

Extração ácida de metais em solo com borbulhamento de ar assistida por ultrassom

Evelyn da Motta Frères de Souza

Bolsista de Iniciação Científica, Química com atribuição tecnológica, UFRJ

Fernanda Veronesi Marinho Pontes

Orientadora, Química com atribuição tecnológica, M. Sc.

Lilian Irene Dias da Silva

Co-orientador, Química com atribuição tecnológica, M. Sc.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e otimizar um método analítico para determinação de metais (Co, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn) em solo utilizando extração assistida por ultrassom e quantificação por F AAS. Foi realizado um planejamento fatorial completo em dois níveis com três variáveis (tempo de sonicação, temperatura e tipo de extrator) para otimizar as condições de extração. Os resultados deste planejamento indicaram que a temperatura foi a variável de maior influência no resultado experimental. A partir destes resultados, uma nova aparelhagem foi utilizada para estudar os efeitos do borbulhamento de ar com a finalidade de reduzir o tempo de sonicação. Para validação do método foi utilizado um material de referência certificado de solo NCS DC 73319. O tempo de sonicação selecionado foi de 2 min apresentando recuperações maiores que 84 % para todos os metais, exceto para Fe e Pb, que apresentaram recuperações de 76 % e 74 %, respectivamente. O método proposto apresentou a vantagem de utilizar menos quantidade de reagente e menor tempo de extração.

1. Introdução

O crescente aumento das atividades antrópicas causa acúmulo de elementos tóxicos nos ambientes terrestre, aquático e atmosférico (Väisänen & Ilander, 2006). A maioria dos estudos sobre metais pesados e elementos-traço em solos se baseia na sua distribuição na fase sólida, sua mobilidade em solução e sua biodisponibilidade (Manouchehri et al., 2006). Para estudos de biodisponibilidade dos metais em solos têm sido utilizados métodos de extração simples (Marin et al., 2001; Manouchehri et al., 2006) ou extração sequencial (Marin et al., 2001). Ambas as extrações são demoradas porque necessitam de um longo tempo de agitação mecânica (Marin et al., 2001).

A dissolução de amostras sólidas tais como solos, sedimentos e rochas é uma das etapas mais importantes para determinação de elementos - traço (Güngör & EliK, 2007). Os métodos mais comuns envolvem fusões alcalinas e ataques ácidos, digestão assistida por micro-ondas (Väisänen & Ilander, 2006) e digestão em sistema fechado utilizando bombas de alta pressão (Güngör & EliK, 2007). A escolha dos ácidos é baseada no tipo de matriz (propriedades químicas) da amostra e nos elementos a serem determinados. Os métodos que envolvem fusões e ataques ácidos apresentam algumas desvantagens, tais como o tempo de digestão, grande consumo de reagentes e aumento da viscosidade da amostra. A bomba de alta pressão PTFE tem sido empregada para

superar esses problemas, assim como fornos de micro-ondas, que necessitam de um tempo mais curto de digestão (Al-Merey et al., 2002).

O uso da radiação ultrassônica tem sido uma alternativa para a dissolução e extração de espécies químicas em amostras sólidas como solos e sedimentos (De Castro & Da Silva, 1997, Al-Merey et al., 2002; Brunori et al., 2004; Väisänen et al., 2002). A eficiência de extração do analito depende de parâmetros que afetam o processo de cavitação, como temperatura e pressão do sistema irradiado; viscosidade do solvente; potência do ultrassom, amplitude e frequência da onda ultrassônica; tipo de material a ser analisado e geometria e posição do reator empregado para a preparação da amostra (Nascentes et al., 2001).

Al-Merey e colaboradores (2002) desenvolveram um método para determinação de Cu, Pb e Zn em amostras de solo utilizando extração ácida assistida por ultrassom à temperatura ambiente (25 °C). O tempo de sonicação foi de 4 h e os metais foram quantificados utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS). Já Väisänen e colaboradores (2002) publicaram um método para determinação de As, Cd, Pb e Ag em solos contaminados utilizando extração ácida (água régia diluída 1:1) assistida por ultrassom, seguida de análise por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A extração foi realizada a 40 °C por 9 min, com agitação manual em intervalos de 3 min para evitar a sedimentação da amostra.

