

PRÉ CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS POR COMPLEXAÇÃO COM DITIOCARBAMATO DE AMÔNIO E PIRROLIDINA (APDC) PARA ANÁLISE POR ABSORÇÃO ATÔMICA

Ricardo dos Santos Coelho, Elizabeth Sonoda Keiko Dantas

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, Brasil
e-mail : rscoelho@net.ipen.br

RESUMO

O ditiocarbamato de amônio e pirrolidina (APDC) forma quelatos estáveis com vários cátions metálicos sendo portanto, utilizado em sistemas de pré-concentração para determinação de metais pesados em água. No presente trabalho os metais foram complexados com APDC e extraídos com metil isobutil cetona (MIBK). Os resultados demonstraram que os metais estudados (Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Cr, e Cd) na faixa de 2 a 5 µg, em 100 mL de amostra são quantitativamente extraídos em uma única etapa, utilizando 10 mL de MIBK e 5 mL de APDC 4%. O pH deve estar compreendido entre 4 e 5. Foi estudado também o tempo de estabilidade dos complexos. O procedimento proposto pode ser aplicado para pré-concentrar metais pesados em águas naturais.

I. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a poluição das águas continentais e marinhas, tem tido grande importância para o mundo atual, isto porque o crescente aumento da poluição tem afetado de forma preocupante a saúde do homem. Técnicas analíticas modernas têm contribuído na determinação de uma grande quantidade de elementos nocivos conhecidos como "metais pesados". Contudo, a determinação de traços destes metais, geralmente de transição, é um pouco difícil, o que torna cada vez mais necessário o desenvolvimento de novas técnicas de análise¹. Para caracterizar rejeitos radioativos é necessário determinar além dos elementos radioativos outros metais presentes. Como a concentração destes elementos encontra-se a nível de traços é necessário pré-concentrar tais elementos para determinação quantitativa.

Existem muitos métodos analíticos modernos utilizados para a determinação dos elementos metálicos presentes nas águas, dentre estes podemos citar a análise por ativação com neutrons (NAA), espectrometria de massa, voltametria, espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-AES), fluorescência de raio-X e a espectrometria de absorção atômica com chama (A.A.S). Este último oferece uma grande ferramenta de trabalho devido à sua fácil operação, aplicabilidade em um grande número de elementos e baixo limite de detecção².

A literatura apresenta muitos procedimentos que descrevem a extração de metais em água de chuva e especialmente em água do mar e sua determinação por

A.A.S³. O presente trabalho apresenta a determinação de traços de metais (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Mn, Fe) em águas por absorção atômica com chama após pré-concentração, com APDC e extração com MIBK⁴.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Equipamento. Foi utilizado o espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer modelo 5000. Os parâmetros experimentais encontram-se na Tabela 1.

TABELA 1. Parâmetros Operacionais Utilizados.

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	Amplificador
Cd	228,8	Jarrel Ash
Co	240,7	Jarrel Ash
Cr	357,9	Perkin Elmer
Cu	324,7	Jarrel Ash
Fe	248,3	Perkin Elmer
Mn	279,5	Perkin Elmer
Ni	232,0	Perkin Elmer
Pb	283,3	Jarrel Ash

Reagentes. Foram utilizadas soluções padrões de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb 1 mg/mL Merck. Prepararam-se os padrões através de diluições sucessivas. Solução aquosa de APDC 4% (Fluka Chemie), preparada diariamente e filtrada em papel de filtro faixa azul. Solução de MIBK saturado com água. Prepara-se esta solução misturando

partes iguais de MIBK e água bi-destilada em funil de separação, agita-se por trinta segundos, deixa-se separar as fases e recolhe-se a fase orgânica.

Procedimento. Em balão de 200 mL adicionam-se 100 mL de amostra, ajusta-se o pH entre 4 e 5 com solução de HNO₃ 0,5 M, seguida da adição de 5 mL de APDC 4 % e agita-se por 30 minutos. Após este tempo, a amostra deve permanecer em repouso por 90 minutos, e a seguir adicionam-se 10 mL de MIBK e agita-se por mais trinta minutos. Completa-se o volume até praticamente a borda

do balão com água bidestilada ajustada no mesmo pH de extração e analisa-se a fase orgânica por absorção atômica.

Curva de calibração. Foram construídas curvas de calibração com solução padrão de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb seguindo o mesmo procedimento descrito acima, utilizando 100 mL de água bidestilada na qual foram adicionadas quantidades conhecidas dos elementos de interesse. Curvas analíticas de alguns elementos encontram-se na Figura 1. A faixa linear e o limite de determinação encontram-se na Tabela 2.

Figura 1. Curvas Analíticas.

