

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA DETERMINAÇÃO DE Cu E Zn EM SEDIMENTOS DO CANAL SÃO GONÇALO EM PELOTAS, RS

ANE MARTIELE TABORDA PARODES PINTO¹; MARCELO MÖLLER ALVES¹;
CAROLINE DUTRA CLASEN¹; PEDRO JOSÉ SANCHES FILHO²; ANDERSON
SCHWINGEL RIBEIRO³; MARIANA ANTUNES VIEIRA³

^{1,3}Universidade Federal de Pelotas, Programa de Pós-Graduação em Química, Laboratório de Metrologia Química (LabMeQui) – anemartieletaborda@yahoo.com.br

²Instituto Federal Sul-Rio-grandense, Grupo de Pesquisa em Contaminantes Ambientais (GPCA)

²sanches@pelotas.ifsul.edu.br

³maryanavieira@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

Margeando a cidade de Pelotas, no estado do Rio Grande do Sul, o Canal São Gonçalo é a principal ligação entre a Lagoa Mirim e a Lagoa dos Patos, (CALLIARI et al., 2009). O local em estudo sofre grande influência de ações antrópicas, como os despejos de efluentes de indústrias e residências e o acúmulo de resíduos sólidos. Desta forma, constata-se a possível entrada de contaminantes, como os metais tóxicos.

A acumulação de metais tóxicos em solos e sedimentos provoca um risco potencial para a saúde humana devido à transferência destes elementos no meio aquático, à sua absorção pelas plantas e sua posterior inserção na cadeia alimentar. (CASTILLO et al., 2011).

Metais como cobre e zinco são considerados elementos essenciais, mas em concentrações elevadas podem se tornar tóxicos. Devido a isso, existe uma necessidade de desenvolver métodos analíticos que viabilizem a quantificação destes e também suas espécies nos sedimentos, possibilitando assim, realizar um monitoramento adequado e indicar possíveis contaminações.

Desta forma, o presente trabalho tem por objetivo avaliar diferentes métodos de preparo de amostra que apresentam baixo custo, rápidos e sensíveis para determinação de cobre e zinco em sedimentos do Canal São Gonçalo, de modo a avaliar o grau de contaminação do mesmo.

2. METODOLOGIA

AMOSTRAGEM

As amostras de sedimento foram coletadas em 5 pontos distintos do Canal São Gonçalo (Figura 1), em março de 2013.

A amostragem foi realizada com o auxílio de uma draga de aço inoxidável do tipo “Van Veen”, segundo Mozeto (2007). Coletou-se a camada de sedimento superficial (0-5 cm de profundidade). Após, os sedimentos foram armazenados em potes de polietileno previamente descontaminados, e colocados sob-refrigeração à $\pm 4^{\circ}\text{C}$ para transporte até o laboratório. Toda a vidraria utilizada permaneceu previamente em imersão por 48 h em HNO_3 10% (v/v).



Figura 1: Canal São Gonçalo, Pelotas – RS

As amostras para o tratamento químico foram secas em estufa a 60°C pelo período de 48 horas, até peso constante. Após, realizou-se a maceração com pistilo e grau, seguido de peneiramento. A fração < 50 µm foi utilizada para as análises.

PREPARO DAS AMOSTRAS

Para a determinação de Cu e Zn nos sedimentos, dois métodos de preparo das amostras foram avaliados: (1) decomposição ácida com sistema de refluxo e (2) decomposição assistida por ultrassom.

No método 1, foi utilizado um bloco de decomposição com sistema de refluxo (ORESTE et al., 2012). Foram pesados aproximadamente 0,1 g de sedimento em tubos de digestão, seguidos da adição de 2 mL de HCl/HNO₃ (3:1). Depois, os tubos de digestão foram deixados no bloco por 2 h à 180 °C e após resfriamento, transferiu-se o resíduo de decomposição para um frasco de 50 mL onde o volume final foi completado com água deionizada.

Para o sistema 2, foi utilizado um banho ultrassônico. Foram pesados aproximadamente 0,1 g de sedimento em um frasco de 50 mL, seguido da adição de 2 mL de HNO₃ e 1 mL de HF. Os frascos foram fechados e deixados no banho ultrassônico por 1 h a 25 °C. Após, adicionaram-se 8 mL de H₃BO₃ para eliminar o HF e então, o volume de 50 mL foi completado com água deionizada.

ANÁLISES

A determinação quantitativa dos metais foi realizada pela técnica de espectrometria de absorção atômica por chama (F AAS) usando um espectrômetro AAnalyst 200 (Perkin Elmer).

Os padrões da curva de calibração foram preparados a partir da diluição de soluções estoque de Cu e Zn de 1000 mg L⁻¹ cada. A faixa de concentração dos padrões de calibração utilizada foi de 0,25 a 2,5 mg L⁻¹ para Cu e de 0,25 a 1,0 mg L⁻¹ para Zn.

Para avaliar a exatidão dos métodos de preparo de amostras propostos, fez-se uso de materiais de referência certificados de sedimento MRC 2704 (sedimento de rio) e MRC 1646a (sedimento de estuário), ambos da NIST-National Institute of Standards and Technology.

Todas as leituras foram feitas em triplicata e acompanhadas por determinações em brancos analíticos.

