

Universidade Federal de Pelotas (UFPel)
Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos (CCQFA)
Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)



Dissertação

Desenvolvimento de método para determinação de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, V, Ni e Zn em amostras de lodo de estação de tratamento de água por MIP OES após a digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo

Natiele Kleemann

Pelotas, 2017.

Natiele Kleemann

Desenvolvimento de método para determinação de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, V, Ni e Zn em amostras de lodo de estação de tratamento de água por MIP OES após a digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química (ênfase em Química Analítica).

Orientador: Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro

Co-Orientador: Dr. Adilson Luís Bamberg

Pelotas, 2017.

Natiele Kleemann

Desenvolvimento de método para determinação de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, V, Ni e Zn em amostras de lodo de estação de tratamento de água por MIP OES após a digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e Alimentos, Universidade Federal de Pelotas

Data da Defesa: 02 de agosto de 2017.

Banca examinadora:

.....
Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro (Orientador - UFPel)

.....
Prof. Dra. Clarissa Marques Moreira dos Santos – UFPel

.....
Dra. Daiane Placido Torres - EMBRAPA

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal de Pelotas (UFPel), pela possibilidade de realização deste trabalho.

Agradeço à Embrapa e aos que trabalharam para o desenvolvimento do projeto, à FAPEG e CORSAN pelo apoio financeiro.

Agradeço a Deus, por todas as bênçãos concedidas e que me acompanha em toda a caminhada até aqui.

Agradeço a minha família por estar presente em todos os momentos da minha vida e por me ensinar a sempre ir em busca dos meus objetivos.

Ao meu grande companheiro, Alfredo Freitas Satta Alam, por me incentivar sempre, pela compreensão e por estar ao meu lado em todos os momentos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro, pela oportunidade concedida e pela confiança depositada em mim para a realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador Dr. Adilson Luís Bamberg, pelos incentivos e por todos os ensinamentos transmitidos a mim durante este período e por não medir esforços para me ajudar em todos os momentos. Muito obrigada!

À Dra. Daiane Placido Torres, por todo o conhecimento que foi compartilhado comigo, por estar presente em todos os momentos deste trabalho, contribuindo com muita sabedoria em todas as etapas. Muito obrigada!

Aos colegas de laboratório, pela ajuda em todos os momentos, pela amizade e bons momentos vividos neste período.

Por fim, a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, meu eterno agradecimento.

RESUMO

Título: Desenvolvimento de método para determinação de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, V, Ni e Zn em amostras de lodo de estação de tratamento de água por MIP OES após a digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo

Autora: Natiele Kleemann

Orientador: Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro

Co-orientador: Dr. Adilson Luís Bamberg

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um método de preparo de amostra de lodos de estação de tratamento de água (LETA), através de um sistema semi fechado de digestão ácida com dedo frio para determinação de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, V, Ni e Zn por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES). Foram estudadas amostras de três estações de tratamento, com características diferentes entre si. O preparo de amostra no sistema de refluxo foi otimizado, pelo emprego de ferramentas estatísticas, estabelecendo as seguintes condições de compromisso: 250 mg de amostra de LETA (previamente seca e homogeneizada), 5 mL de HNO₃, 1 mL de H₂SO₄, aquecimento a 225°C por 150 minutos usando 1% de LaCl₃ e 0,1% de CsCl, como supressor de ionização. Para investigar a concentração dos analitos nos sólidos remanescentes, após a digestão ácida no sistema de refluxo com dedo frio (provavelmente silicato), a solução foi transferida para um tubo de polipropileno e adicionado 1 mL de HF, para a digestão em banho ultrassônico. Desta forma pôde-se verificar a eliminação do precipitado, entretanto constatou-se que todos analitos foram extraídos quantitativamente a partir das amostras durante a primeira etapa do procedimento de digestão sem a etapa do ultrassom. A exatidão do método foi assegurada através da aplicação em material de referência certificada de sedimento (NIST 1646a) e pela técnica de adição de analito.

Adicionalmente ao desenvolvimento destes métodos, avaliou-se também a disponibilidade dos elementos supracitados em extrato solubilizado dos LETAs sob investigação, para o qual foi utilizado método recomendado pela norma ABNT NBR 10006:2004, para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, e posteriormente, o método US EPA 3010a, para digestão

ácida de amostras aquosas e extratos para metais totais por análise por F AAS e ICP. Constatou-se que os teores disponíveis destes elementos no extrato solubilizado foram mais altos que os limites máximos permitidos para Al, Fe e Mn pela norma para classificação de resíduos sólidos, ABNT NBR 10004:2004, classificando-o como resíduo não perigoso e não inerte. Foi avaliada então, a possibilidade de imobilização destes elementos a partir do método de calagem, comumente utilizado para aumentar o pH de solos com finalidade agrícola, e assim diminuir a disponibilidade destes elementos. Foram utilizados diferentes proporções de LETA e calcário em incubação por 28 dias, e observou-se que houve redução das concentrações disponíveis desses três elementos, ainda que somente para uma amostra, em apenas uma combinação de LETA e calcário, o teor de Al atingiu os limites exigidos pela norma ABNT NBR 10004:2004. Em todas as condições estudadas, os teores de Fe e Mn estiveram acima do permitido pela mesma norma. Além disso, foi avaliada a concentração destes elementos em quatro solos com representatividade no Rio Grande do Sul, os quais foram submetidos ao ensaio para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, conforme a ABNT NBR 10006:2004, posterior digestão ácida conforme US EPA 3010a, e constatou-se que em alguns tipos de solos, os teores disponíveis de Al, Fe e Mn ficam acima do nível permitido na norma ABNT NBR 10004:2004, o que também classificaria esses solos como não perigosos e não inertes, assim como os LETAs. Sendo assim, é importante considerar que, para a utilização de LETA em solo agrícola, deve-se avaliar também o solo em que este será aplicado, a fim de verificar os teores de elementos potencialmente tóxicos que ambos poderão disponibilizar para a planta e assim, encontrar soluções que permitam a correção da mistura como um todo.

Palavras-Chave: Lodo de Estação de Tratamento de Água; Digestão Ácida com Sistema de Refluxo; Dedo frio; Metais; MIP OES; Aplicação agrícola.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Dissertação de Mestrado em Química
Pelotas, agosto de 2017.

ABSTRACT

Title: Method development for the determination of Al, Ca, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, V, Ni and Zn in Drinking Water Treatment Sludge samples by MIP OES following cold finger-reflux acid digestion

Author: Natiele Kleemann

Academic Supervisor: Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro

Academic Co-supervisor: Dr. Adilson Luís Bamberg

This study presents the method development for sample preparation of Drinking Water Treatment Sludge (DWTS) samples, through decomposition in semi closed digestion system with cold finger for the determination of Al, Ca, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, V, Ni and Zn by microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES). This system was used to decompose three different DWTS samples, with different characteristics. Sample preparation using the cold-finger reflux system was optimized by using statistical tools, being the compromise conditions sample mass of 250 mg, 5 mL of HNO₃, 1 mL of H₂SO₄, and heat at 225 °C for 150 minutes, using 1% of LaCl₃ and 0,1% of CsCl, as ionization buffer solution. To ensure sample mineralization and investigate the concentration of the analytes in the remaining precipitate after acid digestion in semi closed system with cold finger and reflux (a silicate-like solid), the sample was transferred to a polypropylene tube and 1 mL of HF was added to it for an ultrasonic (US) bath digestion step. It was possible to verify the mineralization of the precipitate, although all analytes were extracted during the first step of the digestion procedure, without the US step with HF. The accuracy of the method was ensured through the use of a sediment certified reference material (NIST 1646a), the standard addition technique.

Additionally, the availability of these elements in solubilized extracts of the DWTS samples were evaluated, following the norm NBR 10006:2004, to obtain the solubilized solid waste extract, and afterwards the solubilized extracts were digested according to the US EPA 3010a method (acid digestion of aqueous samples and extract for total metals for analysis by FLAA and ICP

spectroscopy). This experiment showed that the available levels of these elements are higher than the maximum levels allowed for Al, Fe and Mn in the norm ABNT NBR 10004:2004 (Classification of solid residues), in order to classify the DWTS as an non-hazardous and inert waste. Thereafter, the possibility of immobilization of these elements from the liming method was evaluated, widely used to increase pH of agricultural soils, and thus to reduce the availability of these elements. For that, different proportions of DWTS and limestone were used, for 28 days of incubation. The outcome from this experiment was the reduction of the available concentrations of Al, Fe and Mn, although just for one sample, the concentration of Al decreased until the limits of the norm NBR 10004:2004. For all sample the concentration of Fe and Mn did not reach the desirable limits, required by the norm NBR 10004:2004 in order to classify the DWTS as an non-hazardous and inert waste. In addition, the available concentration of these elements in four soils, from the state of Rio Grande do Sul was also evaluated, which were undergone assay for obtaining of solubilized extract of solid waste according to the norm ABNT NBR 10006:2004 and then digested according US EPA 3010a method, and for some of the evaluated soils, the contents of Al, Fe and Mn were above the maximum level of the norm NBR 10004:2004, which classifies these soils as non-hazardous and non-inert, just like the DWTSs. Therefore, for the DWTS usage in agricultural soils, one must first evaluate the soil itself, in order to verify the levels of potentially toxic elements that both, soil and DWTS, might make available to the plants and therefore, find the adequate and safe proportion of the soil of interest and the DWTS.

Key words: Drinking Water Treatment Sludge; Acid Digestion with Reflux System; Cold finger; Metals; MIP OES; Agricultural application.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Master Dissertation in Chemistry
Pelotas, august, 2017.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tubo digestor com dedo frio. Adaptado de Ferreira, 2013. (a) Dedo Frio; (b) Tubo de digestão; (c) Sistema acoplado.	11
Figura 2. Tubo digestor com sistema de refluxo e dedo frio com circulação de água utilizado no presente trabalho. Adaptado de Oreste ¹ , 2013.	13
Figura 3. Sistema de digestão ácida com dedo frio e sistema de refluxo, desenvolvido no Laboratório de Metrologia Química da UFPel	14
Figura 4. Esquema de funcionamento da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES) (AGILENT, 2011).	17
Figura 5. Espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas – MIP OES, Agilent 4200.	23
Figura 6. Câmara de nebulização de vidro.	23
Figura 7. Câmara de nebulização de PTFE.	23
Figura 8. Vista da tocha - MIP OES, Agilent 4200.	23
Figura 9. A) Diagrama esquemático do sistema de dedo frio com resfriamento, acoplado aos tubos digestores de vidro. 1: entrada água; 2: saída de água; 3: Tampa de Teflon [®] ; 4: saída para gases; 5: tubo de reação. B) Imagem real do sistema de dedo frio (ORESTE ^A et. al., 2013).	29
Figura 10. Otimização do volume de HNO ₃ para a digestão de amostras de LETA no sistema de dedo frio sob refluxo para determinação de Al, Fe, Mg e Mn por MIP OES. Condições: massa de amostra de 250 mg; temperatura do bloco digestor de 200 °C e tempo de digestão de 2 h.	32
Figura 11. Otimização dos volumes de ácidos nítrico e sulfúrico para a digestão de amostra de mix de LETA no sistema de dedo frio sob refluxo para as variáveis-resposta Al, Fe, Mg e Mn.	33
Figura 12. Diagrama de Pareto para Al (A), Ca (B), Cr (C), Fe (D), K (E), Mg (F), Mn (G) e V (H) a um nível de confiança de 95%, gerado a partir do DCCR para mix de LETA e leitura por MIP OES	37
Figura 13. Gráficos de superfície de resposta para temperatura (°C) x HNO ₃ (%) x intensidade de emissão do analito em amostra de mix de LETA digerida	

