

## I-035 - COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS ERIOCROMO DE CIANINA R E ICP-OES PARA DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO EM ÁGUA BRUTA

**Guilherme Augusto Rodrigues Rosa** <sup>(1)</sup>

Engenheiro Químico pela Universidade do Vale do Paraíba. Técnico da SABESP-São José dos Campos.

**José Aparecido de Oliveira Lemes** <sup>(1)</sup>

Técnico Químico pelo Colégio Técnico. Técnico da SABESP-São José dos Campos.

**Rivelino Ferreira Carvalho** <sup>(1)</sup>

Técnico Químico pelo Colégio Técnico. Técnico da SABESP-São José dos Campos.

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Rua Paulo Setúbal, 19 – Vila Adyanna – São José dos Campos - SP - CEP: 12245-460 - Brasil - Tel: (12) 3904-3269 - e-mail: [garrosa@sabesp.com.br](mailto:garrosa@sabesp.com.br)

### RESUMO

Água bruta é o nome utilizado para água sem tratamento podendo ser de origem subterrânea (poços, minas, etc.) ou superficial (rios, lagos, etc.), esta última apresenta a característica de possuir interferentes químicos na forma dissolvidos e/ou combinados que podem dificultar a obtenção de resultados reais nas análises. Para determinação do alumínio foram usadas amostras de água bruta de rios da região do Vale do Paraíba (SP) e água de lavagem de filtro de uma estação de tratamento, e executados os métodos Eriocromo de Cianina R e espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) para a quantificação.

O método Eriocromo de Cianina R é muito utilizado para determinação de alumínio em água em virtude do seu baixo custo e menor tempo de preparação de amostra, se comparado ao método de ICP-OES, porém a análise requer muitos cuidados devidos aos interferentes, principalmente não dissolvidos, que podem dificultar na reação de formação do complexo que quantifica o alumínio presente.

Sendo assim, este trabalho explana sobre o estudo realizado para comparação entre os dois métodos mencionados, com o objetivo de definir o procedimento mais adequado para o tratamento de amostras de água com materiais particulados.

Como resultado, foi possível verificar que o método espectrofotométrico por Eriocromo de Cianina R não é eficiente para analisar água com materiais particulados, pois não foi possível recuperar o padrão adicionado à amostra e os resultados foram inferiores aos encontrados pelo método de ICP-OES.

**PALAVRAS-CHAVE:** Determinação de alumínio, Água bruta, Método ICP-OES, Método Eriocromo de Cianina R.

### INTRODUÇÃO

O alumínio é o elemento metálico mais abundante da crosta terrestre. Sua leveza, condutividade elétrica, resistência à corrosão e baixo ponto de fusão lhe conferem uma multiplicidade de aplicações como: embalagens, construção civil, indústrias de bens de consumo, transmissão elétrica, recipientes criogênicos e transporte (especialmente nas soluções de engenharia aeronáutica) <sup>[2]</sup>.

A ocorrência de alumínio em águas naturais é controlada pelo pH e por partículas minerais muito finamente suspensas. O cátion  $Al^{3+}$  predomina em pH inferior a 4. Acima do pH neutro, a forma dissolvida predominante é  $Al(OH)_4^-$ . O alumínio não é essencial para plantas e animais. Concentrações superiores a 1,5 mg/L constituem um perigo de toxicidade no ambiente marinho e níveis inferiores a 200  $\mu g/L$  apresentam um risco mínimo. A possibilidade de uma ligação entre níveis elevados de alumínio nos tecidos cerebrais e doença de Alzheimer tem sido levantada <sup>[1]</sup>, por esse motivo, o monitoramento quantitativo de alumínio em água bruta é de grande importância, pois o alumínio de origem natural ou o descarte irregular de resíduos industrial em água pode impactar no tratamento das estações de tratamento de água que utilizam sulfato ou outros derivados de alumínio, ocasionando uma dosagem superior a permitida pela legislação para esse metal.

