

MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO E SISTEMAS EM LINHA PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO¹

Rafael Braga Vieira²; Valfredo Azevedo Lemos³

RESUMO: Este trabalho é baseado na aplicação da membrana da casca de ovo (ESM) de galinha in natura como sorvente em um procedimento de extração em fase sólida para especiação de arsênio com detecção por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS). O procedimento baseia-se na extração em fase sólida do complexo formado pelo As(III) com o pirrolidino ditiocarbamato de amônio (APDC). Soluções de As(III) foram percoladas através da minicoluna preenchida com a membrana da casca de ovo (ESM). Então, o analito contido no sorvente foi dessorvido utilizando solução de ácido nítrico e etanol. A influência de variáveis, tais como eluente, volume de amostra, efeito do pH, volume de APDC, volume de eluente e vazão de amostra foi estudada. Sob condições otimizadas, o método apresentou limite de detecção, limite de quantificação e fator de enriquecimento de $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ e 17, respectivamente. A especiação de arsênio foi testada, pois As(V) não reage com APDC, mas é retido pela ESM. Desta forma, a determinação de arsênio total e de As(V) possibilita a dosagem de ambas as espécies. O procedimento foi aplicado com sucesso à determinação de espécies de arsênio em amostras de águas naturais.

Palavras-chave: Microextração líquido-líquido; Extração em fase sólida; Determinação de elementos traço

ABSTRACT: This work is based on the application of fresh chicken eggshell membrane (ESM) as a sorbent in a solid phase extraction procedure for arsenic speciation with detection by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry (ETAAS). The procedure is based on solid phase extraction of the complex formed by As(III) with pyrrolidine ammonium dithiocarbamate (APDC). As(III) solutions were percolated through the mini-column filled with eggshell membrane (ESM). Then, the analyte contained in the sorbent was desorbed using nitric acid and ethanol solution. The influence of variables such as eluent, sample volume, pH effect, APDC volume, eluent volume and sample flow rate was studied. Under optimized conditions, the method presented detection limit, quantification limit and enrichment factor of $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.03 \mu\text{g L}^{-1}$ and 17, respectively. Arsenic speciation was tested, as As(V) does not react with APDC, but is retained by ESM. Thus, the determination of total arsenic and As(V) makes it possible to measure both species. The procedure was successfully applied to the determination of arsenic species in natural water samples.

Keywords: Liquid-liquid microextraction; Solid phase extraction; Determination of trace elements

INTRODUÇÃO: O arsênio (As) é um metalóide pertencente ao Grupo 15 da Tabela Periódica [1] e é o vigésimo elemento mais abundante na crosta terrestre. O arsênio inorgânico tem dois importantes estados de oxidação (As (III) e As (V)). O arsênio inorgânico é mais tóxico do que o arsênio orgânico, e o arsênio trivalente é 25 a 60 vezes mais tóxico do que o pentavalente [2, 3]. Tais substâncias vêm causando uma ameaça potencial para a segurança do ambiente e a saúde humana, devido aos seus

¹ Conselho Nacional de Desenvolvimento e Pesquisa (CNPq)

² Estudante de graduação em Bacharelado em Química, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, campus de Jequié, Jequié, Bahia

³ Professor, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Departamento de Ciências e Tecnologia

efeitos carcinogênicos nos pulmões, rins, fígado, bexiga e sistema nervoso central, doenças cardiovasculares, e alterações dérmicas [4, 5].

O nível residual de arsênio na água potável é restringido por algumas das principais políticas de saúde dos governos mundiais. Por exemplo, a Organização Mundial de Saúde (OMS) limita a concentração máxima de arsênio a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ [7]. Por conseguinte, é importante desenvolver técnicas analíticas eficazes e confiáveis para a determinação de arsênio.

Nos últimos anos, muitos métodos analíticos foram desenvolvidos para determinar arsênio em água de superfície, águas subterrâneas, águas residuais, mariscos, peixes e em cigarros, incluindo espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto (HG-AAS) [8], espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) [9], espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) [10], espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS), entre outros [5, 11-13]. Entre os métodos acima mencionados, ET AAS foi amplamente utilizado como um método para determinação de arsênio devido à sua sensibilidade adequada, seletividade e ampla faixa dinâmica linear.

