

## DIGESTÃO FOTOQUÍMICA, ASSISTIDA POR MICROONDAS, DE ÁGUAS NATURAIS: APLICAÇÃO EM ESTUDOS DE PARTIÇÃO E ESPECIAÇÃO DO COBRE

Fernando F. Sodré, Patricio G. Peralta-Zamora e Marco T. Grassi\*

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990 Curitiba - PR

Recebido em 14/7/03; aceite em 8/3/04; publicado na web em 19/7/04

MICROWAVE-ASSISTED PHOTOCHEMICAL DIGESTION OF NATURAL WATERS: APPLICATION IN PARTITION AND SPECIATION STUDIES OF COPPER. The efficiency of a new procedure for the digestion of natural waters, based on a microwave-activated photochemical reactor was evaluated in this work. Fluorescence spectra showed a 99% reduction in the emission of a 40 mg L<sup>-1</sup> humic acid solution after 15 min of UV irradiation. In the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, only 3 min were necessary to accomplish a reduction of almost 100% in the emission and 6 min to reduce the concentration of dissolved organic carbon by 95%. The copper recovery from synthetic samples containing commercial humic acid, from soil suspensions, as well as from natural waters varied between 91.5 and 106.6%. The digestion of dissolved and unfiltered samples was successfully accomplished in 6 and 12 min, respectively. No contaminations or sample losses were observed. Results of copper speciation in natural waters showed that this metal is predominantly bound to natural ligands. Only 3-6% of the total recoverable copper is present in the labile form.

Keywords: natural water digestion; speciation; partitioning.

### INTRODU O

A parti o de metais entre as fases dissolvida e particulada exerce uma influência importante sobre seu transporte, reatividade e biodisponibilidade para a biota aquática. Mais do que isso, sabe-se hoje que a toxicidade de metais não pode ser atribuída, exclusivamente,   concentra o total dissolvida. Conseqüentemente, o conhecimento da especia o química de metais   um aspecto determinante na avalia o de seu verdadeiro impacto ambiental<sup>1</sup>.

Uma variedade de ligantes orgânicos e inorgânicos exerce um papel fundamental no controle da parti o e da especia o de espécies metálicas em sistemas aquáticos naturais<sup>1-4</sup>. Uma das principais propriedades destes ligantes   a capacidade de formar complexos estáveis com metais e, em virtude disso, reduzir o potencial tóxico destas espécies<sup>1,5</sup>. No material particulado em suspensão, estes ligantes compreendem uma grande variedade de compostos, geralmente, minerais, partículas orgânicas incluindo substâncias húmicas, microorganismos e tecidos biológicos e partículas inorgânicas cobertas por material orgânico<sup>3,4</sup>. Na fra o dissolvida, os principais compostos responsáveis pela complexa o de espécies metálicas são os compostos orgânicos em soluço, principalmente as substâncias húmicas aquáticas.

A quantifica o dos teores de metais, tanto na fra o dissolvida, quanto na amostra *in natura*, contendo o material particulado em suspensão, está associada a uma etapa de digestão que leve   solubiliza o da espécie de interesse, seja pela completa destrui o dos ligantes naturais, ou ainda pela degrada o parcial de compostos interferentes<sup>6</sup>. A presença da matéria orgânica dissolvida, por exemplo, pode resultar em interferências na quantifica o de metais quando se emprega espectrometria de absor o at mica, quimiluminescência e técnicas voltamétricas de redissolu o<sup>7-9</sup>. Segundo van den Berg<sup>10</sup>, a presença da matéria orgânica em análises voltamétricas pode comprometer a determina o da concentra o de metais por meio da forma o de metalo-complexos estáveis e inertes

  detec o, além de competir com a espécie de interesse pela superfície do eletrodo de trabalho, reduzindo assim a sensibilidade da medida e provocando o aparecimento de sinais interferentes.