No presente trabalho, foi proposto um método de extração ácida assistida por ultrassom com borbulhamento de ar, seguida de análise por F AAS, para determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn em solos. Foram realizadas dez extrações simultaneamente. Foi utilizado planejamento fatorial completo em dois níveis na determinação de Cu, Mn, Pb e Zn para otimização do tempo de extração, temperatura do banho ultrassônico e tipo de ácido.

2. Objetivo

Esse trabalho teve como objetivo desenvolver e otimizar um método analítico para determinação de metais (Co, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn) em solos utilizando extração assistida por ultrassom e quantificação por F AAS.

3. Materiais e Métodos

3.1 Equipamento

Para a extração dos metais pelo método proposto foi utilizado um sistema de borbulhamento de ar e um banho ultrassônico ilustrados na Figura 1. Foram utilizados tubos de borossilicato e conexões de tubos de *Tygon*. As dimensões dos tubos de extração (A) e do *trap* (B) foram de 1,5 cm de diâmetro interno e 31 cm de comprimento. A altura do tubo A foi grande suficiente para evitar transferência da solução de um tubo para o outro durante a etapa de extração. A conexão entre o tubo A e o tubo B foi feita utilizando um tubo em U de 0,3 cm de diâmetro interno e 29 cm de comprimento. A conexão de cada conjunto de tubos à bomba de vácuo foi feita através de um *manifold* de borossilicato com dez entradas de diâmetros iguais e uma saída de 0,6 cm de diâmetro interno. Este *manifold* permitiu a conexão simultânea de dez conjuntos de tubos à bomba de vácuo. Os tubos foram imersos no banho de ultrassom com aquecimento (modelo USC - 4850 A), potência de 264 W e

frequência de 25 kHz, fornecido pela Unique (Indaiatuba, SP, Brasil). A bomba de vácuo (modelo 355 B1) foi fornecida pela QUIMIS Aparelhos Científicos. As condições utilizadas foram: vazão máxima de $0,55 \text{ L min}^{-1}$ e vazão de trabalho de $0,45 \text{ L min}^{-1}$. As determinações dos elementos foram realizadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica com chama (modelo AA 55 B), Varian, lâmpadas de cátodo oco de Co, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn; comprimentos de onda de 240,7; 324,8; 248,3; 279,5 e 217,0 nm, respectivamente; fendas de 0,5 nm e chama de ar / acetileno para todos os elementos.

