DETERMINAÇÃO DE CHUMBO ATRAVÉS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DE ENERGIA DISPERSIVA APÓS PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM SÍLICA MODIFICADA COM 1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL

Lorena Cornejo Ponce, Patricio Peralta Zamora e Maria Izabel Maretti Silveira Bueno*
Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química - CP - 6154 - 13081-970 - Campinas - SP

Recebido em 27/3/95; aceito em 14/9/95

ENERGY DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRIC DETERMINATION OF LEAD AFTER LIQUID-SOLID EXTRACTION WITH 1-(2-PYRIDYLAZO)-2-NAPHTOL IMMOBILIZED ON SILICA. 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) immobilized on silica has been used to preconcentrate lead (II) in aqueous samples for its determination using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry. The optimal conditions for quantitative extraction, viz., pH, stirring time and aqueous phase volume, were systematically evaluated. The procedure yields reliable results for lead determination in aqueous samples of environmental importance.

Keywords: lead; liquid-solid preconcentration; adsorption on modified silica; energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry.

INTRODUÇÃO

Uma das maiores responsabilidades atuais da Química Analítica está relacionada, sem dúvida, com a necessidade de criar ferramentas que permitam a realização de controle ambiental. Dentre os inúmeros contaminantes que se distribuem na natureza, cabe aos metais pesados um lugar de destaque, devido fundamentalmente a sua grande toxidez biológica e à existência de tênues diferenças de concentração entre o seu caráter essencial e tóxico[1]. Estes elementos, geralmente encontrados em níveis de traços ou ultra-traços, dificilmente podem ser analisados diretamente, devido a sua baixa concentração ou as interferências que surgem do caráter complexo da matriz[2,3]. Para resolver este tipo de problemas é bastante comum, em qualquer procedimento analítico de rotina, a realização de operações preliminares de separação e concentração[2-6].

A técnica espectrométrica de fluorescência de raio-X de energia dispersiva (EDXRF), em virtude da sua adequada resolução espectral, permite a determinação simultânea de muitos elementos. A sua capacidade de operar adequadamente com amostras sólidas, faz com que a técnica seja compatível com procedimentos preliminares de separação utilizando-se técnicas de adsorção em fases sólidas, o que melhora significativamente a sua sensibilidade, geralmente não muito alta[4,5]. Dentre os métodos de pré-concentração utilizados com maior frequência destacam-se: precipitação (ex. carbamatos[4,5,6]), adsorção de complexos metálicos em substratos diversos (ex. oxinatos em carvão ativado[4,5]), adsorção de espécies metálicas em substratos modificados (ex. papéis impregnados com trocadores iônicos líquidos[4,5,7]), adsorção em resinas de troca iônica modificadas com complexantes diversos[8], separação líquido-sólido após processos de extração líquido-líquido (ex. extração com substâncias de baixo ponto de fusão[3]), adsorção em naftaleno modificado[2]e poliuretano[9].

O reagente 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), introduzido por Puschel[10] como reagente de separação e aplicado em combinação com espectrografia de fluorescência de raio-X por Watanabe et al.[11], mostrou ser de grande importância devido a sua grande versatilidade[12]. Bagavathy et al.[2], utilizaram naftaleno modificado com PAN, numa metodologia de pré-concentração e determinação de lantanídios através de fluorescência de raio-X de energia dispersiva (EDXRF).

Este trabalho descreve um procedimento de pré-concentração de chumbo (II), utilizando-se sílica impregnada com PAN como sorvente, e a sua aplicação na análise de amostras aquosas através de EDXRF.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

A solução estoque de 1000 mgL^{-1} de chumbo (II) foi preparada por dissolução de chumbo metálico (Baker) em HNO_3 (1:1 v/v). Soluções mais diluídas foram preparadas por diluição de alíquotas convenientes com água deionizada.

1-(2-piridilazo)-2-naftol (Baker) foi utilizado sem purificação prévia.

