

DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS POR TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS EM AMOSTRAS DE CARVÃO

CAMILA MIZETTE OLIZ¹; EMANOELLI RESTANE LOPES¹; ALINE LISBOA MEDINA¹; ANDERSON SCHWINGEL RIBEIRO¹; ADRIANE MEDEIROS NUNES².

^{1,2} *Laboratório de Metrologia Química; Programa de Pós-Graduação em Química; Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e Alimentos; Universidade Federal de Pelotas, RS/Brasil.*

^{*1} *camilaoliz@yahoo.com.br*

^{*2} *adriane.mn@hotmail.com*

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas o aumento do interesse público tanto pela proteção ambiental como pela qualidade de vida e saúde da população vem cada vez mais impulsionando estudos referentes à presença de metais em amostras ambientais.

No entanto, considerando a complexidade da composição das amostras de carvão, as quais, além de apresentarem um elevado teor de matéria orgânica, e uma fração inorgânica considerável, a etapa de preparo da amostra para posterior análise torna-se um grande desafio (ANTES et al., 2010). Isto se dá, principalmente, pela dificuldade de usar e garantir um método que seja eficiente para decompor as diferentes matérias que as constituem (MAIA et al., 2003).

Tendo como base que os métodos convencionais de análise são em sua maioria morosos, e mais propensos a contaminações, bem como carecem de quantidades relativamente elevadas de amostras e reagentes, o que acaba influenciando diretamente nos custos de análise, a busca constante por métodos alternativos de preparo de amostras é o foco de muitos trabalhos, os quais têm como principal objetivo a minimização de possíveis inconvenientes relacionados a esta etapa. (KORN et. al., 2008).

Sendo assim, este trabalho descreve resultados preliminares referentes a um estudo que vem sendo realizado por nosso grupo de pesquisa. Este trabalho visa o desenvolvimento de um método analítico aplicado a amostras de carvão para a determinação de metais totais por técnicas espectrométricas.

2. METODOLOGIA

Os estudos de preparo das amostras de carvão foram realizados a partir da digestão ácida das amostras em um sistema que funciona sob refluxo. O sistema consiste de um tubo de vidro fechado, o qual contém em seu interior um tubo de vidro pequeno, onde água é continuamente circulada com temperatura controlada através de um banho termostatizado, o que promove o resfriamento da parte superior do tubo digestor, proporcionando a condensação dos vapores gerados, aproveitando ao máximo a capacidade de decomposição e minimizando também possíveis perdas de analito e/ou ácidos utilizados no processo.

Para uma otimização completa da etapa de digestão foi realizado um planejamento estatístico através do software Statistica 7.0, o qual busca relacionar as influências de cada parâmetro estudado em relação ao sinal

analítico de cada elemento, o que possibilita uma melhor otimização das condições de trabalho, buscando obter uma condição compromisso para as variáveis em estudo. Neste planejamento, foram realizados 27 ensaios, em triplicata, sendo possível a avaliação de quatro variáveis (Volume de ácido nítrico e peróxido; Temperatura e tempo de digestão no bloco digestor). Após, as 81 amostras foram levadas a análise e a determinação dos elementos Na e Zn foram realizadas.

Em seguida foi realizada a interpretação dos dados gerados pelos gráficos de superfície obtidos para os elementos estudados, sendo possível fixar as melhores condições de trabalho e aplicar nas amostras de carvão. Assim, aproximadamente 50 mg de amostras foram pesadas, em triplicata, e adicionados 6 mL de HNO_3 e levados ao aquecimento à 145°C em bloco digestor, com o sistema de dedo frio acoplado aos tubos. Depois de passados 45 minutos, os tubos foram resfriados e adicionados 2,5 mL de H_2O_2 e retornaram ao aquecimento por mais 15 minutos, totalizando um tempo de digestão final de 1 hora. Este procedimento de preparo de amostras foi realizado para as amostras de carvão fortificadas (com concentrações conhecidas dos elementos de interesse), bem como para as amostras de carvão não fortificadas, para que fosse possível verificar a exatidão do método proposto.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme mencionado anteriormente, a otimização das melhores condições de trabalho para realizar a decomposição ácida das amostras de carvão no sistema sob refluxo foi realizada através de um delineamento composto central rotacional (DCCR), onde as seguintes variáveis independentes foram avaliadas: volume de HNO_3 (V_{ac}), volume de H_2O_2 (V_p), tempo de digestão (t) e temperatura do bloco (T), o que está apresentado na Tabela 1. As respostas selecionadas (variáveis dependentes) foram os sinais analíticos obtidos para cada elemento em estudo (Na e Zn).

