

DETERMINAÇÃO DE METAIS EM SOLUÇÕES DE ALTA SALINIDADE UTILIZANDO ICP-OES

Lucas Barros Maia

Bolsista de Iniciação Científica, Química com atribuições tecnológicas, UFRJ

Manuel Castro Carneiro

Orientador, Químico, D. Sc.

Lílian Irene D. da Silva

Co-orientadora, Química, M. Sc.

Resumo

As amostras salinas são caracterizadas por sua matriz muito complexa, com um alto teor de sólidos totais dissolvidos (TDS), causando instabilidade no plasma, efeitos de memória e problemas no transporte e nebulização da amostra. Neste trabalho, é proposto um método para análise direta de metais em águas com alta salinidade (TDS entre 44,4 e 56,1g L⁻¹), utilizando a técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), com vista de observação radial do plasma. O método foi avaliado através de teste de recuperação dos analitos (K, Mg, Ca, Sr, Na, P, Ba, Fe e Zn) em sete amostras sintéticas. Recuperações satisfatórias entre 85 e 115% foram obtidas para todos os elementos estudados, exceto para Sr, que apresentou recuperações entre 78% e 145%; para Fe, com recuperações menores que 82% em duas amostras e para Mg, com recuperação igual 131% em um caso. A vantagem do método estudado é a simplicidade e a rapidez, já que necessita apenas de diluição da amostra.

1. Introdução

A dificuldade na determinação de metais em quantidades traço em amostras de águas salinas é um grande desafio para análises de rotina. As amostras de águas salinas são compostas basicamente de uma elevada concentração de cloreto de sódio, sulfatos, alguns metais e certos elementos de transição. A alta salinidade dessas amostras impede sua análise direta pelos métodos convencionais, tornando assim necessário o desenvolvimento de outros procedimentos analíticos.

Existem vários procedimentos de pré-tratamento para determinação de metais em amostras salinas, tais como: extrações líquido-líquido, coprecipitação, eletrodeposição e extração em fase sólida utilizando resinas de troca iônica (Otero-Romaní et al., 2005). Porém, estes procedimentos além de demorados, são muito trabalhosos e pouco práticos. Nas extrações líquido-líquido, os trabalhos além de muito morosos podem ser inadequados, uma vez que nem sempre haverá a utilização de um único solvente. Além do mais, a utilização de diversos solventes aumenta consideravelmente o erro analítico. A extração em fase sólida utilizando resinas de troca iônica é indesejável, pois os metais que estão em concentrações muito elevadas podem acarretar saturação da coluna.

Para a determinação de metais em amostras com alta salinidade têm sido utilizadas várias técnicas, tais como: titrimetria, espectrometria de emissão atômica (EEA), espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), espectrometria de absorção atômica (EAA) e cromatografia de íons. A

técnica de ICP-OES apresenta muitas vantagens quando comparada às demais técnicas espectroscópicas: é uma análise multielementar, apresenta alta sensibilidade e pode analisar uma ampla faixa de concentrações. Entretanto, a aspiração direta de soluções salinas no ICP-OES pode causar algumas alterações indesejáveis nas intensidades de emissão devido à complexidade da matriz, tais como: instabilidades no plasma, efeitos de memória, problemas no transporte e nebulização da amostra. Sendo assim, alguns cuidados devem ser tomados para a análise direta de metais em soluções salinas (Mitko & Bebek, 1999). Quando a cromatografia de íons é utilizada para soluções com alta salinidade, pode ocorrer saturação da coluna analítica. Também, a alta condutividade de alguns metais pode provocar alargamento da banda, causando sobreposição de picos adjacentes (Stewart, 1987).

Mitko & Bebek (1999, 2000) propuseram um procedimento para a determinação de Ca, Na e K presentes em concentrações em níveis de várias dezenas de meq L^{-1} e Na em várias centenas de meq L^{-1} , na mesma aspiração que elementos traços (Mn, Cd, Ni, Pb, Cu, Cr, Co e Zn) em amostras de águas com alta salinidade, utilizando ICP-OES com dupla vista. O ICP-OES estava equipado com duas vistas de observação do plasma e um detector simultâneo, permitindo determinação simultânea de elementos traços em vista axial e de elementos maiores em vista radial. Foi utilizado um padrão interno (5 mg L^{-1} de ítrio em HNO_3 0,07 M) para corrigir a possibilidade de flutuação do sinal e/ou interferências de matriz, resultantes de diferenças entre a composição da matriz das amostras e das soluções-padrão.