Tendo em vista o risco à saúde, o presente trabalho contém estudos realizados no laboratório de controle sanitário, em São José dos Campos/São Paulo, o qual se observou que os resultados obtidos não se repetiam quando comparado os diferentes métodos para determinação de alumínio em água bruta. Nos ensaios

colorimétricos os resultados se apresentaram aquém dos encontrados nos ensaios por espectroscopia de emissão óptica, assim como nas amostras com adição de padrão.

Para o trabalho foram coletadas amostras do rio Paraíba do Sul nas cidades de São José dos Campos e Pindamonhangaba, também foram coletadas amostras da lavagem de filtro da estação de tratamento de água (ETA) de Taubaté, as quais foram adicionadas padrões de alumínio para avaliar a recuperação dos mesmos na amostra, também foram utilizados padrões de alumínio como controle de qualidade, para verificar as condições dos equipamentos. Os ensaios foram realizados utilizando os equipamentos espectrofotômetro DR5000 – HACH e ICP-OES 7300DV – Perkin Elmer.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### *Método de determinação por ICP-OES (Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente)*

Para a determinação do elemento alumínio por ICP-OES, foi utilizado o espectroscópio Perkin Elmer, modelo Optima 7300DV. Foram coletadas amostras de água bruta do rio Paraíba do Sul, nas cidades de Pindamonhangaba e São José dos Campos, e amostras da lavagem do filtro da ETA da cidade de Taubaté; as amostras foram analisadas em replicata e fortificadas (Spike) com padrão marca *Accustandard* de alumínio nas concentrações (mg/L): 0,20; 0,25; 0,50; 1,0, e na preparação foi utilizado uma alíquota de 45mL das amostras e adicionado 3mL de HCl p.a. (marca Merck) e 2mL de HNO<sub>3</sub> p.a. (marca Merck); feito isso, as amostras foram levadas ao digestor por fonte de microondas da marca CEM II / Mars – Xpress, com 1600W de potência, à 170° C por 10 minutos. Após a digestão, as amostras foram inseridas no ICP, através do software WinLab32, juntamente com uma prova em branco, com os padrões *accustandard* para calibração nas concentrações (mg/L) de 0,01; 0,05; 0,10; 0,50; 1,00; 2,00 e com os padrões *accustandard* para verificação da precisão do ensaio nas concentrações (mg/L) de 0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 1,00. A metodologia de análise por ICP consiste em um fluxo de Argônio ionizado por um campo de radiofrequência oscilando a 27,1 MHz. Este campo é indutivamente acoplado ao gás ionizado por uma bobina refrigerada a água que envolve uma "tocha" de quartzo que suporta e confina o plasma. Um aerossol da amostra é gerado em um nebulizador apropriado e uma câmara de pulverização e é carregada para dentro do plasma através de um tubo injetor localizado dentro da tocha. O aerossol da amostra é injetado diretamente dentro do ICP, sujeitando os átomos constituintes a temperaturas de cerca 6000 a 8000 K. Isto resulta em dissociação quase completa das moléculas, é conseguida uma redução significativa nas interferências químicas. A alta temperatura do plasma excita eficientemente a emissão atômica. A ionização de uma elevada percentagem de átomos produz espectros de emissão iônica (Al – 396,153 nm). O ICP proporciona uma fonte opticamente "fina" que não está sujeita a auto-absorção, exceto em concentrações muito elevadas. A excitação eficiente proporcionada pelo ICP resulta em baixos limites de detecção para muitos elementos <sup>[1]</sup>.

As interferências químicas são causadas pela formação de compostos moleculares, efeitos de ionização e efeitos termoquímicos associados à vaporização e atomização da amostra no plasma. Normalmente, estes efeitos não são pronunciados e podem ser minimizados pela seleção cuidadosa das condições de funcionamento (potência incidente, posição de observação do plasma, etc.). As interferências químicas são altamente dependentes da matriz da amostra e do elemento de interesse <sup>[1]</sup>.