no sistema de dedo frio sob refluxo e leitura por MIP OES. (A) Ca, (B) Cr, (C) Fe, (D) Mg, (E) Mn e (F) V.....	40
Figura 14. Amostras do mix de LETA resultantes da digestão ácida das amostras de LETA no sistema de dedo frio sob refluxo. (A) Amostra após digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo seguido da etapa de ultrassom com adição de HF, e (B) amostra após a digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo (sem US).	43
Figura 15. Comparação dos métodos de digestão ácida no sistema de dedo frio sob refluxo, com e sem etapa adicional no ultrassom após adição de HF, para determinação de Al e Fe (A), K e Mg (B), Ca e Mn (C), Zn, Cr, V e Cu (D) nas amostras de LETA RG, LETA SM e LETA GR. * Não há diferença estatisticamente significativa entre os resultados obtidos pelos dois métodos. 45	
Figura 16. Comparação dos métodos de digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo e US EPA 3050b para determinação de Al e Fe (A), K e Mg (B), Ca e Mn (C), Zn, Cr, V e Cu (D) nas amostras de LETA RG, LETA SM e LETA GR. * Não diferença estatisticamente significativa entre os resultados pelos dois métodos.	55
Figura 17. Concentração dos elementos nos extratos solubilizados aquosos resultantes dos ensaios de incubação de misturas de LETA e calcário por 28 dias. Análise por MIP OES. (A) Al, (B) Ca, (C) Fe, (D) K, (E) Mg e (F) Mn.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Otimização dos parâmetros do MIP OES. Método 1 (Digestão ácida com dedo frio e sistema de refluxo); Método 2 (Digestão ácida com dedo frio e sistema de refluxo seguido de etapa com ultrassom e adição de HF); Método 3 (US EPA 3050B).	24
Tabela 2. Teor de umidade das amostras de LETA.	26
Tabela 3. Misturas de ácidos nítrico e sulfúrico avaliadas para a digestão de amostra de mix de LETA no sistema de dedo frio sob refluxo.	32
Tabela 4. Delineamento Composto Central Rotacional 2^3 para digestão ácida de amostra de LETA com sistema de dedo frio sob refluxo.	34
Tabela 5. Volumes correspondentes às proporções de ácidos nítrico e sulfúrico do Delineamento Composto Central Rotacional 2^3	34
Tabela 6. Matriz do DCCR para o preparo de amostra de mix de LETA com digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo e suas respectivas respostas para os elementos de interesse determinados por MIP OES.	35
Tabela 7. Análise de variância (ANOVA) para a determinação de Ca, V, Mn, Cr, Mg e Fe por MIP OES, em amostra de mix de LETA digerida no sistema de dedo frio sob refluxo, seguindo o DCCR.....	38
Tabela 8. Concentrações de Al, Ca, Fe, K, Mg e Mn (mg g^{-1}), e de Cr, Cu, Ni, V e Zn (mg kg^{-1}) para três amostras de LETA, a partir da digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo e análise por MIP OES ($n=3$).	42
Tabela 9. Concentrações de Al, Ca, Fe, K, Mg e Mn (mg g^{-1}), e de Cr, Cu, Ni, V e Zn (mg kg^{-1}) para as três amostras estudadas, a partir da digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo seguido da etapa de ultrassom com adição de HF.	44
Tabela 10. Níveis de concentração adicionadas e obtidas (mg L^{-1}) de Ca e K na amostra de LETA RG, bem como os valores de recuperação dos analitos pelo método de digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo seguido de etapa com ultrassom e adição de HF ($n=3$).	47
Tabela 11. Níveis de concentração adicionadas e obtidas (mg L^{-1}) de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, V e Zn na amostra de LETA RG, bem como os	

valores de recuperação dos analitos pelo método de digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo (n=3).	49
Tabela 12. Concentrações de Al, Ca, Cr, Cr, Fe, K, Mg, Mn, V e Zn para o CRM NIST 1646a – Sedimento Estuarino empregando as condições otimizadas de digestão ácida em sistema de dedo frio sob refluxo e de análise por MIP OES (n=3).	52
Tabela 13. Concentrações de Al, Ca, Fe, K, Mg e Mn (mg g^{-1}), e de Cu, Cr, Ni, V e Zn (mg kg^{-1}) para as três amostras de LETA estudadas, a partir do método US EPA 3050b e análise por MIP OES (n=3).	53
Tabela 14. Parâmetros de mérito para determinação de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, V e Zn por MIP OES, para a digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo; digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo + HF; e US EPA 3050b.	57
Tabela 15. Concentrações (mg L^{-1}) de Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Cr, Ni, V e Zn nos extratos solubilizados das amostras de LETA analisados por MIP OES e seus limites máximos permitidos pela norma ABNT NBR 10004:2004.	64
Tabela 16. Determinação da concentração dos elementos Al, Ca, Fe, K, Mg e Mn em mg L^{-1} por MIP OES em solos submetidos ao ensaio de obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos (ABNT NBR 1006:2004).	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CORSAN: Companhia Rio-Grandense de Saneamento
- CRM: Material de Referência Certificado
- CV AAS: Espectrometria de absorção atômica com vapor frio (em inglês, *Cold-Vapour Atomic Absorption Spectroscopy*)
- DCCR: Delineamento Composto Central Rotacional
- EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
- ETA: Estação de Tratamento de Água
- ETE: Estação de Tratamento de Esgoto
- F AAS: Espectrometria de absorção atômica com chama (em inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*)
- FDEP – Departamento de Proteção Ambiental da Florida (em inglês, *Florida Department of Environmental Protection*)
- GF AAS: Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (em inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)
- HG AAS: Espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto (em inglês, *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*)
- IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- ICP OES: Espectrômetria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (em inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)
- ICP MS: Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (em inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)
- IN: Instrução normativa
- LETA: Lodo de Estação de Tratamento de Água
- LD: Limite de detecção
- LQ: Limite de quantificação
- MAPA: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
- MIP OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (em inglês, *Microwave Plasma - Optical Emission Spectrometer*)

NBR: Norma brasileira regulamentadora

ONU: Organização das Nações Unidas (em inglês, *United Nations Organization*)

PPM: Partes por milhão

PPB: Partes por bilhão

PPT: Partes por trilhão

PTFE: Poli(tetrafluoretileno)

RSD: Desvio padrão relativo

RSM: Metodologia de superfície de resposta

SD: Desvio padrão

US EPA: Agência de Proteção Ambiental Americana (em inglês, US Environmental Protection Agency)

SUMÁRIO

RESUMO	VI
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XIV
SUMÁRIO.....	XVI
<i>CAPÍTULO 1 - Introdução.....</i>	<i>1</i>
1.1. Amostra de lodo proveniente do processo de tratamento de água	1
1.2. Aplicações alternativas ao LETA	3
1.3. Composição nutricional e possíveis contaminantes dos LETAs	3
1.4. Legislação para fins agrícolas.....	7
1.5. Preparo de amostras	9
1.5.1. Digestão ácida com sistema de dedo frio	10
1.5.2. Métodos de decomposição ácida utilizando ultrassom	15
1.6. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas	16
1.7. Planejamento fatorial	18
<i>CAPÍTULO 2 - Desenvolvimento de método para determinação de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, V, Ni e Zn em amostras de LETA por MIP OES após a digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo.</i>	<i>20</i>
2.1 CONSIDERAÇÕES.....	20
2.2. OBJETIVO GERAL	21
2.2.1. Objetivos específicos	21
2.3. MATERIAIS E MÉTODOS	22
2.3.1. Instrumentação	22
2.3.2 Reagentes	25
2.3.3. Amostras de LETA	26

2.3.4. Procedimento para preparo de amostra	27
2.3.4.1. Método de referência US EPA 3050b para digestão ácida de sedimentos, lodos e solos	27
2.3.4.2. Digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo	28
2.3.4.3. Digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo seguido de etapa no ultrassom e adição de HF	30
2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
2.4.1. Digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo	31
2.4.2.1. Planejamento estatístico	34
2.4.2.2. Superfícies de respostas após otimização do preparo de amostra por DCCR.....	39
2.4.3 Digestão de LETAs no sistema de dedo frio sob refluxo otimizado por DCCR.....	41
2.4.4 Parâmetros de mérito	48
2.4.4.1 Avaliação da precisão e veracidade do método desenvolvido empregando sistema de dedo frio com refluxo	48
2.4.4.1.1 Técnica de adição de analito	48
2.4.4.1.2 Análise de Material de Referência Certificado	51
2.4.4.1.3 Digestão de LETAs pelo método US EPA 3050b	52
2.4.4.1.3.1 Comparação dos métodos testados: digestão ácida com dedo frio sob refluxo e US EPA 3050b	54
2.4.4.2 Limites de detecção, limites de quantificação e linearidade.....	56
2.5. CONCLUSÕES	59
<i>CAPÍTULO 3 – Análise de extrato solubilizado de LETAs digerido segundo o método US EPA 3010a por MIP OES</i>	<i>61</i>
3.1. CONSIDERAÇÕES	61
3.2. OBJETIVO GERAL	61
3.2.1. Objetivos específicos	62
3.3. MATERIAIS E MÉTODOS	62

3.3.1. Instrumentação	62
3.3.2. Reagentes	62
3.3.3. Amostras	62
3.3.4 Procedimentos para preparo de amostra.....	63
3.3.4.1 Norma ABNT NBR 10006:2004 - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos.....	63
3.3.4.2 Método de referência US EPA 3010a para digestão ácida de amostras e extratos aquosos	63
3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
3.5. CONCLUSÕES	71
4. REFERÊNCIAS	73

CAPÍTULO 1 - Introdução

1.1. Amostra de lodo proveniente do processo de tratamento de água

As Estações de Tratamento de Água (ETA) têm como sua matéria prima a água bruta e como produto, água potável (ZAHNG, *et al.*, 2016), a qual deve atender padrões microbiológicos, físicos, químicos e radioativos, que não ofereçam risco à saúde (BRASIL, 2011).

O tratamento inicia-se pela captação e bombeamento da água represada para à estação, seguindo para o processo de pré-cloração, em que é adicionado cloro à água para facilitar a retirada de matéria orgânica e metais. Após, é feito o ajuste do pH para facilitar o processo de coagulação, etapa na qual é adicionado sulfato de alumínio, cloreto férrico ou outro coagulante, seguido de agitação da água para provocar desestabilização elétrica das partículas dos sólidos em suspensão, facilitando sua agregação. Esta reação irá proporcionar a formação de flocos que serão facilmente removidos na etapa de decantação. Esse lodo que se deposita no fundo do tanque é removido periodicamente (KOOHESTANIAN, *et al.*, 2008), alvo de estudo deste trabalho.

A água clarificada passa por posteriores tratamentos de filtração e desinfecção, que irão garantir sua qualidade, e então será bombeada para as redes de distribuição. Este processo gera resíduos com as mais diferenciadas características, sendo a água de lavagem de filtro e o lodo gerado no decantador (ZHOU, *et al.*, 2015), os resíduos de maior contaminação por elementos potencialmente tóxicos, uma vez que a presença destes é influenciada pela presença de agentes complexantes, precipitantes, além de condições de pH, temperatura e potencial redox (RAMTEKE & GOGATE, 2016).

Os lodos de estação de tratamento de água (LETAs) são classificados pela norma ABNT NBR 10004:2004 como resíduos sólidos Classe II, não perigosos e não inertes, não sendo permitido seu lançamento *in natura* em águas superficiais (ABNT, 2004).

O lançamento dos resíduos gerados em ETAs em corpos d'água pode ser considerado crime ambiental, de acordo com a Lei Federal nº 9.605/98, devido

aos efeitos diretos causados ao ambiente aquático do corpo receptor e danos à fauna aquática (BRASIL, 1998).

Têm-se uma estimativa que no estado do Rio Grande do Sul sejam gerados acima de 78 m³ por ano de lodo desaguado nas estações de tratamento de água gerenciadas pela Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN). Porém, para conseguir o desaguamento deste lodo, são usadas diversas tecnologias para redução do volume de lodo produzido nas ETAs, mediante remoção da água livre e nos interstícios dos sólidos.

Estas tecnologias podem ser classificadas como: Sistemas Mecânicos (centrífugas, filtros-prensa, prensa desaguadora, filtros a vácuo) e Sistemas Naturais (lagoas de lodo e os leitos de secagem). Estes sistemas requerem alto custo para implantação, operação e manutenção (ACHON, 2008).