2. Objetivo:

O objetivo desse trabalho foi utilizar ICP-OES com vista de observação radial do plasma para determinação direta de K, Mg, Ca, Sr, Na, P, Ba, Fe e Zn em amostras com alta salinidade, contendo valores de sólidos totais dissolvidos (TDS) variando de 44,4 a $56,1 \text{ g L}^{-1}$.

3. Materiais e Métodos

3.1. Equipamentos

As determinações dos elementos foram realizadas no ICP-OES Horiba Jobin Yvon com vista de observação radial do plasma, modelo Ultima 2 (Longjumeau, França). As condições experimentais otimizadas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições otimizadas de operação do ICP-OES

Potência incidente (kW)	1,2
Gerador de rádio frequência (MHz)	40
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	14
Vazão de nebulização (L min ⁻¹)	0,02
Pressão de nebulização (bar)	2,5
Vazão do gás de revestimento (L min ⁻¹)	0,2
Tipo de câmara de aerosol	ciclônica
Tipo de nebulizador	concêntrico de vidro
Tempo de estabilização (s)	10
Tempo de integração (s)	1
Tempo de transferência da amostra (s)	25
Velocidade da bomba (rpm)	20
Tempo de lavagem (s)	30
Replicatas	3
Linhas de emissão (nm)	K (769,896); Mg (280,270); Ca (422,673); Sr (407,771); Na (589,592); P (214,914); Ba (455,403); Fe (259,940); Zn (206,200).
BEC (µg L ⁻¹)	K (15,3); Mg (26,6); Ca (137); Sr (1,07); Na (4,11); P (22,3); Ba (1,89); Fe(6,45); Zn (14,1).
Modo de análise	Gauss

3.2. Reagentes, Padrões 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). Foi utilizado o ácido nítrico da Vetec. Foram analisadas sete amostras sintéticas contendo valores de sólidos totais dissolvidos (TDS) variando de 44,4 a 56,1g L⁻¹ (Tabela 2).

Tabela 2. Concentração (mg L⁻¹) dos elementos presentes nas amostras sintéticas

Amostra	1	2	3	4	5	6	7
Elementos							
Na	40000	40000	40000	40000	40000	40000	40000
K	500	1000	2000	3000	4000	4000	500
Mg	2000	1000	500	200	100	2000	100
Ca	10000	5000	2000	1000	200	10000	200
Sr	50	10	5	10	50	50	5
Ba	20	10	5	10	20	20	5
Fe	10	5	1	5	10	10	1
Zn	10	5	1	5	10	10	1
P	1	1	5	10	10	10	1

3.3. Preparação das amostras

As amostras foram previamente diluídas 1000 vezes para determinação de Na, Mg, Ca e K e 20 vezes para determinação de Ba, Fe, P, Sr e Zn.

4. Resultados e Discussão

4.1. Resultados analíticos

A Tabela 3 apresenta as figuras de mérito para o método proposto. Os coeficientes de correlação das curvas de calibração foram excelentes (0,999) para todos os elementos. Os desvios padrão relativos foram inferiores a 7,2% para todos elementos estudados.

A Tabela 4 apresenta os resultados de metais nas amostras sintéticas. A Figura 1 apresenta as recuperações obtidas para os elementos presentes nas amostras sintéticas. Foram consideradas satisfatórias recuperações entre 85 e 115%. Podemos observar que as recuperações foram satisfatórias para todos os elementos estudados, exceto para Sr, onde foram observadas recuperações maiores que 135% nas amostras 2 e 3, e recuperações menores que 78% na amostra 5; para Fe, com recuperações menores que 82% nas amostras 1 e 6 e para Mg com recuperação igual a 131% na amostra 7.

Tabela 2. Figuras de mérito do método proposto

Elemento	K	Mg	Ca	Sr	Na	P	Ba	Fe	Zn
Sensibilidade de calibração (cps mg^{-1}L)	5157	2158633	189870	15091202	36714	101143	2804087	141062	111078
Faixa linear de trabalho (mg L^{-1})	0,50-10,0	0,10-1,0	0,50-20,0	0,10-5,0	5,0-40,0	0,025-1,0	0,10-5,0	0,025-1,0	0,025-1,0
Coefficiente de correlação	0,999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
Desvio-padrão relativo (%) (n = 3)	$\leq 6,8$	$\leq 1,4$	$\leq 1,4$	$\leq 1,7$	$\leq 2,1$	$\leq 7,2$	$\leq 1,4$	$\leq 1,5$	$\leq 2,6$

Tabela 3. Concentrações de metais em amostras sintéticas obtidas pelo método proposto

