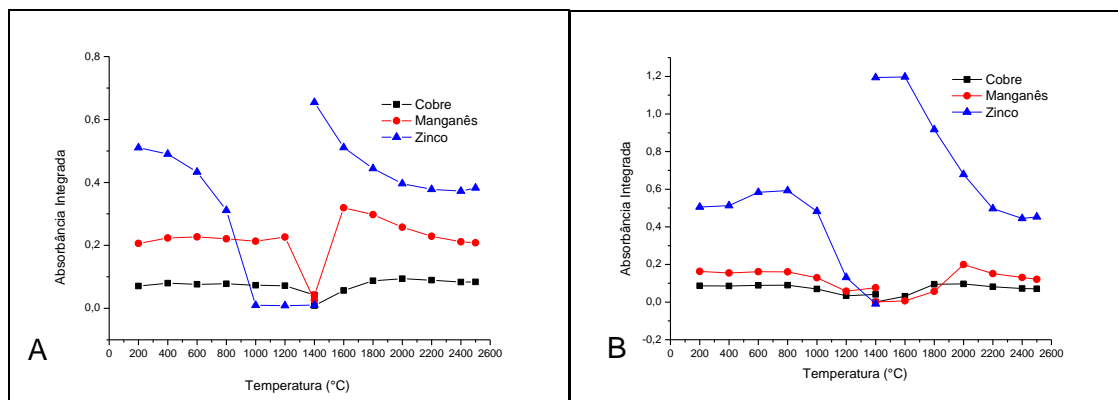


Figura 1 - Gráficos do estudo das temperaturas de pirólise (T_p) e atomização (T_a). (A) Variação da absorbância integrada em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) sem modificador químico. (B) Variação da absorbância integrada em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) com modificador químico ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$).

O uso de modificador químico tem uma função importante nas etapas de aquecimento durante o processo de análise. Normalmente, a ação do modificador faz com que as temperaturas T_a e T_p aumentem facilitando a queima e eliminação de resíduos interferentes.

Analisando os dados contidos na figura 1(A), observa-se que Cu, Mn e Zn mantiveram comportamentos térmicos semelhantes. Uma avaliação da faixa que corresponde à curva de pirólise permite verificar que a temperatura de 600°C obtém-se um bom sinal analítico. Avaliando a faixa que corresponde à curva de atomização na figura 4(A) verifica-se que com a temperatura de 1800°C obtém-se um bom sinal analítico para os três elementos comparados.

Foram realizados testes com o uso do modificador químico $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ indicado pelo fabricante para determinação monoelementar. Observou-se que com o uso de Pd houve diminuição efetiva de interferências possibilitando a utilização da T_p em 800°C . Nestas condições, foi selecionada a temperatura de 800°C como pirólise ideal. Avaliando a faixa que corresponde à curva de atomização verifica-se que, a temperatura de 2000°C obtém-se um bom sinal analítico para ambos.

Portanto, foram determinadas as temperaturas de 800 e 2000°C como T_p e T_a ideal para determinação simultânea de Cu, Mn e Zn obtendo-se um bom sinal analítico destes.

A partir disso, foram construídas curvas analíticas em diferentes concentrações de HNO_3 para soluções de referências e amostras de SHA. Os melhores resultados foram para soluções de 1,0% de HNO_3 (Figura 2).

Para Cu foram obtidos coeficientes angulares e de correlação linear iguais a 0,004 e 0,998 para 1,0% de HNO_3 e 0,005 e 0,999 para 1,0% HNO_3 + amostra de SHA. Para Mn foram obtidos coeficientes angulares e de correlação linear iguais a 0,014 e 0,999 para 1,0% de HNO_3 e 0,015 e 0,999 para 1,0% de HNO_3 + SHA e para Zn foram obtidos coeficientes angulares e de correlação linear iguais a 0,038 e 0,993 para 1,0% de HNO_3 e 0,045 e 0,988 para 1,0% de HNO_3 + SHA.

Os menores valores para limite de detecção foram $1,92 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cu, $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$ para Mn e $0,36 \mu\text{g L}^{-1}$ para Zn em 1,0% HNO_3 . As massas características obtidas foram $14,1 \mu\text{g}$ para Cu, $0,9 \mu\text{g}$ para Mn e $1,5 \mu\text{g}$ para Zn. Foram obtidas 94,9, 88,9 e 88,7% como porcentagens de recuperação para Cu e Mn e Zn, respectivamente. As boas recuperações obtidas no meio demonstram que os analitos podem ser determinados de forma direta e simultânea em SHA.

