

DETERMINAÇÃO DE METAIS EM SOLO POR ELETROFORESE CAPILAR

Mônica Winkler de Oliveira¹; Astréa F. de Souza Silva²; André Fernando de Oliveira³

Estudante do Curso de Química; e-mail: mwinkler25@yahoo.com.br¹

Professora da Universidade de Mogi das Cruzes; e-mail astrea@umc.br²

Professor da Universidade de Mogi das Cruzes; e-mail ferqa@umc.br³

Área do Conhecimento: Análise de Traços e Química Ambiental

Palavras-chave: Determinação de metais; Análise de solo; Eletroforese capilar

INTRODUÇÃO

O solo consiste de uma mistura heterogênea de diferentes substâncias orgânicas e organominerais, minerais argilosos, óxidos de metais e outros componentes sólidos, assim como uma variedade de substâncias solúveis, microorganismos, líquidos e gases. Vários elementos químicos presentes no solo são fisiologicamente essenciais para o crescimento e a reprodução vegetal, como nitrogênio, fósforo e vários micronutrientes, entre eles alguns metais, como zinco, manganês, ferro e cobalto que compõem importantes ciclos enzimáticos nas plantas. No entanto, até mesmo os metais essenciais podem também produzir efeitos tóxicos, como necrose e clorose foliar como sintomas de toxidez de zinco e cádmio em plantas quando absorvidos em quantidades elevadas, por isso a determinação de metais em solo é importante para a avaliação de fertilidade do solo e no monitoramento de ambientes contaminados (ALLOWAY, 1995)

Para avaliar a disponibilidade de metais em solos, métodos de extração simples, que usam sais (CaCl_2), extratores ácidos (Mehlich-1; Mehlich-3) e agentes quelantes ou complexantes (DTPA; EDTA), têm sido muito utilizados. Devido ao teor elevado de alguns metais, várias técnicas analíticas podem ser utilizadas, desde titulações ácido base ou complexométricas, espectrofotometria molecular ou atômica, assim como emissão atômica. É comum, em laboratórios de análise de solo, haver uma grande demanda, de maneira que métodos multicomponentes são desejáveis. A determinação de metais em eletroforese capilar tem sido realizada com auxílio de vários ligantes tais como, EDTA, CDTA, PAR, dentre outros (PADARAUSKAS & POZDNIAKOVA, 1998; MOTOMIZU, & TAKAYANAGI, 2002; THREEPROM, *et al.*, 2006). Sendo assim este trabalho tem como objetivo a comparação de complexantes, visando à determinação em amostras de solo de metais como alumínio, ferro, manganês, cádmio, zinco e cobre por eletroforese capilar.

OBJETIVOS

Comparação de complexantes visando a determinação por eletroforese capilar de alumínio, ferro, manganês, cádmio, zinco e cobre.

METODOLOGIA

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e usou-se água Tipo 1 em todos os experimentos. As corridas eletroforéticas foram realizadas em estação de eletroforese capilar P/ACE-MQD com detectores espectrofotométricos diode array (PDA) e por filtro. Foram utilizados capilares de sílica fundida (Polymicro), com diâmetro interno de

50 μ m, externo de 375 μ m, com capilar de 60 cm com janela para o detector a 49,5 cm da extremidade.

Foram preparadas soluções estoques de cada metal a partir de seus respectivos sais com uma concentração de 100 mg/L do metal, utilizando sulfato de cobre pentaidratado (Carlo Erba), sulfato de manganês pentaidratado (J.T.Baker), nitrato de zinco hexahidratado (Vetec), cloreto de cádmio.2,5H₂O (Nuclear) e sulfato ferroso amoniacal (Carlo Erba). Também foram preparadas soluções estoques dos ligantes orto-fenantrolina (o-phen) 11 mmol/L e DTPA 50 mmol/L. Solução estoque de hidroxilamina 1450 mmol/L, fenol 5mmol/L para ser utilizado como marcador de EOF, pH abaixo de 9,98. Solução estoque de nitrato de potássio 100 mmol/L para ajuste da força iônica e CTAB 50 mmol/L para inversão do fluxo eletrosmótico. As soluções de trabalho foram preparadas a partir das soluções estoques, por diluição.

