

DETERMINAÇÃO DE BA, CD, CR, CU E ZN EM AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL POR PHOTO-VG ACOPLADO AO MIP OES

ALESSANDRA KARINA BARBOSA GOMES¹; MEIBEL TEIXEIRA LISBOA²;
ANDERSON SCHWINGEL RIBEIRO³, MARIANA ANTUNES VIEIRA⁴.

¹Universidade Federal de Pelotas – alessandrakbg96@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – meibellisboa@hotmail.com

³ Universidade Federal de Pelotas – andersonsch@hotmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – maryanavieira@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

A técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) permite a análise simultânea de metais em água com segurança e baixo custo operacional, no entanto a eficiência no transporte do analito até o plasma através da nebulização convencional resulta em limites de detecção e quantificação maiores que os estabelecidos pelas legislações para muitos metais.

A geração fotoquímica química de vapor (*photo-VG*) melhora substancialmente o transporte de analitos tornando a técnica mais sensível e adequada para a análise de águas superficiais, assim como a utilização do Sistema *Multimode* que permite a análise simultânea de espécies geradoras de vapor com a nebulização pneumática, diminuindo o tempo de análise e consequentemente tornando a técnica mais eficiente (AGILENT, 2016).

A *photo-VG* é um campo de pesquisa emergente em química analítica que pode fornecer uma excelente alternativa para a geração química, devido à sua simplicidade, versatilidade, baixo custo efetivo, possibilidade de especiação e análise direta de amostras de água.

A geração de espécies voláteis através de uma reação química é utilizada para aumentar a eficiência de transporte e/ou facilitar a introdução de amostras para a determinação de elementos traço por técnicas espectrométricas para produzir espécies voláteis, que podem ser facilmente transferidas a partir da fase condensada para a fase gasosa. Utilizando-se a *photo-VG*, é possível obter uma melhor eficiência na introdução de amostra, que pode se aproximar de 100%.

Esta abordagem leva a baixos limites de detecção (LOD) quando comparados com os obtidos usando preparo de amostras por digestão ou utilizando a introdução de amostra por nebulização pneumática convencional.

A ação da radiação UV sobre compostos orgânicos e inorgânicos resulta na formação de radicais (como $\cdot\text{OH}$, O^\cdot , CO^\cdot e pequenos radicais orgânicos, entre outros), que possuem a capacidade de reduzir o analito a seu estado elementar ou propiciar a formação de espécies voláteis do mesmo quando ácidos orgânicos de baixa massa molecular, tais como ácido fórmico, acético ou propiônico, são adicionados ao meio aquoso (HE et al., 2007; SILVA et al., 2012).

Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver uma metodologia que utiliza o acoplamento da *photo-VG* ao MIP OES para determinação de Ba, Cd, Cr, Cu e Zn em amostras de água superficial coletadas na Lagoa Mirim.

2. METODOLOGIA

Foram selecionados seis pontos amostrais de diferentes corpos d'água afluentes da Lagoa Mirim. Essas amostras foram filtradas e acidificados com ácido fórmico (HCOOH) para que ficasse numa concentração final de 5% (v/v) e $\text{pH} < 2$, suficiente para preservação dos elementos no meio da amostra e permitir formação dos compostos voláteis pela aplicação da radiação UV.

Para verificar a exatidão dos resultados, foi utilizado o material de referência certificado CRM ERM-CA713 (água residual) e aplicação da técnica de adição de analito em três níveis de concentrações (30, 60 e 90 $\mu\text{g L}^{-1}$). Para as determinações multielementares, foi utilizado um MIP OES da Agilent Technologies, equipado com o sistema *multimode (MS/S)* para introdução da amostra no plasma, que alia a operação simultânea da nebulização convencional com as técnicas de geração de vapor.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De modo a obter as melhores condições de análise e o melhor sinal analítico, algumas condições para o sistema *photo-VG* foram avaliadas, como: concentração de HCOOH de 5% (v/v), tempo de exposição das soluções à radiação UV de 4,3 min, fluxo do nebulizador e a posição de visualização da tocha. As soluções padrões das curvas de calibração foram preparadas a partir de uma solução multielementar para ICP, contendo 100 mg L^{-1} de cada analito. As curvas analíticas foram obtidas em uma faixa linear de 10 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ para todos os elementos estudados e preparados no mesmo meio de preparo das amostras.