São muitos os procedimentos propostos na literatura para a digestão de amostras de águas naturais<sup>7-13</sup>. A digestão pode ser conduzida em batelada, com o emprego de recipientes abertos ou fechados<sup>14</sup>, ou ainda de maneira contínua<sup>6,15,16</sup>. Independentemente do tipo de digestão, estes procedimentos baseiam-se, essencialmente, na a o de uma fonte ininterrupta de aquecimento em associa o ao poder oxidante de um componente que age diretamente na amostra. Temperaturas elevadas podem ser obtidas empregando-se chapas aquecedoras, blocos digestores ou fornos microondas. Neste último caso, a magnitude do aquecimento depende exclusivamente das propriedades dielétricas das moléculas presentes na amostra<sup>17</sup>. Além disso, a velocidade e a eficiência do aquecimento dielétrico são superiores aos obtidos por fontes convencionais<sup>18</sup>. O aquecimento por microondas também resulta em um aumento na velocidade analítica e um incremento nas condi es de digestão, ao mesmo tempo em que reduz a forma o de subprodutos originados pelo superaquecimento<sup>14,19</sup>. A utiliza o de radia es na faixa de microondas, aliada ao poder oxidante de diversos reagentes, tem sido muito freqüente em química analítica<sup>20,21</sup>. Substâncias como o ácido nítrico, o ácido perclórico, o ácido hipocloroso, o hipoclorito de sódio, entre outras, têm um excepcional poder de oxida o e vêm sendo largamente utilizadas para a destrui o de matrizes orgânicas interferentes<sup>22</sup>. Entretanto, em análises que envolvem a determina o da concentra o de metais-traço, existe uma grande preocupa o com rela o ao processamento e adi o de reagentes   amostra<sup>23,24</sup>. Devido às baixas concentra es da espécie de interesse (nmol L<sup>-1</sup> a pmol L<sup>-1</sup>), a adi o de reagentes pode ser uma fonte real de contamina o, além de contribuir para a dilui o da amostra<sup>8</sup>. Em alguns casos, a contamina o gera erros superiores a duas ordens de magnitude em rela o   concentra o dos metais presentes na amostra<sup>24</sup>.

Uma alternativa bastante eficiente para a destrui o da matéria orgânica dissolvida presente em águas naturais consiste na utiliza o de processos fotoquímicos de oxida o<sup>24-26</sup>. Estes processos ba-

\*e-mail: mtgrassi@quimica.ufpr.br

seiam-se na geração *in situ* do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), de elevado poder de oxidação ( $E^0 = 2,8 \text{ V}$ ), que é capaz de romper ligações de caráter covalente e induzir a mineralização completa dos ligantes orgânicos presentes na amostra. Além disso, este procedimento proporciona uma redução significativa no tempo de digestão e nas quantidades de reagentes empregados<sup>24,26</sup>. A irradiação da amostra com luz ultravioleta pode motivar o aparecimento de  $\cdot\text{OH}$  pela simples fotólise da matéria orgânica dissolvida. Entretanto, uma digestão mais efetiva pode ser obtida pela adição de pequenas quantidades de peróxido de hidrogênio, por exemplo.

O efeito sinérgico da utilização do aquecimento por microondas e da irradiação da amostra com luz ultravioleta pode representar uma redução significativa no tempo de digestão de amostras de águas naturais para análise de metais-traço<sup>21,24</sup>. A combinação entre os dois métodos torna-se mais eficiente quando a radiação ultravioleta é gerada por microondas a partir de uma lâmpada ou um reator exposto a um campo eletromagnético<sup>17,27-28</sup>.

Este trabalho propõe o emprego de um método alternativo para a digestão de amostras de águas naturais utilizando um reator fotoquímico ativado por microondas. O procedimento foi testado em estudos envolvendo a partição e a especiação química do cobre em amostras sintéticas, preparadas em laboratório, assim como em amostras de águas naturais.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reator fotoquímico ativado por microondas

O procedimento de digestão proposto neste trabalho baseia-se na ação da radiação ultravioleta gerada em um reator ativado por microondas. O reator UV LAB EL 10, comercializado pela Umex (Dresden, Alemanha), possui capacidade para processar até 15 mL de amostra e é constituído por dois corpos cilíndricos concêntricos de diferentes diâmetros. Um esquema representativo do reator fotoquímico é mostrado na Figura 1. O corpo interno é de quartzo de elevada permeabilidade à radiação UV, enquanto que o corpo externo é constituído de vidro de borossilicato, de baixa permeabilidade ao UV. O espaço entre ambos é preenchido com vapor de mercúrio à baixa pressão. A energia gerada em um forno microondas doméstico é suficiente para promover a excitação dos átomos de mercúrio, que passam a emitir radiação UV de elevada intensidade no comprimento de onda de 254 nm.

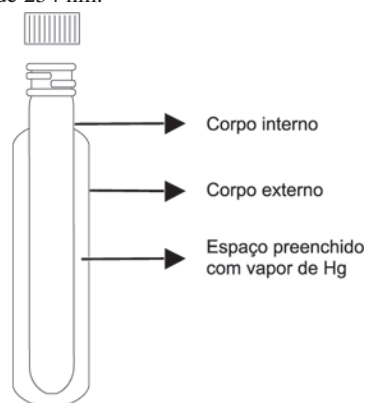


Figura 1. Representação esquemática do reator fotoquímico UV LAB EL 10 utilizado nos experimentos de digestão

### Otimização do procedimento de digestão

Inicialmente, foi preparada uma solução de ácido húmico comercial (Aldrich - 35% de C) a 40 mg L<sup>-1</sup>, em água do tipo Milli-Q

