

Implementação de métodos para a determinação de metais por voltametria e sua aplicação em efluentes líquidos

Érica Maria Siller Rodrigues

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFF

Isabel Cristina Sertá Fraga

Orientadora, Química, D. Sc.

RESUMO

Neste trabalho, inicialmente foram realizadas as implementações de métodos voltamétricos adsorptivos com redissolução para determinação de Co e Ni em baixas concentrações (µg/L), com o estudo das condições experimentais e instrumentais para cada elemento. Em seguida, os métodos foram validados com material de referência certificado (minério de níquel contendo alto teor de enxofre). E os valores obtidos, após tratamento estatístico, mostraram que os métodos são exatos e precisos. Os métodos de

implementação foram aplicados em efluentes líquidos oriundos de processos de reciclagem de pilhas, assim como os métodos voltamétricos com redissolução anódica anteriormente otimizados na Coordenação de Química Analítica - COA para a determinação de Pb, Zn, Cu e Cd. Os resultados obtidos demonstraram que os métodos referidos são adequados para as determinações de baixas concentrações nestas matrizes, atendendo à limites menores que os estabelecidos pelos órgãos ambientais.

1. INTRODUÇÃO

Os efluentes líquidos contendo metais como Co, Ni, Pb, Zn, Cu e Cd são potencialmente tóxicos, principalmente os que contém, Pb e Cd, devido às suas propriedades cumulativas no organismo. Estes metais estão presentes em vários processos químicos industriais e os recursos hídricos são os mais afetados com a poluição por eles causada, implicando assim, na necessidade de tratamento prévio antes de serem lançados ao meio ambiente.

O interesse da implementação de métodos para determinação de Co e Ni, é que estes metais estão presentes nas indústrias de baterias de celulares, pilhas, ligas metálicas, secantes, vernizes, tintas, galvanoplastia, refinarias de petróleo, etc. Mas, é necessário que suas determinações sejam conhecidas, pois se estes forem encontrados em altas concentrações nos efluentes líquidos, será prejudicial ao ecossistema em geral, desde às águas e peixes, até o homem.

O órgão fiscalizador do meio ambiente do Estado do Rio de Janeiro, Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente - FEEMA, estabelece níveis máximos permitidos para estes metais em efluentes líquidos e em águas naturais, dada a grande importância do seu monitoramento. Devido aos baixos níveis de concentrações permitidos pela FEEMA para estes metais; Co 1,0 mg/L; Ni 1,0 mg/L; Pb 0,5 mg/L; Zn 1,0 mg/L; Cu 0,5 mg/L e Cd 0,1mg/L, a técnica da voltametria se mostra bastante adequada.

A voltametria é uma das técnicas da eletroanalítica, na qual a corrente do microeletrodo de trabalho (Hg) é medida em função de um potencial aplicado. Apresenta entre outras vantagens, o fato de ser rápida, simples, sensível e exata para baixas concentrações, e não necessitando na maioria das matrizes analisadas a etapa de pré-tratamento.

De acordo com a literatura, vários métodos foram estudados para determinação de Co, entre eles, os da voltametria adsortiva na presença de reagentes complexantes como, dimetilgloxima (DMG)^{(04),(05)}, azul de hidróxinaftol⁽⁰⁶⁾ e a redução de Co em meio de SCN⁻ e NO₂⁻⁽⁰⁷⁾.

E para determinação de Ni, a mesma técnica foi aplicada em métodos com reagentes complexantes, entre os quais podem ser citados a dimetilgloxima⁽⁰⁸⁾, azul de hidróxinaftol⁽⁰⁹⁾, 2-2-bipiridina⁽¹⁰⁾ e 1,2-ciclohexano-diona dioxima (nioxima)⁽¹¹⁾.

A *ASTM*⁽¹²⁾ e *Standard Methods of Water and Wastewater*⁽¹³⁾ recomendam entre os métodos existentes como oficiais, os que utilizam a técnica da voltametria com redissolução anódica com pulso diferencial, para as determinações dos metais Pb, Zn, Cu e Cd em efluentes e águas, assim como outros citados na literatura^{(01),(14)}.

