

## DETERMINAÇÃO DE As EM AMOSTRAS ORGÂNICAS DE INTERESSE AMBIENTAL POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA APÓS COMBUSTÃO EM BOMBA DE O<sub>2</sub>

Vera Maria da Costa Dias\* e Maria Salette Selaimen Satte

Fundação de Ciência e Tecnologia, CP 1864, 90010-460 Porto Alegre - RS

Recebido em 24/7/02; aceito em 6/1/03

DETERMINATION OF As IN ENVIRONMENTAL ORGANIC SAMPLES BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY WITH ELECTROTHERMAL ATOMIZATION AFTER O<sub>2</sub> BOMB COMBUSTION. The toxicity of the major As species present in the environment justifies the effort for quantifying the element in environmental organic samples, which can vary from animal and vegetal tissues to coal and industrial residues. This paper comments about the applicability of the O<sub>2</sub> bomb digestion, as a general procedure for all environmental organic materials. A rapid and straightforward method is suggested, which consists in burning the sample in the bomb at high O<sub>2</sub> pressure, dissolving the vapours in diluted HNO<sub>3</sub> and determining As in the resulting solution by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. The method was applied to certified materials and plant samples.

Keywords: arsenic; oxygen bomb; environmental samples.

### INTRODUÇÃO

O interesse na determinação de As total em amostras ambientais justifica-se pela toxicidade exibida por significativa parte das várias espécies nas quais o elemento se apresenta. Pelo menos duas das formas mais comuns encontradas no meio ambiente, arsenito (As III) e arsenato (As V), são altamente tóxicas, enquanto outras duas, dimetilarsinato e monometilarsonato, têm toxicidade mediana<sup>1</sup>. Em certos casos, a simples constatação da presença de As é motivo de alerta e pode levar a esforços complementares para especificação. Dessa forma, métodos analíticos rápidos e adequados para a determinação de As total em amostras ambientais são muito oportunos.

As técnicas instrumentais analíticas mais utilizadas para a determinação de As, tais como espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto (HG-AAS) ou atomização eletrotérmica (ETAAS), espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e outras, quase sempre exigem a solubilização completa da amostra ou, pelo menos, a completa extração do analito da fase sólida. A digestão das amostras orgânicas costuma envolver considerável manipulação, o uso de mais de um reagente e um tempo apreciável. Porém, considerando que as amostras orgânicas de interesse ambiental podem variar muito em sua natureza (por exemplo, tecidos animais, tecidos vegetais, combustíveis fósseis, resíduos diversos) o maior entrave encontrado para digerir esses materiais é, justamente, a variedade dos procedimentos que devem ser aplicados. Normalmente, amostras de natureza diversa exigem métodos diferentes para sua digestão. Isso complica sobremaneira o trabalho do analista.

Muitos materiais podem ser completamente decompostos em bomba de O<sub>2</sub>, em poucos minutos, e o procedimento poderia ser aplicado sem necessidade de otimização a cada diferente amostra orgânica. Entretanto, apenas trabalhos esparsos têm sido publicados usando esse recurso instrumental, entre os quais um número pequeno faz referência à determinação de As.

De uma forma geral, a combustão em bomba de oxigênio é especialmente adequada e vantajosa quando o analito é volátil. Assim

que a amostra sofre ignição, os vapores resultantes da queima são absorvidos em uma solução ácida colocada no fundo da bomba. Trabalhos publicados relatam bons resultados desse tipo de tratamento de amostra para determinar Hg em laticínios<sup>2</sup> e peixes<sup>3</sup>, S em amostras biológicas<sup>4</sup> e óleo vegetal<sup>5</sup>, bem como F, P, Cl, Br, I e S em combustíveis e resíduos orgânicos<sup>6</sup>.