(Millipore). Uma alíquota de 15 mL desta solução foi transferida para o reator que foi então inserido, sem a tampa, no forno microondas (Electrolux ME 900). Durante a digestão, foram empregados ciclos de até 3 min de irradiação, utilizando-se a potência máxima nominal do forno microondas, ou seja, 900 W. Um béquer contendo 1 L de água foi colocado no forno juntamente com o reator, para dispersar o calor gerado e evitar perdas por ebulição da amostra. Entre cada ciclo de irradiação a água contida no béquer foi trocada e o reator permaneceu em banho de gelo durante cerca de 5 min. A degradação do ácido húmico foi avaliada através de medidas de fluorescência, realizadas em um espectrofotômetro de emissão de fluorescência (Hitachi F4500), utilizando os comprimentos de onda de excitação e emissão de 315 e 440 nm, respectivamente<sup>9</sup>. A eficiência do processo de digestão foi avaliada na ausência e na presença de peróxido de hidrogênio. Neste caso, foram adicionados 12  $\mu\text{L}$  de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (Biotec). Em algumas amostras também foram determinados os teores de carbono orgânico total (Shimadzu TOC5000) durante o procedimento de digestão.

### Testes de recuperação

A eficiência da digestão também foi avaliada a partir de testes de recuperação de cobre em soluções contendo ácido húmico comercial e em suspensões preparadas com um Latossolo Vermelho distroférrico (LVd) de características químicas, físicas e mineralógicas bem definidas<sup>29</sup>.

Alíquotas de uma solução 20 mg L<sup>-1</sup> de ácido húmico foram enriquecidas com 5, 10 e 20  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cobre (Tritisol, Merck) e mantidas sob agitação durante 24 h. Em seguida, foram acidificadas para pH < 2 com HNO<sub>3</sub> (Merck) e digeridas durante 6 min na presença de 12  $\mu\text{L}$  de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As suspensões foram preparadas empregando-se 10, 20 e 50 mg L<sup>-1</sup> de solo, previamente moído em gral de porcelana e passado em peneira de 0,074 mm para uniformizar a dimensão dos agregados e evitar diferenças na sorção de metais<sup>29</sup>. As suspensões foram então enriquecidas com 10, 20 e 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cobre e mantidas sob agitação durante 24 h. Em seguida, foram acidificadas para pH < 2 e digeridas durante 12 min na presença de 24  $\mu\text{L}$  de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sendo que 12  $\mu\text{L}$  foram adicionados no início e o restante, após 6 min de digestão.

A digestão também foi avaliada empregando-se amostras de águas naturais. Foram coletadas amostras de águas superficiais nos Rios Iraí e Iguaçú, em pontos localizados na Região Metropolitana de Curitiba. As amostras foram filtradas a vácuo em sistema fechado utilizando membranas de acetato de celulose (Schleicher & Shuell), com 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade, para separar a fração dissolvida. Todo o procedimento de coleta, filtração e preparo de amostras foi baseado no uso de técnicas limpas<sup>22,23</sup>. As alíquotas reservadas para análise de cobre total dissolvido foram enriquecidas com 2, 5 e 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cobre e a amostra *in natura*, com 10, 20 e 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  deste metal. Após agitação, foram imediatamente acidificadas com HNO<sub>3</sub> e submetidas à digestão no reator ativado por microondas.

A determinação dos teores totais de cobre nas amostras foi conduzida por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (VRAPD), e adição de padrões. As análises voltamétricas foram executadas em um potenciostato EG&G PAR M394, com eletrodo de mercúrio SMDE EG&G PAR 303A.

### Especiação química

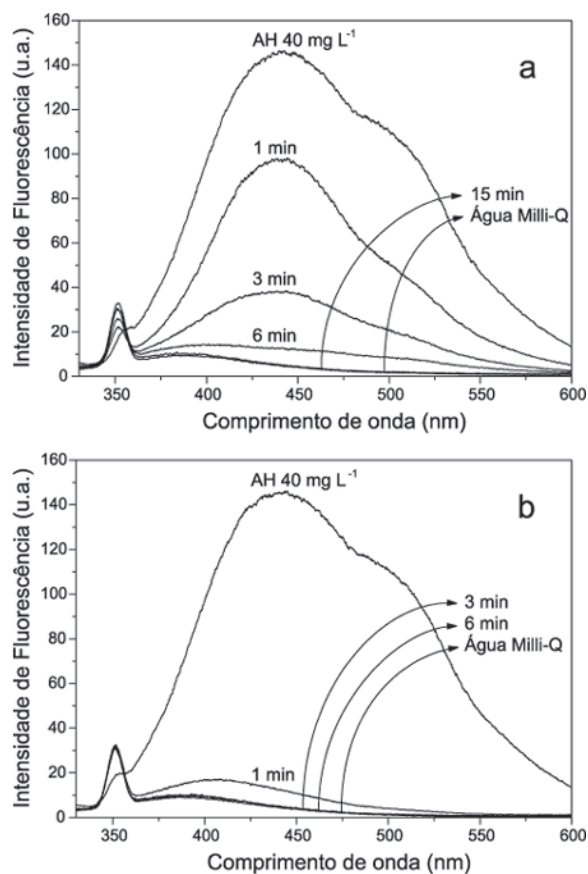
A especiação química do cobre foi realizada em amostras dos rios Iraí e Iguaçú. A determinação de cobre lábil foi conduzida por VRAPD através da técnica de competição de ligantes, utilizando-se etilenodiamina (EN) como ligante sintético de competição<sup>30</sup>. Uma