A importância da implementação destas metodologias na Coordenação de Química Analítica - CQA do CETEM, reside na possibilidade do atendimento à demanda de análise de metais em efluentes líquidos industriais em baixas concentrações.

2. OBJETIVO

Este trabalho visou a implementação e validação de métodos através da voltametria adsortiva com redissolução catódica para determinação dos metais Co e Ni, em baixas concentrações. E também, foram realizados estudos de aplicabilidade destes métodos e de outros implementados anteriormente na CQA, para a determinação de Pb, Zn, Cu e Cd em efluentes líquidos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Instrumental

No pré-tratamento das amostras e na determinação dos metais foram utilizados : balança analítica (Ohaus), pH-metro E120 (Metronal), forno de microondas Q Wave 3000 (Questron Corporation) e analisador polarográfico 646 VA Processor acoplado com multieletrodo de mercúrio 647 Stand, tendo como eletrodo de referência, Ag/AgCl e como eletrodo auxiliar, Pt (Metrohm).

3.2 - Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados, bem como o mercúrio do eletrodo de trabalho, foram de grau de alta pureza. As soluções padrão foram preparadas por diluição conveniente das soluções estoque de 1000 mg/L de Pb, Zn, Cu, Co, Cd e Ni (VHG LABS) em água purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore). Os eletrólitos suporte empregados foram : ácido nítrico (pH=2,50) (Merck) e hidróxido de amônio/cloreto de amônio (pH=9,40) (Merck). O reagente dimetilglioxima (Merck) foi preparado com álcool etílico (Merck) na concentração de 0,005M.

3.3 - Estudo das condições experimentais e instrumentais para os métodos para determinação de Co e Ni

Os parâmetros estudados para o Co e Ni foram: influência do pH com o eletrólito $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ na faixa de 7,00 a 9,00; concentração desse eletrólito; concentração do reagente complexante DMG; potencial de pré-concentração; amplitude de pulso; potencial de base; tempo de pré-concentração e estabilidade da corrente de redução.

3.4 - Curvas analíticas estudadas para determinação de Co e Ni

A um volume de solução de eletrólito (18,0 mL de água purificada + 1,0 mL de tampão $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ 0,05M) foi adicionado 500 μL de solução 0,005M de DMG e após um tempo de purga com nitrogênio de 15 minutos, aplicou-se um potencial de pré-concentração de -0,80V (vs Ag/AgCl) para o Co por 30 segundos, enquanto a solução foi mantida em agitação. A única diferença do método para determinação de Ni em relação ao Co, foi o volume de solução de eletrólito utilizado (15,0 mL de água purificada + 2,0 mL de tampão $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ 0,05M).

Após um período de equilíbrio, o voltamograma foi registrado usando o modo de pulso diferencial normal. Este voltamograma corresponde ao branco (background) e foi registrado em duplicata. Após a obtenção deste, foram adicionadas alíquotas da solução padrão de Co e Ni, usando purga de 30 segundos após cada adição, nas mesmas condições do branco e registrando os voltamogramas em duplicata. A temperatura foi mantida a (23 \pm 1)° durante todos os experimentos.

3.5 - Pré-tratamento dos materiais de referência certificados

As amostras foram secas em pesa filtro em estufa na temperatura de 110°C durante 1 hora. Pesou-se 1,0g da amostra, adicionou-se 12mL HCl, 4mL HNO_3 e 10 mL HF e a digestão foi realizada por 30 minutos em potência de 500W assistidas por microondas. Em seguida, as soluções foram transferidas para becher de teflon e evaporadas em chapa de aquecimento até a secura, sendo retomadas com 5mL de HNO_3 concentrado. O procedimento da evaporação foi repetido para garantir a eliminação do HF e a solução foi transferida para balão volumétrico de 50 mL.