### *Método de determinação por Eriocromo de Cianina R*

Para a determinação do elemento alumínio pelo corante Eriocromo de Cianina R, foi utilizado o espectrofotômetro Hach, modelo DR 5000. As amostras foram fortificadas (Spike) com padrão *accustandard* de alumínio nas concentrações (mg/L) de 0,20; 0,25; 0,50; 1,0, e na preparação foi pipetado alíquotas de 25 mL da amostra em balão volumétrico de 50 mL (foi pipetado alíquotas em duplicata das amostras para serem utilizadas como branco para compensar a cor e turbidez da amostra), e adicionado 1,0 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02N (marca J T Baker), 1,0 mL de EDTA 0,01M (marca Merck) nas alíquotas identificadas como branco, 1,0 mL de ácido ascórbico (marca Synth), 10,0 mL de solução buffer pH 6,0, 5,0 mL de solução Eriocromo de Cianina R (marca Vetec) e foi avolumado a 50 mL com água deionizada. Foram utilizadas soluções padrão *accustandard* para calibração nas concentrações (mg/L) de 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 soluções padrões *accustandard* para verificação da precisão do ensaio nas concentrações (mg/L) de 0,06; 0,12; 0,20 e uma prova em branco. Nesta metodologia a solução de alumínio tamponada a um pH de 6,0 produz um complexo vermelho a rosa que apresenta uma absorção máxima a 535 nm. A intensidade da cor desenvolvida é

influenciada pela concentração de alumínio, tempo de reação, temperatura, pH, alcalinidade e concentração de outros íons na amostra. Para compensar cor e turvação, o alumínio, numa porção da amostra, é complexado com EDTA para proporcionar um branco <sup>[1]</sup>.

A interferência do ferro e manganês, dois elementos comumente encontrados na água quando o alumínio está presente, é eliminada pela adição de ácido ascórbico. O intervalo ótimo de alumínio está entre 20 e 300 µg/L, mas pode ser prolongado para cima pela diluição da amostra <sup>[1]</sup>.

Os erros negativos são causados tanto pelo fluoreto como pelos polifosfatos. Quando a concentração de fluoreto é constante, o erro percentual diminui com quantidades crescentes de alumínio. Uma vez que a concentração de flúor é frequentemente conhecida ou pode ser determinada prontamente, podem obter-se resultados bastante precisos adicionando a quantidade conhecida de fluoreto a um conjunto de padrões. Uma correção mais simples pode ser determinada a partir da família de curvas de correção para estimativa de alumínio na presença de fluoreto. Um procedimento é dado para a remoção de interferência complexa de fosfato. O ortofosfato em concentrações inferiores a 10mg/L não interfere. A interferência causada por pequenas quantidades de alcalinidade é removida acidificando a amostra apenas para além do ponto de neutralização do laranja de metila. O sulfato não interfere até uma concentração de 2000mg/L <sup>[1]</sup>.

## RESULTADOS OBTIDOS

### *Estudos preliminares*

Foram coletadas duas amostras de água bruta de rio no dia 05/12/2015 as 14h00min e analisadas no mesmo dia.

Também foram coletados e analisados, em datas diferentes, amostras de rotina do laboratório procedentes da captação do rio Paraíba do Sul.

Foi aplicado o cálculo de diferença percentual entre os métodos/duplicata (equação 1) a partir dos resultados encontrados na Tabela 1 e Tabela 2, e assim é possível comparar os dois métodos de análise do elemento alumínio para amostras de água bruta.

Como referência o laboratório utiliza os seguintes parâmetros de controle:

Para amostras em duplicata, são adotados como limites de controle o desvio padrão relativo igual a 5% (Limite de Alerta) e 10% (Limite de Controle) <sup>[1]</sup>;

Para amostras fortificadas (Spike), são adotados os limites de 90 a 110% (Limite de Alerta) e 80 a 120% (Limite de Controle) de recuperação do padrão adicionado <sup>[1]</sup>;

