

DETERMINAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS DE SUCOS POR ICP OES EMPREGANDO REAÇÃO FOTO-FENTON NO PREPARO DA AMOSTRA

**Gromboni, Caio Fernando^{1,2*}; Carapelli, Rodolfo^{1,2};
Freschi, Gian Paulo Giovanni^{1,3}; Nogueira, Ana Rita Araujo¹**

¹ Grupo de Análise Instrumental Aplicada, Embrapa Pecuária Sudeste, (16) 33615 5611, C. P. 339, 13560-070, São Carlos SP

² Grupo de Análise Instrumental Aplicada, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, (16) 3351 8058, C.P. 676, 13560-970, São Carlos SP

³ Universidade Federal da Grande Dourados, (67) 3411-3600, Dourados, MS – Brasil

*caioquimica@yahoo.com.br

Palavras-chave: preparo de amostras, foto-Fenton, ICP OES

1 INTRODUÇÃO

A inegável importância de um preparo de amostra eficiente, resultou nas últimas décadas em avanços nos sistemas de decomposição, como o emprego da radiação microondas como fonte de aquecimento, a utilização de frascos de alta pressão, desenvolvimento de materiais mais resistentes e equipamentos que permitem o controle e monitoramento em tempo real das decomposições.

No final da década de 70 Abu-Samra e colaboradores[1], utilizaram as microondas como uma alternativa para decomposição de amostras. Os autores utilizaram um forno de microondas caseiro para a digestão de amostras biológicas. Alguns anos depois, foram desenvolvidos fornos de microondas comerciais adequados a condições mais drásticas de digestão e mais resistentes aos vapores ácidos. Com o passar dos anos, contínuos melhoramentos foram desenvolvidos, no sentido de aumentar a segurança do operador e a produção de materiais resistentes aos ácidos inorgânicos utilizados.

A busca de alternativas para melhorar a eficiência de decomposição surge com inovações nos frascos de decomposição, sistemas em fluxo com alta pressão e temperatura, e com o emprego de outra fonte energética aplicada simultaneamente para auxiliar a decomposição, como a radiação UV.

A radiação UV apresenta comprimento de onda de 6 a 300 nm, divididas em ultravioleta próximo, distante e no vácuo. São radiações energéticas que fornecem energia suficiente para a remoção de elétrons da camada de valência e conseqüentemente quebram algumas ligações químicas. Apesar da radiação UV conseguir gerar radicais oxidantes, esse processo é pouco eficiente, necessitando de

várias horas de irradiação para que apreciáveis mudanças ocorram. Por isso diversos autores buscam unir as propriedades da radiação UV com outros agentes que possam catalisar esse mecanismo de geração de radical e subsequente oxidação. Esses agentes oxidantes têm sido empregados como catalisadores das reações fotoquímicas, também denominados processos oxidativos avançados. A reação do ferro com peróxido de hidrogênio, que gera o radical hidroxila e oxida os compostos orgânicos em solução, foi proposta originalmente por Henry J.H. Fenton em 1894 [3], que realizava a oxidação do ácido tartárico, sendo que hoje é conhecida como reação Fenton. Essa reação acoplada a radiação UV, é conhecida como reação foto-Fenton, sendo que a ação da radiação UV em soluções orgânicas resulta na formação de muitos compostos intermediários, que melhoram a eficiência de decomposição.

2 OBJETIVO

Desenvolver procedimento para o preparo de amostras baseado na redução do teor de carbono residual, empregando reações foto-Fenton com radiação microondas visando a determinação de contaminantes inorgânicos utilizando espectrometria de emissão óptica em plasma de argônio acoplado indutivamente (ICP OES).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Água – todas as soluções e diluições utilizaram água destilada e desionizada.

Ácido Nítrico 65% (v/v) (HNO_3) – ácido concentrado da marca Synth (Diadema, SP) foi utilizado como principal ácido oxidante.

Peróxido de Hidrogênio 30% (m/v) (H_2O_2) – o peróxido da marca LabSynth (Diadema, SP) foi utilizado como agente oxidante.

Dihidrogenoftalato de Potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) – sal desse padrão primário não higroscópico da Nuclear (São Paulo, SP) foi empregado como composto orgânico padrão. Soluções de carbono de 100 – 4000 mg L^{-1} , foram utilizadas como padrão de calibração para ICP OES, técnica empregada para determinação do teor de carbono em solução.

Sulfato Ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – da marca Synth (Diadema, SP) foi empregado para produzir soluções de Fe^{2+} em concentração de 1000 mg L^{-1} .