A destinação mais frequente por parte das empresas de tratamento de água é a disposição em aterros. No entanto, é necessário que a ETA tenha unidades de adensamento, desaguamento e secagem para atingir a concentração de sólidos necessária para a disposição em aterro, acarretando em elevados custos de disposição e transporte (BITTENCOURT, *et al.*, 2012).

No Brasil, 62% dos LETAs são lançados em cursos de água sem qualquer tratamento (IBGE, 2010), infringindo as leis de disposição de resíduos sólidos e do lançamento de efluentes em corpos d'água (^ABRASIL, 2010), os demais destinos correspondem à disposição em aterros sanitários, uso em estações de tratamento de efluentes, aplicação em solos degradados entre outros (ACHON, *et al.*, 2013).

Em outros países, tais como os Estados Unidos, apenas 11% das ETAs lançam o lodo em corpos d'água, 33% em aterros exclusivos, 25% aplicam o lodo no solo, 24% destinam a estações de tratamento de efluentes e 7% usam destinos alternativos (TZANG, 2004). No Reino Unido, apenas 2% do lodo é lançado em corpos d'água, 52% é destinado em aterros sanitários, 29% destinam a estações de tratamento de efluentes e 17 % têm novos métodos de disposição (SIMPSON, *et al.*, 2012).

1.2. Aplicações alternativas ao LETA

Muitos autores têm estudado novas possibilidades de aplicação do LETA, buscando soluções economicamente viáveis e ambientalmente corretas para aproveitamento e disposição final do LETA, pois este é um problema ambiental para as empresas de saneamento (DASSANAYAKE, *et al.*, 2015; GERVASONI, 2014). As alternativas mais difundidas até o momento para esta finalidade são para uso como matéria-prima para a fabricação de tijolos e blocos cerâmicos (TEIXEIRA, *et al.*, 2006), e também para a produção de cimento, e na incorporação do lodo em matriz de concreto (EL-DIDAMONY, *et al.*, 2014) (HOPPEN, *et al.*, 2006). Também existem trabalhos de aplicações no solo para recuperação de áreas degradadas, para a remoção de fósforo em lagoas de tratamento de efluentes (KRISHNA, *et al.*, 2016), podendo ser aplicado o LETA com adequada alcalinização em cobertura de células de aterro sanitário, (CARNEIRO, *et al.*, 2013).

O reaproveitamento agrícola do LETA torna-se interessante devido à presença de matéria orgânica, micro e macro nutrientes benéficos às culturas. Além de possuírem potencial de elevar a fertilidade, verificada pelos índices de saturação de bases, os LETAs são formados essencialmente de partículas coloidais (argilominerais e matéria orgânica) dotadas de cargas superficiais, indicando que esse tipo de matriz possui alta capacidade de troca de cátions – CTC, conferindo grande potencial como aditivo agrícola (BOTERO, 2009).

1.3. Composição nutricional e possíveis contaminantes dos LETAs

A Instrução Normativa nº 5/2007 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), define concentrações mínimas de micro nutrientes, tais como boro, cobalto, cobre, cloro, ferro, manganês, molibdênio, níquel, silício, zinco e macro nutrientes, tais como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre, para fertilizantes minerais (MAPA, 2007), enquanto a Instrução Normativa nº 27/2006 do MAPA dispõe sobre a importação ou comercialização e produção de fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes (MAPA, 2006). Os LETAs apresentam características que permitem considerá-lo como um

potencial condicionador de solo. Porém, a maior preocupação para a aplicação agrícola do LETA é referente à contaminação por elementos potencialmente tóxicos. Embora em determinadas concentrações, alguns elementos metálicos desempenham funções importantes no metabolismo dos seres vivos, outros não apresentam função biológica relevante, podendo causar danos ao metabolismo, sendo considerados potencialmente tóxicos (VALLS, *et al.*, 2002).

O alumínio, o qual é frequentemente usado no tratamento da água bruta nas ETAs no Brasil, por exemplo, é potencialmente tóxico nas suas formas solúveis, tais como cloretos, nitratos, acetatos e sulfatos, os quais podem ser tóxicos aos organismos do solo ou bioacumulados pelas plantas, dependendo da forma iônica em que se apresenta. Já o alumínio na forma de óxidos é considerado pouco tóxico (US EPA, 2003^A). Na maioria dos casos, o Al^{+3} está na forma orgânica ou de complexos, porém, os potenciais riscos ecológicos associados ao alumínio são identificados com base no pH do solo medido, sendo que em pH inferior a 5,5 há a liberação de Al^{+3} (US EPA, 2003^A). As plantas sofrem o efeito do Al^{+3} pela inibição do crescimento radicular, reduzindo a permeabilidade das raízes à água e aos nutrientes, ocasionando diminuição da altura e na produtividade da planta (SPARLING & LOWE, 1996).

O ferro, que também é comumente adicionado à água bruta nas ETAs no Brasil, é essencial para o crescimento das plantas, pois é um micronutriente que está envolvido em vários processos fundamentais como fotossíntese, respiração, fixação de nitrogênio, entre outros processos vitais das células. Porém, quando em excesso, pode causar redução no seu crescimento e, conseqüentemente, na produtividade das plantas, pois pode induzir a deficiência de alguns minerais essenciais, tais como P, Ca, K, Mg e Zn (JUCOSKI, *et al.*, 2016). A tolerância ao ferro varia muito com o tipo de cultura e com o pH do meio (US EPA, 2003^B).

O cálcio é um macronutriente muito importante para o desenvolvimento das plantas, encontrado no solo na forma de carbonatos, sulfatos e silicatos. O cálcio atua na estrutura da planta, compondo a parede celular, também na germinação do grão de pólen e no crescimento do tubo polínico e auxilia na disponibilidade de molibdênio e de outros micronutrientes, pois atua reduzindo a acidez do solo e diminuindo a toxidez do alumínio, cobre e manganês (BENINNI, *et al.*, 2003). As plantas que apresentam deficiência de cálcio têm o crescimento das raízes

afetadas, a germinação do grão de pólen é dificultada, e apresenta aspecto gelatinoso nas pontas das folhas e nos pontos de crescimento. O calcário e o gesso são as principais fontes de cálcio e são, também, condicionadores de solos (SIMONETE, *et al.*, 2013).

O potássio é um macronutriente catiônico, sendo considerado o mais abundante na planta e a sua principal forma de absorção é através das raízes (KANO, *et al.*, 2010). O potássio apresenta uma série de funções para a planta, dentre elas estão a manutenção do pH das células e tecidos entre 7 e 8, ativação de sistemas enzimáticos, ação na fotossíntese, interferência na constituição da firmeza das paredes celulares da planta, promoção da absorção de água, regulação e a translocação de nutrientes na planta, auxílio no transporte e armazenamento de carboidrato, incremento na absorção de nitrogênio e na síntese de proteínas (SACRAMENTO, *et al.*, 1998). Já a sua deficiência, inibe o crescimento das raízes e da planta, provoca clorose das folhas mais velhas, necrose na borda das folhas, e em casos mais graves, a necrose avança até a nervura, fazendo com que a folha curve-se para baixo e leve a sua queda, atrasa a floração, reduz o crescimento dos frutos, entre outros sintomas (FREITAS, *et al.*, 2011) (DAFLON, *et al.*, 2014).

Magnésio é um macronutriente essencial para o desenvolvimento das plantas, é um ativador enzimático, componente da clorofila, é também um transportador de íons, e sua falta proporciona a perda da coloração nas folhas e das próprias folhas (GUOA, *et al.*, 2016).

Manganês é um micronutriente catiônico e sua presença no solo deriva dos óxidos, carbonatos, silicatos e sulfetos. Esse micronutriente auxilia nas reações enzimáticas e na fotossíntese (FAUCON, *et al.*, 2017). Quando há deficiência de Mn nas plantas, os principais sintomas são a redução no crescimento de raízes (pode atingir folhas jovens e intermediárias) e morte de tecido entre as nervuras. Já seu excesso é percebido pela formação de manchas marrons em folhas de plantas jovens (NORDBERG, *et al.*, 2014).

Vanádio é amplamente distribuído na crosta terrestre, em diferentes formas de vanadatos, entre outros compostos. Este, por sua vez não apresenta função bioquímica definida em humanos, mas há estudos que o vanádio pode inibir a Na^+/K^+ ATPase, fosfatases e outros sistemas enzimáticos (YANGA, *et al.*, 2017).

O vanádio torna-se tóxico a concentrações / dosagens elevadas para plantas e microrganismos e foi reconhecido como um poluente potencialmente perigoso para seres humanos na mesma classe que o mercúrio, chumbo e arsênio (NAEEM, *et al.*, 2007)

O zinco demonstra baixa mobilidade na maioria dos solos e é fortemente adsorvido nos solos com pH maior que 5. Apenas as frações de Zn que estão solúveis ou que podem ser solubilizadas estão biodisponíveis para as plantas, normalmente apresentando baixas concentrações. A biodisponibilidade do zinco nos solos é influenciada pelo teor de zinco total, pH (abaixo de 5 fica disponível), teor de matéria orgânica, atividade microbiana, umidade, e interações com outros macro e micronutrientes (PUSCHENREITER, *et al.*, 2017).

O Zn é um oligoelemento para as plantas, envolvido no metabolismo de carboidratos e proteínas, e é necessário para a síntese de ácido indol acético, um hormônio vegetal de crescimento. A deficiência de Zn nas plantas pode ser observada pelo crescimento retardado, clorose interveinal e sintomatologia foliar, tais como folhas pequenas, má formação e até morte da planta. Já o excesso, geralmente produz clorose férrica, apresentando deficiência de ferro na planta e as nervuras ficam verde-escuras, enquanto o limbo foliar fica verde-claro (US EPA, 2007^A).

O níquel pode estar presente nos solos como compostos solúveis, como cloretos e nitratos, e compostos insolúveis, tais como óxidos e sulfetos. Em níveis traço, o Ni é necessário para o crescimento saudável da planta e é essencial para alguns processos metabólicos, já sua ausência pode resultar em efeitos adversos, como redução no crescimento, reprodução prejudicada e outras alterações bioquímicas (US EPA, 2007^b).

Os compostos solúveis de cobre se adsorvem fortemente nas partículas de matéria orgânica, solo ou areia e demonstram baixa mobilidade nos solos. Os compostos de cobre insolúveis são sais sólidos e são efetivamente imóveis nos solos (US EPA, 2006). Nas plantas, o cobre é importante na oxidação, fotossíntese e metabolismo de proteínas e carboidratos. Além disso, as concentrações de cobre podem afetar a fixação do nitrogênio e o metabolismo da parede celular. O cobre tende a afetar várias espécies de plantas de forma diferente. As gramíneas, por exemplo, tendem a acumular cobre em níveis mais

altos do que a folhagem das arvores (FAUST & CHRISTIANS, 2000). A deficiência de cobre é observada pelas folhas murchas, melanismo, pontas torcidas brancas e redução na formação de panícula. O excesso de Cu pode provocar deficiência de ferro e reduzir a absorção de fósforo na planta (PANOU-FILETHEOU, *et al.*, 2001).

O cromo não possui atividade essencial comprovada na nutrição das plantas, porém é requerido pelos microrganismos em alguns processos metabólicos específicos. A ocorrência de toxicidade nas plantas é rara, provavelmente devido ao Cr^{6+} apresentar baixa mobilidade e restrito movimento através da membrana celular. A presença de quantidades prejudiciais para as plantas podem resultar em danos como clorose, redução de crescimento foliar e radicular e morte (CASTILHOS, *et al.*, 2001).

1.4. Legislação para fins agrícolas

Embora os elementos citados na seção anterior possam estar presentes de forma a contribuir para o desenvolvimento das plantas, os mesmos também podem apresentar caráter tóxico, dependendo dos seus níveis de concentração e das condições ambientais. Não há no Brasil legislação que regulamente os limites máximos permitidos de contaminantes para aplicação agrícola de LETA, a exemplo da legislação do CONAMA para LETE (lodo de estação de tratamento de esgoto), Resolução Nº 375/2006 (CONAMA, 2006), que define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados. Há, entretanto, a norma ABNT NBR 10004:2004, que estabelece os limites máximos permitidos de diferentes classes de compostos químicos para classificação de resíduos sólidos. Estes limites remetem apenas ao teor disponível de uma série de elementos no extrato solubilizado, obtidos a partir do ensaio para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos (segundo a norma ABNT NBR 10006:2004), e não ao teor total dos mesmos (ABNT, 2004).