Sílica Gel (Merck, 100-200 mesh) foi purificada com HCl 1:1 (v/v) e lavada várias vezes com água deionizada.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Instrumental

Nas etapas preliminares de padronização das condições de extração, as análises foram realizadas num espectrômetro de absorção atômica Perkin-Elmer 5000, utilizando-se chama de ar-acetileno (λ: 283,3 nm; fenda: 0,3 nm; queimador: universal; corrente da lâmpada: 15mA; fluxo de ar: 1,15 $Kpcm^2$; fluxo de acetileno: 0,9 $Kpcm^2$).

As medidas de fluorescência de raio-X nos extratos sólidos foram realizadas num espectrômetro multicanal, modelo Spectrace 5000, equipado com tubo de ródio. (Tempo de irradiação: 60 s; voltagem do tubo: 30 KV; corrente do tubo: 0,20 mA; atmosfera: ar; filtro: filme de ródio de 0,127 mm).

As análises foram realizadas utilizando-se calibração externa, empregando-se a linha PbL_α.

Medições de pH foram realizadas num pehagâmetro Metrohm, modelo E-512, equipado com eletrodo combinado de vidro e calomelano saturado.

Volumes de solução padrão foram tomados com uma microbureta de pistão Metrohm, com precisão de 0,0001 mL.

Preparação da mistura adsorvente (sílica impregnada)

A mistura adsorvente foi preparada através de um procedimento similar ao descrito por Kocjan e Garbacka[13], que consiste em manter sob forte agitação e aquecimento (35 °C) uma mistura de 0,1 g de PAN e 10 g de sílica (em 50 mL de acetona), até completa evaporação do solvente (aproximadamente 3 h). O sólido é finalmente seco a 60 °C durante 1h e estocado em frascos de polietileno.

As quantidades de PAN e sílica utilizadas neste procedimento, foram definidas em função de critérios práticos. Primeiro,

utilizaram-se 500 mg de sílica modificada para o procedimento de pré-concentração, porque quantidades desta magnitude podem ser manuseadas com facilidade (etapas de filtração e transferência) e porque esta quantidade corresponde a uma massa ideal para medição através do nosso sistema instrumental (capacidade do sistema porta-amostra). A impregnação utilizada (0,04 milimoles por grama de sílica) permite uma capacidade de extração de aproximadamente 2000 µg de chumbo para 500 mg de material adsorvente, quantidade que ultrapassa largamente a faixa de trabalho de interesse.

Quando quantidades maiores de complexante forem necessárias, existem as alternativas de utilizar-se uma maior massa de sílica, de impregnação menor, ou simplesmente aumentar a quantidade de complexante impregnado. Neste sentido, a técnica mostra-se altamente atrativa, já que o procedimento de impregnação, que se baseia num mecanismo de adsorção, permite impregnações bastante maiores que as utilizadas neste trabalho[13].

Procedimento de extração

Alíquotas contendo entre 10 e 100 µg de Pb foram transferidas para um becker de 200 mL. Adicionaram-se 100 mL de água deionizada e ajustou-se o pH a valores desejados com soluções aquosas de NH_3 e HCl. Adicionaram-se 500 mg da mistura extratora e agitou-se durante 10 min. O sólido foi recuperado por filtração, lavado repetidas vezes com água deionizada e seco ao ar.

Procedimento de análise

Nos estudos preliminares, destinados a estabelecer as condições-padrão de extração, a fração sólida foi lavada com 5 mL de HCl 10 $molL^{-1}$. A solução resultante foi levada até secura, dissolvida em HCl 1 $molL^{-1}$, levada até 10 mL com água deionizada e analisada via Espectrometria de Absorção Atômica (AAS).