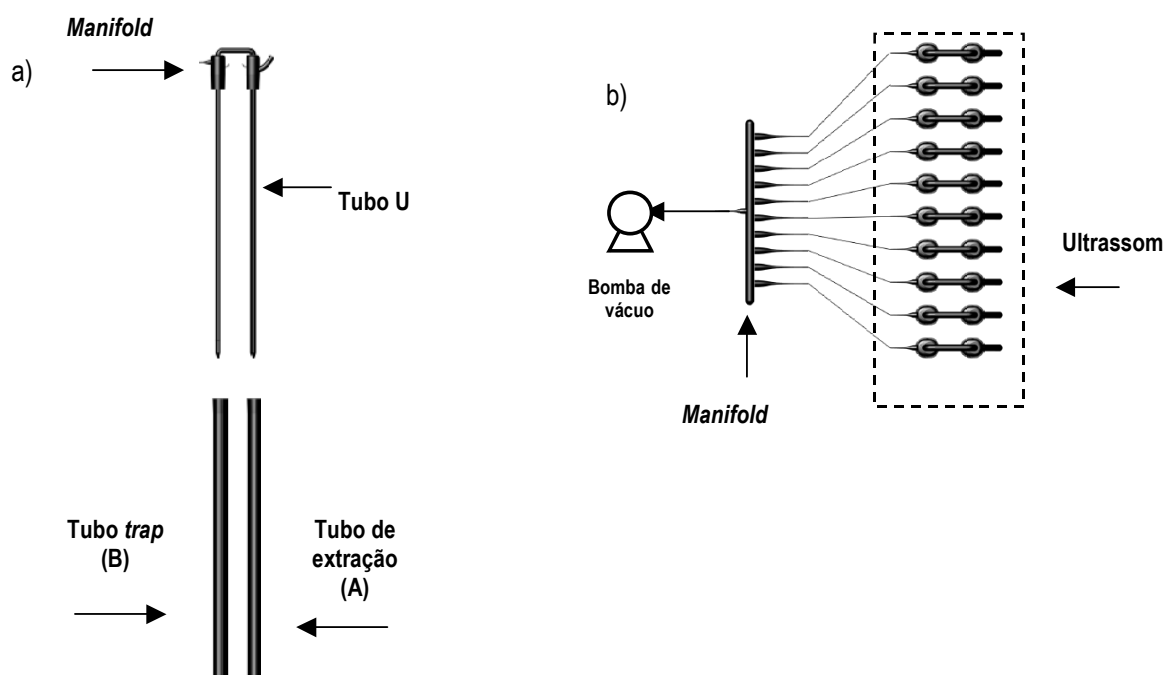


Figura 1. Sistema de extração assistido por ultra-som. a) vista em 3D dos tubos separados; b) vista superior do sistema de extração.

3.2. Reagentes e Amostras

Todas as soluções analíticas foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico e água ultrapura obtida com um sistema de purificação de água Milli-Q Gradiente acoplado a um sistema Elix (Millipore). Foram utilizados os ácidos clorídrico e nítrico P.A., todos procedentes da Vetec. Foram utilizados materiais de referência certificados (MRC) de solo NCS DC 73319 e 73326 para validação do método do China National Analysis Center for Iron and Steel (Beijing, China), e foram analisadas sete amostras de solo.

3.3. Procedimento

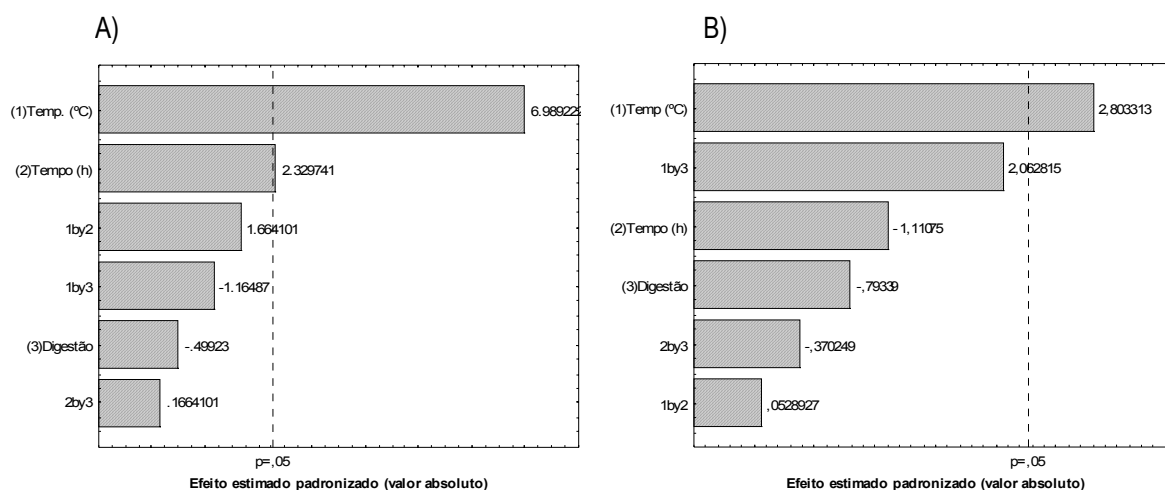
As amostras foram secas por 1h e 30 min a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ em estufa. Cerca de 0,2 g de amostra foram transferidos para o tubo de extração (A) e em seguida foram adicionados 1 mL de água Milli-Q e 3 mL de ácido clorídrico