3.6 - Determinação de Co e Ni em materiais de referência certificados

Para a determinação do Co adicionou-se na célula eletroanalítica, 1,0mL da solução de amostra de minério de níquel contendo alto teor de enxofre; 2,50 mL de H_2O Milli-Q; 10,0 mL de tampão $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ 0,05M (pH=9,40) e 500 μL de DMG 0,00166 M, em seguida, realizou-se o método de adição padrão, adicionando-se alíquotas de 25 μL da solução padrão de Co 1mg/L. Enquanto que, para a determinação de Ni, colocou-se na célula 100 μL da amostra referida; 2,0 mL do tampão $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ 0,03M (pH=9,40), a

quantidade de H₂O Milli-Q, a de DMG e as adições da solução padrão de Ni, foram as mesmas.

3.7 – Determinação de Co, Ni, Pb, Zn, Cu e Cd em efluentes industriais

Para a determinação de Ni adicionou-se em uma célula eletroanalítica, uma alíquota da amostra, H₂O Milli-Q, reagente complexante DMG e solução eletrolítica NH₄Cl/NH₄OH (pH=9,40) e adicionou-se alíquotas de solução padrão de Ni. Enquanto que, para Pb, Cu e Cd, colocou-se na célula alíquotas das amostras, H₂O Milli-Q, HNO₃ concentrado, e para a determinação de cada elemento, adicionou-se alíquotas de soluções padrão desses metais. E as determinações de Co e Zn estão em andamento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Estudo das condições experimentais e instrumentais nas reações de Co-DMG e Ni-DMG

4.1.1- Influência do pH

O primeiro parâmetro a ser estudado para os métodos de determinação de Co e Ni, foi a influência do pH, no intervalo de 7,00 a 9,50 usando o tampão NH₄Cl/NH₄OH, observando a variação da corrente obtida. Em pH=9,40 as correntes obtidas foram máxima e este foi o pH selecionado para ambos os métodos.

4.1.2- Concentração do eletrólito

Para o Co, variou-se a concentração do eletrólito na faixa de 0,01 a 0,11M, verificando que a corrente do complexo permaneceu constante de 0,02 até 0,11M, a concentração foi otimizada em 0,05 M. E a faixa de 0,01 a 0,21M foi estudada para o Ni, e entre 0,02 e 0,06M a corrente de redução ficou constante, então a concentração escolhida foi de 0,03M.

4.1.3- Concentração do reagente complexante –DMG

A influência da concentração do DMG foi avaliada para concentrações variando de 0,00001 à 0,00067 M, (com a concentração de Co fixada em

4,96 ug/L) e a concentração escolhida foi de 0,0001M. E para o Ni, a concentração foi variada de 0,00001 a 0,00034M (com a concentração de Ni fixada em 5,83 ug/L) e a concentração selecionada foi 0,0001M.

4.1.4 –Potencial de pré-concentração

A influência da variação do potencial de pré-concentração para o Co e Ni foi estudada na faixa de 0,00 e -1,10 V, verificando-se que entre 0,00 e -0,30V a corrente é máxima e escolheu-se o potencial em -0,80V.

4.1.5 –Amplitude de pulso

A influência da amplitude de pulso para o Co e Ni, foi verificada de 0,00 a -150 mV e a escolhida foi de -50mV, pois o voltamograma obtido apresentou boa resolução e boa sensibilidade de corrente.

4.1.6 –Potencial de base

O potencial de base para o Co e Ni, foi variado de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mV, observou-se que ocorre melhor sensibilidade de corrente com boa resolução em 4mV.

4.1.7 –Tempo de pré-concentração

A influência do tempo de pré-concentração na corrente foi avaliada em 30, 60, 90, 120 e 180s, para as concentrações variáveis de Co e Ni em ug/L. Como pode ser verificado nas Figuras 1 e 2, ocorre um crescimento linear das correntes em relação ao tempo de pré-concentração, e este foi selecionado em 30s para ambos os métodos, pois foi nas curvas analíticas com este tempo de pré-concentração, que se obteve o melhor coeficiente de correlação linear.