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica é uma das técnicas que atende aos pré-requisitos para determinação de baixas concentrações de elementos, apresentando alta sensibilidade, uma vez que a alíquota da amostra colocada dentro do forno é toda atomizada em um curto período de tempo. Além disso, a técnica apresenta boa seletividade, requer pequenos volumes de amostra e possui limites de detecção, para a maioria dos elementos, em concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e $\mu\text{g L}^{-1}$ [14].

MATERIAIS E MÉTODOS: A ESM foi obtida através de cascas de ovo de galinha adquiridas em uma lanchonete da cidade de Jequié, Bahia. As cascas foram lavadas em água desionizada e imersas em uma solução de HCl 15% (v/v) durante 12 horas para dissolver a camada externa [41]. Após este período, a ESM foi lavada com água desionizada repetidas vezes. Posteriormente o material foi seco a 50°C por 1 h em estufa e deve ser triturado imediatamente triturado em liquidificador. A ESM tratada (160 mg) foi, então, inserida em um tubo de PTFE (2,0 mm id 6,0 cm), utilizado como uma minicoluna no procedimento de pré-concentração por extração em fase sólida.

O procedimento baseia-se na extração em fase sólida do complexo formado pelo As (III) com o APDC. Às amostras e soluções de trabalho contendo arsênio foi adicionado 1,0 mL de solução de APDC a 0,1 % (m/v). Ácido nítrico a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizado para ajustar o pH para 2,0. O volume final da solução foi completado com água desionizada para 50,0 mL. Com o auxílio da bomba peristáltica, a solução preparada foi percolada através da minicoluna preenchida com a ESM. Após todo o volume de solução passar pelo sorvente, água com pH 2,0 foi utilizada na lavagem da minicoluna, com o objetivo de retirar resíduos provenientes da amostra que poderiam interferir na detecção. Além disso, um fluxo de ar foi posteriormente utilizado para retirar o líquido residual da minicoluna. Após esta etapa, 0,5 mL de uma solução de eluente foi bombeada pela minicoluna e o eluato contendo arsênio foi coletado em um microtubo de centrífuga. A detecção do elemento foi realizada utilizando-se ET AAS. Após o processo de eluição, a minicoluna foi lavada com água para remover o excesso de acidez, preparando-a para a próxima sequência de extração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: A espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada na caracterização da ESM, na faixa de $450 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. O espectro de infravermelho da ESM pode ser dividido em duas regiões: a primeira entre 3.500 e 2.500 cm^{-1} , e o outro abaixo 1.700 cm^{-1} . Na região com comprimentos de onda mais baixos, a bandas a 1628 cm^{-1} corresponde a C=O, 1532 cm^{-1} corresponde NC/NH e 1235 cm^{-1} corresponde a CN/NH. Desta forma é evidenciado as presenças de amins e amidas na partícula da membrana da casca do ovo [11] e [32].

Uma alternativa para aumentar a sensibilidade em ET AAS é a otimização das temperaturas de pirólise e atomização. Este estudo foi realizado empregando-se o eluente etanol: solução de ácido nítrico 4,0 mol L⁻¹, após uma etapa de pré-concentração. Neste trabalho, a temperatura de pirólise foi investigada na faixa de 700 a 1700 °C e atomização estudadas na faixa de 1900 a 2400 °C. Os resultados mostram que a temperatura de pirólise mais adequada está próxima de 1200 °C e para a atomização a maior absorvância foi observado em temperatura de 2250 °C.

O tipo e o volume da solução a ser usada para a fase de eluição é crucial para alcançar altos fatores de pré-concentração. Dentre os eluentes que apresentaram os maiores sinais analíticos, a solução HNO₃ 4,0 mol L⁻¹ : etanol (1:1) apresentou os melhores resultados em termos de perfil do pico de absorção. Para as espécies de arsênio (As(III), As (V) e As total) foi observado o mesmo comportamento em relação ao tipo de eluente. Após o estabelecimento da mistura HNO₃ 4,0 mol L⁻¹: etanol (1:1) como o eluente, o estudo da concentração dos componentes na mistura foi realizado. O estudo foi realizado, considerando-se entre 5,0 a 100,0% de etanol.

