

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS E LODOS DE ESGOTO POR ICP-OES

Resumo

A determinação de elementos-traço em amostras ambientais, tais como, águas, solos, sedimentos, substâncias húmicas e ar são de grande relevância devido à sua característica toxicológica, gerada pelo seu caráter acumulativo e persistente no ambiente e nos organismos vivos. A presença destes contaminantes inorgânicos no ambiente pode promover a bioacumulação e/ou a biomagnificação na cadeia alimentar, gerando distúrbios metabólicos nos seres vivos e transformando baixas concentrações em concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota e para o próprio homem.

A espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) é amplamente utilizada em análises ambientais, devido a permitir análises multielementares simultâneas, sensibilidade e precisões altas, rapidez e uma ampla faixa dinâmica linear. O objetivo deste trabalho foi a determinação de elementos-traço (As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e V) em amostras de solos e lodos de esgoto por ICP-OES, num Sistema Duo ICP (modo axial e radial simultaneamente), utilizando a decomposição assistida por microondas como procedimento para a decomposição de amostras.

Palavras-chave: ICP, ICAP 6500, EPA método 3051, decomposição assistida por microondas, lodo de esgoto, solos

Karen Harper¹ e
Adriana Paiva de Oliveira^{2*}

Thermo Electron Corporation,
Cambridge, England¹
Nova Analítica Importação &
Exportação Ltda.²

^{2*} Autor para correspondência:
Nova Analítica
Exp. & Imp. Ltda.
R. Assungui, 432
CEP 04130-000.
São Paulo. SP
Fone: (11) 2162-8080
Fax: (11) 2162-8081
E-mail: adriana.oliveira@
novanalitica.com.br

Summary

The determination of trace elements in environmental samples, such as, waters, soils, sediments, humic substances and air is very important due to its toxicological characteristics, generated for its accumulating and persistent character in the environment and the living organisms. The presence of the inorganic contaminants in the environment can promote the bioaccumulation and/or the biomagnification in the food chain, generating metabolic disturbs in the living organisms and transforming low concentrations into toxic concentrations for different species of biota and human beings. Inductively coupled plasma atomic emission (ICP-OES) is widely used in environmental analysis, because to allow simultaneous multielementar analysis, high sensitivity and accuracy, speediness and a full linear dynamic range. The aim of this paper was the determination of trace elements (As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and V) in soil and sewage sludge samples by ICP-OES, in a System Duo ICP (axial and radial mode simultaneously), using the microwave digestion as procedure for decomposition of samples.

Keywords: ICP, ICAP 6500, EPA method 3051, microwave digestion, sewage sludge, soils

Introdução

Os elementos-traço estão presentes naturalmente em solos e em sistemas aquáticos superficiais e subterrâneos, mesmo que não haja perturbação antrópica (causada pelo homem) do ambiente. Alguns elementos-traço são considerados essenciais, pois contribuem positivamente para agricultura e eventualmente à saúde humana, enquanto

outros são considerados tóxicos. Entretanto, mesmo os essenciais podem, sob condições específicas, causar impactos negativos a ecossistemas terrestres e aquáticos, constituindo-se, assim, em contaminantes ou poluentes do solo e da água.

O aumento da concentração de elementos-traço pode

ocorrer tanto em razão de processos naturais quanto por atividades antropogênicas (humanas). As principais fontes antropogênicas estão associadas, principalmente, as indústrias de uma maneira geral, mineração, pesticidas utilizados na agricultura e esgotos domésticos.

A presença destes contaminantes inorgânicos no ambiente pode promover a bioacumulação e/ou a biomagnificação na cadeia alimentar, gerando distúrbios metabólicos nos seres vivos e transformando baixas concentrações em concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota e para o próprio homem. Como exemplo, podemos citar os casos de contaminações de mercúrio e cádmio no Japão, alumínio na Inglaterra, arsênio na Índia, entre outros.

Os efluentes provenientes de tratamentos de esgotos necessitam de rigorosos sistemas de controles a fim de se eliminar os possíveis riscos de contaminação nos solos e nos corpos de água, após a sua liberação subsequente em reservatórios (1).

A determinação de elementos-traço (tóxicos ou essenciais) em uma análise de solos é primordial para monitorar o crescimento das plantas e a possível contaminação dos alimentos.

A espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) é tradicionalmente utilizada para a análise de solos e sedimentos. A técnica de ICP-OES tem sido utilizada amplamente devido a uma série de vantagens que oferece, tais como: análise multielementar simultânea, sensibilidade e precisões altas, rapidez, bem como ampla faixa dinâmica linear. O plasma é uma fonte de alta temperatura que minimiza efeitos de matriz e produz uma sensibilidade adequada para maioria dos metais e não-metais, em diferentes faixas de concentração e esta técnica de análise é aplicável à determinação de sólidos, líquidos e gases e tem a capacidade de produzir resultados rápidos e úteis para controle de processos, tais como, o controle de tratamento de efluentes (2-4).

A preparação da amostra é a etapa crítica dentro de um protocolo analítico e envolve desde a simples diluição até a decomposição parcial ou total (5). No final da década de 70, a utilização da radiação microondas (MW) foi proposta como uma estratégia analítica para a decomposição de amostras e, gradualmente, está se tornando uma ferramenta comum no preparo de amostras (6). A utilização de frascos resistentes à alta pressão e ácidos oxidantes concentrados proporciona excelentes e rápidas decomposições. A mistura dos ácidos em frascos reacionais fechados aquecidos por radiação microondas tem sido utilizada eficientemente para a decomposição de materiais foliares, solos, materiais geológicos e tecnológicos (6-9).

Diferentes métodos têm sido propostos para decomposição de amostras de solos. A *Environmental Protection Agency – EPA* recomenda dois métodos de preparo: o Método 3051, que emprega digestão microondas em meio com ácido nítrico em frasco de perfluoralcóxi-fluorcarbono (PFA ou TFM) de 120 mL de capacidade, e o Mé-

todo 3052 que, além de ácido nítrico, emprega o ácido fluorídrico, podendo ainda utilizar outras combinações de reagentes, como ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio (10-11).

Objetivo

O principal objetivo deste trabalho é a determinação de elementos-traço (As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e V) em amostras de solos e lodos de esgoto por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES - Duo ICP), utilizando a decomposição assistida por microondas (EPA método 3051) como procedimento para a decomposição de amostras.

Parte Experimental

Instrumentação

As análises foram realizadas em um espectrômetro de emissão atômica modelo iCAP 6500 Duo ICP da Thermo Electron (Figura 1), equipado com uma fonte de radiofrequência (RF) de estado sólido de alta capacidade, capaz de analisar todos os tipos de amostra e com o exclusivo detector CID (Charge Injection Device) de quarta geração RACID86, que oferece inúmeras vantagens como permitir que os sinais de alta intensidade sejam lidos muito rapidamente, enquanto os sinais de intensidade menor sejam acumulados ao longo de um período de tempo maior, garantindo a otimização da razão sinal/ruído e evitando a saturação.

O sistema Duo foi escolhido para esta aplicação devido a sua versatilidade para determinar os elementos majoritários no modo radial e os elementos-traço no modo axial durante uma mesma análise.

Os parâmetros operacionais utilizados durante as análises estão apresentados no Quadro 1.

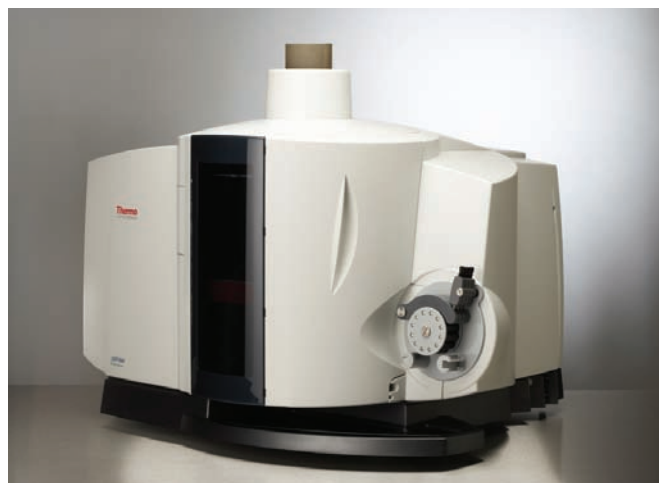


Figura 1. Foto ilustrativa do espectrômetro de emissão atômica



Parâmetros	iCAP 6500 Duo
Tubos de tygon	Laranja/branco-amostra e branco/branco descarte
Rotação da bomba	50rpm
Nebulizador	Concêntrico padrão
Vazão do gás de nebulização	0,6L/min
Câmara de nebulização	Ciclônica padrão
Tubo central	2,0 mm
Orientação da tocha	Duo (modo axial e radial)
Potência da fonte RF	1150 W
Gás de arraste	Argônio
Fluxo de Ar refrigerante	12L/min
Tempo de integração	
Alto comprimento de onda	5 s
Baixo comprimento de onda	15 s
Modo de análise	Rápido
Sistema de difração	Policromador Littrow com rede de difração Echelle
Detector	CID (Charge Injection Device)