Um procedimento foi descrito para a determinação de As e Se em amostras de manteiga e polietileno, utilizando combustão em bomba de O<sub>2</sub> pressurizada a 25 atm e determinação por HG-AAS<sup>7</sup>. Entre outros detalhes, o método incluiu na bomba um frasco feito de Pyrex, providenciando um tipo de forro interno, e utilizou uma cápsula de combustão feita de sílica fundida, para receber a amostra. Entretanto, surgiram indícios de que os analitos restavam em parte adsorvidos na cápsula de sílica fundida. Além disso, não ficou demonstrada a necessidade do uso do frasco de Pyrex. Por fim, a determinação via HG-AAS ainda envolveu uma pré-redução com HCl, tornando o método bastante demorado.

Este trabalho propõe a determinação de As em amostras orgânicas de interesse ambiental por ETAAS, depois de queima em bomba de O<sub>2</sub> e recolhimento dos produtos voláteis, definindo um procedimento simples, rápido e largamente aplicável. A bomba de O<sub>2</sub> é utilizada diretamente, sem qualquer tipo de revestimento. Para resguardar a amostra, evitando projeção no momento da queima, ela é prensada antes de ser introduzida no cadinho da bomba. A quantificação do As na solução resultante, feita por ETAAS, exige menor manipulação da amostra, em relação à HG-AAS. A exatidão e precisão do procedimento é verificada com o auxílio de materiais certificados de referência, representando diferentes tipos de amostra. Uma investigação sobre o comportamento de elementos menos voláteis do que As é também realizada. Finalmente, o método é aplicado a amostras de uma planta utilizada como indicadora de poluição ambiental, coletada no Rio Grande do Sul.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Equipamentos

As determinações de As foram efetuadas em um espectrômetro

\*e-mail: veradias@cientec.rs.gov.br

de absorção atômica com forno de grafite Zeeman 4100 ZL, marca Perkin Elmer (Norwalk, CT, USA) dotado de amostrador automático AS-70 e controlado por computador. As leituras foram feitas em absorvância integrada (modo área de pico) a 193,7 nm, com fenda de 0,70 nm, usando lâmpada de cátodo oco de As, marca IST, em corrente de 12 mA. Como gás de purga e proteção, Ar de pureza 99,999% foi usado, fornecido pela Air Liquide.

Foram utilizados atomizadores de grafite do tipo THGA (Perkin Elmer n.º. B3 000653) com recobrimento de grafite pirolítico, plataforma de L'vov incorporada e extremidades semi-cobertas, fornecidos pelo mesmo fabricante do espectrômetro e condicionados segundo indicado pelo fornecedor.

Empregou-se uma bomba de oxigênio tipo calorimétrica, modelo Parr 1108, com unidade de ignição Parr 2901, em calorímetro Parr 1341, fabricada pela Parr Instrument Company (Moline, IL, USA). Cadinhos de aço inox, fornecidos com a bomba, foram usados para receber a amostra. Fios metálicos, também vendidos pelo mesmo fornecedor, serviram para a condução da corrente elétrica entre os eletrodos e a amostra.

Para a determinação de elementos não-voláteis presentes na solução resultante da queima da amostra, foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama Varian SpectrAA 55 (Mulgrave, VIC, Austrália), seguindo as recomendações do fabricante.

### Reagentes e soluções

A água empregada no preparo das soluções proveio de um sistema Milli-Q Millipore (resistividade 18 M $\Omega$  cm). As soluções de HNO<sub>3</sub> necessárias à determinação de As foram preparadas por diluição do produto concentrado (14,44 mol L<sup>-1</sup>) da linha Suprapur Merck (Darmstadt, Alemanha), salvo a solução de HNO<sub>3</sub> 0,28 mol L<sup>-1</sup> utilizada para limpeza da vidraria, que foi preparada a partir do produto p.a. Merck ou Carlo Erba (Milão, Itália).

A solução de modificador químico 1 g L<sup>-1</sup> de Pd foi obtida por diluição de 10 vezes, em água, da solução de Pd 10 g L<sup>-1</sup> fornecida pela Perkin Elmer (n.º. BO 190 635). A solução de modificador químico Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,6 g L<sup>-1</sup> foi preparada a partir do produto Perkin Elmer (n.º. BO 190 634), com 10 g L<sup>-1</sup> de Mg, fazendo-se diluição de 100 vezes em água.