Para o cálculo da Diferença Percentual entre os Métodos/Duplicata (%D) foi utilizada a fórmula <sup>[1]</sup>:

$$\%D = \frac{A - B}{A} \times 100 \quad \text{equação (1);}$$

**Obs.:** Para a equação 1 o resultado ideal é igual ou próximo a 0,0 (zero).

**Tabela 1: Resultados obtidos pelos métodos ICP-OES e Eriocromo de Cianina R.**

AMOSTRA (ÁGUA BRUTA)	ICP-OES (mg/L)	ERIOCROMO DE CIANINA R (mg/L)	DIFERENÇA PERCENTUAL ENTRE OS MÉTODOS/DUPLICATA (%D)
Branco de laboratório	- 0,0003	0,018	-----
C.Q. 0,10 mg/L	0,1132	-----	-----
C.Q. 0,05 mg/L	0,0660	-----	-----
C.Q. 0,06 mg/L	-----	0,068	-----
C.Q. 0,12 mg/L	-----	0,123	-----
Amostra 1	0,9704	0,280 *	<b>71,1%</b>
		0,023 **	<b>97,6%</b>
Replicata Amostra 1	0,9846 (DPR = 1,45%)	0,270 * (DPR = 3,64%)	<b>72,6%</b>
Amostra 2	0,9774	0,350 *	<b>64,2%</b>
Replicata Amostra 2	0,9651 (DPR = 1,27%)	0,360 * (DPR = 2,68%)	<b>62,7%</b>
Spike 0,10 mg/L Amostra 1	-----	0,420 * (Spike = 70%)	-----
Spike 0,50 mg/L Amostra 1	1,494 (Spike = 104,72%)	0,590 * (Spike = 62%)	<b>60,5%</b>

**Legenda:**  
 “C.Q.” – Padrão de Controle de Qualidade;  
 “DPR” – Desvio Padrão Relativo;  
 “Spike” – Amostra fortificada;  
 \* Amostra diluída 10 vezes;  
 \*\* Amostra sem diluição.

**Tabela 2: Comparações entre amostras de rotina do laboratório**

DATA	AMOSTRA	ICP-OES (mg/L)	ERIOCROMO DE CIANINA R (mg/L)	DIFERENÇA PERCENTUAL ENTRE OS MÉTODOS/DUPLICATA (%D)
13/02/2016	5864	1,14	0,20	<b>82,5%</b>
14/04/2016	11852	2,78	0,38	<b>86,3%</b>
26/08/2016	26623	2,79	0,40	<b>85,7%</b>
26/08/2016	26624	0,77	0,25	<b>67,5%</b>
01/09/2016	26977	1,23	0,23	<b>81,3%</b>

Através dos resultados obtidos, ambos os métodos apresentaram porcentagens abaixo do *Limite de Alerta* estatístico, demonstrando que não há variação significativa entre as leituras de amostras analisadas em replicata.

Para amostra com fortificada, o método de determinação de Alumínio por ICP-OES apresentou percentagem de recuperação do padrão adicionado igual a 104,72%, portanto dentro a faixa adotada como Limite de Alerta estatístico, demonstrando a precisão e confiabilidade do método, já pelo método colorimétrico não houve a recuperação do padrão adicionado (70% e 62%) dentro a faixa adotada como Limite de Controle, demonstrando que tal método não possui a precisão e/ou confiabilidade quando aplicado à água bruta.

Pelo cálculo de diferença percentual entre os métodos, pôde se observar que houve uma diferença em torno de 80% entre os resultados obtidos pela análise por ICP-OES e a análise por Eriocromo de Cianina R (valor ideal próximo de zero).

*Estudos Complementares*

Foram coletadas amostras da lavagem do filtro da ETA de Taubaté/SP no dia 02/05/2017 e analisadas dia 19/05/2017 pelo método ICP e dia 20/05/2017 pelo método colorimétrico, obtendo os resultados conforme Tabela 3:

**Tabela 3: Comparações entre os métodos para amostras de água de lavagem de filtro de ETA**

AMOSTRA	ICP-OES (mg/L)	ERIOCROMO DE CIANINA R (mg/L)	DIFERENÇA PERCENTUAL ENTRE OS MÉTODOS/DUPLICATA (%D)
14578	38,63	13,50	<b>65,1 %</b>
14579	38,37	15,20	<b>60,4 %</b>
14580	21,89	8,84	<b>59,6 %</b>
14581	11,07	7,44	<b>32,8 %</b>
14583	7,22	3,84	<b>46,8 %</b>

Assim como no ensaio demonstrado na tabela 2, as comparações realizadas com uma amostra com resíduos de lavagem de filtro (amostra com material particulado e alto teor de alumínio) apresentaram grande variação entre os valores encontrados, com os resultados do método Eriocromo muito inferiores ao método ICP-OES.

