

# **Estudo comparativo de diferentes métodos de extração de metais em material particulado**

**Luiz Diego Silva Rocha**

Bolsista de Iniciação Científica, Química, Souza Marques

**Lilian Irene Dias da Silva**

Orientadora, Química, M. Sc.

**Fernanda Veronesi Marinho Pontes**

Co-orientadora, Química, M. Sc.

## **Resumo**

Foi realizado um estudo comparativo para a seleção do melhor método para extração de Cd, Cu, Mn, Ni, V, Zn, Pb, La, Ce e Fe em material particulado atmosférico. Os elementos extraídos foram determinados por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Foram estudados três métodos de extração do material particulado: assistida por ultrassom, assistida por micro-ondas e em digestor com alta pressão e temperatura (HPA-S). Para validação do método foi utilizado um material de referência certificado (MRC), *NIST 1648a Urban Dust*. Os resultados mostraram o quão vantajoso é trabalhar com o forno de micro-ondas para amostras de filtro de fibra de quartzo, que comparativamente evidenciaram as melhores recuperações do MRC. Também é importante observar a presença de altas concentrações de elementos prejudiciais à saúde humana em grandes e populosos centros urbanos da cidade do Rio de Janeiro.

## **1. Introdução**

A composição química da atmosfera é fortemente afetada pelo aumento da concentração de metais pesados devido a emissões naturais e antrópicas. A poluição ambiental é o grande ponto de partida para que se consiga uma melhoria na qualidade de vida das gerações futuras. Esta mazela afeta diretamente a população, já que além dos gases presentes na atmosfera, há partículas em suspensão no ar, constituídas de poeiras, fumaças, todo tipo de material sólido e líquido que se mantêm suspensos na atmosfera, e por causa do seu pequeno tamanho é largamente produzida e inalada (Magalhães et al., 2010).

O problema de contaminação atmosférica causado por material particulado ( $PM_{10}$ ) tem aumentado significativamente nos últimos anos devido ao aumento de veículos motorizados, construções urbanas e indústrias. As atividades antrópicas mobilizam metais-traço na atmosfera, solos e ecossistemas aquáticos. A população que vive em áreas industriais e vizinhas a rodovias com tráfego pesado é exposta a metais e metalóides presentes em partículas em suspensão, que estão freqüentemente acima dos níveis naturais. Do ponto de vista toxicológico, o material particulado atmosférico tem importantes implicações na saúde, devido à inalação de partículas, que podem ser absorvidas na região alveolar dos pulmões durante a respiração. A natureza e a grandeza desse dano, em uma situação particular, dependem da combinação complexa de muitos fatores, tais como a distribuição do tamanho da partícula, variação da velocidade do vento, concentração do material particulado atmosférico, morfologia, composição química e mineralógica da partícula (Fernández et al., 2000).

Elementos como Ba, La e Ce, estão presentes como aditivos nos conversores catalíticos, e podem ser uma importante fonte de poluição atmosférica (Gandhi et al., 2003). Cádmio, Cu e Ni são elementos associados ao tráfego (Gómez et al., 2005). Cobre também pode estar associado a áreas industriais e máquinas a diesel (Gómez et al., 2001). As emissões de Cd, Cu, Pb e Zn relacionadas às atividades antrópicas podem ser atribuídas a fontes estacionárias industriais, particularmente usinas de aço e refinarias.

A determinação de metais em material particulado envolve duas etapas: a extração dos analitos e posterior quantificação. Para extração dos metais, diferentes métodos têm sido utilizados, tais como: ultrassom, chapa de aquecimento e micro-ondas. A utilização da radiação ultrassônica para extração de espécies químicas depende de alguns parâmetros que afetam o processo de cavitação, como temperatura e pressão do sistema irradiado, viscosidade do extrator, potência do ultrassom, amplitude e frequência da onda ultrassônica, material e geometria e posição do reator empregado para a preparação da amostra (Nascentes et al., 2001). O ultrassom tem como vantagem uma geometria que permite analisar um número maior de amostras. O forno de micro-ondas apresenta como vantagem um menor tempo de extração, mas é mais restrito quanto ao número de análises. Já existe um método ASTM (C 1234-98), que utiliza as vantagens do HPA-S (alta pressão, alta temperatura, vasos fechados, vasos feitos de materiais limpos) para digestão de óleos. Na literatura, não foi encontrada a utilização do sistema fechado com alta pressão e temperatura (HPA) para a extração de metais.