A partir de uma solução Titrisol Merck 1000 mg L<sup>-1</sup> de As, foram preparadas soluções 25 e 100  $\mu$ g L<sup>-1</sup> de As, em HNO<sub>3</sub> 0,2% v/v (0,028 mol L<sup>-1</sup>) que, por sua vez, serviram para construir a curva analítica com 6 pontos, entre 2,5 e 30  $\mu$ g L<sup>-1</sup> de As, via amostrador automático.

Para a execução de ensaios em branco, foi utilizado ácido benzóico – padrão primário para bomba calorimétrica, fornecido pela Parr (n.º. 081 999).

Os demais reagentes utilizados foram da linha p.a. Merck ou Carlo Erba.

### Materiais certificados

Foram utilizados os seguintes materiais certificados de referên-

cia: Fish Tissue Ma-B-3/TM, procedente da International Atomic Energy Agency – IAEA, Viena, Áustria; Coal BCR 40, Cod Muscle CRM 422 e Mussel Tissue CRM 278, fornecidos pelo Community Bureau of Reference – BCR, Bruxelas, Bélgica; Sargasso NIES-9, produzido pelo National Institute for Environmental Studies – NIES, Ibaraki, Japão.

### Procedimentos

#### Limpeza do material

Antes do uso, a vidraria foi sempre deixada de molho por, no mínimo, 24 h em solução de HNO<sub>3</sub> 0,28 mol L<sup>-1</sup>. A solução nítrica foi depois descartada e o material foi enxaguado com água desionizada em abundância, por 5 vezes, mantendo-se o último enxágüe por, no mínimo, 24 h. Finalmente, o material foi posto a escorrer em secador plástico apropriado, até secar.

A cada novo dia de trabalho, o interior da bomba passou por lavagem com a mesma solução ácida, porém restringindo o contato a 10 min, para evitar corrosão. O enxágüe foi feito da mesma forma como para a vidraria, mas o material não ficou de molho e a secagem foi efetuada em estufa a 100 °C. Para os cadinhos, o processo de limpeza foi idêntico ao da bomba, no entanto foi executado a cada novo uso, já que podem restar resíduos aderidos.

#### Forno de grafite

O volume total injetado no atomizador via amostrador automático, a cada ciclo, foi sempre igual a 20  $\mu$ L. O diluente empregado foi HNO<sub>3</sub> 0,2% v/v (0,028 mol L<sup>-1</sup>). O modificador químico foi 5  $\mu$ g de Pd (5  $\mu$ L da solução 1 g L<sup>-1</sup> de Pd) mais 3  $\mu$ g de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (5  $\mu$ L da solução 0,6 g L<sup>-1</sup>). O volume da amostra mais o volume do diluente totalizaram sempre 10  $\mu$ L. Todas as soluções foram adicionadas através do amostrador automático.

O programa de forno foi como indicado na Tabela 1.

#### Bomba de oxigênio

Massas variáveis de amostra (até cerca de 1,5 g) foram prensadas, transferidas para o cadinho próprio e pesadas com aproximação de 0,1 mg. O cadinho com a amostra foi, em seguida, colocado no seu suporte. Um fio condutor foi passado pela amostra e 10 mL de HNO<sub>3</sub> 10% v/v (1,4 mol L<sup>-1</sup>) foram colocados no fundo da bomba. Em seguida, o cadinho em seu suporte foi colocado dentro da bomba, ficando suspenso sobre o líquido. A bomba foi fechada, introduzindo-se oxigênio até 25 atm. Depois da pressurização, a bomba foi colocada em sua luva de refrigeração com água. Os contatos que ligam a bomba à unidade de ignição foram instalados e a ignição (que é instantânea) foi disparada. O agitador da água de refrigeração foi ligado e deixado funcionar por, pelo menos, 10 min. Depois do arrefecimento, o respiro da bomba foi afrouxado lentamente (tempo total de 2 min), todo o conjunto foi aberto e os conteúdos foram quantitativamente transferidos para balão volumétrico de, pelo menos, 25 mL, mediante lavagem do interior da bomba, eletrodos e cadinho, com HNO<sub>3</sub> 0,003 mol L<sup>-1</sup>. Volumes finais menores não são indicados, porque podem implicar em transferência incompleta.