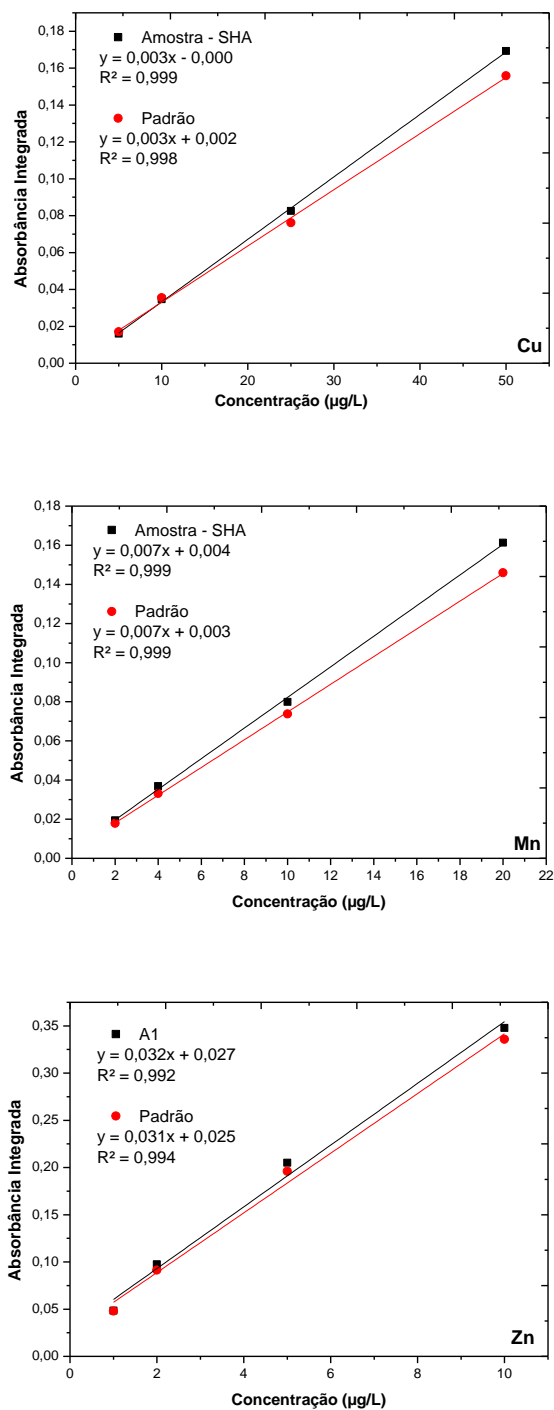


Figura 2 – Curvas analíticas para Cu, Mn e Zn obtidas a partir de solução analítica de referência e amostra de SHA em 1% (v/v) HNO_3 com adição de $5 \mu\text{g Pd}(\text{NO}_3)_2 + 5 \mu\text{g Mg}(\text{NO}_3)_2$.

4. Conclusão

O método desenvolvido para a determinação de cobre, manganês e zinco em SHA por GFAAS mostrou-se eficiente na diminuição do tempo de análise, consumo de reagentes químicos e amostras. O programa de aquecimento é adequado para a determinação direta e simultânea dos analitos. As melhores condições analíticas de calibração e sensibilidade foram obtidas em 1,0% HNO₃ no preparo de todas as soluções analíticas de referência e amostras. Os limites de detecção e quantificação estimados foram concordantes com aqueles encontrados na literatura.

5. Referências Bibliográficas

- Amorim, F.A.C.; Lobo, I.P.; Santos, V.L.C.S.; Ferreira, S.L.C. 2008. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. *Quím. Nova* [online], 31-7: 1784-1790.
- Butcher, D.J.; Sneddon, J. 1998. *A practical guide to graphite furnace atomic absorption spectrometry*. New York, Wiley & Sons, Inc.
- Goveia, D.; Oliveira, A.P. de.; Lobo, F.A.; Rosa, A.H.; Villa, R.D. 2007. Determinação direta de Cu, Cd, Ni e Pb em substâncias húmicas aquáticas por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. *30a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ*.
- Krug, F.J. (Ed.) 2006. Métodos de Preparo de Amostras – Fundamentos sobre o preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. In: *Workshop sobre Preparo de Amostras*, 6, Santa Maria. 282 pp.
- Rocha, J.C.; Rosa, A.H. 2003. *Substâncias húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas*. UNESP, São Paulo. 120pp.
- Sargentini Jr., É. et al. 2001. Substâncias húmicas aquáticas: fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos. *Química Nova*, 24: 339-344.
- Welz, B. 1985. *Atomic Absorption Spectrometry*. Eng. Transl. By Christopher Skeeg-2.; comp. Ver. Ed. – Weinheim, Deerfield Beach, Fl.:VCH.