O procedimento de digestão para análise de contaminantes em suco de frutas cítricas proposto nesse trabalho baseia-se na ação da reação foto-Fenton com radiação microondas, sendo que a radiação UV é gerada num reator UV LAB EL 10 Umex (Dresden, Alemanha) ativado pela radiação microondas ($P = 560 \text{ W}$) fornecida por um forno "Pressurized Multiwave Decomposition" mod. AVM 627/AV (Anton Paar,

Áustria). Foi avaliado o volume de amostra (0,5 – 1,0 mL), fixando-se em 1 mL o volume de Fe^{2+} (1000 mg L^{-1}) e H_2O_2 e o tempo de exposição as radiações UV e MW em 3 min.

Pra avaliação do sistema proposto, 1 mL de amostra foi digerida utilizando método convencional de digestão empregando 1 mL de HNO_3 , 1 mL de H_2O_2 e 2 mL de H_2O em forno de microondas com cavidade Multiwave 3680 VA (Anton Paar - Perkin Elmer, Graz, Áustria) em frascos de TFM durante 35 min variando a potencia de 500 a 800 W.

Espectrômetro de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP OES), empregando visão radial, Vista RL da Varian (Mulgrave, Austrália) foi utilizado em condições robustas de operação, para a determinação de possíveis contaminantes inorgânicos (Al, Ca, Cu, K, Mg, Mn e Zn) e dos teores de carbono residual [4].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra os resultados de teores de carbono residual obtidos após diferentes procedimentos de decomposição.

Tabela 1. Parâmetros operacionais do ICP OES na determinação de carbono residual (TCR).

| Decomposições | TCR (g L^{-1}) | TCR (%) |
|---|---------------------------|---------|
| Suco de Frutas Cítricas (Teor de carbono original - $52,3 \pm 1,6$) | | |
| Método proposto (A) | $5,90 \pm 0,68$ | 11,3 |
| 0,5 mL de amostra + 1,0 mL de Fe^{2+} + 1,0 mL de H_2O_2 | | |
| Método proposto (B) | $19,4 \pm 1,0$ | 37,0 |
| 1,0 mL de amostra + 1,0 mL de Fe^{2+} + 1,0 mL de H_2O_2 | | |
| Método convencional | $19,6 \pm 5,7$ | 37,5 |
| 1,0 mL de amostra + 1,0 ml HNO_3 + 1,0 mL de H_2O_2 | | |

Os teores de carbono residual (TCR) demonstram a eficiência do método proposto. O método A, onde foi utilizada uma menor quantidade de amostra, apresentou melhor eficiência de decomposição, pois ocorre uma maior proporção entre o volume de agentes oxidantes e o volume da amostra. Outro fato que proporcionou o incremento da eficiência do procedimento A é a maior incidência das radiações UV e microondas diretamente sobre a amostra e os reagentes.

O método B apresentou resultados semelhantes ao método convencional. No entanto, esse resultado provavelmente esteja relacionado ao fato do método

convencional utilizar frascos fechados, o que não permite a perda total de CO₂, devendo haver formação de ácido carbônico, superestimando o teor do carbono obtido. Para se certificar da eficiência da decomposição as amostras deverão passar por etapa de aquecimento após abertura dos frascos, possibilitando a liberação do CO₂ dissolvido.

Os baixos teores residuais de carbono obtidos possibilitaram a análise dos metais em solução sem interferências matriciais.

5 CONCLUSÕES

O método proposto possui potencialidade para ser empregado no preparo de amostras de sucos cítricos para determinação de metais e apresenta como principal vantagem o fato de não empregar ácidos concentrados, que poderiam exigir diluições e conseqüentemente afetar os resultados analíticos. Contudo, o ferro pode ser interferente espectral na análise. Logo, é necessário uma correta avaliação dos comprimentos de onda que serão empregados nas determinações.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABU-SAMRA, A., MORRIS, J.S. & KOIRTYOHANN, Wet ashing of some biological samples in a microwave oven. **Anal. Chem.**, v.47, n.8, 1475, 1975.
- [2] ARRUDA, M.A.Z. & SANTELLI, R.E. Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da art,. **Quim. Nova**, v. 20, 638, 1997.
- [3] FENTON, H.J.H., Oxidation of tartaric acid in presence of iron, **J. Chem. Soc.**, v.65, 899, 1894.
- [4] GOUVEIA, S.T., SILVA, F.V., COSTA, L.M., NOGUEIRA, A.R.A., NÓBREGA, J.A., Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configuration, **Anal. Chim. Acta**, v.445, 269, 2001.