Tabela 1. Variáveis e valores utilizados no DCCR

Variáveis	Nível				
	-2	-1	0	+1	+2
Volume de HNO_3 (mL)	5	6	7	8	9
Volume de H_2O_2 (mL)	0,5	1	1,5	2	2,5
Tempo de digestão (min)	30	60	90	120	150
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	120	145	170	195	220

Após a realização dos 27 ensaios e as respostas obtidas com as determinações de Na e Zn em cada um desses estudos, foi possível gerar as superfícies de respostas e, assim poder avaliar as melhores condições de análise para cada elemento.

Pode-se observar na Figura 1, como em todas as superfícies geradas para o Na, que as melhores condições tendem aos pontos extremos estudados. No entanto, dentre as variáveis analisadas, o volume de peróxido de hidrogênio foi o único que apresentou uma condição fixa como ideal, a qual mostrou que os melhores resultados foram obtidos quando se utilizou o maior volume de H_2O_2 (2,5 mL).

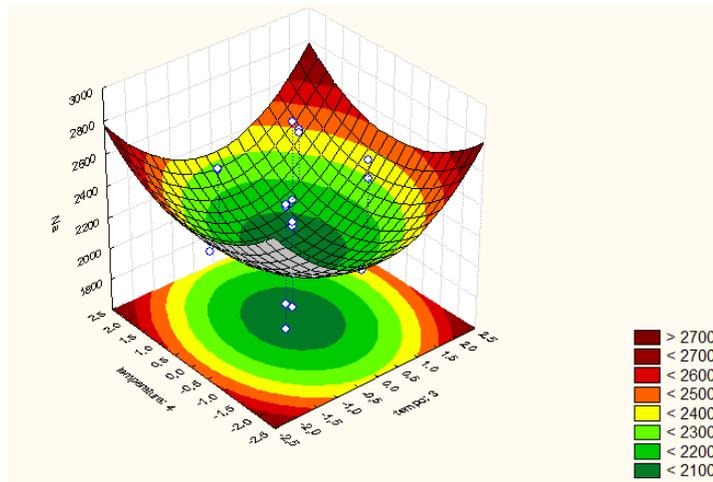


Figura 1. Gráfico de superfície de resposta em função do sinal analítico do Na (Ttxt).

Para Zn, avaliando a superfície apresentada na Figura 2, pode-se observar que o volume de peróxido não apresentou diferença estatisticamente significativa. De maneira geral, para as demais variáveis, como apresentado para o volume de ácido nítrico, as melhores condições verificadas foram próximas do ponto -1,0.

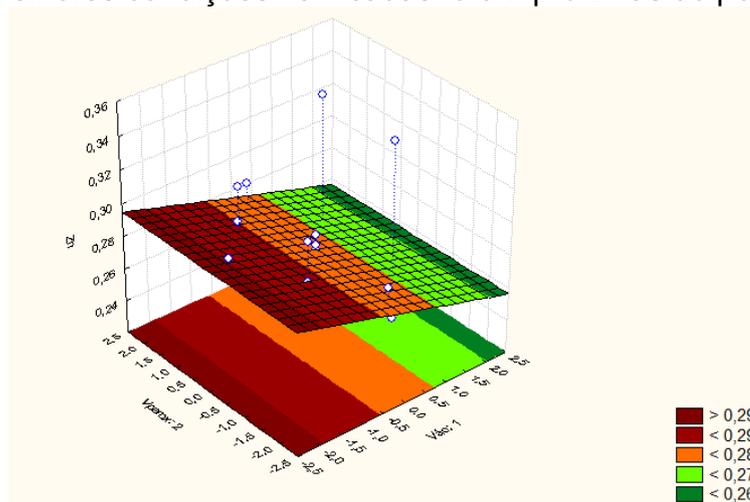


Figura 2. Gráfico de superfície de resposta em função do sinal analítico do Zn (VpxVac).