Os parâmetros de mérito foram obtidos através da curva de calibração, com bons coeficientes de correlação linear para todos os analitos estudados ($R^2 > 0,99$) e valores de desvio padrão relativo ($RSD < 10\%$) indicando uma boa precisão do método proposto. Os limites de quantificação (LQ) foram de 0,63; 3,19; 0,32; 0,72; 3,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Ba, Cd, Cr, Cu e Zn, respectivamente. Os resultados de concentração de Ba, Cd, Cu, Mn e Zn nas amostras de água superficial da Lagoa Mirim estão descritas abaixo na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados de concentração de Ba, Cd, Cu, Mn e Zn nas amostras de água superficial da Lagoa Mirim obtidos por *photo-VG* acoplado ao MIP OES (n=3).

	Ponto 1 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ponto 2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ponto 3 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ponto 4 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ponto 5 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ponto 6 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Ba	69,3 \pm 0,9	60,9 \pm 0,2	42,9 \pm 0,6	31,2 \pm 0,3	33,3 \pm 0,4	26,8 \pm 0,3
Cd	3,3 \pm 0,5	9,9 \pm 1,9	7,4 \pm 1,1	13,73 \pm 0,6	17,1 \pm 0,6	16,6 \pm 0,1
Cr	1,3 \pm 0,1	0,4 \pm 0,1	<LQ	0,4 \pm 0,1	<LQ	0,3 \pm 0,1
Cu	<LQ	0,4 \pm 0,4	0,5 \pm 0,2	<LQ	<LQ	<LQ
Zn	37,9 \pm 2,6	39,5 \pm 3,0	34,8 \pm 0,7	48,1 \pm 1,7	33,9 \pm 0,4	41,2 \pm 0,9

De acordo com os valores encontrados, as concentrações de Ba, Cr, Cu e Zn ficaram abaixo dos limites estabelecidos pela Resolução 357/2005 do CONAMA (que é de 0,7; 0,001, 0,009; 0,05 e 0,18 mg L^{-1} , para Ba, Cd, Cu, Cr e Zn respectivamente). Dentre os elementos determinados, Cd foi o único com concentração mais elevada nas amostras coletadas, apresentando concentração maior que o limite máximo permitido para águas doces da classe 2. De acordo com a literatura, cádmio não têm função biológica conhecida e possui alta toxicidade, podendo causar danos aos organismos vivos. Outros autores também encontraram valores acima da legislação para Cd em amostras de água superficial (TIMM, 2016) e (CORRÊA, 2017) nesse corpo d'água.

A metodologia foi validada utilizando CRM ERM-CA713 (água residual) para Cd, Cr e Cu, obtendo-se bons resultados de recuperação, na faixa de 95 a 111 %. Além disso, a técnica de adição de analito foi realizada para todos os

elementos, e apresentaram ótimas recuperações, as quais ficaram entre 84 e 118 %.

4. CONCLUSÕES

Ficou demonstrado que a *photo-VG* acoplada ao MIP OES é uma excelente alternativa para determinação de metais em águas doces superficiais, permitindo a análise direta e simultânea dos analitos com rapidez, baixo custo operacional e melhor sensibilidade. Os LD's e LQ's obtidos para todos os elementos investigados foram abaixo dos valores máximos permitidos na legislação vigente para águas naturais, e os resultados das análises permitiram avaliar a qualidade da Lagoa Mirim em seis pontos de amostragem, indicando uma contaminação por Cd neste corpo d'água.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGILENT TECHNOLOGIES. Flexible sample introduction with the Multimode Sample Introduction System. 4 p., 2016.
2. CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.
3. CORRÊA, M. G. Determinação de metais em água doce superficial por MIPOES com introdução de amostra através do sistema *multimode*. 2017. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.
4. HE, Y.; HOU, X.; ZHENG, C.; STURGEON, R. E.; Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.388, p.769-774, 2007.
5. SILVA, C. S.; ORESTE, E. Q.; NUNES, A. M.; VIEIRA, M. A.; RIBEIROS, A. S. Determination of mercury in ethanol biofuel by photochemical vapor generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v27, p.689-694, 2012. TIMM, J. G. Avaliação da concentração de Cd, Pb e Cr em sedimentos do Canal São Gonçalo em Pelotas-RS por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite. 2016. 69 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.