4.1.8 –Estabilidade do complexo Co-DMG e Ni-DMG

Foi realizado o estudo da estabilidade da corrente do sistema Co-DMG por um período de 0 até 220 minutos e a mesma permaneceu estável (n=48)($m = 40,33 \pm 0,96$) coeficiente de variância (C.V.) = 2,39%. E para a reação Ni-DMG, a estabilidade foi verificada por um período de 0 até 130 minutos (n=40) ($m=22,75 \pm 0,68$) e C.V. = 2,99%.

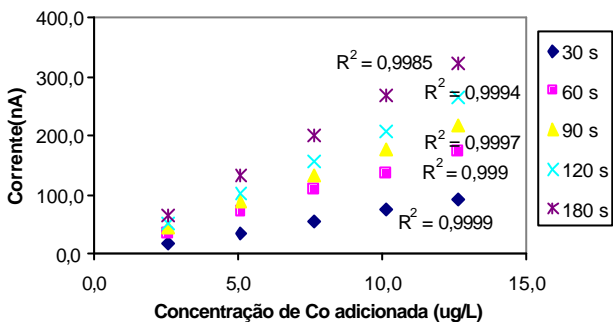


Figura 1 - Estudo do tempo de pré-concentração para a reação Co-DMG

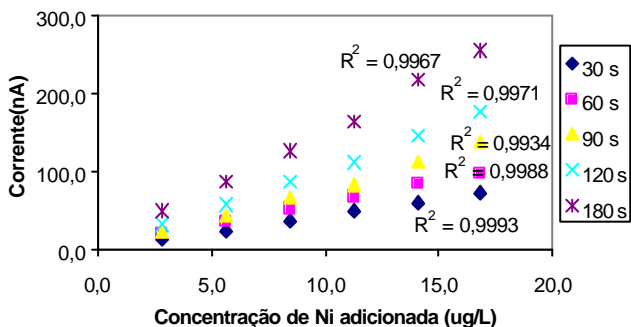


Figura 2- Estudo do tempo de pré-concentração para reação Ni(II)-DMG

4.2-Condições experimentais e instrumentais otimizadas para implementação dos métodos para Co e Ni

As condições experimentais e instrumentais usadas para determinação de Co e Ni foram : eletrólito $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ 0,05M (pH=9,40); reagente DMG 0,005M; tempo de purga de nitrogênio de 900s; eletrodo gotejante de mercúrio (HMDE); modo de aquisição de dados por pulso diferencial normal; amplitude de pulso -50mV; potencial de pré-concentração de -0,80V; tempo de pré-concentração de 30s; potencial de base de 4mV e área da gota de mercúrio de 0,4 mm².

4.3-Condições experimentais e instrumentais estudadas anteriormente para Pb, Zn, Cu e Cd

As condições experimentais e instrumentais para as determinações de Pb, Zn, Cu e Cd foram : HNO_3 0,01M (pH=2,50), tempo de purga de nitrogênio de 900s; eletrodo gotejante de mercúrio (HMDE); modo de aquisição de dados por pulso diferencial normal; potencial de pré-concentração de -0,50V para o Pb; -1,15V para o Zn; -0,20V para o Cu e -0,80V para o Cd; tempo de pré-concentração de 60s; potencial de base de 6mV e área da gota de mercúrio de 0,4 mm².

4.4 - Curvas analíticas estudadas para determinação de Co e Ni

A faixa de linearidade da curva analítica de Co e Ni foi estudada, e verificou-se que esta se mostrou linear de 2,00- 50,0ug Co/L e 2,00- 20,0ug Ni/L para o Co e Ni, respectivamente.

4.5-Limite de detecção e limite de quantificação

O limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os métodos implementados para determinação de Co e Ni, foram calculados através das seguintes equações^{(02),(15)} :

$$LD = 3 \cdot ?_{\text{branco}} / b$$

$$LQ = 10 \cdot ?_{\text{branco}} / b$$

?_{branco} = desvio padrão de dez leituras do branco

b= coeficiente angular da reta (obtido na curva analítica)

Para os métodos de determinação de Co e Ni, com o tempo de pré-concentração de 30s, os limites de detecção calculados foram LD=0,19 ug/L e LD=0,42 ug/L, para o Co e Ni, respectivamente.