Para as amostras coletadas do rio Paraíba do Sul das cidades de Pindamonhangaba e São José dos Campos no dia 08/05/2017, foi realizada análises (19/05/2017) em replicatas e, através da média das leituras, foi possível determinar a recuperação do padrão adicionado como mencionado nas Tabelas 4 e 5.

**Tabela 4: Replicadas das amostras 14543 e 14563 – Eriocromo de Cianina R**

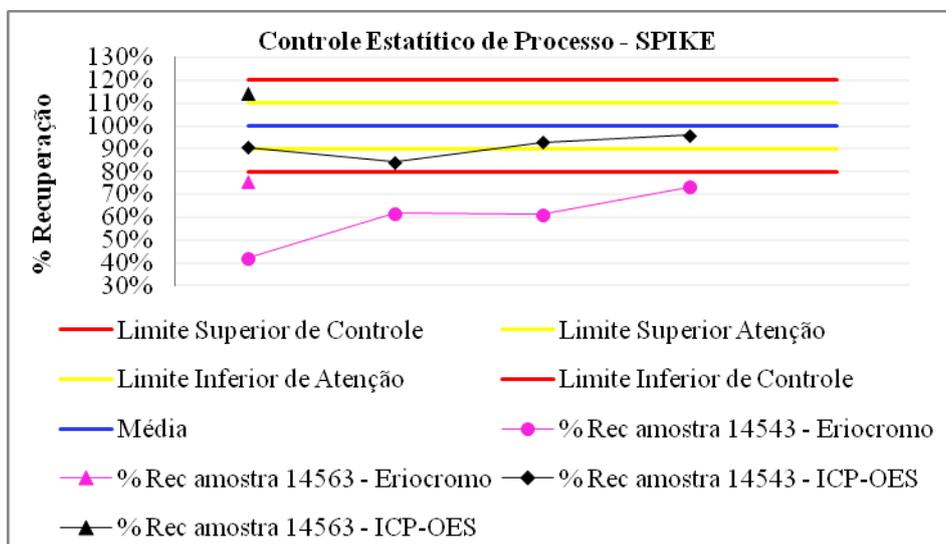
AMOSTRA	CONC. SPIKE (mg/L)	RESULTADOS					MÉDIA	DESVIO PADRÃO	SPIKE (%)
		1°	2°	3°	4°	5°			
<b>14543</b>	-----	0,015	0,014	0,015	0,014	0,017	<b>0,015</b>	0,00122	-----
	0,20	0,092	0,081	0,080	0,087	0,081	<b>0,0842</b>	0,00517	<b>42,10 %</b>
	0,25	0,150	0,155	0,154	0,158	0,154	<b>0,1542</b>	0,00286	<b>61,68 %</b>
	0,50	0,303	0,304	0,302	0,309	0,313	<b>0,3062</b>	0,00466	<b>61,24 %</b>
	1,00	0,607	0,740	0,725	0,725	0,761	<b>0,7314</b>	0,02475	<b>73,14 %</b>
<b>14563</b>	-----	0,015	0,015	0,011	0,016	0,014	<b>0,0142</b>	0,00119	-----
	0,30	0,224	0,227	0,228	0,229	0,226	<b>0,227</b>	0,0019	<b>75,70 %</b>