**Tabela 1.** Programa de temperatura e tempo do forno de grafite, para a determinação de As

Passo	Temperatura, °C	Rampa, s	Tempo na temperatura, s	Vazão de argônio, mL min <sup>-1</sup>
Secagem 1	110	1	30	250
Secagem 2	130	5	50	250
Pirólise	1200	10	20	250
Atomização	2000	0	5	0
Limpeza	2400	1	2	250

### Coleta e preparação das amostras de planta

Em dezembro de 2001, foram coletadas amostras de *Tillandsia aeranthos*, epífita da família Bromeliaceae, em três bairros centrais, na cidade de Porto Alegre - RS, a saber: 1. Praça Garibaldi (Bairro Cidade Baixa); 2. Av. Ganzo (Bairro Menino Deus) e 3. Parque Farroupilha (Bairro Bom Fim). Além dessas e na mesma época, foi coletada uma amostra da mesma espécie em Arambaré, pequeno balneário localizado junto à Lagoa dos Patos, na "costa doce" gaúcha, afastado de grandes centros urbanos e industriais. No momento da coleta, foram cortadas e descartadas as raízes e as florações das plantas. Foi passado pincel macio nas folhas, para retirar poeira e resíduos. O material foi colocado em sacos de papel e seco ao ar, sendo finalmente moído em moinho de facas. Em porções diferentes das tomadas para análise, foi determinada a umidade a 105 °C, para expressar os resultados finais em base seca.

### Prensagem das amostras

A prensagem das amostras visou evitar a ejeção de material, no momento da ignição. Não há necessidade de alta pressão e mesmo uma prensa do tipo usado em espectrometria de infravermelho pode ser utilizada. Pequenos briquetes de amostra foram produzidos para, em seguida, na pesagem, serem empilhados dentro do cadinho, até obter-se a massa desejada.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Determinação de As em materiais certificados

A escolha do único reagente utilizado na digestão, ou seja, HNO<sub>3</sub>, bem como de sua concentração e volume, foi feita por analogia com um método oficial para a determinação de mercúrio em carvão<sup>8</sup> e está de acordo com a técnica utilizada posteriormente para a determinação de As, uma vez que esse ácido é amplamente utilizado em ET AAS.

Foram experimentadas queimas com e sem prensagem da amostra, observando-se maior precisão quando as amostras foram prensadas. Esse efeito pode ser creditado ao fato de que as amostras prensadas ficam menos sujeitas a sofrerem projeção, no momento da queima. Em parte, pode também ser devido à maior facilidade de propagação da corrente elétrica em meio mais compacto, evitando que algumas partículas eventualmente não sejam atingidas pela combustão. Além de melhorar a precisão dos resultados, a prensagem é vantajosa porque permite acomodar massa maior de amostra no cadinho da bomba.

O método foi aplicado a materiais certificados de natureza distinta e com teor de As bastante diferenciado entre si, representando matrizes de interesse ambiental. A curva analítica típica pode ser representada pela equação seguinte, obtida por regressão linear:  $y = 0,004068 + 0,003625 x$ , onde  $y$  é a absorbância integrada de As e  $x$  é a concentração de As em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com um coeficiente de correlação

$r = 0,9966$ . A Tabela 2 resume os resultados, que mantiveram boa concordância com os valores certificados.

A partir da determinação de As nos materiais certificados, feita com três repetições, foi calculado o coeficiente de variação para cada conjunto de três resultados, encontrando-se valores entre 2 e 8%.

O limite de detecção foi também calculado, baseado na média das medidas do branco somada a três desvios padrão dessas mesmas medidas<sup>9</sup> e equivale a 0,05  $\mu\text{g g}^{-1}$  de As na amostra (considerando 1,5 g de amostra para um volume final de 25 mL, com fator de diluição igual a 2 via amostrador automático, para acomodar o modificador químico).