Para quantificação de metais têm sido utilizadas técnicas espectrométricas, tais como: espectrometria ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Essas técnicas apresentam como vantagem a possibilidade de análise multielementar, alta sensibilidade e ampla faixa de linearidade.

## 2. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi selecionar o método mais eficiente para extração de metais (Cd, Cu, Mn, Ni, V, Pb, La, Ce, Zn e Fe) em material particulado atmosférico utilizando ICP-OES. Para a validação da metodologia foi utilizado o MRC *NIST 1648a Urban Dust*.

## 3. Materiais e Métodos

### 3.1. Equipamentos

As extrações dos metais das amostras foram realizadas por três procedimentos: (i) em banho ultrassônico com aquecimento, potência de 264 W e frequência de 25 kHz, Unique (Indaiatuba, SP, Brasil); (ii) em forno de micro-ondas modelo Multiwave 3000 da Anton Paar (Graz, Áustria) e (iii) em um sistema com alta pressão e temperatura da Anton Paar, modelo High Pressure Asher (HPA-S). O banho ultrassônico foi aquecido a 70°C por 3 h. A distribuição dos frascos foi feita nas zonas de maior potência do banho. No forno de micro-ondas, foi utilizado o programa da Lista de Aplicações da categoria *Environment* para amostras: *Filter Dust*, *Leaching* para Rotor MF 100-4, com algumas modificações: Rotor: HF 100-8 e potência de 800 W. Os demais parâmetros do programa original foram mantidos: *Hold* 25 com *Fan* (Exastão) 1 e *Hold* 15 com Exaustão 3, além de *p-Rate*: 0,5 bar/s, *R*: 210°C, *p*: 40 bar, *Drive*: *Rat*. A rampa utilizada foi de 5 min., ou seja, esse foi o

tempo necessário para alcançar as condições de temperatura e pressão desejadas. No HPA-S foi usado o programa 7 do manual do equipamento. A pressão durante a digestão variou de 100 a 120 bar, e a temperatura foi de 320°C. A rampa (tempo que se leva para chegar nas condições de temperatura e pressão desejadas) foi de 1h, e o tempo de extração foi de 1h. A separação das fases líquida e sólida foi realizada na centrífuga CELM, modelo LS-3 plus (BH, Minas Gerais). Para homogeneização das amostras foi utilizado um vortex FANEM modelo 251 (São Paulo). As determinações dos elementos foram realizadas no ICP-OES da Horiba Jobin Yvon com vista de observação radial do plasma, modelo Ultima 2 (Longjumeau, França). As condições otimizadas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições Otimizadas de Operação do ICP-OES

Potência incidente (kW)	1,2
Gerador de rádio frequência (MHz)	40
Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	12
Vazão de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,02
Pressão de nebulização (bar)	2,5
Vazão do gás de revestimento (L min <sup>-1</sup> )	0,2
Tipo de câmara de aerosol	ciclônica
Tipo de nebulizador	concêntrico de vidro
Tempo de estabilização (s)	15
Tempo de integração (s)	1
Tempo de transferência da amostra (s)	20
Velocidade da bomba (rpm)	24
Tempo de lavagem (s)	20
Replicatas	3
Linhas de emissão (nm)	Cu (224,700); Fe (259,940); Mn (259,373); Ni (231,604); V (292,402); Zn (206,200)
BEC (µg L <sup>-1</sup> )	Ce (0,226); La (0,573); Cu (11,7); Fe (10,9); Mn (1,03); Ni (1,96); Pb (1,79); V (1,16); Zn (1,41)
Modo de análise	Gauss