Há, no entanto, em outros países incentivo ao uso agrícola do LETA, como nos Estados Unidos, por exemplo. O Departamento de Proteção Ambiental da Flórida define que os lodos de estação de tratamento de água que utilizam

processo de tratamento com cal, podem ser diretamente dispostos em solo agrícola. Para este lodo a recomendação de aplicação é 3,64 toneladas de lodo seco por hectare. Porém, os lodos provenientes de tratamento de água que utilizam coagulação a partir de sulfato férrico ou de alumínio devem ser monitorados. Estes resultados não devem exceder os valores estabelecidos pelo Código Administrativo da Flórida (FDEP, 2006).

Já para lodo de estação de tratamento de esgoto (LETE) existe legislação para o seu uso em solo agrícola em diversos países, inclusive no Brasil através uma resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 375 de 29 de agosto de 2006, que define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto. A resolução determina os limites máximos de metais tóxicos que possam estar contidos para aplicação no solo, tais como As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Se e Zn (CONAMA, 2006), porém não há referência quanto a outros elementos que em determinadas concentrações podem ser prejudiciais, tais como Al, Fe, Mn.

Com base na semelhança entre os processos de tratamento de água e esgoto e no potencial aporte de nutrientes destes resíduos, alguns autores têm relatado estudos utilizando LETA como insumo agrícola. Birikorang *et. al.* 2009, avaliou o uso de LETA em diversas culturas, o qual mostrou-se eficaz para controlar a perda de fósforo, garantindo nutrição à planta (BIRIKORANG, *et al.*, 2009). Verlicchi *et. al.* 2000, propõe que o LETA misturado com lodo biológico do tratamento de águas residuais, pode ser uma boa alternativa para o uso como insumo agrícola (VERLICCHI, *et al.*, 2000). Já Ahmad *et. al.* 2016 verificaram que o LETA gerado na Índia, não é uma alternativa sustentável para aplicação na agricultura, uma vez que os elementos potencialmente tóxicos estão presentes em concentrações mais altas que as permitidas pela legislação daquele país. (AHMAD & ALAM, 2016; CPCB, 2011).

Sendo assim, para verificar se os lodos de ETA gerados no Rio Grande do Sul apresentam concentrações de elementos potencialmente tóxicos a níveis ambientalmente seguros para serem aplicados em solos agrícolas, faz-se necessário determinar a concentração dos mesmos nessa matriz por técnicas analíticas que apresentem alta sensibilidade e confiabilidade dos resultados obtidos.

1.5. Preparo de amostras

A maioria das técnicas espectrométricas não permite a determinação direta de elementos, metais e/ou metaloides, em amostras sólidas, sendo necessária uma etapa de preparo de amostra, que condicionará a mesma para tornar o analito disponível, permitindo a sua determinação pela técnica mais adequada (KRUG, 2010). Muitas vezes, o preparo de amostras sólidas implica em métodos de decomposição/dissolução e/ou extração dos analitos antes da determinação de suas concentrações, sendo esta, a etapa mais onerosa e demorada envolvida no processo analítico, consumindo cerca de 60% do tempo total de análise, e pode introduzir erros, principalmente devido à perda do analito e à contaminação da amostra (OLIVEIRA, *et al.*, 2003). Deste modo, a escolha adequada de uma técnica de preparo de amostra é um fator chave na obtenção de resultados confiáveis e exatos, portanto a seleção da técnica e das condições experimentais deve ser conduzida cuidadosamente. Tal escolha depende da natureza da amostra, considerando o estado físico da matriz, representatividade da amostra, pH, características do analito e técnica analítica que será empregada na determinação, requerendo praticamente um desenvolvimento caso a caso (KRUG, 2010). No entanto, tem-se observado avanços no processo de preparo da amostra para minimizar a produção de resíduos perigosos, o tempo e o trabalho empregado, e também para reduzir o custo de análise (BANDEIRA, 2014).

A transformação de uma amostra sólida em uma solução, tornando-a compatível com o que requer boa parte das técnicas analíticas instrumentais, pode ser realizada através de diferentes formas, sendo que os processos mais conhecidos são a decomposição por via úmida, por via seca e por fusão (FLORES, *et al.*, 2008). Os métodos tradicionais utilizados no preparo de amostras para a determinação de elementos em matrizes orgânicas, de maneira geral são morosos, necessitam de grandes quantidades de reagentes, os quais elevam o custo do procedimento, como por exemplo, as decomposições ácidas por via úmida em sistema aberto, necessitando a reposição de reagente com frequência, além da possibilidade de perda do analito ou contaminação da amostra, comprometendo o resultado final (NOGUEIRA, 2003).

Em matrizes em que há grande quantidade de compostos orgânicos, pode-se aplicar a digestão em meio ácido, que torna possível a oxidação completa da matriz, propiciando a conversão dos elementos em cátions inorgânicos simples e não voláteis, permanecendo na solução ácida para posterior determinação analítica (HOENIG & KERSABIEC, 1996).

As amostras de LETAs são de difícil decomposição, já que se trata de uma matriz muito complexa e com pouca referência literária, uma vez que este é um resíduo proveniente de um processo de tratamento de água, o qual pode ter características diferentes, devido à matéria prima, por conter diferentes espécies orgânicas e inorgânicas, e pelo processo ser diferente de acordo com as necessidades da empresa de tratamento e a qualidade da água que chega à estação (DAHOU, *et al.*, 2016). Sendo assim, os métodos de decomposição de amostra convencionais generalizam o processo, sendo utilizados para diversas matrizes, tais como lodos, sedimentos e solos, através de ataque de ácidos oxidantes fortes.

Dentre os métodos convencionais, podem-se destacar os referenciados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (em inglês, United States Environmental Protection Agency – US EPA), tais como o método EPA 3052, o qual consiste na digestão total de matrizes complexas contendo silicatos com tratamento ácido em micro-ondas com frasco fechado, através da utilização de HNO₃ e HF (US EPA 3052a). Outro método que utiliza micro-ondas com vaso fechado, é o US EPA 3051a, utilizando HNO₃ e HCl, para a determinação de metais em amostras lodo, óleo, solos e sedimentos (US EPA 3051a). Como alternativa, encontra-se o método 3050b, que também utiliza HNO₃, HCl e H₂O₂ para a digestão de amostras de solos, lodos e sedimentos, porém é feito em sistema aberto, com chapa de aquecimento (US EPA 3050^B).

1.5.1. Digestão ácida com sistema de dedo frio

A busca de novas alternativas ou do aprimoramento de métodos clássicos para o preparo de amostras é crescente, visando primeiramente à segurança dos resultados que expressem a exatidão dos métodos, e que estas apresentem ainda, eficiência na decomposição, simplicidade do preparo, rapidez, baixo custo

e a minimização da geração de resíduos, possibilitando seu uso em análises de rotina (ORESTE, 2013^A).

Reunindo essas características, uma técnica alternativa para preparo de amostra é a digestão ácida em bloco de aquecimento envolvendo o sistema de dedo frio. Esta técnica tem o intuito de decompor as amostras, permitindo a determinação de elementos voláteis, pois reduz a perda destes durante a digestão, uma vez que a volatilização é evitada devido à condensação do vapor formado no tubo pela adaptação de um sistema de resfriamento com refluxo no dispositivo do dedo frio (SILVA, *et al.*, 2013). O primeiro design do dedo frio, relatado por Ferreira *et al*, consistiu em um tubo de vidro com formato similar a um dedo, o qual é encaixado sobre o tubo digestor durante a decomposição ácida das amostras sob aquecimento. Na cavidade do dedo frio é colocada água com a finalidade de manter a parte superior do tubo digestor fria, causando o refluxo e a condensação das espécies químicas voláteis e do ácido empregado para o meio reacional, evitando a perda destas espécies por volatilização (FERREIRA, *et al.*, 2013). O diagrama esquemático do sistema de dedo frio está apresentado na Figura 1.

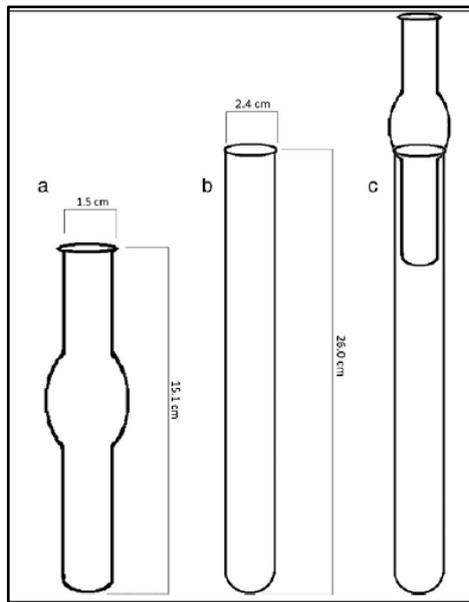


Figura 1. Tubo digestor com dedo frio. Adaptado de Ferreira, 2013. (a) Dedo Frio; (b) Tubo de digestão; (c) Sistema acoplado.

Neste processo o ácido utilizado também é condensado pelo refluxo. O que se vê como positivo, pois a reposição de reagente não é necessária, reduzindo o

risco de contaminação, os custos de análise e a geração de resíduos ácidos (ZMOZINSKI, *et al.*, 2010). Além de ser possível determinar elementos voláteis em amostras digeridas no sistema de dedo frio com refluxo, a massa de amostra e o volume de reagentes não são parâmetros críticos para o experimento, pois estudos com esta técnica verificaram a utilização de até 1,0 g de amostra e até 10 mL de ácido, garantindo que a amostra possa ter uma representatividade satisfatória sem apresentar risco de explosão (OLIVEIRA, *et al.*, 2016). Esta técnica já foi aplicada para a mineralização de muitos tipos de amostras, incluindo matrizes orgânicas e inorgânicas, dentre elas salienta-se a digestão de amostras de solo, sedimento e lodo para determinar Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn por F AAS, sendo que os resultados obtidos foram comparados com a técnica de digestão assistida por micro-ondas e, estatisticamente não houve diferença significativa entre os resultados analíticos (NIEUWENHUIZE, *et al.*, 1991). Além disso, Saraswati *et al.*, propuseram também para amostras de lodo, a digestão empregando condensação com refluxo e a mistura de reagentes formada por ácido nítrico, ácido sulfúrico e ácido perclórico para determinação de Se e As por HG AAS e Hg por CV AAS em lodo de estação de tratamento de efluentes (SARASWATI, *et al.*, 1995).

Embora resultados confiáveis tenham sido alcançados pela determinação de elementos com características voláteis e o retorno do ácido no meio reacional, evitando a secura do meio reacional, alguns inconvenientes são observados, como o aquecimento da água do dedo frio. Para garantir a eficiência da condensação dos elementos no interior do tubo de digestão, a água de resfriamento deve permanecer a baixas temperaturas para permitir o refluxo dos ácidos e, no modelo supracitado isso não acontece. Além disso, este sistema não apresenta nenhuma abertura para alívio de pressão, comprometendo a segurança, pois, devido à pressão no interior do tubo, pode, eventualmente, ocorrer pequenos saltos do dedo frio, permitindo a entrada de água da cavidade do dedo frio para dentro do tubo digestor, contaminando o meio reacional. Esses aspectos não só comprometem a exatidão dos resultados, mas também podem colocar em risco a segurança operacional do sistema durante a digestão (ORESTE^B, 2013).

Orestes^B *et al*, 2013, inovaram o sistema e propuseram um dedo frio com um novo design como sistema de refluxo para a decomposição de amostras biológicas para a determinação de mercúrio. Neste trabalho, o efeito da temperatura foi estudado de modo a comparar o sistema com dedo frio sob refluxo, com o processo calcinação úmida convencional (sistema aberto) durante a digestão de diferentes espécies de mercúrio. As experiências foram realizadas a temperaturas de 80, 100 e 120 °C, para as espécies: mercúrio (II), metilmercúrio e o acetato de mercúrio, todos com concentração final de 5,0 mg L⁻¹, sendo a concentração final de mercúrio determinada por CV AAS.