Após a avaliação dos gráficos de superfície gerados para os elementos estudados, pode-se buscar uma condição compromisso para uma tentativa de determinação dos dois analitos em um único preparo de amostras. Assim, foi fixado um volume maior de H_2O_2 (2,5 mL), visto que foi uma condição fundamental para a determinação de Na. As outras condições (Temperatura, tempo e volume de HNO_3) foram escolhidas levando em consideração os resultados para a determinação de Zn, as quais foram fixadas em 6 mL HNO_3 , à uma temperatura de $145^\circ C$ por 60 minutos sob aquecimento.

Uma verificação da exatidão do método proposto utilizando a condição otimizada foi realizada em amostras de carvão fortificadas e não fortificadas. A Tabela 2 apresenta as concentrações de Na e Zn adicionados, bem como as concentrações obtidas dos elementos estudados nas amostras de carvão sem adição de analito.

Tabela 2. Concentrações obtidas de Na e Zn, média \pm desvio (RSD) e % de recuperação.

Amostras de carvão	Concentração obtida em mg L ⁻¹ média \pm desvio (RSD)	Recuperação (%)
Zn		
Amostra sem adição	0,29 \pm 0,01 (3,4)	96,0
Amostra com adição de 0,5 ppm	0,77 \pm 0,03 (3,9)	
Na		
Amostra sem adição	0,69 \pm 0,01 (1,4)	92,7
Amostra com adição de 3,0 ppm	3,48 \pm 0,18 (5,2)	

Segundo os resultados apresentados na Tabela 2, foi possível verificar uma boa exatidão dos resultados obtidos através do método de preparo de amostra proposto para posterior determinação dos respectivos analitos em amostras de carvão, com recuperações que variaram entre 93 a 96%. Além disso, foram encontrados valores baixos de desvio padrão relativos (RSD), sendo estes inferiores a 6% para ambos os analitos, o que evidencia uma boa precisão dos resultados. Cabe salientar que, os parâmetros de mérito obtidos para a determinação de Na e Zn em amostras de carvão por F AAS a partir da metodologia desenvolvida foram considerados adequados para atender ao objetivo que o trabalho se propõe.

4. CONCLUSÕES

O método de preparo de amostra a partir da digestão ácida de amostras de carvão em um novo sistema sob refluxo, demonstrou ser um método eficiente, o qual utiliza poucas quantidades de amostras e reagentes, quando comparado aos métodos convencionais de análise. Além disso, apresentou-se como um método rápido, simples e seguro, tendo em vista que a maioria dos procedimentos adotados para essas amostras utilizam de misturas ácidas bem perigosas de serem manipuladas. A exatidão do método proposto também pôde ser avaliada pelos resultados obtidos, apresentando percentuais de recuperação entre 93 a 96% dos analitos em estudo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTES, F.G.; DUARTE, F.A.; MESKO, M.F.; NUNES, M.A.G.; PEREIRA, V.A.; MUELLER, E.I.; DRESSLER, V.L.; FLORES, E.M.M. Determination of toxic elements in coal by ICP-MS after digestion using microwave-induced combustion. **Talanta**, v. 83, 364–369, 2010.

MAIA, S.M.; POZEBON, D.; CURTIUS, A.J. Determination of Cd, Hg, Pb and Tl in coal and coal fly ash slurries using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution, **J. Anal. At. Spectrom.** v.18, 330–337, 2003.

KORN, M. G. A.; BOA MORTE, E. S.; SANTOS, D. C. M. B.; CASTRO, J. T.; BARBOSA, J. T. P.; TEIXEIRA, A. P.; FERNANDES, A. P.; WELZ, B.; SANTOS, W. P. C.; SANTOS, E. B. G. N.; Sample Preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods- A Review; **App. Spectrosc.**, Rev. 43, 67, 2008.