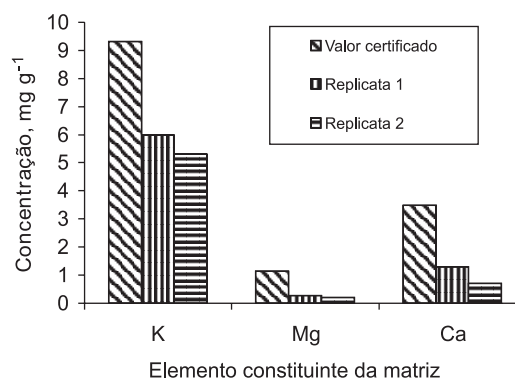
Ao longo do trabalho, alíquotas de ácido benzóico foram processadas como as demais amostras, para servir como referência, ou ensaio em branco. Todas as queimas desse tipo resultaram em As não detectado.

### Determinação de elementos não-voláteis

Em princípio, as espécies não-voláteis presentes na amostra devem ficar principalmente retidas no pequeno resíduo fixo que permanece no cadinho, em seguida à queima. Entretanto, a lavagem com HNO<sub>3</sub> 0,003 mol L<sup>-1</sup> transfere parcialmente esse resíduo para a solução que vai ser analisada.

Com a finalidade de levantar informações sobre a extensão da transferência de concomitantes não-voláteis, um experimento foi realizado, em que duplicatas de materiais certificados foram digeridas, tendo posteriormente as respectivas soluções resultantes analisadas quanto à presença de Na, K, Mg e Ca, elementos que não estão presentes na própria composição da bomba e cadinho.

Observou-se que houve uma transferência significativa de Na e K, enquanto a quantidade encontrada de Ca e Mg em solução foi pequena, provavelmente devido à uma questão de solubilidade dos respectivos óxidos. As Figuras 1 e 2 ilustram uma parte dos resultados.

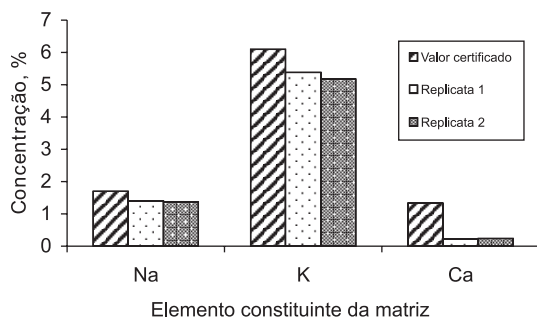


**Figura 1.** Elementos não-voláteis constituintes da matriz do material certificado Fish Tissue IAEA MA-B3/TM, recuperados em solução, depois de queima na bomba de O<sub>2</sub>

**Tabela 2.** Resultados da determinação de As para materiais certificados de referência, representando amostras orgânicas de interesse ambiental. Os resultados correspondem à média de três repetições  $\pm$  o desvio padrão da média (base seca)

Material certificado de referência	Massa digerida aproximada, g	Volume final, mL	Valor certificado, $\mu\text{g g}^{-1}$ As	Valor encontrado, $\mu\text{g g}^{-1}$ As
Coal BCR 40	0,8	25	13,2 $\pm$ 1,1	14,2 $\pm$ 0,7
Cod Muscle CRM 422	0,2	25	21,1 $\pm$ 0,5	20,7 $\pm$ 3,8
Fish Tissue IAEA MA-B3/TM	1,0	25	2,11(1,42-2,51)	1,71 $\pm$ 0,36
Mussel Tissue CRM 278	0,2	25	5,9 $\pm$ 0,2	5,7*
Sargasso NIES 9	0,4	100	115 $\pm$ 9	112 $\pm$ 20

\* Executada apenas uma replicata da determinação.



**Figura 2.** Elementos não-voláteis constituintes da matriz do material certificado Sargasso NIES 9, recuperados em solução, depois de queima na bomba de  $O_2$

A partir dessa observação, pode-se admitir que a digestão na bomba de oxigênio atuará no sentido de tornar a solução resultante menos concentrada em termos de concomitantes fixos e menos solúveis. Esse efeito pode ser interessante, no sentido de diminuir interferentes, dependendo do elemento que será determinado e da técnica que será utilizada.