Este novo design consiste em um dedo frio mais estreito e com maior área superficial para condensação de vapores, em relação àquele apresentado na Figura 1. A fim de evitar movimentação e fixar o dedo frio no tubo digestor, foi desenvolvido um conector de poli(tetrafluoretileno) (PTFE), ao qual foi feito uma ranhura lateral, que serve também para o alívio de pressão interna resultante da formação dos gases gerados durante a decomposição (ORESTE, 2013^A). Este novo design para digestão ácida em vaso aberto com sistema de refluxo está apresentado na Figura 2.

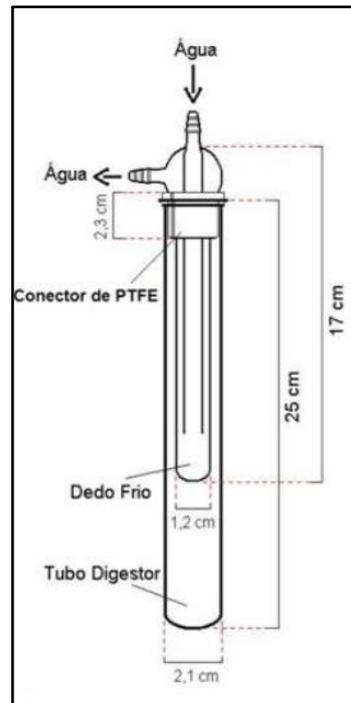


Figura 2. Tubo digestor com sistema de refluxo e dedo frio com circulação de água utilizado no presente trabalho. Adaptado de Oreste¹, 2013.

O design do dedo frio apresentado na figura 2 permite uma passagem contínua de água fria, com temperatura controlada por termostato, na cavidade do dedo frio, desta forma, a parte superior do sistema permanece fria durante todo o tempo de decomposição da amostra. A eficiência da condensação e refluxo das espécies químicas é superior ao modelo proposto por Ferreira, 2013, podendo também elevar a temperatura de aquecimento do bloco para a completa decomposição da amostra, inclusive a temperaturas acima daquelas de ebulição dos ácidos utilizados, não apresentando risco de explosão, visto que a ranhura lateral alivia a pressão interna do tubo, que aumenta à medida que há a formação de gases, tais como NO_x e CO_2 (ORESTE, 2013^A). A imagem real do sistema de dedo frio sob refluxo utilizado no laboratório de metrologia química (LABMEQUI-UFPel) está apresentado na Figura 3.

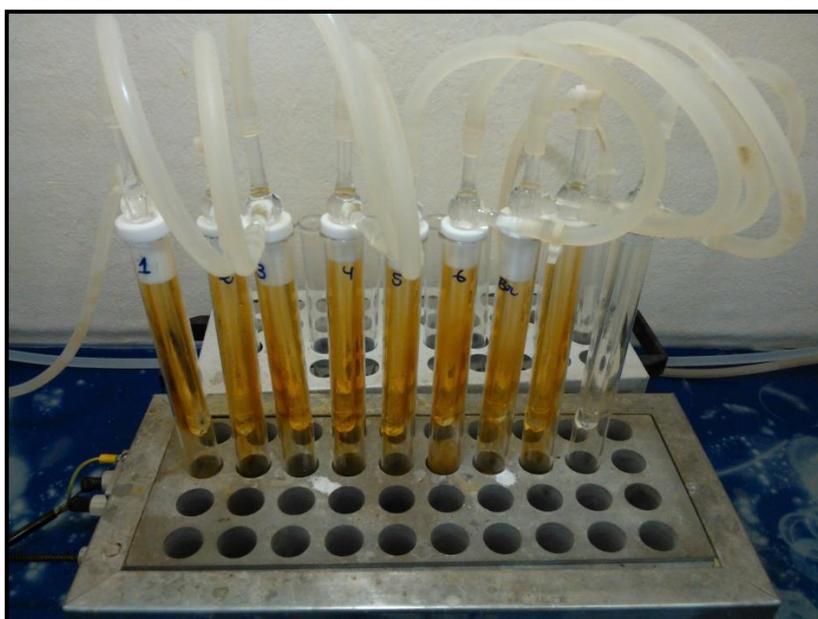


Figura 3. Sistema de digestão ácida com dedo frio e sistema de refluxo, desenvolvido no Laboratório de Metrologia Química da UFPel

No preparo de amostra com este sistema, acredita-se que no momento em que é aplicado aquecimento ao bloco digestor, os vapores gerados entram em contato com a superfície do dedo frio formando uma película de uma solução absorvedora. Esta solução absorvedora é responsável pela retenção das espécies voláteis, que retornam ao meio reacional durante o processo de refluxo (OLIVEIRA, 2015).

1.5.2. Métodos de decomposição ácida utilizando ultrassom

O uso do ultrassom como meio de estimular reações químicas é muito difundido, e esta forma de energia tem sido usada frequentemente para outros fins e ficando cada vez mais popular nas últimas décadas por tornar-se uma tecnologia multidisciplinar (CHEN, *et al.*, 2011). O uso do ultrassom em métodos de preparo de amostra também é comum, seja em métodos de extração, decomposição, para limpeza, entre outros.

As ondas ultrassônicas são ondas mecânicas geradas por transdutores ultrassônicos e se propagam em meios materiais em ciclos consecutivos de compressão e rarefação a frequências maiores que 16 kHz (FREITAS, *et al.*, 2015). Durante esse processo geram-se microbolhas de gás ou vapor no interior do líquido, estas por sua vez, aumentam e diminuem suas dimensões até entrarem em colapso e implodem, gerando o fenômeno de cavitação (CHEN, *et al.*, 2011). Este fenômeno é a principal característica que torna o ultrassom atrativo para o preparo de amostras, pois, durante a cavitação, geram-se elevadas temperaturas instantâneas no interior do líquido, chegando a aproximadamente 5200 K na fase gasosa e 1900 K na interface do meio líquido, com taxa de aquecimento e resfriamento de aproximadamente 10^{10} K s⁻¹ e pressões instantâneas localizadas na interface entre as bolhas de até 1000 atm no momento do colapso (SUSLICK, *et al.*, 1999). Assim, o sistema comporta-se como um reator de dimensões micrométricas, promovendo o rompimento de ligações químicas das moléculas que penetram na bolha, gerando radicais livres (\bullet OH, \bullet O₂H, etc). Estas espécies são muito instáveis, e assumem a responsabilidade pelo incremento de reatividade química (CARVALHO, *et al.*, 1995).

Por isso, o uso de banho ultrassônico ou de sonda ultrassônica é muito utilizado no preparo de amostras, pois pode acelerar as dissoluções em meio básico ou em meio ácido, em uma grande variedade de amostras, para a determinação de uma variedade de elementos (CAPOTE & CASTRO, 2004). Além disso, os procedimentos que utilizam o ultrassom são simples, é possível fazer seu acoplamento a outros equipamentos, não demandam vidrarias especiais, os custos são relativamente baixos, há grande segurança em relação

aos métodos convencionais, e ainda o risco da perda dos elementos por volatilização é mínimo (KORN, *et al.*, 2004).

O uso do ultrassom para o preparo de amostras foi eficiente para garantir o processo de lixiviação de Pb, Mn e Ni do solo, usando HNO₃-HCl (4:1, v/v) e 0,5 g de amostra, desenvolvido por Elik, 2009, o qual foi comparado com um método convencional em chapa de aquecimento. O método apresentou resultados confiáveis, tendo como principal vantagem a redução do tempo de preparo de 14 h do método convencional para 1,5 h no método com o ultrassom.

Pinto, 2014, utilizou o método de extração assistida por ultrassom em amostras de sedimento para a determinação de Cu e Zn por F AAS. Para o preparo de amostra foram utilizados 100 mg de sedimento, 2 mL de HNO₃ e 1 mL HF. Foi utilizado banho ultrassônico por 1 h a 25 °C, sendo necessário 8 mL H₃BO₃ para o mascaramento dos íons fluoreto, evitando a danificação do instrumento de medida. Os resultados obtidos com este método mostraram-se exatos para esta amostra.

1.6. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas

Na espectrometria de emissão óptica, os átomos dos elementos que estão presentes na amostra são excitados por uma energia externa (chama, plasma, laser ou descarga de baixa pressão) para que saiam por algumas frações de segundos do seu estado fundamental de energia. Essa excitação é momentânea e após uma fração de segundos (cerca de 10⁻⁹ s), eles retornam novamente ao seu estado fundamental, emitindo suas energias como fótons de radiação visível ou ultravioleta. Como os comprimentos de onda dos fótons emitidos são específicos para cada elemento, estes podem ser utilizados para identificar a presença dos mesmos na amostra (SKOOG, 2002).

Um instrumento óptico de precisão foi recentemente desenvolvido para o setor de química analítica que utiliza a energia de um plasma de nitrogênio induzido por micro-ondas como fonte de excitação, sendo utilizado para determinações multielementares, conhecido por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) (NIEDZIELSKI, *et al.*, 2015). O

MIP OES consiste de quatro módulos principais, sendo estes, o sistema de introdução de amostra, a câmara de excitação, detector de luz óptica projetada para permitir a coleta e separação de diferentes comprimentos de onda (AGILENT, 2011). A amostra é inserida no equipamento na forma de solução, a qual passa por um nebulizador, que através da ação da alta pressão transforma a solução em pequenas gotas, formando um aerossol, que passa através da câmara de spray, onde as gotas de líquido maiores são filtradas para fora, deixando apenas as gotículas menores a serem transferidas para a câmara de excitação, onde se encontra o plasma (JANKOWSKI, *et al.*, 2010). Ao atingir o plasma, o aerossol sofre processos de dessolvatação, atomização e excitação. A radiação emitida pela espécie excitada no plasma é coletada através de uma série de componentes ópticos, dispersa por um monocromador, e então convergida no detector CCD (dispositivo de carga acoplada) (AGILENT, 2011). A Figura 4 apresenta o diagrama esquemático de um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas.

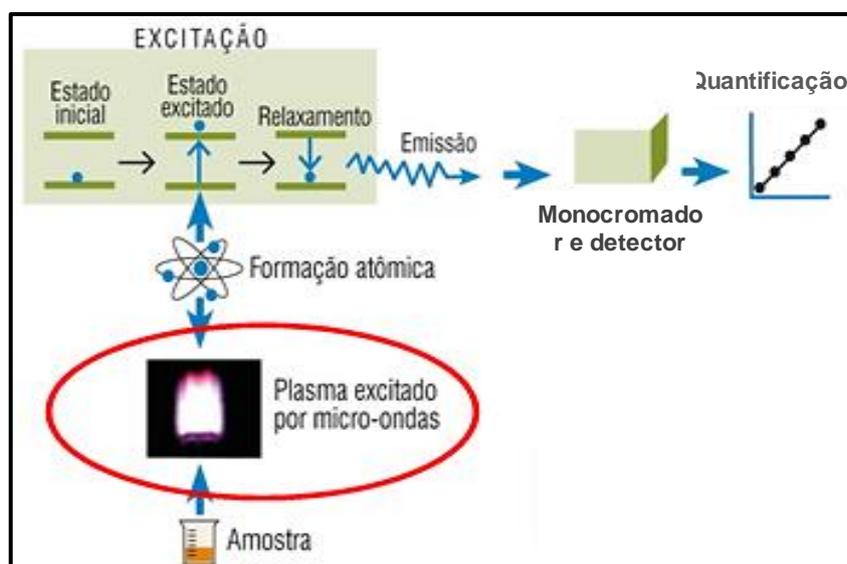


Figura 4. Esquema de funcionamento da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES) (AGILENT, 2011).