P.A.. Ao *trap* (tubo B), foram adicionados aproximadamente 4 mL de água. Então, o tubo em U foi conectado aos tubos A e B, e o conjunto imerso no banho de ultrassom com potência de 264 W e temperatura de 80°C. O sistema com dez conjuntos foi conectado à bomba de vácuo através do *manifold*. O tempo total de extração dos metais foi de 2 min. Em seguida, o suporte foi retirado do ultrassom e o tubo em U foi lavado com água Milli-Q. A solução do tubo de extração foi filtrada em papel de filtro quantitativo de malha média, transferido para um balão volumétrico de 50 mL e avolumado com água Milli-Q. As amostras foram analisadas por F AAS.

4. Resultados e discussão

4.1. Aplicação do planejamento fatorial completo para seleção das variáveis importantes

Foi feito um planejamento fatorial completo em dois níveis com três variáveis: tempo de sonicação (2 h e 4 h), temperatura de extração (40 °C e 80 °C) e tipo de extrator (ácido clorídrico e água régia). Os metais analisados foram Cu, Zn, Mn, e Pb. Os dados experimentais foram processados utilizando-se o programa STATISTICA (StatSoft, Inc. 2004, versão 7). O diagrama de Pareto (Figura 2) apresenta de forma rápida e clara os efeitos que são estatisticamente importantes. Os efeitos cujos retângulos estão à direita da linha divisória ($p=0,05$) devem ser considerados significativos. Os resultados obtidos a partir do planejamento indicaram que a temperatura foi a variável estudada de maior importância para os metais Zn e Cu (Figuras 2A e 2B, respectivamente). Para Pb, a variável mais importante foi a digestão (Figura 2C), sendo este melhor extraído com ácido clorídrico apenas, e para Mn, a variação dos parâmetros não foi significativa (Figura 2D). Ácido clorídrico se mostrou um extrator tão eficiente quanto água régia para todos os metais estudados.



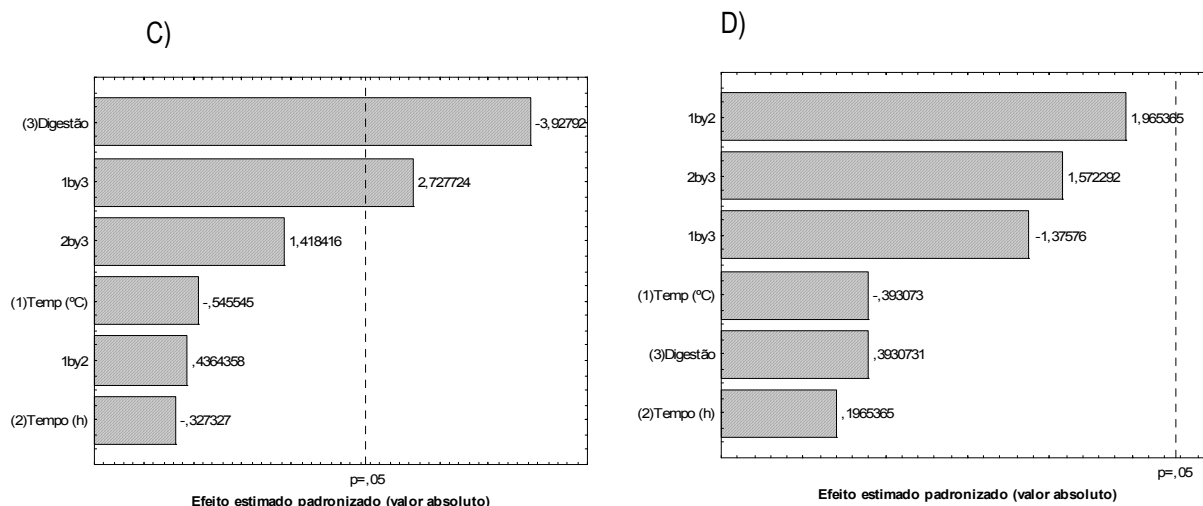


Figura 2. Diagramas de Pareto para Zn (A), Cu (B), Pb (C) e Mn (D).