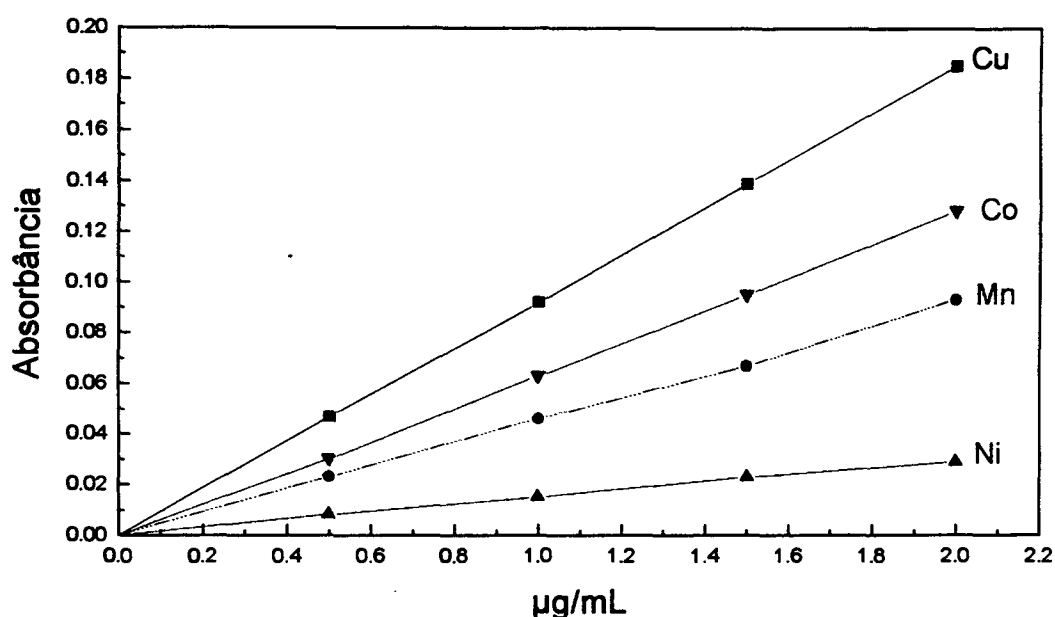


TABELA 2. Faixa Linear e Limites de Determinação.

Elemento	Faixa Linear (µg/mL)	Lim. de Determin. (µg/mL)
Cd	0,1 - 2,0	0,01
Co	0,5 - 5,0	0,05
Cr	1,0 - 8,0	0,10
Cu	0,5 - 5,0	0,05
Fe	1,0 - 5,0	0,10
Mn	0,5 - 2,0	0,05
Ni	0,5 - 5,0	0,05
Pb	2,0 - 20,0	0,20

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Procedimentos de otimização: Avaliou-se o efeito do pH na eficiência de extração. A faixa estudada foi de 2,5 a 5,5 (com incrementos de uma unidade de pH). Observou-se que não ocorre extração nos pH abaixo de 2,5 e acima 5,5. Foi escolhida a faixa de pH entre 4 e 5 por ser a que melhor extraia simultaneamente todos os elementos estudados. A estabilidade dos complexos foi avaliada medindo-se a absorbância da amostra recém-preparada, após trinta minutos, cento e vinte minutos e no dia seguinte. Observou-se que é recomendável medir a absorbância até trinta minutos após a extração. Depois desse tempo a absorbância começa a decair chegando a 40% do valor original após duas horas.

Precisão e eficiência de recuperação do método: Para determinar a precisão e eficiência de recuperação do método, analisaram-se 5 replicatas de uma solução sintética. Os resultados encontram-se na Tabela 3. Pode-

se observar que o método é bastante preciso (desvio padrão relativo (DPR) entre 0,9 e 7%) e a eficiência de recuperação é bastante boa, maior que 98%, com exceção do Fe e Cr.

TABELA 3. Precisão do Método.

Elemento	Volume de Amostra (µg/mL)	Eficiência de Recuperação (%)	DPR (%)
Cd	0.025	114	3,0
Co	0.100	98	4,0
Cr	0.200	75	6,7
Cu	0.100	104	4,5
Fe	0.200	68	2,3
Mn	0.100	113	5,0
Ni	0.100	99	1,0
Pb	0.400	110	0,9

IV. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostram que o APDC pode ser utilizado para a extração quantitativa de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb em MIBK, apesar de os quelatos formados não serem estáveis por muito tempo (1 h). Considerando-se a precisão (0,9 - 7 %) e a eficiência de recuperação (maior que 98%) com exceção do Cr e Fe, esse método pode ser aplicado a qualquer amostra de água, inclusive rejeitos, com concentrações mínimas na faixa de 10 - 200 µg/ L dependendo do metal, numa única extração utilizando-se as condições estabelecidas neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] Alarcón, P.; Alonso, E.; et al.; Comparative Study About Cd, Cr, Fe and Mn Determination in Natural and Waste Waters by A.A. and DCP Techniques, International Journal of Enviromental Analytical Chemistry, vol 37, p 75-82, 1989.
- [2] Sturgeon, R.E.; Berman, S.S.; Desauliniers, A. and Russell, D.S., Pre - Concentration of Trace Metals From Sea-Water for determination by Graphite Furnace Atomic-Spectrometry, Talanta, vol 27, p 85-94, 1980.
- [3] Gomiscek, V.H.S. and Goranc, B., The Determination of Trace Metals in Mineral Waters, Analytica Chimica Acta, vol 98, p 39-46, 1978.
- [4] Brooks, R.R.; Presley, B. and Kaplan I. R., APDC, MIBK Extration System for the Determination of Trace Elements in Saline Waters by Atomic-Absorption Spectrophotometry, Talanta, vol 14, p 809-816, 1967.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa RHAE fornecida.

ABSTRACT

Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC) forms stable chelates with many metals being therefore, used in systems of preconcentration for determination of heavy metals in water. In the present work the metals were complexed with APDC and extracted with methyl isobutyl ketone (MIBK). The results showed that the studied metals (Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Cr and Cd) in the range of 2 to 5 µg, in 100 mL of sample were quantitatively extracted in only one stage using 10 mL of MIBK and 5 mL of 4% APDC. The pH must be between 4 and 5. There was also studied the stability of the complexes. The proposed method can be applied to preconcentrate heavy metals in natural waters.