Na técnica de MIP OES, inicialmente o plasma é gerado com argônio e é mantido por nitrogênio à pressão atmosférica, o qual é obtido através de um compressor de ar, o que reduz significativamente o custo de operação do MIP OES em comparação com qualquer outra técnica de espectrometria atômica (LI,

et al., 2013). Além disso, garante maior segurança para o laboratório, pois não usa gases inflamáveis e oxidantes. Ainda apresenta um alto desempenho, comparado a técnicas de absorção atômica com chama (F AAS), pois a fonte de plasma de micro-ondas excitado magneticamente fornece melhores limites de detecção, a níveis abaixo de $\mu\text{g L}^{-1}$ (LIMA, *et al.*, 2016).

1.7. Planejamento fatorial

Diferentes variáveis podem ser avaliadas em processos de decomposição ácida com o uso do sistema de refluxo, tais como massa de amostra, volume de ácidos, proporção de ácidos, tempo de digestão e temperatura de aquecimento do sistema. Estas variáveis, caso não sejam otimizadas adequadamente, podem afetar a eficiência do método de decomposição das amostras, principalmente as que contêm alto teor de matéria orgânica e sílica na sua composição (COSTA, *et al.*, 2004). O planejamento fatorial, é uma ferramenta estatística que tem por finalidade, diminuir o número de experimentos para a otimização de um processo, neste caso um método de preparo de amostras, tendo como base, a análise de dados estatísticos desses experimentos. É classificado como um método simultâneo, em que as variáveis de interesse que venham a apresentar interferências significativas nas respostas são avaliadas simultaneamente (NETO, *et al.* 2010). É possível, a partir de um planejamento fatorial completo, a minimização da geração de resíduos químicos, contribuindo com um dos princípios da química verde, além da economia de tempo para a execução do experimento (TOBISZEWSKI *et al.*, 2013).

O delineamento do composto central rotacional (DCCR) permite a realização de interpretações de significância dos fatores a partir de gráficos de superfície de resposta, os quais informam o nível crítico de um determinado fator significativo para o experimento. As respostas obtidas a partir dos ensaios do DCCR se referem às combinações dos fatores e dos níveis estudados, as quais indicarão a condição ótima ou mais adequada para o método proposto (NETO *et al.*, 2001).

Yahya *et al.* (2016) otimizaram um método de digestão assistida por micro-ondas em amostras de pasta de camarão para a determinação de cobre por

espectrometria de absorção atômica com chama. Um planejamento estatístico foi realizado para otimizar as variáveis volume de ácido nítrico, volume de peróxido de hidrogênio, massa de amostra, potência do micro-ondas e tempo de digestão. Os resultados encontrados para as variáveis estudadas foram os seguintes: 4 mL para o volume de ácido nítrico, 2 mL de peróxido de hidrogênio, 0,1 g de amostra, 1400 W de potência do micro-ondas e 5 minutos de digestão (YAHYA *et al.*, 2016).

Lopes (2017) utilizou planejamento estatístico DCCR 2³ para avaliar a melhor combinação entre diversos parâmetros, tais como % HNO₃, tempo de permanência dos tubos no bloco digestor e a temperatura do bloco digestor, em amostras de casca de arroz e das cinzas, para determinação multielementar por MIP OES, encontrando uma condição compromisso que fosse eficiente para a maioria dos elementos.

CAPÍTULO 2 - Desenvolvimento de método para determinação de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, V, Ni e Zn em amostras de LETA por MIP OES após a digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo.

2.1. CONSIDERAÇÕES

O LETA é um subproduto do processo de tratamento de água, sendo considerado um passivo ambiental, podendo causar impactos negativos na natureza. Por outro lado, diversas iniciativas têm buscado meios alternativos para utilização deste resíduo. As mais difundidas até o momento para esta finalidade são para uso como matéria-prima para a fabricação de tijolos, blocos cerâmicos (TEIXEIRA, 2006) e a produção de cimento, na incorporação do lodo em matriz de concreto (WIECHETECK, 2011) (HOPPEN, 2006), agregando valor comercial ao LETA. Além destas alternativas, o reaproveitamento agrícola do LETA torna-se interessante devido à presença de matéria orgânica, micro e macro nutrientes benéficos às plantas, além de possuírem elevada fertilidade, indicando que esse tipo de matriz possui grande potencial como aditivo agrícola (BOTERO, 2009).

Até o presente momento, não existe no Brasil qualquer legislação que defina parâmetros específicos para aplicação de LETA em solo agrícola, apesar de sua composição química demonstrar potencial para incrementar a fertilidade do solo e fornecer nutrientes às plantas. Entretanto, observando essas potencialidades, algumas iniciativas em nível mundial têm surgido, tais como uma legislação da Flórida – EUA, que estabelece limites máximos para determinados elementos potencialmente tóxicos que possam comprometer o meio ambiente, o desenvolvimento das plantas e a saúde humana (FDEP, 2006). Portanto, é necessário avaliar criteriosamente não somente os efeitos benéficos como também os elementos potencialmente tóxicos quando da investigação de novos produtos para uso seguro e eficiente na agricultura.

Por isso, a caracterização quanto aos metais presentes nesta matriz é de extrema importância, uma vez que é necessário determinar a concentração dos

elementos que beneficiam o desenvolvimento das plantas, avaliando o seu poder nutritivo, assim como investigar a possibilidade de conter elementos potencialmente tóxicos, em concentrações que possam ser prejudiciais ao solo, à água e à planta, e organismos que habitam os agroecossistemas.

Para tanto, é importante o desenvolvimento de métodos alternativos e eficientes de preparo de amostra, que resultem em redução de custos e resíduos, e apresentem maior segurança frente aos métodos convencionais. Uma alternativa é o uso da digestão ácida em bloco digestor com sistema de refluxo, o qual utiliza o dedo frio refrigerado acoplado a cada tubo digestor, promovendo a condensação dos vapores, evitando perdas por volatilização dos reagentes e de elementos voláteis, além de diminuir consideravelmente o risco de contaminação, pois se trata de um sistema semiaberto que opera com pressão positiva. Além disto, este sistema permite trabalhar com taxas de aquecimento do bloco digestor acima da temperatura de ebulição dos ácidos utilizados, melhorando a mineralização das amostras e reduzindo o tempo do preparo.

2.2. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho foi o desenvolvimento de um método analítico de decomposição das amostras de LETA, empregando sistema de digestão semiaberto com dedo frio sob refluxo, para a posterior determinação de Al, Ca, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, V, Ni e Zn por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES)

2.2.1. Objetivos específicos

- Otimizar um método de preparo de amostras por decomposição ácida com sistema de dedo frio sob refluxo, baseado em planejamentos estatísticos, para a determinação dos elementos Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn e V em amostras de LETA. Definida a condição de compromisso para o preparo de amostras, foram determinados também os demais elementos estudados (Cu, Ni e Zn), sendo posteriormente avaliada a veracidade para os mesmos.

- Obter um estudo comparativo entre o método desenvolvido e otimizado de preparo das amostras de LETA (Estação Rio Grande, Santa Maria e Gravataí) e o método de referência US EPA 3050b (digestão de solos, sedimentos e lodos) para a determinação multielementar dos elementos de interesse por MIP OES.
- Avaliar a exatidão do método através da aplicação em material de referência certificado de Sedimento Estuarino (NIST 1646a), e também através da técnica de adição do analito.

2.3. MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1. Instrumentação

Para a determinação multielementar nas amostras de lodo de estação de tratamento de água, foi utilizado o espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (Figura 5), MIP OES modelo 4200 (Agilent Technologies, Melbourne, Austrália), com monocromador tipo Czerny-Turner, lente focal de 600 mm, faixa de comprimento de onda de 180 – 800 nm, equipado com nebulizador inerte One Neb e uma câmara de nebulização de vidro (Figura 6), e outra de PTFE (Figura 7), e tocha de quartzo (Figura 8). O N₂ utilizado no plasma foi gerado a partir do ar atmosférico pelo gerador de nitrogênio modelo 4107 (Agilent).



Figura 5. Espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas – MIP OES, Agilent 4200.



Figura 6. Câmara de nebulização de vidro.



Figura 7. Câmara de nebulização de PTFE.



Figura 8. Vista da tocha - MIP OES, Agilent 4200

Para cada elemento de interesse foram otimizados comprimento de onda de emissão, condições de vazão de gás e posição do detector. As condições operacionais utilizadas estão apresentadas na tabela 1. As medidas foram feitas em triplicata, com tempo de leitura de 3 s para cada elemento, o tempo de captação da amostra e o tempo de estabilização foram de 15 s, a velocidade da bomba foi de 15 rpm, recomendados pelo fabricante.

A otimização da vazão de gás e posição do detector foi feita automaticamente pelo instrumento com o MP Expert Software (versão 1.5.1.0, Agilent Technologies, Melbourne, Austrália), utilizando, conforme recomendado pelo fabricante, o ponto mais concentrado de cada curva analítica para todos os elementos. Neste caso, usou-se a solução padrão multielementar de 5 mg L⁻¹.

O software MP Expert expõe diversos comprimentos de onda em que o elemento emite radiação no seu estado fundamental, cada um apresentando a sua intensidade e os elementos interferentes naquele comprimento de onda específico. Sendo assim, optaram-se pelos comprimentos de onda que não tinham interferências conhecidas, principalmente com Al, Fe e Mn, uma vez que estes elementos estão presentes em altas concentrações na amostra e poderiam subestimar ou superestimar o resultado do outro elemento.

Tabela 1. Otimização dos parâmetros do MIP OES. Método 1 (Digestão ácida com dedo frio e sistema de refluxo); Método 2 (Digestão ácida com dedo frio e sistema de refluxo seguido de etapa com ultrassom e adição de HF); Método 3 (US EPA 3050B).

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Vazão de gás (mL min ⁻¹)			Posição do detector (mm)		
		Método 1	Método 2	Método 3	Método 1	Método 2	Método 3
Al	396,16	0,45	1	1	-10	-10	-10
Ca	393,37	0,45	0,6	0,5	10	10	10
Cr	425,43	0,45	0,45	0,5	-20	-10	-20
Cu	324,75	0,4	0,45	0,5	-20	0	-30
Fe	371,99	0,45	0,75	0,75	-20	0	0
K	766,49	0,3	1	0,3	10	10	10
Mg	285,21	0,45	0,7	0,4	10	10	10
Mn	403,08	0,5	0,45	0,5	-20	0	-20
Ni	352,45	0,45	0,45	0,45	-30	0	-30
V	437,92	0,5	0,45	0,5	-20	-10	-20
Zn	481,05	0,4	0,3	0,4	-20	-20	-20

Todas as amostras foram pesadas utilizando uma balança analítica Ohaus Adventurer modelo AR 2140 (pine Brook, Nova Jersey, EUA) com resolução de 0,1 mg e tara máxima de 210 g.

Para a digestão ácida das amostras pelo método 1 (digestão ácida usando sistema de refluxo) e pelo método 2 (digestão ácida usando sistema de refluxo, seguido de etapa no ultrassom com HF), foi utilizado bloco digestor modelo MA-4025 (Marconi, Piracicaba, Brasil) e a cada tubo foi introduzido um dedo frio com recirculação contínua de água (15 °C) a fim de evitar perdas de analito e de reagentes por volatilização. Para refrigeração e recirculação de água no sistema de refluxo, usou-se banho termostatizado modelo Q214S2 (Quimis, Diadema, Brasil).

Utilizou-se também banho ultrassônico, modelo Elmasonic S 40 (H), com poder ultrassônico efetivo de 140 W e frequência ultrassônica de 37 Hz (Elma, Singen, Alemanha), como complemento do preparo de amostras pelo método 2 (digestão ácida usando sistema de refluxo, seguido de etapa no ultrassom com HF).

Referente aos métodos de referência US EPA 3010a e US EPA 3050b, também empregados no presente trabalho, conforme discussão posterior utilizou-se chapa de aquecimento, modelo DB – IVA XMTD-701 (Warmnest).

2.3.2. Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Para o preparo de todas as soluções utilizou-se água desionizada, obtida a partir de um sistema de destilação em vidro, modelo MA078/5 (Marconi, Brasil) e, posteriormente, eluída em um desionizador modelo CS1800 Evolution (Permuton, Brasil). Soluções de trabalho para todos os elementos foram preparadas por diluições feitas a partir de uma solução estoque multielementar para MIP OES, de 100 mg L⁻¹ de cada elemento (Sigma-Aldrich, Brasil).