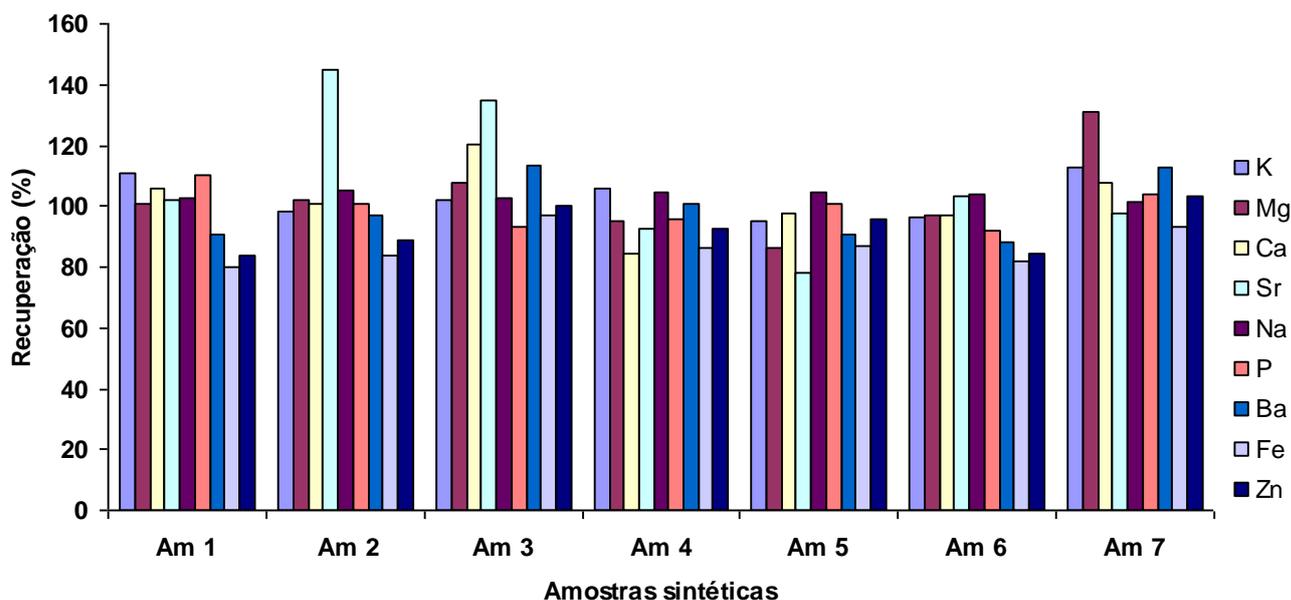


Figura 1. Recuperações de metais em amostras salinas sintéticas analisadas por ICP-OES.

5. Conclusões

A determinação de metais (K, Mg, Ca, Sr, Na, P, Ba, Fe e Zn) em águas com alta salinidade (TDS entre 44,4 e 56,1g L^{-1}), utilizando ICP-OES, com vista de observação radial do plasma apresentou recuperações satisfatórias (entre 85 e 115%) para todos os metais estudados, exceto para Sr, que apresentou recuperações entre 78% e 145%; para Fe, com recuperações menores que 82% em duas amostras e para Mg, com

recuperação igual 131% em um caso. A vantagem do método estudado é a simplicidade e a rapidez, já que necessita apenas de duas diluições das amostras. Uma diluição de 1000 vezes para determinação dos elementos majoritários (Na, Mg, Ca e K) e outra de 20 vezes para determinação dos minoritários (Ba, Fe, P, Sr e Zn). O estudo terá continuidade para melhorar as recuperações não satisfatórias.

6. Seção de Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro dado através de bolsas de iniciação científica, à pesquisadora Lílian Irene Dias da Silva, Manuel Castro Carneiro, Fernanda Veronesi Marinho Pontes, Marcelo Dominguez de Almeida, Maria Inês Couto Monteiro e a toda equipe da COAM pelo apoio analítico.

7. Referências Bibliográficas

MITKO, K., BEBEK, M. Determination of major elements in saline water samples using a dual-view ICP-OES, **Atomic Spectroscopy**, v.21, p.77-85, 2000.

MITKO, K., BEBEK, M. ICP-OES determination of trace elements in salinated water samples, **Atomic Spectroscopy**, v.20, p.217-223, 1999.

OTERO-ROMANÍ, J., MOREDA-PIÑEIRO, A., BERMEJO-BARRERA, A., BERMEJO-BARRERA, P. Evaluation of commercial C18 cartridges for trace elements solid phase extraction from seawater followed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry determination. **Analytica Chimica Acta**, v.536, p.213-218, 2005.

STEWART, B.M. Íon chromatographic determination of nitrate in 2M KCl soil extracts. **Journal of Soil Science**, v.38, p.415-419, 1987.