Quadro 1. Parâmetros operacionais do espectrômetro de emissão atômica

As amostras foram digeridas em um sistema de micro-ondas Multiwave 3000 Anton Paar GmbH, Anton-Paar-Str. 20, A-8054 Graz, Austria.

Reagentes e amostras

Foram utilizadas soluções estoque certificadas monoelementares de 1000 µg L⁻¹ de As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e V. As amostras e as soluções analíticas de referência foram preparadas em água deionizada.

Os reagentes utilizados nas análises, de grau analítico, estão relacionados a seguir: ácido nítrico (HNO₃, 68%) e ácido clorídrico (HCl, 37%).

Os materiais certificados de referência utilizados foram: Brick works soil - Leachable metals ERML-CC135a e Sewage sludge - leachable metals LGC6181.

Preparo das amostras

Uma massa de 1,0 grama de amostra foi digerida em 16 mL de água régia (HNO₃ + HCl) em um sistema de

Elementos	Concentração (µg L ⁻¹)
As, Cd	0,05
As, Cd, Co	0,1
As, Co, Cr, Ni, V	0,5
As, Cu, Mn, Ni, Pb, V	1
Cr, Cu, Ni, V	5
Mn	10
Ca, Fe	50
Ca, Fe	100
Ca, Fe	200

Tabela 1. Concentração dos padrões analíticos em µg L⁻¹

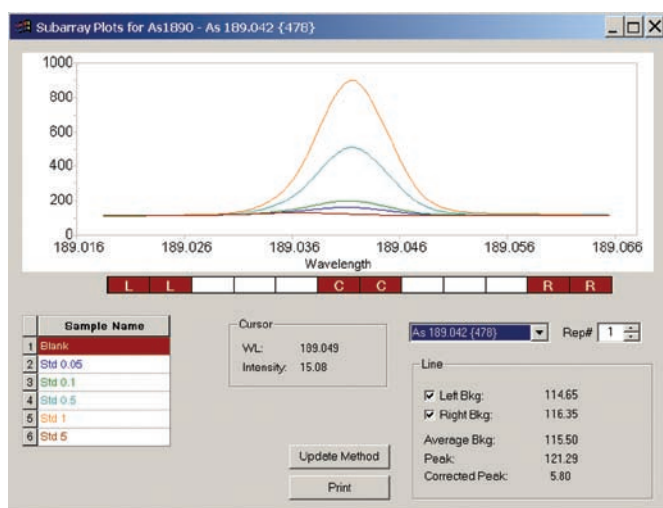


Figura 2. Curva analítica, perfis espectrais, áreas de integração e de correção de fundo para As

decomposição assistido por microondas de acordo com o método 3051 da EPA, o qual detalha o procedimento de decomposição de sedimentos, lodos, solos e óleos assisti-

do por microondas. Após este procedimento, as amostras foram resfriadas e ajustadas a 100 mL com água deionizada.

Preparo dos padrões analíticos

Padrões de alta pureza foram utilizados para o preparo dos padrões analíticos e o meio ácido foi compatibilizado para todas as amostras. A Tabela I indica as concentrações finais dos respectivos padrões analíticos.

Métodos

Para cada elemento individualmente foram feitas medidas de calibração do branco e de dois padrões analíticos e, após a obtenção de uma relação linear, o método foi aplicado para todos os elementos simultaneamente e as amostras foram analisadas numa sequência analítica simples.

Os perfis espectrais das amostras e dos padrões analíticos foram então analisados e os valores de fundo (BG) foram examinados para cada elemento e, se necessário, re-posicionados (Figura 2).