4.2. Estudo do tempo de extração com a introdução do sistema de borbulhamento de ar.

A partir dos resultados obtidos com o planejamento fatorial, foram fixados os seguintes parâmetros: temperatura de 80 °C e ácido clorídrico como extrator, uma vez que os melhores resultados foram obtidos a esta temperatura e a utilização de ácido clorídrico ou água régia não apresentou resultados significativamente diferentes. Nestas condições e utilizando um sistema de borbulhamento de ar para evitar sedimentação (em 2006, Väisänen e colaboradores sugeriram um método de agitação manual do tubo de três em três minutos para evitar a sedimentação da amostra) foi realizado um estudo para seleção de um tempo ótimo. Os tempos estudados foram de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 minutos. Os resultados indicaram que com 2 minutos de extração, recuperações maiores que 84 % foram obtidas para todos os metais, exceto para Fe e Pb, que apresentaram recuperações de 76 % e 74 %, respectivamente, como mostra a Figura 6.

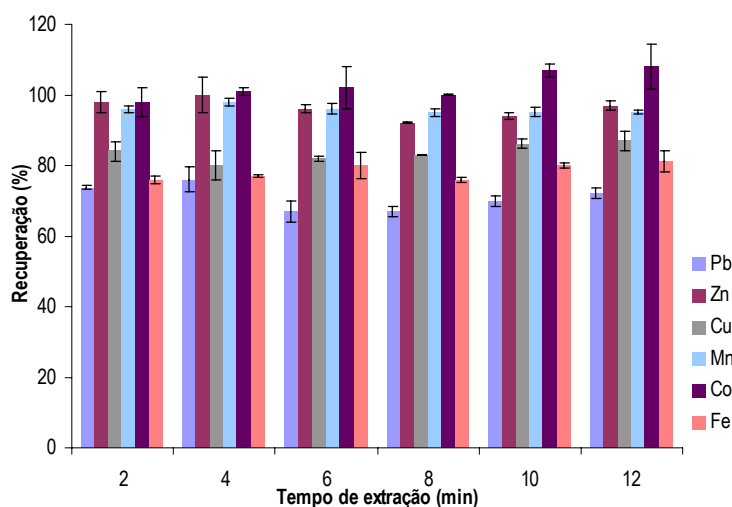


Figura 6. Estudo do tempo de extração utilizando HCl diluído 3:1, 80 °C, borbulhamento de ar e MRC de solo NCS DC 73319.

4.3. Resultados analíticos

Os coeficientes de correlação das curvas de calibração foram maiores que 0,99 para todos os metais estudados. Os limites de detecção para Co, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn em $\mu\text{g g}^{-1}$ foram: 3,1; 7,5; 37,5; 7,5; 22,5 e 3,8; respectivamente. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos pelo método proposto para os metais Co, Cu, Mn e Zn em sete amostras de solo e dois MRCs. Todos os resultados obtidos para o MRC NCS DC 73319 e 73326 são concordantes com o valor certificado, indicando que o método proposto pode ser aplicado a solos.

Tabela 1. Concentrações de Co, Cu, Mn e Zn em $\mu\text{g g}^{-1}$ em solos obtidas pelo método proposto (n = 3).

Amostra	Método proposto				Material Certificado de Referência			
	Cu $\mu\text{g g}^{-1}$	Zn $\mu\text{g g}^{-1}$	Co $\mu\text{g g}^{-1}$	Mn $\mu\text{g g}^{-1}$	Cu $\mu\text{g g}^{-1}$	Zn $\mu\text{g g}^{-1}$	Co $\mu\text{g g}^{-1}$	Mn $\mu\text{g g}^{-1}$
NCS DC 73319	17,6 ± 1,0	664 ± 20	13,9 ± 0,7	1692 ± 16	21 ± 2	680 ± 39	14,2 ± 1,5	1760 ± 98
NCS DC 73326	23,6 ± 1,4	62,2 ± 1,5	11,2 ± 0,4	613 ± 17	24,3 ± 1,8	68 ± 6	12,7 ± 1,7	650 ± 35
1	11,5 ± 0,4	34,1 ± 3,0	122 ± 1	89 ± 3				
2	< L.D	11,4 ± 2,8	41,6 ± 4,2	52 ± 6				
3	< L.D	< L.D	74 ± 1	55 ± 3				
4	15,0 ± 0,01	36,6 ± 0,6	186 ± 2	< L.D				
5	< L.D	< L.D	185 ± 2	< L.D				
6	26,6 ± 2,1	92,9 ± 6,1	90 ± 0,3	728 ± 7				
7	21,4 ± 0,1	103 ± 2	48,8 ± 0,2	578 ± 1				