Por outro lado, verificou-se que a solução resultante da queima contém traços de elementos constituintes dos materiais que compõem a bomba e o cadinho, como Fe e Cr.

#### Aplicação do método a amostras de *Tillandsia aeranthis*

Dada a suposição de que tais amostras conteriam baixos teores de As, foram tomadas massas na capacidade maior do método, ou seja, em torno de 1,5 g, sendo as soluções resultantes da queima transferidas para volume final de 25 mL. A determinação de As foi efetuada com três repetições e os resultados encontram-se na Tabela 3.

Os teores encontrados são semelhantes entre si e podem servir como um indicativo da ausência de fonte poluidora importante, res-

**Tabela 3.** Resultados da determinação de As para amostras de *Tillandsia aeranthis*. Os resultados correspondem à média de três repetições  $\pm$  o desvio padrão da média (base seca a 105 °C)

Amostra de <i>Tillandsia aeranthis</i>	Arsênio (As), $\mu\text{g g}^{-1}$
Porto Alegre – Cidade Baixa	0,17 $\pm$ 0,04
Porto Alegre – Menino Deus	0,20 $\pm$ 0,12
Porto Alegre – Bom Fim	0,24 $\pm$ 0,07
Arambaré	0,25 $\pm$ 0,06

ponsável pela contaminação do ar com As, na região central de Porto Alegre. No entanto, o principal objetivo desta parte do trabalho, do ponto de vista da Química Analítica, foi verificar a adequação do método à análise de amostras comuns, de interesse ambiental. Observou-se que o método tem características bastante adequadas, uma vez que, além da exatidão, o limite de detecção e facilidade de aplicação foram satisfatórios.

#### CONCLUSÕES

O método descrito é simples e não necessita ser otimizado para amostras de natureza diferente, considerando materiais orgânicos de interesse ambiental. É também rápido e seguro, dispensando o uso de reagentes como  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e outros. Apenas  $\text{HNO}_3$  diluído é utilizado na digestão, com vantagens ambientais, além da economia de produtos químicos e energia. Adicionalmente, contaminações devidas ao uso concomitante de vários reagentes são evitadas. A determinação por ET AAS, por sua vez, gera um mínimo de resíduos e dispensa manipulação do digerido. A possibilidade de partir de massas de até 1,5 g de amostra afasta eventuais problemas de heterogeneidade do material analisado. O procedimento pode ser inteiramente executado em um dia de trabalho, porque não existem passos demorados a serem vencidos, e várias amostras de natureza diferente podem ser processadas em um mesmo lote.

#### AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem à Fundação Zoobotânica – FZB (RS), em especial à bióloga S. M. Mazzitelli, pela assistência na coleta de amostras em Porto Alegre e pela cessão da amostra procedente de Arambaré. Também agradecem aos colegas do Laboratório de Ensaios em Combustíveis – CIENTEC, pela disponibilização da bomba de oxigênio e treinamento para uso.

#### REFERÊNCIAS

1. Van Loon, J. C.; Barefoot, R. R. Em *Chemical Speciation in the Environment*; Ure, A. M.; Davidson, C. M., eds.; Blackie: Glasgow, 1995, cap.12.
2. Narasaki, H.; *Anal. Chim. Acta* **1981**, *125*, 187.
3. Carter, R. J.; Rajendram, V. S.; *Sci. Total Environ.* **1992**, *125*, 33.
4. Arikawa, Y.; Sasaki, A.; *Anal. Sci.* **1987**, *3*, 157.
5. Abraham, V.; DeMan, J. M.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1987**, *64*, 384.
6. Fung, Y. S.; Dao, K. L.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *315*, 347.
7. Narasaki, H.; *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 2481.
8. ASTM. Standard Test Method for Total Mercury in Coal by the Oxygen Bomb Combustion/Atomic Absorption Method: D3684-78. Em *ASTM. 1991 Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia, 1991. v.05.05, p. 378.
9. IUPAC; *Spectrochim. Acta* **1978**, *33B*, 247.