Elemento e comprimento de onda	Modo	LGC6181		ERML-CC135-A		LD
		Encontrado	Certificado	Encontrado	Certificado	
As 189,042 nm	Axial	-	-	66,5	66	0,0181
Ca 315,887 nm	Axial	-	-	22070	21900	0,029
Cd 214,438 nm	Radial	5,9	5,8	-	-	0,0012
Co 237,862 nm	Axial	-	-	20,4	20	0,0163
Cr 205,552 nm	Axial	75,54	78	374	356	0,0017
Cu 327,396 nm	Axial	349,6	354	105,5	105	0,0872
Fe 259,837 nm	Radial	40670	40300	40970	40900	0,1721
Mn 257,610 nm	Radial	455,8	454	348,3	348	0,0177
Ni 231,604 nm	Axial	43,01	45	272,4	277	0,0023
Pb 220,353 nm	Axial	-	-	380,9	391	0,0254
V 292,402 nm	Axial	20,23	20	73,3	78	0,002

Tabela 2. Resultados da determinação e dos limites de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$) para As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e V em amostras de solo (ERML-CC135-A) e lodo de esgoto (LGC6181)

Resultados

Os resultados obtidos na determinação das amostras e os respectivos limites de detecção (LD) estão ilustrados na Tabela 3.

A Tabela 3 indica que os resultados encontrados para os materiais de referência são concordantes com os valores certificados. Os baixos valores dos limites de detecção demonstram a alta sensibilidade da técnica. O sistema Duo ofereceu a flexibilidade do modo Axial para baixos LDs e do modo Radial para redução de interferências, o que é ideal principalmente para amostras ambientais, como solos e lodos de esgoto.

Uma Imagem Total do Detector foi executada na amostra de solo e o resultado pode ser visto na Figura 2. A Imagem Total do Detector expõe a amostra ao chip do detector CID, comprovando a análise e também a detecção de contaminações desconhecidas, devido à facilidade para subtrair uma imagem da outra. Uma Imagem Total do Detector é um gráfico descritivo do detector CID, com os comprimentos de onda baixos na direita inferior e os comprimentos de onda elevados na esquerda superior, assim como são detectados no detector CID. As faixas coloridas à direita do quadro indicam os elementos que foram selecionados para esse método (os pontos brilhantes na imagem indicam a intensidade do elemento na amostra). Por meio do comprimento de onda original, é possível identificar alguns dos elementos no CID no clique de uma



Figura 3. Imagem Total do Detector para amostra de solo

única tecla. Cada comprimento de onda está disponível na biblioteca do sistema de tratamento e aquisição de dados do instrumento para possível seleção durante a análise.

Conclusão

O sistema Duo ICP-OES atendeu bem as exigências para a determinação de elementos-traço em solos e lodos de esgoto. A Imagem Total do Detector CID permitiu que o comprimento de onda ideal fosse selecionado quando a sensibilidade elevada do modo axial forneceu os mais baixos limites de detecção possíveis para esta aplicação. Os resultados obtidos demonstraram que o método é preciso e exato, e quando acoplado com a decomposição assistida por microondas como procedimento de preparo de amostra, torna-se ideal para análises de rotina.

Referências

1. BAIRD, C. **Environmental Chemistry**. New York: W. H. Freeman & Company, 484 p, 1999.
2. DAHLQUIST, RL; KNOLL, JW. *Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: Analysis of biological materials and soils for major, trace, and ultra-trace elements*. **Appl. Spectrosc.**, v. 32, p. 1-29, 1978.
3. VANDERCASTEELE, C; BLOCK, CB. **Modern Methods for Trace Elements Determination**, John Wiley, Chichester, p.168, 1993.
4. SANDRONI, V; SMITH, CMM. *Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*. **Anal. Chim. Acta**, v.468, p. 335-344, 2002.
5. SANDRONI, V; SMITH, CMM; DONAVAN, A. *Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis*. **Talanta**, v.60, p. 715-723, 2003.
6. AGAZZI, A; PIROLA, C. *Fundamentals, methods and future trends of environmental microwave sample preparation*. **Microchem. J.**, v.67, p.337-341, 2000.
7. KRUG, FJ, ed. *Métodos de decomposição de amostras*. In: **Workshop sobre preparo de amostras**, 3., São Carlos, 2000. 149p.
8. OLIVEIRA, E. *Sample preparation for atomic spectroscopy: Evolution and future trends*. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.14, p. 174-182, 2003.
9. VIEIRA, EC; KAMOGAWA, MY; LEMOS, SG, et al. *Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis*. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v.29, p. 547-553, 2005.
10. EPA-3051. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3051.pdf>. Acesso em 25 mai. 2006.
11. EPA-3052. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3052.pdf>. Acesso em 25 mai. 2006.