alíquota da fração dissolvida, previamente acidificada, foi digerida empregando-se a metodologia proposta neste trabalho e, em seguida, enriquecida com EN até que a concentração final do ligante de competição fosse de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . O pH foi ajustado para  $8,0 \pm 0,2$  e a alíquota foi mantida em repouso durante uma noite. Nesta amostra, foi determinada a corrente de intensidade máxima, aqui denominada  $I_p^{max}$ , assim como a concentração total de cobre na fração dissolvida (CuTD) pelo método de adição de padrões. Os parâmetros da medida voltamétrica foram varredura de  $-0,6$  a  $0,0 \text{ V}$ , velocidade de varredura de  $8 \text{ mV s}^{-1}$ , 15 min de deposição e 8 min de purga inicial. Uma outra alíquota da fração dissolvida, inalterada e não digerida, foi submetida ao mesmo procedimento analítico utilizado para determinação voltamétrica de CuTD, exceto que o ligante de competição foi adicionado apenas a alguns segundos do fim do período de deposição. Nesta amostra foi determinada a intensidade de corrente inicial, aqui denominada  $I_p^0$ . A concentração de cobre lábil foi finalmente calculada a partir da multiplicação do valor de CuTD pelo valor obtido pela razão  $I_p^0/I_p^{max}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na etapa de otimização do procedimento, a duração máxima de cada ciclo de digestão foi fixada em 3 min. Sob estas condições, a perda de amostra por ebulição foi inferior a 0,1%. Desta forma, todas as soluções foram submetidas à digestão em ciclos de até 3 min de duração.

Na Figura 2 encontram-se os espectros de fluorescência obtidos para diferentes tempos de digestão em uma solução  $40 \text{ mg L}^{-1}$  de



**Figura 2.** Espectros de emissão de fluorescência para uma solução  $40 \text{ mg L}^{-1}$  de ácido húmico na ausência (a) e na presença (b) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em diferentes tempos de irradiação

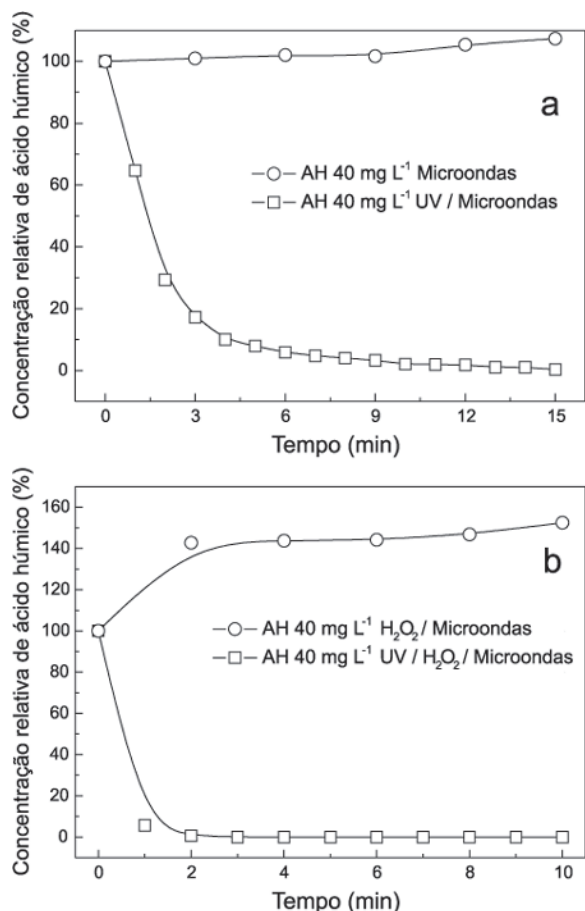
ácido húmico. Uma vez que as substâncias húmicas constituem os principais componentes orgânicos presentes em águas naturais, a utilização de ácido húmico comercial é recomendada como forma de mimetizar o comportamento da matéria orgânica dissolvida natural<sup>9,16,25,26</sup>. Pode-se observar, na Figura 2a, que a intensidade de emissão apresentou uma redução de cerca de 99% após 15 min de irradiação.