### 3.2. Reagentes Padrões e Amostra

Todas as soluções analíticas foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico e água ultrapura obtida com um sistema de purificação de água Milli-Q Gradiente acoplado a um sistema Elix (Millipore). Foram utilizados os ácidos clorídrico e nítrico da Vetec. Foi utilizado um material de referência certificado NIST 1648a *Urban Dust* para validação do método, e foi analisada uma amostra de filtro de fibra de quartzo, coletada em Nova Iguaçu, no amostrador de grandes volumes pelo INEA.

### 3.3. Procedimento

#### 3.3.1. Preparação da amostra de material particulado coletado em filtro de fibra de quartzo

O filtro de fibra de quartzo foi cortado com um estilete sobre suporte de acrílico. Foram cortadas tiras de dimensões 1"x 8" (2,54 cm x 20,32 cm). Cada tira foi pesada e transferida para o frasco apropriado para cada digestão.

### 3.3.2. Extração assistida por ultrassom

A amostra foi transferida para um tubo de centrífuga de polipropileno. Foram adicionados 10 mL da mistura extratora (ácido clorídrico 16,75% v/v e ácido nítrico 5,55% v/v). Em seguida, o frasco foi fechado e inserido no banho ultrassônico. As condições experimentais são descritas no item 3.1. Após arrefecimento à temperatura ambiente, foram adicionados 10 mL de água, e o frasco foi agitado por 2 min utilizando um vortex. As fases foram separadas por centrifugação (3200 rpm) por 30 min. Em seguida, a solução foi deixada em repouso por uma noite. Após filtração, em membrana de nylon de 0,45 µm, a vácuo, o filtrado foi analisado no ICP-OES.

### 3.3.3. Extração assistida por micro-ondas

A amostra foi transferida para um tubo de teflon do forno de micro-ondas. Foi adicionada uma mistura digestora composta de 0,5 mL de ácido nítrico 5,55% v/v + 1,75 mL de ácido clorídrico 16,75% v/v + 7,75 mL de água. O tubo de teflon foi fechado e colocado no forno de micro-ondas. Foi utilizado o programa de temperatura descrito no item 3.1. Ao final da extração, o tubo e a tampa foram lavados com 10 mL de água. Em seguida, a solução foi transferida para um tubo de centrífuga de 50 mL. O tubo foi então agitado no vortex, por 2 min. As fases foram separadas por centrifugação (3200 rpm) por 30 min. Em seguida, a solução foi deixada em repouso por uma noite. O sobrenadante foi filtrado, em membrana de nylon de 0,45 µm, a vácuo. Finalmente o filtrado foi analisado no ICP-OES.

### 3.3.4. Extração assistida por HPA-S

A amostra foi transferida para um tubo de quartzo. Foram adicionados 2,5 mL de ácido nítrico concentrado + 2,5 mL de água. O tubo de quartzo foi fechado. O fechamento foi feito com tampa de quartzo e fita de teflon. A extração foi realizada utilizando o programa descrito no item 3.1. para o HPA-S. Em seguida, a solução foi deixada em repouso por uma noite. Após filtração em membrana de nylon de 0,45 µm a vácuo, o filtrado foi analisado no ICP-OES.

## 4. Discussão de resultados

### 4.2. Comparação dos resultados obtidos pelos diferentes métodos de extração

Os métodos de extração foram otimizados utilizando uma amostra NIST 1648a, seguindo os procedimentos descritos nos itens 3.3.2., 3.3.3 e 3.3.4. Foram realizadas três replicatas. Foram consideradas satisfatórias recuperações entre 85-115%. A Figura 1 apresenta os resultados de recuperação para os elementos extraídos pelos diferentes métodos. Observamos que as melhores recuperações foram obtidas utilizando o micro-ondas, exceto para o Ce, onde as melhores recuperações foram obtidas utilizando o ultrassom. Entretanto, para alguns elementos (Cd, Mn e Pb), as recuperações também foram satisfatórias (85-93%) utilizando os outros dois métodos. No caso do micro-ondas, quando aplicado o teste t para um nível de confiança de 95%, todos os resultados foram estatisticamente semelhantes, exceto para o Ce. A partir dos resultados obtidos, o método de extração selecionado foi o micro-ondas.