**Tabela 5: Replicadas das amostras 14543 e 14563 – ICP-OES**

AMOSTRA	CONC. SPIKE	RESULTADOS			MÉDIA	DESVIO PADRÃO	SPIKE (%)
		1°	2°	3°			
<b>14543</b>	-----	0,4016	0,3791	0,4029	<b>0,3945</b>	0,0134	-----
	0,20 mg/L	0,5915	0,5636	0,5719	<b>0,5757</b>	0,0143	<b>90,60 %</b>
	0,25 mg/L	0,6004	0,6078	0,6056	<b>0,6046</b>	0,0038	<b>84,04 %</b>
	0,50 mg/L	0,8503	0,8643	0,8631	<b>0,8592</b>	0,0078	<b>92,94 %</b>
	1,00 mg/L	1,3775	1,3284	1,3538	<b>1,3532</b>	0,0246	<b>95,87 %</b>
<b>14563</b>	-----	0,4147	0,4073	0,3987	<b>0,4069</b>	0,0080	-----
	0,30 mg/L	0,8957	0,6906	0,6613	<b>0,7492</b>	0,1277	<b>114,10 %</b>

Comparando as tabelas 4 e 5, o desvio padrão calculado apresentou resultados semelhantes para os dois métodos, porém a recuperação do padrão adicionado foi eficiente em todas as amostras descritas na tabela 5, com os resultados dentro do limite de variação aceitável de 80 a 120 %, ao contrário dos valores encontrados na tabela 4.

O gráfico apresentado na Figura 1 ilustra os valores encontrados da recuperação do Spike (tabela 4 e 5) plotados na carta de controle e comparando ambos os métodos, com os resultados na cor preta para análise por ICP-OES e na cor rosa para análise por eriocromo de cianina R.



**Figura 1: Gráfico do controle estatístico de processo da recuperação do padrão adicionado às amostras**

Através da média calculada (tabela 4 e 5) foi possível calcular a diferença percentual entre os métodos, conforme apresentado na tabela 6.

**Tabela 6: Comparações entre as médias das amostras 14543 e 14563**

AMOSTRA	ICP-OES (mg/L)	ERIOCROMO DE CIANINA R (mg/L)	DIFERENÇA PERCENTUAL ENTRE OS MÉTODOS/DUPLICATA (%D)
Branco de laboratório	- 0,0011	0,000	-----
C.Q. 0,05 mg/L	0,0475	-----	-----
C.Q. 0,10 mg/L	0,1080	-----	-----
C.Q. 0,20 mg/L	0,2060	0,202	-----
C.Q. 0,50 mg/L	0,4981	-----	-----
C.Q. 1,00 mg/L	1,0148	-----	-----
14543	0,3945	0,015	<b>96,2 %</b>
14543 + 0,20 (Spike)	0,5757	0,0842	<b>85,4 %</b>
14543 + 0,25 (Spike)	0,6046	0,1542	<b>74,5 %</b>
14543 + 0,50 (Spike)	0,8592	0,3062	<b>64,4 %</b>
14543 + 1,00 (Spike)	1,3532	0,7314	<b>46,0 %</b>
14563	0,4069	0,0142	<b>96,5 %</b>
14563 + 0,30 (Spike)	0,7492	0,227	<b>69,7 %</b>

Assim como nos ensaios anteriores, as comparações entre as médias das amostras 14543 e 14563, com e sem adição de padrão, também se mostrou com grande variação, ainda que os resultados dos controles de qualidade utilizados estejam com os valores dentro dos limites de controle aceitáveis.

## **CONCLUSÕES**

Tendo em vista os controles de qualidade inseridos durante a análise, para ambos os métodos, e comparando a diferença entre os resultados das amostras analisadas, no qual os resultados obtidos pelo método de Eriocromo de Cianina R se mostraram muito aquém dos resultados encontrados pelo método de ICP-OES, conclui-se que para amostras de água bruta o reagente Eriocromo de Cianina R não reage com todo alumínio presente e conseqüentemente não há a formação do complexo indicador, o que torna o método ineficaz para determinação de amostras com presença de alumínio insolúvel.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. APHA (2012). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 22<sup>nd</sup> ed. Washington;
2. Wikipédia, Alumínio. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Alum%C3%ADnio>>. Acesso em 22 de maio de 2017;