O procedimento de digestão de amostras apresentado neste trabalho promoveu uma redução significativa no tempo necessário para destruição da matéria orgânica dissolvida, quando comparado com resultados presentes na literatura<sup>9,16</sup>. Para uma solução de ácido húmico a  $15 \text{ mg C L}^{-1}$ , Achterberg e van den Berg<sup>15</sup> relataram a necessidade de utilizar 330 min para total destruição da amostra irradiada com luz UV gerada a partir de uma lâmpada a vapor de mercúrio. Campos e colaboradores<sup>9</sup> avaliaram a eficiência de um reator artesanal na fotodegradação de soluções de ácido húmico a 4, 6, 8 e  $12 \text{ mg C L}^{-1}$ . Para a solução mais diluída, foram necessários 30 min para se atingir uma redução de aproximadamente 99% da emissão de fluorescência. Para as soluções mais concentradas, foram necessários até 120 min de exposição à irradiação.

Quando a solução  $40 \text{ mg L}^{-1}$  de ácido húmico foi tratada com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 2b), foram necessários apenas 3 min para se atingir praticamente 100% de redução da emissão de fluorescência e 6 min para uma redução superior a 95% nos teores de carbono orgânico dissolvido. Neste caso, o tempo de digestão apresentou-se reduzido devido à fotólise direta do peróxido de hidrogênio em meio aquoso, que gera radicais  $\cdot\text{OH}$  de elevada reatividade<sup>25-26</sup>. O radical hidroxila ataca uma gama de compostos orgânicos alifáticos e aromáticos com constantes de velocidade que variam na faixa de  $10^6$  a  $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>31</sup>. A utilização de peróxido de hidrogênio durante o procedimento mostrou-se bastante eficiente para a digestão de amostras de águas naturais. Apenas uma pequena quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi necessária para reduzir o tempo de digestão em cerca de 80%, sem representar uma fonte de contaminação e diluição da amostra. Além disso, após 6 min de irradiação foi observada a ausência de peróxido residual<sup>32</sup>, que pode interferir na determinação de metais em análises voltamétricas.

Um teste conduzido com o auxílio de um tubo de ensaio de borossilicato foi realizado para se comparar a eficiência da radiação UV com outros fatores, tais como radiação microondas, temperatura (cerca de  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Tanto o reator quanto o tubo de ensaio possuem capacidade para processar cerca de 15 mL de amostra. A Figura 3 mostra a concentração relativa de ácido húmico, obtida pela intensidade máxima de fluorescência determinada em 440 nm, em função dos tempos de digestão obtidos com a utilização do reator ativado por microondas e do tubo de ensaio. Na Figura 3a, observa-se que uma solução  $40 \text{ mg L}^{-1}$  de ácido húmico apresentou uma redução considerável da emissão de fluorescência utilizando o reator ativado por microondas. Para a solução contida no tubo de ensaio, a emissão permaneceu praticamente constante. Quando as soluções contendo ácido húmico foram enriquecidas com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 3b), observou-se uma rápida redução inicial da emissão de fluorescência para a solução contida no reator fotoquímico ativado por microondas. Utilizando-se o tubo de ensaio, ao contrário, observou-se um aumento de cerca de 40% no sinal de fluorescência logo no início do processo.

Os resultados apresentados indicam que a radiação UV gerada pelo reator mostrou-se essencial na digestão das soluções contendo ácido húmico. Assim, fatores como radiação microondas e temperatura não foram suficientes para promover a degradação do material na mesma escala de tempo observada com a utilização do reator ativado por microondas. A presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  proporcionou comportamentos diferentes em relação à emissão de fluorescência das solu-



**Figura 3.** Concentração relativa de ácido húmico expressa como porcentagem do sinal de emissão de fluorescência em 440 nm ( $\lambda_{exc} = 315$  nm). (a) AH 40 mg L<sup>-1</sup> e (b) AH 40 mg L<sup>-1</sup> na presença de 12 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Amostras processadas em um tubo de ensaio de borossilicato (○) e no reator fotoquímico ativado por microondas (□)

ções contendo ácido húmico. Quando se emprega o reator fotoquímico, a radiação UV é responsável pela geração de radicais hidroxila de elevada reatividade a partir da fotólise direta do peróxido de hidrogênio. Por outro lado, o aumento do sinal de fluorescência observado para a solução processada no tubo de ensaio pode ser consequência do poder oxidante do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que degrada parcialmente a matéria orgânica gerando sub-grupamentos fluoróforos<sup>9</sup>, ou ainda pela supressão do sinal de fluorescência no início do processo.