O estudo mostrou que a porcentagem de etanol mais adequada para a eluição foi a partir de 50,0%, na qual obtiveram-se as maiores absorvâncias. Acima deste valor, o sinal manteve-se constante. Então, em estudos posteriores, foi fixada uma concentração de etanol a 60,0%, ou seja, foi utilizada uma mistura HNO₃ 4,0 mol L⁻¹ : etanol (2:3).

O efeito da vazão da solução amostra sobre a retenção de íons arsênio foi estudado, considerando-se os valores entre 0,26 a 25,0 mL min⁻¹. Os resultados demonstraram que a absorvância diminuiu com o aumento da vazão. A absorvância diminuiu quando o fluxo foi maior que 3,5 mL min⁻¹. Com base nestes resultados, foi escolhida, então, uma vazão de 2,0 mL min⁻¹, para os experimentos posteriores.

O efeito do volume da solução de amostra na sorção também foi estudado, utilizando-se volumes variando entre 10,0 e 500mL. Os resultados mostraram que a sorção de arsênio foi satisfatória partir de 10,0 até 100,0 mL. Acima de 100,0 mL, houve diminuição significativa da absorvância do arsênio. Com volumes de amostra acima de 100,0 mL provavelmente ocorreu o efeito de lixiviação. Então o volume de 50,0 mL foi escolhido para os próximos experimentos.

O valor de pH desempenha um papel muito importante na separação / pré-concentração de metais, pois afeta a protonação e a desprotonação desses grupos funcionais e das espécies metálicas presentes em meio ácido-base.

O As (III) origina complexos estáveis com APDC dentro de uma ampla faixa de valores de pH. Assim o efeito desta variável foi investigado no intervalo de valores entre 0,5 e 10,0. Os resultados indicam que a maior quantidade de arsênio extraída foi obtida para valores de pH entre 1,0 e 2,0. Além disso, um rápido declínio do sinal analítico foi observado com um aumento no pH.

A possibilidade da determinação simultânea de As(III) e As(V) foi verificada, através do estudo da sorção destas espécies pela ESM, sem complexação pelo APDC. Observa-se que o As(III) não é sorvido pela ESM, a qualquer pH. O As(V) não forma complexos com o APDC [25], de forma que a sua sorção foi testada apenas com soluções desta espécie, sem complexação. Os resultados para a sorção de As(V) pela ESM são significativamente diferentes. De acordo com a curva correspondente, a espécie As(V) é sorvida a uma faixa de pH entre 5,0 e 8,0.

CONCLUSÃO: Neste estudo foi proposto um biomaterial natural baseado em ESM como um adsorvente de extração em fase sólida para a determinação de As por ET AAS. A ESM proporcionou um procedimento novo e eficaz para a separação e préconcentração do As. Foi verificado uma alta capacidade de adsorção para as

espécies de arsênio. Num meio altamente ácido o As(III) foi pré-concentrado da matriz da amostra para ESM. Os parâmetros otimizados, tais como: eluente, volume de amostra, efeito do pH, volume de APDC, volume de eluente, temperatura de atomização e pirólise e vazão de amostra melhoraram a eficiência da extração dos íons As. Sob essas condições otimizadas, o método apresentou limite de detecção e fator de enriquecimento satisfatórios para a determinação arsênio.

AGRADECIMENTOS:



REFERÊNCIAS:

- [1] WILSON, S.C., LOCKWOOD, P.V., ASHLEY, P.M. AND TIGHE, M., The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: a critical review. *Environmental Pollution*, v.158, n.5, p.1169-1181, 2010.
- [2] ZHANG, Y., WANG, W., LI, L., HUANG, Y. AND CAO, J., Eggshell membrane-based solid-phase extraction combined with hydride generation atomic fluorescence spectrometry for trace arsenic (V) in environmental water samples. *Talanta*, v.80, n.5, p.1907-1912, 2010.
- [3] LIANG, P., PENG, L. AND YAN, P., Speciation of As (III) and As (V) in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction separation and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta*, v.166, n.1-2, p.47-52, 2009.