O limite de quantificação (LQ) e o limite de detecção (LD), foram calculados considerando o sinal médio do branco obtido a partir de 10 leituras mais 10 vezes o desvio padrão (SD) para o LOQ e sinal médio do branco mais 3 vezes o SD para o LOD, conforme IUPAC (1997).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De modo a escolher as melhores condições para o preparo das amostras de sedimentos, alguns parâmetros para cada método foram otimizados. Para estes estudos, prepararam-se as amostras com adição de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Zn e o sinal de absorvância bem como a recuperação do valor do analito adicionado foi avaliado para cada condição. As recuperações variaram entre 94,8 e 106,9 %.

Para a decomposição ácida com sistema de refluxo os parâmetros otimizados foram: massa de amostra (100 mg), volume de água-régia (2 mL de HCl/HNO₃ 3:1), tempo (2 h) e temperatura de decomposição (180 °C). Para a decomposição assistida por ultrassom, as melhores condições foram: volumes de ácidos (2 mL de HNO₃ e 1 mL de HF), tempo de sonicação (1 h) e temperatura do banho ultrassônico (25 °C). Nestes estudos, o sinal de absorvância de Cu e Zn foi avaliado.

Após a otimização de todos os parâmetros para cada método de preparo de amostra, fez-se a avaliação da exatidão, através da análise de dois materiais de referência certificados de sedimentos, conforme mencionado na parte experimental. A Tabela 1 apresenta os resultados de concentração somente para Cu nos dois MRCs. As determinações de Zn nas amostras estão sendo realizadas.

Tabela 1: Resultados de concentração, em mg kg^{-1} , de Cu nos MRCs 2704 e 1646a. (n=3)

MRC	Ultrassom	
	VC	VE
2704	$98,6 \pm 5,0$ (5,1)	$93,0 \pm 0,6$ (6,0)
	Decomposição ácida	
1646a	$10,01 \pm 0,34$ (3,4)	$10,20 \pm 0,46$ (4,5)

VC = Valor certificado; VE = Valor encontrado. Valor entre parênteses: desvio-padrão relativo (%).

Ambos métodos de preparo de amostra forneceram resultados concordantes com os valores certificados para o Cu.

Para avaliar o grau de contaminação com Cu e Zn, amostras de sedimentos do Canal São Gonçalo foram preparadas utilizando a decomposição assistida por ultrassom e analisadas por F AAS. A Tabela 2 apresenta os resultados de concentração de Cu e Zn encontrados para amostras de sedimento, bem como os limites de detecção obtidos.

Tabela 2: Resultados de concentração encontrados (em mg kg^{-1}) para Cu e Zn em 1 amostra de sedimento do Canal São Gonçalo coletada em diferentes pontos. (n=3)

Analitos	Pontos de coleta	Valor Encontrado	LD (mg L ⁻¹)	R ²	PEL*
Cu	1	17,65 ± 1,60	0,03	0,999	108
	2	10,76 ± 1,10			
	3	<LD			
	4	12,52 ± 0,87			
	5	<LD			
Zn	1	61,27 ± 0,60	0,01	0,999	271
	2	48,22 ± 2,02			
	3	38,19 ± 0,33			
	4	37,72 ± 0,59			
	5	42,86 ± 1,95			

PEL² - Valor acima do qual efeito adverso é esperado (mg kg⁻¹)

4. CONCLUSÕES

Diante dos dados encontrados pode-se concluir que ambos os métodos de preparo de amostras propostos mostraram-se seguros, simples confiáveis podendo ser aplicados para a determinação de Cu e Zn em sedimentos.

Os valores obtidos para o Cu e Zn nas amostras de sedimento do Canal São Gonçalo estão abaixo do valor máximo esperado para que o elemento seja considerado tóxico.

Dando continuidade ao trabalho, sedimentos coletados no canal São Gonçalo ao longo do ano de 2013 serão analisados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CALLIARI, L.J.; WINTERWERP, J.C.; FERNANDES, E.; CUCHIARA, D.; VINZON, S.B.; SPERLE, M.; HOLLAND, K.T. Fine grain sediment transport and deposition in the Patos Lagoon–Cassino beach sedimentary system. **Cont. Shelf Res.** 29 p. 515–529, 2009.
- CASTILLO, A.M.L.; ALONSO, A.E.; CORDERO, S.M.T.; PAVÓN, C.J.M.; TORRES, G.A. Fractionation of heavy metals in sediment by using microwave assisted sequential extraction procedure and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Microchem. J.**, 98, 234–239, 2009.
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. **Chemistry Compendium of Chemical Terminology**, 1997.2nd Edition.
- MOZETO, A. A. **Sedimentos e Particulados Lacustres: Amostragem e Análises Biogeoquímicas**. São Carlo-SP: Rima, 2007, pp 295-317.
- PEL - Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection aquatic life**, 1999. CCME EPC-98E.
- ORESTE, E.Q.; DE JESUS, A.; DE OLIVEIRA, R.M.; DA SILVA, M.M.; VIEIRA, M.A.; RIBEIRO, A.S.; **New design of cold finger for sample preparation in open system: Determination of Hg in biological samples by CV-AAS**. **Microchem.J.**, 109p. 5-9, 2012.