Nas análises envolvendo EDXRF, a massa sólida foi seca por 30 minutos a 60 °C e analisada diretamente. A concentração de chumbo foi extrapolada a partir de curvas de calibração preparadas de maneira idêntica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito do pH

Soluções contendo 100 µg de chumbo (II) foram extraídas da maneira usual, numa faixa de pH compreendida entre os valores 3 e 10. Os resultados (Tabela 1), mostram que a extração é praticamente completa entre pH 6 e 9. Para experimentos subsequentes foi escolhido o pH 6. Em geral, reações de complexação que implicam deslocamento de prótons da molécula de complexante, mostram um comportamento, em relação a mudanças de pH, que se caracteriza pela obtenção de curvas de extração sigmoidais. Neste caso, a variação de pH exerce efeitos pouco significativos na extração de chumbo, o que pode ser explicado em termos de ocorrência de equilíbrios diferentes aos produzidos em reações em meio aquoso.

Tabela 1. Efeito do pH na recuperação de chumbo (II). Pb (II): 100 µg; Massa de sorvente: 500 mg; Volume de fase aquosa: 100 mL; Tempo de agitação: 10 min.

pH	Extração de Pb (%)
3	91
4	93
5	96
6	98
7	99
8	98
9	98
10	97

Em função dos resultados reportados em estudos de extração líquido-líquido de espécies metálicas com PAN[12], é possível prever uma extração não seletiva de chumbo neste valor de pH. A extração de outras espécies metálicas, no entanto, não interfere no processo de quantificação de chumbo, devido a que a técnica de fluorescência de raios-X oferece uma seletividade suficiente como para minimizar as interferências originadas pela grande versatilidade do agente complexante.

Efeito do tempo de agitação e do volume da fase aquosa

Soluções contendo 100 µg de chumbo (II) foram submetidas ao procedimento usual de extração, variando-se o tempo de extração entre 5 e 30 min e o volume da fase aquosa entre 50 e 300 mL. Os resultados (Tabelas 2 e 3) indicam que para uma recuperação total do elemento é necessário um tempo de agitação mínimo de 7 minutos e um volume de fase aquosa entre 100 e 150 mL.

Tabela 2. Efeito do tempo de agitação na recuperação de chumbo (II). Pb (II): 100 µg; Massa de sorvente: 500 mg; Volume de fase aquosa: 100 mL; pH: 6,0

Tempo de agitação (min)	Extração de Pb (%)
5	92
7	97
10	98
15	98
20	98
25	99
30	98

Tabela 3. Efeito do volume de fase aquosa na recuperação de chumbo (II). Pb (II): 100µg; Massa de sorvente: 500 mg; Tempo de agitação: 10min; pH: 6,0.

Volume fase aquosa (mL)	Extração de Pb (%)
50	90
75	95
100	98
150	98
200	97
250	95
300	92

Para estudos subsequentes, adotou-se um tempo de agitação de 10 min e um volume de 100 mL. Levando em consideração que a quantidade de chumbo presente neste volume relativamente grande pode ser transferida totalmente para uma pequena massa de sorvente, a capacidade de pré-concentração da metodologia é evidente.

Curva analítica e precisão

A curva analítica foi estabelecida entre 10 e 100 µg de chumbo, faixa em que obtiveram-se gráficos lineares com índices de correlação superiores a 0,999 (cps = (0,081 x µg de Pb) - 0,55).

A precisão do procedimento, expressa em termos de desvio-padrão relativo (DPR), foi calculada para uma série de 6 replicatas (amostras sintéticas) no nível de baixa e alta concentração, 10 e 100 µg respectivamente. Os valores (5,3 e 1,8%), mostram-se concordantes com os conseguidos através de outros procedimentos analíticos similares. Técnicas baseadas em processos de precipitação de chumbo com dietilditiocarbamato de sódio, adsorção em carvão ativado do

complexo de chumbo com oxina e adsorção de chumbo em papéis impregnados com trocadores iônicos líquidos, por exemplo, costumam apresentar desvios-padrão relativos da ordem de 5,5%[4,5].