Para testar a eficiência do reator em uma amostra de água salina, uma alíquota da solução 40 mg L<sup>-1</sup> de ácido húmico foi enriquecida com uma mistura contendo NaCl, MgSO<sub>4</sub> e NaHCO<sub>3</sub> (salinidade 34,2). Neste caso, foi observada uma redução superior a 97% do

sinal de emissão do ácido húmico em 27 min de irradiação. Este aumento no tempo de digestão, em comparação às soluções não-salinas, pode ser resultado da competição existente entre a matéria orgânica e o bicarbonato por radicais <sup>•</sup>OH gerados no processo fotoquímico<sup>25</sup>.

### Testes de recuperação de cobre

Todas as determinações de cobre por VRAPD foram realizadas em triplicata, obtendo-se desvios médios inferiores a 10%. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para os testes de recuperação de cobre em soluções 20 mg L<sup>-1</sup> de ácido húmico. Observa-se que em apenas 6 min de digestão foram obtidas porcentagens de recuperação de cobre na faixa de 98,8 a 103%. A digestão de amostras contendo ácido húmico mostrou resultados promissores para a determinação de metais na fração dissolvida. Entretanto, a determinação do teor total de uma espécie metálica em águas naturais exige um método de digestão um pouco mais drástico, devido à presença de material particulado em suspensão. Assim sendo, a concentração de metal total recuperável é determinada na amostra *in natura* e, consequentemente, na presença de matéria orgânica dissolvida e de material particulado em suspensão. Os resultados obtidos para a determinação de cobre em suspensões preparadas com o LVD, em tempos de digestão superiores àqueles adotados para soluções contendo ácido húmico, mostraram-se satisfatórios, com percentuais de recuperação na faixa de 91,5 a 106,6% (Tabela 2).

Amostras de águas naturais dos Rios Iraí e Iguazu também foram analisadas com relação à recuperação de cobre. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos para amostras coletadas em janeiro de 2002. Os parâmetros de digestão foram estabelecidos a partir dos testes de recuperação realizados em soluções contendo ácido húmico e suspensões de solo. Para determinação do cobre total recuperável foram necessários 12 min de digestão na presença de 24 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e para a digestão da fração dissolvida foram necessários apenas 6 min com a adição de 12 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Além de bons resultados com relação à recuperação de cobre (95,4 a 107,4%), é possível observar valores distintos entre os teores de cobre determinados nas frações dissolvidas e na amostra *in natura*, para ambos os rios. Os testes de recuperação de cobre mostraram resultados que possibilitam a utilização do reator fotoquímico ativado por microondas para digestão de amostras de águas naturais, sem a ocorrência de erros provenientes da adição de grandes quantidades de reagentes. Mesmo para a fração

**Tabela 1.** Testes de recuperação para uma solução 20 mg L<sup>-1</sup> de ácido húmico comercial enriquecida com cobre (µg L<sup>-1</sup>) e irradiada durante 6 min na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

[Cu] adic.	[Cu] det.	Rec. (%)
5,00	5,14	102,8
10,0	10,4	103,9
20,0	19,8	98,8

**Tabela 2.** Testes de recuperação para suspensões de solo enriquecidas com cobre (µg L<sup>-1</sup>) e irradiadas durante 12 min na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

[Cu] adic.	Suspensões de solo (mg L <sup>-1</sup> )					
	10,0		20,0		50,0	
	[Cu] det.	Rec. (%)	[Cu] det.	Rec. (%)	[Cu] det.	Rec. (%)
10,0	9,84	98,4	9,58	95,8	9,93	99,3
20,0	18,2	91,5	20,8	104,1	20,4	101,9
50,0	51,4	102,8	52,1	104,2	53,3	106,6

particulada, onde os componentes inorgânicos são pouco solúveis em água e são normalmente dissolvidos por meio de processos mais drásticos<sup>22</sup>, o procedimento de digestão mostrou-se eficiente.

Em amostras de águas naturais, grande parte do metal encontra-se fortemente associado à matéria orgânica, sendo que em materiais inorgânicos, tais como óxidos e silicatos do tipo 1:1, acredita-se que o metal se encontra preferencialmente adsorvido por forças de ligação predominantemente eletroativas e, portanto, dependentes do pH<sup>29</sup>. Neste caso, a redução do pH da amostra para valores inferiores ao ponto de carga zero destes componentes é suficiente para promover a dissolução de grande parte dos metais associados à fração particulada. Assim, apenas a destruição da matéria orgânica e a redução do pH podem ser suficientes para a determinação de metais por voltametria de redissolução, tanto para a fração dissolvida, quanto para a amostra *in natura*.