Foram avaliados os efeitos do pH, utilizando tampão acetato 0,2 mmol/L pH 4, tampão bicarbonato 0,2 mmol/L pH 6,5 e tampão borato 0,2 mmol/L pH 9, todos com a força iônica corrigida com nitrato de sódio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foram estudados os complexos com 1,10 fenantrolina, com detecção em 265 nm. Após alguns estudos, a melhor condição de separação foi com 20 kV de tensão, porém em uma solução contendo ferro, cádmio, manganês, zinco e cobre, foram observados apenas picos de zinco, cobre e ferro em tempos entre 5,5 e 8,2 minutos. Ainda que a o-phen seja interessante devido aos grupos cromóforos e tenha apresentado bons resultados, optou-se por estudar o DTPA, pois este composto é muito utilizado para extração de metais em solos o que facilitaria a marcha analítica (RAIJ, *et al.*,2001).

O DTPA é um ligante octadentado, sendo uma poderosa base de Lewis formando complexos bastante estáveis, sendo considerado um dos melhores agentes quelantes, este composto possui cinco grupos carboxilatos cujos pKas são (-0,1; 0,7; 1,6; 2; 2,6) e três grupos amínicos pKas (4,3; 8,6; 10,5).

Como se observa na Figura 7 o DTPA possui várias espécies carregadas, e o pH pode influenciar muito na formação de complexos, pHs mais altos favorecem a formação de complexos mais estáveis. Com a figura 6 e 7 e as equações de equilíbrio ácido base verifica-se que a partir do pH 2 as espécies formadas são carregadas negativamente, então para os estudos envolvendo este ligante as corridas foram realizadas no modo reverso, ou seja, detector no ânodo, sendo que o DTPA forma complexos com o íon metálico com uma razão de 1:1.

Foram estudados os efeitos do pH (4,0; 6,0 e 9,0) e da tensão aplicada. Com o aumento do pH e da tensão aumenta a diferença entre os tempos de migração dos complexos de zinco, cobre e ferro(II).

A curva analítica para o zinco, por exemplo, apresentou uma sensibilidade analítica de 0,819 L/mg, com coeficiente de determinação de 0,9990, considerando-se a área corrigida como resposta analítica.

Foi também avaliada a alteração do fluxo eletrosmótico com o uso de CTAB 0,5 mmol/L no eletrólito. Nessa condição, entretanto, não foi possível observar o pico do complexo de zinco. Serão utilizados aditivos visando alterar a mobilidade eletroforética do complexo.

A baixa absorção do sinal do complexo de manganês é uma limitação para sua detecção, de maneira que está sendo estudada a sua oxidação para Mn(III), cujo complexo poderá apresentar uma absorvidade molar mais elevada.

CONCLUSÕES

Foi realizado um estudo sobre complexos de metais com 1,10 fenantrolina e DTPA em eletroforese capilar visando a determinação analítica desses metais biodisponíveis em solo. O uso do DTPA é mais promissor, uma vez que também é usado na etapa de extração desses metais nas amostras e até o momento foi possível separar zinco, cobre e ferro. Outros ligantes serão estudados visando uma maior sensibilidade analítica para outros metais de interesse.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B. J. *Heavy metals in soil*. Ed 2 Chapman & Hill, 1995, pp567.

MOTOMIZU, S.; TAKAYANAGI, T. *Analytical Sciences*, 18, 1021-1025, 2002.

PADARAUSKAS, A. and POZDNIAKOVA, S. *Analyst.*, 123, 1497-1500, 1998.

RAIJ, J.C. de A.; CANTARELLA, H. e QUAGGIO, J.A. *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001.

THREEPROM, J.. *Analytical Sciences*, 22, p. 1179-1184, 2006.

AGRADECIMENTOS

FAPESP, CNPq e FAEP/UMC.