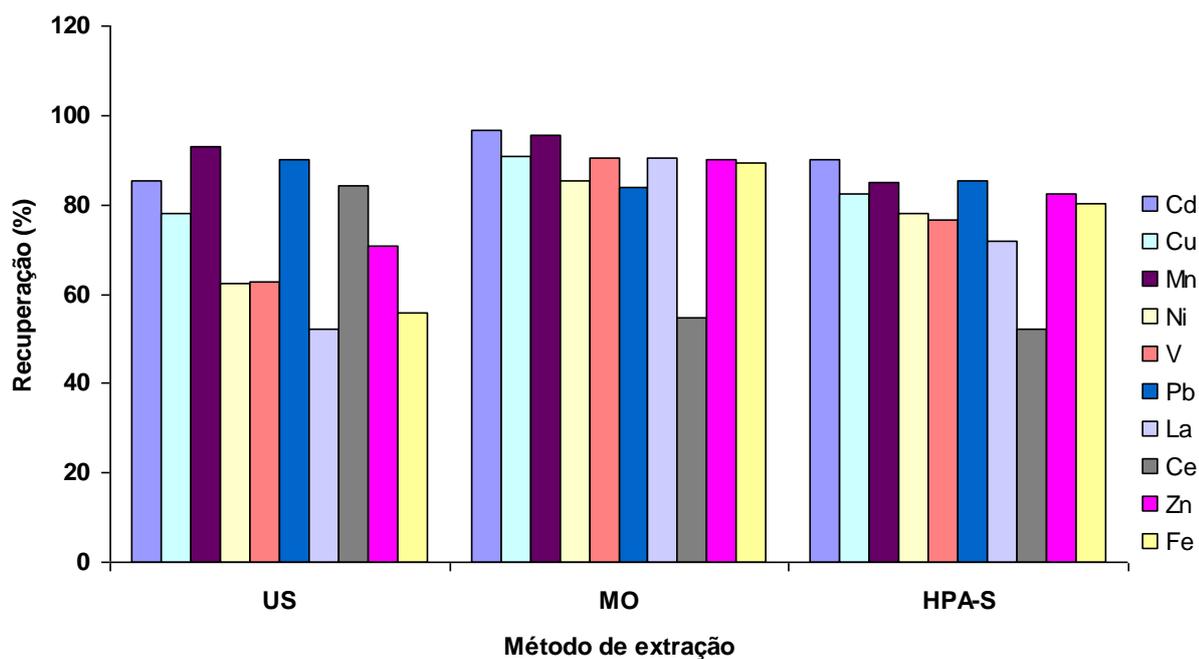


Figura 1. Recuperação de metais extraídos do MRC NIST 1648a por diferentes métodos: US – banho ultrassônico; MO – forno de micro-ondas; HPA-S – sistema fechado com alta pressão e temperatura.

#### 4.3. Resultados analíticos

A Tabela 2 apresenta as características analíticas do método selecionado. Os coeficientes de correlação das curvas de calibração foram maiores que 0,999 para todos os metais estudados. Os limites de detecção para todos os elementos foram adequados. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos pelo método selecionado para todos os metais em uma amostra de filtro de fibra de vidro.