E os limites de quantificação para Co foi LQ=0,65 ug/L e para o Ni foi LQ=1,40 ug/L .

4.6-Validação dos métodos de determinação para Co e Ni em materiais de referência certificados

Foram determinadas as concentrações dos elementos Co e Ni pelo método de adição padrão, em amostras de materiais de referência certificados de minérios, fornecidos pelo Canadian Certified Reference Materials Project - CANMET, através da participação da CQA no programa interlaboratorial coordenado pelo CANMET.

Os resultados das concentrações obtidas dos metais Co e Ni para as validações dos métodos implementados, são mostrados na Tabela 1, assim como os voltamogramas das adições padrão para Co e Ni na Figura 3.

O cálculo do coeficiente de variação obtido através da média e do desvio padrão de cinco determinações de Ni na amostra referida acima, foi 2,04% e com o mesmo número de determinações para o Co, o coeficiente de variância calculado foi 1,04%, implicando que os dois métodos estudados são precisos^{(02),(15)}.

Comparando os valores de $t_{\text{tabelado}}(\text{N.C. } 95\%)(n=4) = 2,78$ e $t_{\text{calculado}}(m=0,0048 \text{ ? } 0,0001) = 2,24$ para a determinação de Co, e os valores de $t_{\text{tabelado}}(\text{N.C. } 95\%)(n=4) = 2,78$ e $t_{\text{calculado}}(m=0,0495 \text{ ? } 0,0009) = 2,48$ para a determinação de Ni; verificou-se que ambos os métodos implementados são exatos^{(02),(15)}.

Tabela 1 - Determinação de Co e Ni em material de referência certificado

Metal	Material de referência certificado	Valor certificado (m ? s)	Resultados (?) (m ? s) (n=5)
Co	Minério de níquel contendo alto teor de enxofre	0,0047 ? 0,0008	0,0048 ? 0,0001
Ni		0,0374 ? 0,0029	0,0495 ? 0,0009

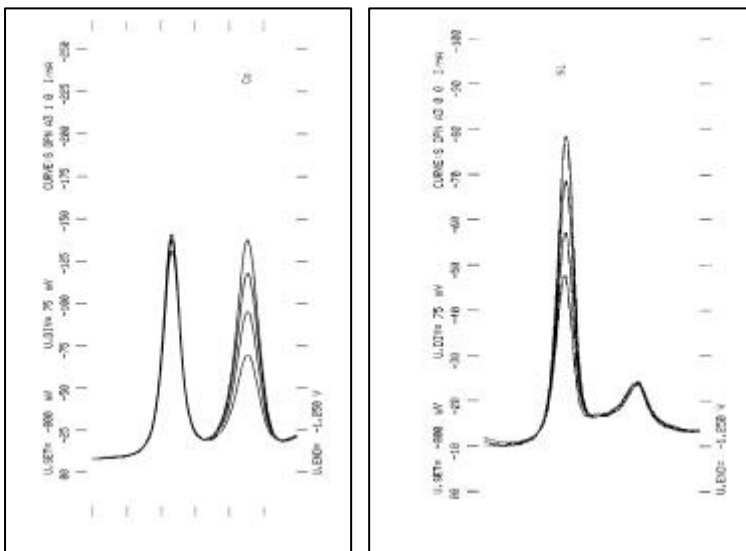


Figura 3 - Voltamogramas das adições-padrão para as determinações de Co e Ni em material de referência certificado. Condições: $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ 0,05M (pH=9,40); DMG 0,005M; tempo de purga de nitrogênio de 900s; eletrodo gotejante de mercúrio (HMDE); modo de aquisição de dados por pulso diferencial normal; amplitude de pulso -50mV; potencial de pré-concentração de -0,80V; tempo de pré-concentração de 30s; potencial de base de 4mV e área da gota de mercúrio de 0,4 mm².