Os resultados obtidos para a partição do cobre em amostras dos rios Iraí e Iguazu encontram-se na Tabela 4. Os teores de cobre obtidos neste trabalho são compatíveis com dados apresentados na literatura<sup>9,30</sup>. Para o Rio Iguazu, observam-se níveis superiores de cobre total recuperável e dissolvido, respectivamente 6,63 e 2,86  $\mu\text{g L}^{-1}$ , em comparação às concentrações determinadas para o Rio Iraí, que são iguais a 2,37  $\mu\text{g L}^{-1}$  para a fração total recuperável e 1,48  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o cobre presente na fração dissolvida. Os resultados contidos na Tabela 4 também permitem observar comportamentos distintos quanto a partição do cobre entre o material particulado em suspensão e a fração dissolvida, quando são comparados os dois rios. Para o Rio Iguazu, cerca de 57% do cobre encontra-se associado ao material particulado e aproximadamente 43% permanece na fração dissolvida. No Rio Iraí observa-se um comportamento contrário, onde a maior parte do cobre, cerca de 62%, encontra-se presente na fração dissolvida, enquanto 38% estão ligados ao material particulado em suspensão. Estes resultados refletem comportamentos típicos observados nestes corpos de água<sup>33</sup> e também estão de acordo com aqueles encontrados na literatura, nos quais os componentes presentes na fração dissolvida podem ser responsáveis pela complexação de 40 a 50% do cobre recuperável presente na amostra<sup>34</sup>. No caso do Rio Iraí, o elevado teor de cobre na fração dissolvida pode ser conse-

quência da presença de compostos coloidais que são computados nesta fração, embora tenham características de material sólido<sup>1,2,33</sup>.

A aplicação da técnica de competição de ligantes, empregando etilenodiamina como ligante de competição<sup>30,33</sup>, permite a avaliação da especiação química do cobre em águas naturais através da detecção de uma fração denominada lábil, que corresponde ao somatório das concentrações livre e cineticamente reversíveis do metal. Os resultados obtidos para amostras típicas dos rios Iraí e Iguazu também são mostrados na Tabela 4. É possível observar que no caso do Rio Iguazu, aproximadamente 3% do cobre encontra-se na forma lábil, ou seja, aquela considerada biodisponível. Para o Rio Iraí, nota-se que a fração lábil corresponde a cerca de 6% do total recuperável. A diferença de comportamento observada para o metal nos dois rios deve-se, provavelmente, às características de ambos. O Rio Iguazu apresenta teores mais elevados de sólidos suspensos totais e também de carbono orgânico dissolvido, o que contribui para uma diminuição das concentrações lábeis do metal. Ao contrário, o Rio Iraí apresentou teores mais baixos de sólidos suspensos totais e carbono orgânico dissolvido. Tais características resultam em níveis mais elevados do cobre na fração denominada lábil.

## CONCLUSÕES

O procedimento de digestão para amostras de águas naturais proposto neste trabalho mostrou-se bastante eficiente na destruição da matéria orgânica dissolvida e proporcionou igualmente bons resultados para a digestão de amostras *in natura*, ou seja, aquelas contendo material particulado em suspensão.

Testes de recuperação para cobre realizados em soluções contendo ácido húmico comercial, em suspensões de solo e em amostras de águas naturais apresentaram resultados satisfatórios, tanto para a fração dissolvida quanto para a amostra *in natura*. Os percentuais de recuperação situaram-se na faixa entre 90 e 110%.

A digestão de águas naturais pôde ser realizada em um tempo de apenas 6 min no caso de amostras filtradas e de 12 min para amostras *in natura*. Além disso, todo o procedimento foi desenvolvido sem a ocorrência de contaminações ou perdas significativas da espé-

**Tabela 3.** Testes de recuperação para a fração dissolvida e para a amostra *in natura* de águas naturais, coletadas em janeiro de 2002, enriquecidas com cobre ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

	Fração dissolvida*			Amostra <i>in natura</i> **		
	[Cu] adic.	[Cu] det.	Rec. (%)	[Cu] adic.	[Cu] det.	Rec. (%)
Rio Iraí	0,00	3,80	-	0,00	11,2	-
	2,00	5,80	100,0	10,0	20,9	98,5
	5,00	9,17	107,4	20,0	31,5	101,9
	10,0	13,4	95,9	30,0	42,2	103,5
Rio Iguazu	0,00	2,69	-	0,00	4,48	-
	2,00	4,67	99,0	10,0	15,1	106,3
	5,00	7,87	103,6	20,0	23,6	95,4
	10,0	12,7	100,6	30,0	34,6	100,4