Tabela 2. Características analíticas do método de extração de metais por forno de micro-ondas

Elemento	Cd	Cu	Mn	Ni	V	La	Ce	Zn	Pb	Fe
Sensibilidade de calibração (cps $\mu\text{g}^{-1}$ L)	122,6	117,9	1316	124,6	136,9	126,6	91,43	137,9	112	123,4
Coefficiente de correlação	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
Limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	1,03	4,4	0,46	3,52	2,61	13,9	18,8	45,15	13,91	11,18
Desvio-padrão relativo (%) (n = 3)	$\leq 9,7$	$\leq 3,4$	$\leq 6,8$	$\leq 1,9$	$\leq 3,2$	$\leq 6,4$	$\leq 9,9$	$\leq 2,9$	$\leq 11,6$	$\leq 9,6$

Tabela 3. Concentrações dos metais no filtro de fibra de quartzo obtidas com extração assistida por micro-ondas

Elemento	Concentração ng m <sup>-3</sup>
Cd	1,78 ± 0,18
Cu	310 ± 10
Mn	35,4 ± 2,39
Ni	2,77 ± 0,45
V	5,65 ± 0,18
La	4,53 ± 1,28
Ce	5,43 ± 0,54
Zn	110 ± 16
Pb	9,65 ± 1,12
Fe	2011 ± 193

## 5. Conclusão

O estudo comparativo entre os métodos de extração de metais (Cd, Cu, Mn, Ni, V, La, Ce, Zn, Pb e Fe) de material particulado indicou que o método que apresentou as melhores recuperações (85-97%) foi o forno de micro-ondas, exceto para o Ce (55%). As recuperações obtidas utilizando o sistema com alta pressão e temperatura (HPA-S) foram de 72 a 90%, exceto para o Ce (52%) enquanto que com o banho ultrassônico foram de 52 a 93%. O filtro analisado apresentou altas concentrações de Pb (9,65 ng m<sup>-3</sup>) e de Fe (2011 ng m<sup>-3</sup>). Altas concentrações de Pb podem causar danos aos rins e ao cérebro, além de alterações no sistema nervoso, enquanto que ferro em altas concentrações pode causar danos ao fígado.

## 6. Seção de Agradecimentos

A Deus, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida, a todo CETEM pela oportunidade da concretização desse projeto, a meus pais, pelo incentivo e às químicas Lilian Dias e Fernanda Veronesi pelo apoio analítico, a pesquisadora Maria Inês Couto Monteiro pela contribuição e comprometimento com este projeto.

## 7. Referências Bibliográficas

FERNÁNDEZ, A.J., TERNERO, M., BAARRAGÁN, F.J., JIMÉNEZ, J.C., 2000. An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. **Chemosphere – Global Change Sci.** 2, 123 – 136.

GANDHI, H.S., GRAHAM, G.W., MCCABE, R.W., 2003. **Automotive exhaust catalysis**. J. Catal. 216, 433 – 442.

GÓMEZ, B., GÓMEZ, M., SANCHEZ, J.L., FERNÁNDEZ, R., PALÁCIOS, M.A., 2001. Platinum and rhodium distribution in airborne particulate matter and road dust. Sci. **Total Environ**. 269, 131 – 144.

GÓMEZ, D.R., GINÉ, M.F., BELLATO, A.C.S., SMICHOWSKI, P., 2005. Antimony: a traffic – related element in the atmosphere of Buenos Aires, Argentina. **J. Environ. Monitor**. 7, 1162 – 1168.

<http://pt.wikipedia.org/wiki/Chumbo> acessada dia 28/06/10 às 11:26 h.

<http://pt.wikipedia.org/wiki/Ferro> acessada dia 28/06/10 às 11:30 h.

MAGALHÃES, C. L., JR, N. A. H., COUTRIM, X. M., LIMA, da C. A. Determinação de metais traço no material particulado em suspensão em Ouro Preto, Minas Gerais. **Química Nova**. 33, 519 – 523, 2010.

NASCENTES, C.C.; KORN, M.; SOUZA, C.S.; ARRUDA, M.A.Z. Use of ultrasonic baths for analytical applications: A new approach for optimization conditions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, n.1, p. 57 – 63, 2001.