Os reagentes utilizados foram, HNO₃ 65%, (Sigma-Aldrich, Brasil), H₂SO₄ 98% (Vetec, Brasil), HF 40% (Sigma-Aldrich, Alemanha), HCl 38% (Sigma-Aldrich, Brasil), H₂O₂ 30% (Sigma-Aldrich, Brasil), e solução tampão de LaCl₃ (100 g L⁻¹) e CsCl (10 g L⁻¹) (Fluka, Suíça) como supressor de ionização. Toda a vidraria e

materiais de laboratório foram limpos por imersão em HNO₃ 10% (v/v) por, pelo menos, 48 horas, sendo posteriormente lavados com água desionizada e, secos a temperatura ambiente antes de seu uso.

2.3.3. Amostras de LETA

Foram utilizadas amostras de lodo de estação de tratamento de água, proveniente de três unidades de tratamento de água distintas, para o desenvolvimento dos procedimentos propostos e quantificação dos elementos de interesse. As amostras foram coletadas conforme a norma ABNT NBR 10007:2004.

O procedimento iniciou-se pela secagem da amostra de lodo em estufa a uma temperatura de 42 °C ± 5 °C até completa remoção da umidade, conforme proposto pela norma ABNT NBR 10006:2004. As amostras foram pesadas antes e após o processo de secagem e então, verificado o teor de umidade de cada uma, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Teor de umidade das amostras de LETA.

Estação de Tratamento de Água	Teor de Umidade (%)
Rio Grande	18,65
Santa Maria	24,70
Gravataí	20,75

As amostras passaram por processo de quarteamento, para reduzir o tamanho da amostra visando obter representatividade das mesmas para cada processo de preparo de amostra avaliado no presente trabalho, sendo um métodos de referência (US EPA 3050b) e outro, aquele a ser desenvolvido pelo emprego do dedo frio com sistema de refluxo.

Para o preparo de amostra em que foi seguido o método US EPA 3050b, o qual descreve a digestão ácida de sedimentos, lodos e solos, a amostra tinha tamanho de partícula inferior a 2 mm, para o qual se utilizou peneira de mesh #10.

Para o desenvolvimento de novos métodos de digestão ácida, houve a necessidade de reduzir ainda mais o tamanho de partícula das amostras de LETA

a fim de garantir a homogeneidade das mesmas. As amostras foram submetidas à moagem, com a utilização de um moinho de martelos, e após, maceradas com gral e pistilo, obtendo partículas com tamanho inferior a 160 µm, após etapa de peneiramento. As amostras foram armazenadas a temperatura ambiente, em recipientes plásticos de polipropileno, previamente limpos e descontaminados.

O material de referência certificado (CRM) SRM 1646a (sedimento estuarino – em inglês *Estuarine Sediment*) produzido por National Institute of Standards and Technology (NIST, Gaithersburg, EUA), foi utilizado para avaliar a exatidão dos métodos propostos.

2.3.4. Procedimento para preparo de amostra

2.3.4.1. Método de referência US EPA 3050b para digestão ácida de sedimentos, lodos e solos

Para preparo de amostra seguindo o método US EPA 3050b as amostras de LETA passaram por processo de remoção de umidade a $42\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ até obter massa de amostra constante. Após, as mesmas foram moídas com auxílio de gral e pistilo até atingir uma granulometria de 2 mm (peneira com USS # 10).

Pesou-se cerca de 1,00 (um) grama de amostra, em base seca, diretamente no frasco de digestão, em seguida adicionou-se 10 mL HNO_3 65% e o frasco foi coberto com vidro relógio. A mistura foi aquecida a $95\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ em chapa de aquecimento por 10 a 15 minutos, sem que a mesma entrasse em ebulição. Deixou-se a amostra resfriar por 5 minutos, adicionou-se mais 5 mL de HNO_3 65% e novamente o frasco foi coberto com vidro relógio (com ranhura para liberar a pressão interna) e aquecido por 30 minutos à mesma temperatura. O método recomenda adições extras de HNO_3 a cada 30 minutos até reduzir a geração de fumaça escura, indicando a completa oxidação da amostra. Para tanto, foi necessário à adição de um total de 15 mL de HNO_3 , permanecendo a amostra sob digestão por mais duas horas.

Completada esta etapa, esperou-se a amostra resfriar e adicionaram-se 2 mL de água e 3 mL de H_2O_2 30%, cobrindo novamente o frasco e retornando a mistura para a chapa de aquecimento a $95\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por mais duas horas. Após 5

minutos de resfriamento, adicionou-se 10 mL de HCl concentrado. Por fim, a solução digerida foi aferida em balão volumétrico a 100 mL com água desionizada.

2.3.4.2. Digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo

Primeiramente as amostras passaram por uma etapa de moagem, reduzindo seus tamanhos de partícula para 160 μm . As amostras foram armazenadas individualmente em recipientes fechados de polipropileno. Para a otimização do preparo de amostras, as três amostras de LETA foram pesadas em balança analítica e misturadas em iguais proporções a fim de obter um mix de amostra de LETA e assim, ser possível obter todas as características das três amostras em apenas uma.

Para o processo de digestão ácida das amostras com sistema de dedo frio sob refluxo, foi utilizado um bloco digestor convencional (modelo MA-4025, Marconi, Brasil). Em cada um dos tubos digestor foi introduzido um sistema de dedo frio sob refluxo (Figura 9) para evitar perdas por volatilização dos elementos e dos reagentes. O sistema consiste de um tubo de vidro fechado, o qual contém em seu interior um tubo de vidro pequeno, por onde a água é continuamente circulada, com temperatura controlada através de um banho termostatizado, com o objetivo de promover o resfriamento da parte superior do tubo digestor.

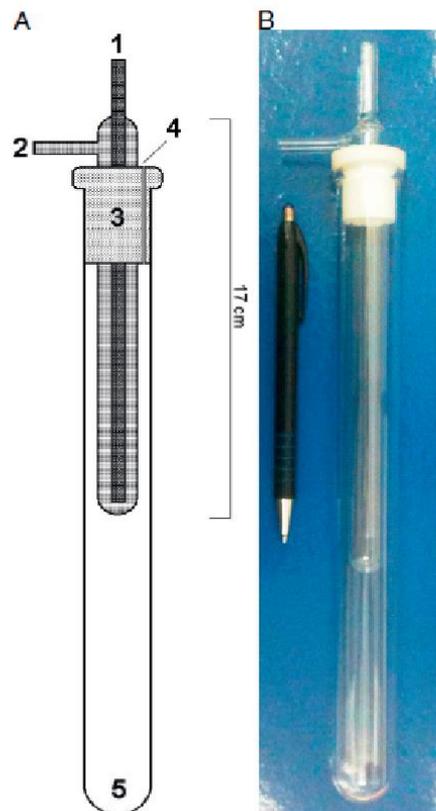


Figura 9. A) Diagrama esquemático do sistema de dedo frio com resfriamento, acoplado aos tubos digestores de vidro. 1: entrada água; 2: saída de água; 3: Tampa de Teflon®; 4: saída para gases; 5: tubo de reação. B) Imagem real do sistema de dedo frio (ORESTE^A et. al., 2013).

Usando o mix de amostra, foram testados alguns parâmetros preliminares de forma univariada, tais como, massa de amostra, temperatura de aquecimento no bloco digestor e volumes de diferentes ácidos. Após definir as faixas das variáveis, fez-se o uso de um delineamento de experimentos para conduzir os testes de forma planejada e avaliar os efeitos que essas variáveis independentes têm sobre as respostas. Optou-se por utilizar o planejamento experimental fatorial, pois este implica em um número reduzido de experimentos. Para auxiliar a elaboração do planejamento utilizou-se o software *Statística 7.0*. Neste estudo foi empregado o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para três variáveis, consistindo em um planejamento fatorial 2^3 com oito ensaios com pontos +1 e -1, seis pontos axiais e três pontos centrais, totalizando dezessete experimentos, para avaliar as melhores condições para a digestão ácida em

sistema de refluxo com dedo frio de amostras de LETA, visando a determinação dos elementos Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn e V.

As variáveis independentes foram: tempo de digestão, temperatura de aquecimento do bloco digestor, e proporção de HNO₃ e H₂SO₄. Verificaram-se os efeitos das variáveis a 95% de confiança ($p < 0,05$) para todos os elementos. Após, foi feita a análise de resíduos, a qual consiste no teste de significância de ajuste do modelo, na determinação do coeficiente de determinação, que fornece uma medida da proporção da variação e no teste F, que avalia se a análise de regressão foi significativa, para que assim seja possível gerar as curvas de contorno e as superfícies de resposta, para definir as faixas ótimas operacionais de cada variável.

Após essa otimização do preparo de amostra para análise multielementar por MIP OES (a ser discutida posteriormente), as condições de compromisso foram 5 mL de HNO₃ 65%; 1 mL de H₂SO₄ 98%; temperatura de aquecimento do bloco de 225 °C; período de aquecimento 2 h e 30 min; utilizando 250 mg do mix de amostras de LETA. O sistema de circulação de água que passa pelo dedo frio manteve-se a 15 °C durante todo o processo.

Finalizada a digestão, o dedo frio e o tubo de digestão de vidro foram rinsados com água desionizada, para remoção completa da amostra resultante da digestão, a qual foi transferida para um tubo tipo *falcon* de polipropileno. Foi adicionado à solução final 1% LaCl₃ e 0,1% CsCl como supressor de ionização e então, completado o volume de 50 mL com água desionizada.

O mesmo processo foi feito para a solução do branco, utilizando os mesmos volumes de reagentes, temperatura e tempo de digestão.

2.3.4.3. Digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo seguido de etapa no ultrassom e adição de HF

Após a etapa de digestão ácida das amostras no sistema de dedo frio sob refluxo, descrito na sessão anterior, utilizando 250 mg do mix de LETA, 5 mL de HNO₃, 1 mL de H₂SO₄, e aquecimento a 225 °C por 2 h e 30 minutos, a amostra resultante foi transferida para um tubo de polipropileno e então, adicionaram-se diferentes volumes de HF 40% (1, 2, 3 e 4 mL) e de H₂O₂ (1, 2, 3 e 4 mL), sendo

submetidos à banho ultrassônico por diferentes períodos (0,5; 1; 1,5 e 2 horas). Esta etapa adicional teve a finalidade de mineralizar um precipitado semelhante a um silicato, que permanecia após a digestão no sistema de dedo frio sob refluxo, independente das condições avaliadas.

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1. Digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo

O primeiro teste para digestão ácida das amostras de LETA no sistema de dedo frio sob refluxo foi conduzido com 10 mL de HNO₃ concentrado, temperatura do bloco de 150 °C, tempo de aquecimento de 2 h e variando a massa da amostra (mix de LETA) em 250 mg, 500 mg, 750 mg e 1000 mg. Logo após atingir a temperatura de 150 °C, as condições com 500 mg, 750 mg e 1000 mg de amostra apresentaram muita efervescência, projetando-se a mistura ácida para as laterais do tubo de digestão, considerando-se assim a massa de 250 mg a ideal para os testes subsequentes.

Para o segundo teste, fixou-se a massa de amostra em 250 mg, o volume de HNO₃ em 10 mL, e a temperatura foi elevada gradativamente a cada 1 h, passando por 150 °C, 200 °C, 250 °C e 300 °C, o que resultou em um tempo de aproximadamente 5 h de digestão, considerando as rampas de aquecimento. Observou-se que ao atingir temperaturas acima de 250 °C, a amostra era projetada para as paredes do tubo. O aumento da temperatura proporcionou uma solução gradativamente mais límpida no interior do tubo, porém, como este parâmetro não foi avaliado individualmente, não foi possível distinguir a ação do tempo e da temperatura de digestão. Neste ensaio foi definida a temperatura de 200 °C para os testes seguintes.

O próximo teste foi referente ao volume de HNO₃, em que foram fixados os parâmetros de massa de amostra em 250 mg, temperatura em 200 °C e tempo de digestão em 2 h, sendo os volumes de HNO₃ variados em 5, 6, 7,5 e 10 mL. Os resultados apresentaram um leve aumento na concentração dos elementos estudados, quando variado de 5 a 6 mL, e a partir deste volume de HNO₃, apresentaram redução da concentração, conforme apresentado na Figura 10.