\*Amostras irradiadas durante 6 min na presença de 12  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . \*\*Amostras irradiadas durante 12 min na presença de 24  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Tabela 4.** Especiação química do cobre ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em águas dos Rios Iraí e Iguazu coletadas em março de 2002

	CuTR	CuTD	Cu particulado	Cu complexo*	Cu lábil*
Rio Iraí	2,37	1,48 (62)	0,89 (38)	1,34 (56)	0,14 (6)
Rio Iguazu	6,63	2,86 (43)	3,77 (57)	2,66 (40)	0,20 (3)

CuTR - cobre total recuperável, CuTD - cobre total dissolvido. Entre parênteses, a porcentagem de cobre associado a cada fração. \*Cobre presente na fração dissolvida.

cie de interesse. De uma maneira geral, o procedimento aqui apresentado constitui-se em uma alternativa viável em estudos de partição e especiação de metais em águas naturais quando comparado com métodos convencionais de digestão.

## REFERÊNCIAS

1. Allen, H. E.; Hansen, D. J.; *Water Environ. Res.* **1996**, *68*, 42.
2. Benoit, G.; Rozan, T. F.; *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1999**, *63*, 103.
3. Shi, B.; Allen, H. E.; Grassi, M.T.; Ma, H. Z.; *Water Res.* **1998**, *32*, 3756.
4. Grassi, M. T.; Shi, B.; Allen, H. E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 516.
5. Guo, L.; Hunt, B. J.; Santschi, P. H.; Ray, S. M.; *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 885.
6. Achterberg, E. P.; Braungardt, C. B.; Sandford, R. C.; Worsfold, P. J.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *440*, 27.
7. Guéguen, C.; Belin, C.; Thomas, B. A.; Monna, F.; Favarger, P. Y.; Dominik, J.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *386*, 155.
8. Florian, D.; Knapp, G.; *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 1515.
9. Campos, M. L. A. M.; Mello, L. G.; Zanette, D. R.; Sierra, M. M. de S.; Bendo, A.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 257.
10. van den Berg, C. M. G. Em *Chemical Oceanography*; Riley, J. P., ed.; Academic Press: London, 1988.
11. Müller, F. L. L.; Gulin, S. B.; Kalvøy, A.; *Mar. Chem.* **2001**, *76*, 233.
12. Kovacevic, Z. L.; Sipos L.; *Talanta* **1998**, *45*, 843.
13. Balconi, M. L.; Borgarello, M.; Ferraroli, R.; Realini, F.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *261*, 295.
14. Lamble, K. J.; Hill, S. J.; *Analyst* **1998**, *123*, 103R.
15. Braungardt, C.; Achterberg, E. P.; Nimmo, M.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *377*, 205.
16. Achterberg, E. P.; van den Berg, C. M. G.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *291*, 213.
17. Klán, P.; Literák, J.; Relich, S.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *143*, 49.
18. Iwaguch, S.; Matsumura, K.; Tokuoka, Y.; Wakui, S.; Kawashima, N.; *Colloids Surf., B* **2002**, *25*, 299.
19. Walter, P. J.; Chalk, H. M.; Kingston, H. M. Em *Microwave Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation and Applications*, Kingstone, H. M.; Haswell, S. J., eds.; ACS: Washington D.C., 2002.
20. Jin, Q.; Liang, F.; Zhang, H.; Zhao, L.; Huan, Y.; Song, D.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **1999**, *18*, 479.
21. Oliveira, E. de; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 174.
22. Krug, F. J.; *I workshop on methods of sample preparation*, Piracicaba, Brasil, 1996.
23. Campos, M. L. A. M.; Bendo, A.; Viel, F. C.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 808.
24. Benoit, G.; Hunter, K. S.; Rozan, T. F.; *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1006.
25. Wang, G. S.; Hsieh, S. T.; Hong, C. S.; *Water Res.* **2000**, *34*, 3882.
26. Wang, G. S.; Liao, C. H.; Wu, F. J.; *Chemosphere* **2001**, *42*, 379.
27. Církva, V.; Hájek, M.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1999**, *123*, 21.
28. Klán, P.; Literák, J.; Hájek, M.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1999**, *128*, 145.
29. Sodré, F. F.; Lenzi, E.; Costa, A. C. S. da; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 324.
30. Scarano, G.; Bramanti, E.; Zirino, A.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *24*, 123.
31. Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 513.
32. Oliveira, M. C.; Nogueira, R. F. P.; Gomes Neto, J. A.; Jardim, W. F.; Rohwedder, J. J. R.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 188.
33. Grassi, M. T.; Sodré, F. F.; *J. Phys. IV* **2003**, *107*, 1283.
34. Windom, H. L.; Byrd, T.; Smith, R. G.; Huan, F.; *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 1137.