Análise de amostras reais

Aplicando-se a técnica de acordo com o procedimento já descrito, analisaram-se duas amostras aquosas provenientes da lavagem das roupas utilizadas por trabalhadores de uma fábrica de baterias. Ambas as amostras foram previamente filtradas. A amostra 1 foi diluída 10 vezes, enquanto a amostra 2 foi analisada diretamente.

Os resultados apresentados na tabela 4, que correspondem a amostras obtidas em diferentes etapas do procedimento de lavagem, mostram-se concordantes com os obtidos através de espectrometria de absorção atômica e sugerem uma reprodutibilidade compatível com a análise de traços de chumbo.

Tabela 4. Determinação de chumbo (II) em amostras aquosas provenientes de uma indústria de baterias
Massa de sorvente: 50 mg; Vol. de fase aquosa: 100 mL; Tempo de agitação: 10 min; pH: 6,0.

	Concentração de chumbo ($\mu g\ mL^{-1}$)	
Replicata	Amostra 1	Amostra 2
1	8,13	0,127
2	8,20	0,135
3	8,35	0,139
4	7,95	0,145
5	8,22	0,144
Média	8,17	0,138
DPR, %	1,79	5,320
Det. via AAS	8,10	0,125

*Amostra 1: Amostra aquosa proveniente da segunda lavagem.
*Amostra 2: Amostra aquosa proveniente do quinto enxague.
DPR: Desvio Padrão Relativo.

CONCLUSÕES

Desenvolveu-se uma metodologia de pré-concentração em fase sólida, para a determinação de chumbo em amostras aquosas através de EDXRF. A espécie metálica em solução é coletada em sílica modificada com PAN e diretamente analisada na fração sólida. A metodologia mostra precisão e sensibilidade adequadas para ser utilizada na determinação de chumbo em níveis de traço.

Entre as principais vantagens da metodologia proposta, destacam-se a simplicidade operacional e a rapidez. Estas duas características são possíveis em função da facilidade dos processos de impregnação e extração, e da vantagem em medir diretamente a fase sólida.

REFERÊNCIAS

1. Tsalev, D. L. and Zaprianov, Z. K.; *"Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice"*, vol. 1, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1984.
2. Blagavathy, M. L. P.; Reddy, T.; Prasada Rac, T. and Damodaran, A. D.; *J. Radioanal Nucl. Chem.* **1991**, *149*, 35.
3. Zebreva, A. I.; Kurilovich, Y. E.; Lobanov, F. I. and Andreeva, N. N.; *J. Anal. Chem. USSR* **1992**, *47*, 459.
4. Ellis, A. T.; Leyden, D. E.; Wegscheider, W.; Jablonski, B. B. and Bodnar, W. B.; *Anal. Chim. Acta* **1982**, *142* , 73.
5. Ellis, A. T.; Leyden, D. E.; Wegscheider, W.; Jablonski, B. B. and Bodnar, W. B.; *Anal. Chim. Acta* **1982**, *142*, 89.
6. Oi-Wah, L. and Sing-Yiu, H.; *Anal. Chim. Acta* **1982**, *280*, 269.
7. Seregina, I. F.; Tsizin, G. I.; Shilnikov, A. M.; Formanov, S. A. A. and Zolotov, Y. A.; *J. Anal. Chem. USSR* **1992**, *48*, 122.
8. Masi, A. N. and Olsina, R. A.; *Talanta* **1993**, *401*, 931.
9. Carvalho, M. S.; Medeiros, J. A.; Nóbrega, A. W.; Mantovano, J. L. e Rocha, V. P. A.; *Talanta* **1995**, *42*, 45.
10. Puschel, R.; *Talanta* **1969**, *16*, 351.
11. Watanabe, H.; Bernan, S. and Rusell, D. S.; *Talanta* **1972**, *19*, 1363.
12. Flaschka, H. A. and Barnard, J. A.; *"Chelates in Analytical Chemistry"*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1972.
13. Kocjan, R. and Garbacka, M.; *Talanta* **1994**, *41*, 131.

Publicação financiada pela FAPESP