5. Conclusão

O planejamento fatorial indicou que a temperatura foi a variável mais significativa para os metais Zn e Cu, obtendo-se maiores recuperações com a temperatura de 80 °C. Ácido clorídrico se mostrou um extrator tão eficiente quanto água régia para todos os metais estudados. A utilização do borbulhamento de ar possibilitou a redução do tempo de extração, provavelmente devido ao contato constante da amostra com o extrator. Os resultados obtidos pelo método proposto (extração com HCl 3:1 a 80 °C e 2 min com borbulhamento de ar assistida por ultrassom) foram concordantes com aqueles dos materiais certificados de referência, validando assim, o método. Este método é mais vantajoso que os tradicionais, pois necessita de menor quantidade de reagentes, os procedimentos são menos laboriosos e mais rápidos. Além disso, foram encontrados limites de detecção adequados e os desvios-padrão relativos (RSD) foram inferiores a 10 % (n=3).

6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro dado através de bolsas de iniciação científica, à pesquisadora DSc. Maria Inês C. Monteiro, à química Nelma Nogueira Domingues e aos técnicos Marcos Batista e Sandra Helena pelo apoio analítico.

7. Referências Bibliográficas

AL-MEREY, R.; AL-MASRI, M.S.; BOZOU, R. Cold ultrasonic acid extraction of copper, lead and zinc from soil samples. **Analytica Chimica Acta**, v.452, p.143-148, 2002.

BRUNORI C.; IPOLYI I.; MACALUSO, L.; MORABITO R. Evaluation of an ultrasonic digestion procedure for total metal determination in sediment reference materials. **Analytica Chimica Acta**, v.510, p.101-107, 2004.

DE CASTRO, M.D.L.; DA SILVA, M.P. Strategies for solid sample treatment. **Trends in Analytical Chemistry**, v.16, n.1, p.16-23, 1997.

GÜNGÖR, H.; ELİK, A. Comparison of ultrasound-assisted leaching with conventional and acid bomb digestion for determination of metals in sediment samples. **Microchemical Journal**, v.86, p.65-67, 2007.

MANOUCHEHRI, N.; BESANCON, S.; BERMOND, A. Major and trace metal extraction from soil by EDTA: Equilibrium and kinetic studies. **Analytica Chimica Acta**, v.559, p.105-112, 2006.

MARIN, A.; LOPEZ-GONZALVEZ, A.; BARBAS, C. Development and validation of extraction methods for determination of zinc and arsenic speciation in soils using focused ultrasound. Application to heavy metal study in mud and soils. **Analytica Chimica Acta**, v.442, p.305-318, 2001.

NASCENTES, C.C.; KORN, M.; SOUZA, C.S.; ARRUDA, M.A.Z. Use of ultrasonic baths for analytical applications: A new approach for optimization conditions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.12, n.1, p.57-63, 2001.

VÄISÄNEN, A.; ILANDER, A. Optimization of operating conditions of axially and radially viewed plasmas for the determination of trace element concentration from ultrasound-assisted digests of soil samples contaminated by lead pellets. **Analytica Chimica Acta**, v.570, p.93-100, 2006.

VÄISÄNEN, A.; SUONTAMO, R.I.; SILVONEN, J.; RINTALA, J. Ultrasound-assisted extraction in the determination of arsenic, cadmium, copper, lead, and silver in contaminated soil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.373, p.93-97, 2002.