4.7- Aplicação dos métodos de Co, Ni, Pb, Zn, Cu e Cd em efluentes industriais

A avaliação dos métodos de determinação para Ni, Pb, Cu e Cd foi executada aplicando-os em amostras de efluentes industriais A e B, provenientes de processos de reciclagem de pilhas, pré-tratados com ácido nítrico diluído. Essas determinações foram realizadas pelo método de adição padrão, para minimização de possíveis interferentes e ainda, a comparação dos resultados obtidos (Tabela 2) pelas técnicas da voltametria com redissolução e da espectrometria de absorção atômica com chama (EAA-CH).

Tabela 2-Resultados obtidos em efluentes líquidos

Metal (mg/L)	Amostra A		Amostra B	
	Voltametria	EAA-CH	Voltametria	EAA-CH
Ni	2,02	1,40	2,13	1,30
Pb	1,82	1,50	1,74	1,50
Zn	e.d	e.d	e.d	e.d
Cu	2,20	2,20	2,21	2,20
Cd	0,20	0,20	0,21	0,20
Co	e.d.	e.d.	e.d.	e.d.

e.d. = em determinação

Os resultados encontrados pela voltametria e pela EAA-CH, mostraram-se concordantes na determinação de Cu e Cd, como pode ser observado na Tabela 2. Em contrapartida, verificou-se uma diferença entre os valores obtidos pelas técnicas utilizadas na determinação de Ni e Pb, por isso estes dois métodos estão sendo avaliados criticamente, já que no efluente analisado pode haver interferências de matriz com os outros metais que a compõe. O processo de aplicação para determinação de Co e Zn nestas matrizes está em andamento.

5. CONCLUSÕES

Os métodos implementados para a determinação de Co e Ni, foram validados com materiais de referência certificados de minérios e os resultados obtidos apresentaram-se precisos e exatos.

A aplicação dos métodos estudados neste trabalho por voltametria adsortiva para determinação de Ni e dos anteriormente implementados para determinação de Pb, Cu e Cd por voltametria por redissolução anódica demonstrou ser adequada em efluentes líquidos industriais nas análises realizadas.

Concluindo-se assim, que os métodos voltamétricos atendem às análises químicas para determinações destes metais com baixos teores e também, às concentrações menores do que as exigidas pelos órgãos ambientais.

BIBLIOGRAFIA

- (01) J. Wang, "Analytical Electrochemistry", (1994). VCH Publishers.
- (02) D.A. Skoog, D.M. West and F.J. Holler, (1997). "Fundamentals of Analytical Chemistry", Saunders College Publishing, 7th edition, USA.
- (03) I.C.S. Fraga, (1997). "Tese de Doutorado", PUC-Rio.
- (04) A. Bobrowski, (1989). *Anal.Chem.*, 61, 2178.
- (05) C.M.A. Brett, A.M.C.F.O. Brett and J.Pereira, (1991). *Electroanalysis*, 3, 683.
- (06) I.C.S. Fraga, A.K. Ohara and P. Farias, (2000). *Analytical Letters*, 33, 905-918.
- (07) Z. Gao, K.S. Siow and L. Yeo, (1996). *Analytica Chimica Acta*, 320, 229-234.
- (08) H. Braun and M. Metzger, (1984). *Z. Anal.Chem.*, 318, 321.
- (09) P.A.M. Farias, A.K. Ohara and I. Takase, (1993). *Talanta*, 40, 1167-1171.
- (10) H. Sawamoto, (1983). *J. Electroanal. Chem.*, 147, 279.
- (11) J.R. Donat and K.W.Bruland, (1988). *Anal. Chem.*, 60, 240.
- (12) Annual Book of American Society for Testing and Materials (ASTM) Standards, (1995). Volume 11.01, p. 315, USA.
- (13) L.S. Clesceri, A.E. Greenberg and A.D.Eaton, (1998). "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 20th edition, USA.
- (14) G. Niessner, W. Buchberger and G.K.Bonn, (1998). *Fresenius's Journal of Analytical Chemistry*, 129, 597-605.
- (15) J.C. Miller and J.N. Miller, (1993). "Statistics for Analytical Chemistry", 3^d edition, Printed in Great Britain, 101-120.