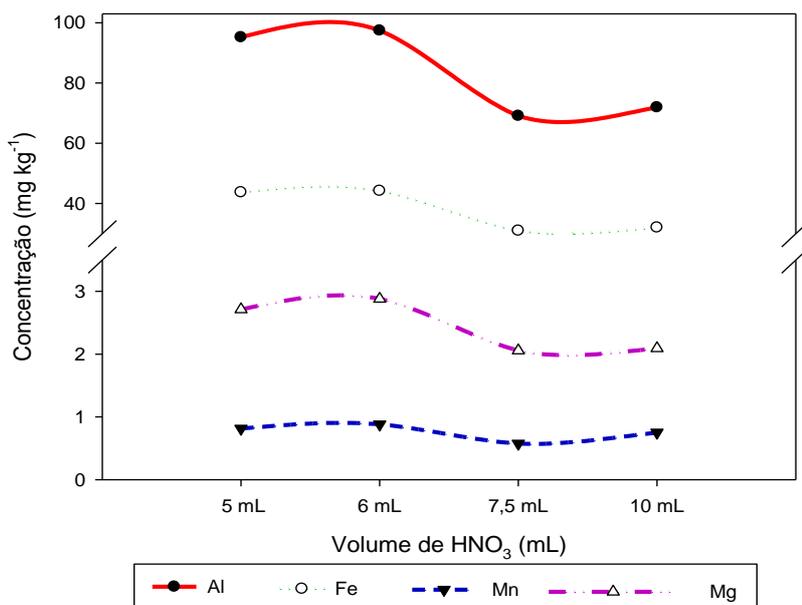


Figura 10. Otimização do volume de HNO₃ para a digestão de amostras de LETA no sistema de dedo frio sob refluxo para determinação de Al, Fe, Mg e Mn por MIP OES. Condições: massa de amostra de 250 mg; temperatura do bloco digestor de 200 °C e tempo de digestão de 2 h.

A mistura de ácidos pode ser favorável para aumentar a capacidade de decomposição de amostras, pois elevam o ponto de ebulição da mistura e aumentam a eficiência na decomposição da matéria orgânica (HOENING, 2001; MELO & SILVA, 2008). Com este intuito, fez-se um teste de combinação de ácidos, sendo estes HNO₃ e H₂SO₄, em diferentes proporções. Os volumes foram variados conforme apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Misturas de ácidos nítrico e sulfúrico avaliadas para a digestão de amostra de mix de LETA no sistema de dedo frio sob refluxo.

Teste	V HNO ₃ (mL)	V H ₂ SO ₄ (mL)
1	0	5
2	1	4
3	2	3
4	3	2
5	4	1
6	5	0

A Figura 11 apresenta o perfil de concentração dos elementos estudados, para as digestões com diferentes proporções dos ácidos nítrico e sulfúrico. O primeiro teste, em que foi utilizado 0 mL de HNO₃ e 5 mL de H₂SO₄ apresentou uma solução resultante escura, contendo grande quantidade de sólidos remanescentes, sendo esta descartada para a determinação elementar por MIP OES. As demais amostras, resultantes da digestão com as outras combinações de ácidos nítrico e sulfúrico, foram analisadas e verificou-se que há influência na utilização de H₂SO₄ em pequenas proporções juntamente com o HNO₃, pois houve um decréscimo na concentração dos elementos avaliados ao conduzir a digestão apenas com HNO₃ (condição 5/0), além da presença de ácido sulfúrico implicar em um aspecto visual melhor para digestão, tornando-a mais límpida.

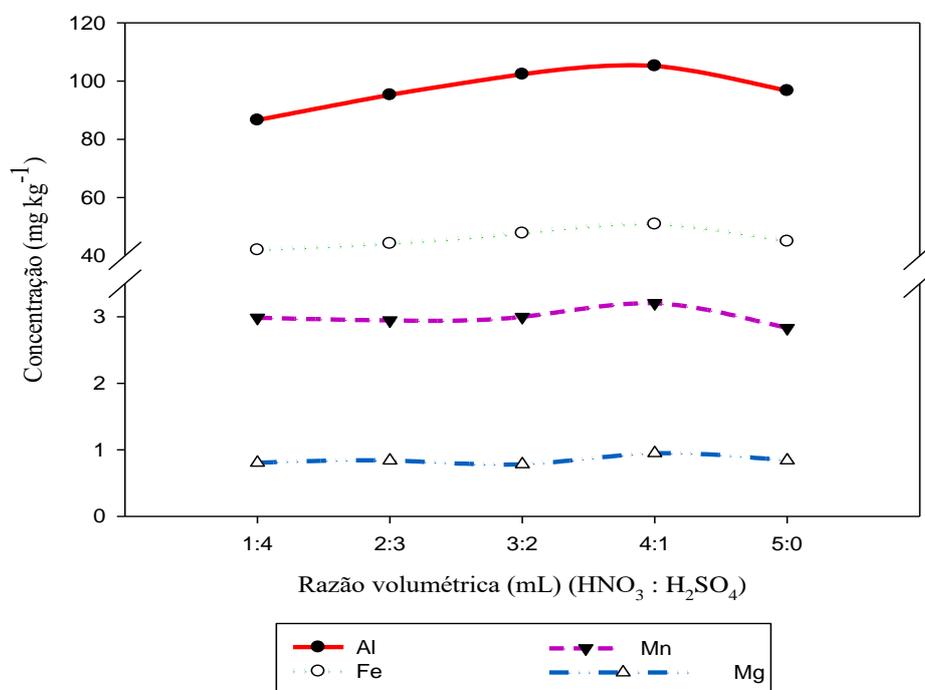


Figura 11. Otimização dos volumes de ácidos nítrico e sulfúrico para a digestão de amostra de mix de LETA no sistema de dedo frio sob refluxo para as variáveis-resposta Al, Fe, Mg e Mn.

Para estabelecer as melhores condições das variáveis que poderiam influenciar no processo de digestão ácida do LETA no sistema de dedo frio sob refluxo, como proporção de ácidos, tempo e temperatura de digestão, fez-se o uso do software STATISTICA, versão 7.0 para Windows, para o uso do

Delineamento Composto Central Rotacional 2^3 , com a combinação destas diferentes variáveis, juntamente com os níveis empregados neste estudo, o qual está apresentado na tabela 4.

Tabela 4. Delineamento Composto Central Rotacional 2^3 para digestão ácida de amostra de LETA com sistema de dedo frio sob refluxo.

Variáveis	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
HNO ₃ (%)*	33,34	43,47	58,34	73,2	83,34
Tempo	1 h	1 h 35 min	2 h 30 min	3 h 25 min	4 h
Temperatura (°C)	150	180	225	270	300

*Proporção de ácido nítrico na mistura com H₂SO₄.

A proporção de ácidos apresentada na Tabela 4 corresponde a um volume total de 6 mL de ácido, sendo que a porcentagem refere-se à quantidade de HNO₃ na mistura com H₂SO₄. Os volumes correspondentes de HNO₃ e H₂SO₄ estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5. Volumes correspondentes às proporções de ácidos nítrico e sulfúrico do Delineamento Composto Central Rotacional 2^3 .

Proporção de HNO ₃ (%)	33,34	43,47	58,34	73,2	83,34
V HNO ₃ (mL)	2	2,6	3,5	4,4	5
V H ₂ SO ₄ (mL)	4	3,4	2,5	1,6	1

2.4.2.1. Planejamento estatístico

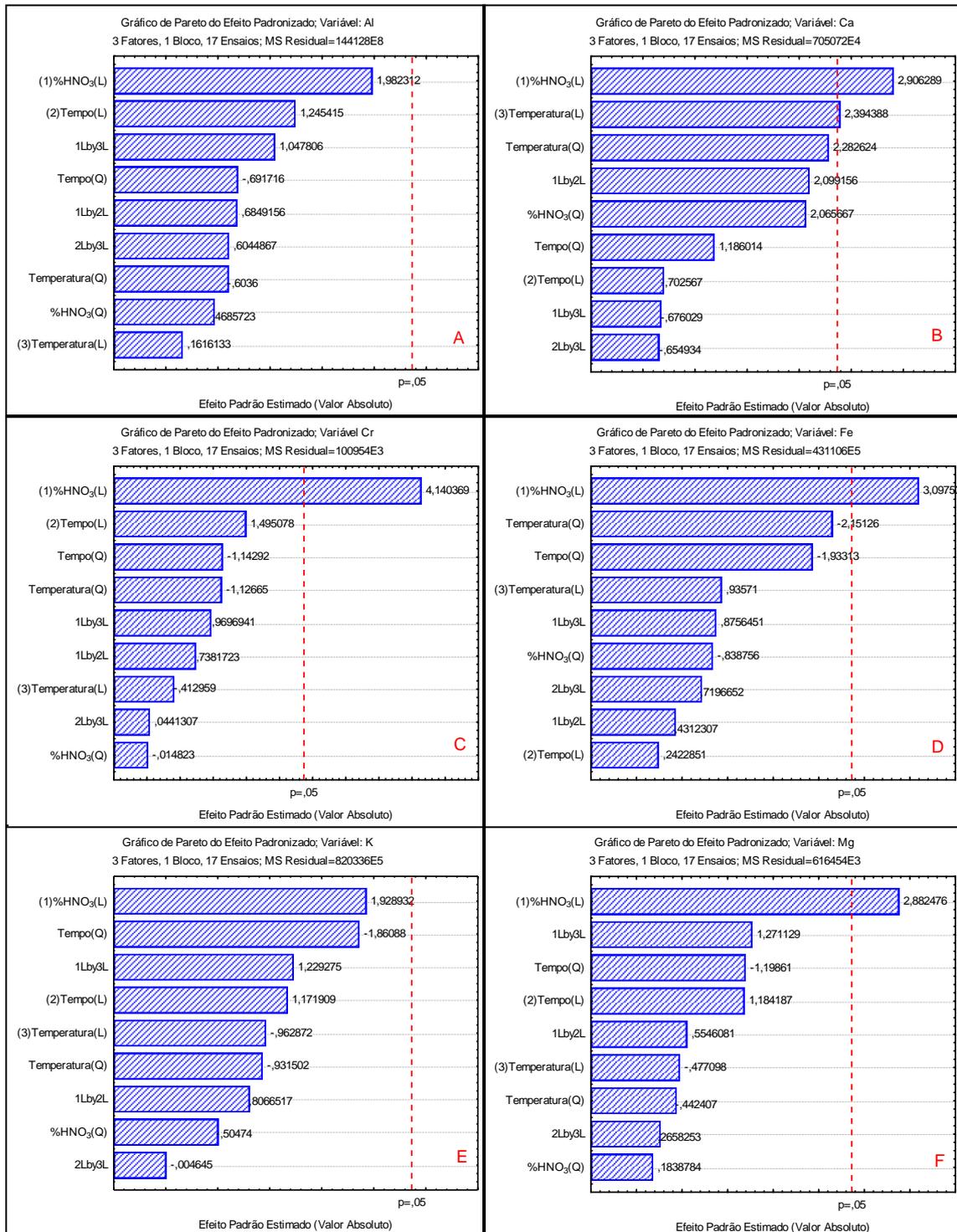
A partir da definição das variáveis, foi possível obter as diferentes combinações entre a porcentagem de HNO₃, tempo e temperatura de digestão, conforme apresentado na tabela 6, a qual também apresenta as respostas para os elementos de interesse determinados por MIP OES.

Tabela 6. Matriz do DCCR para o preparo de amostra de mix de LETA com digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo e suas respectivas respostas para os elementos de interesse determinados por MIP OES.

Ensaio	Variáveis Independentes			Variáveis Dependentes (Intensidade de emissão)							
	HNO ₃ (%)	t (min)	T (°C)	Al	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Mn	V
1	-1	-1	-1	50224907	3133907	167894	4424301	1832074	197413	755414	31070
2	1	-1	-1	51209566	3190220	177940	4618109	1805966	214954	810561	34926
3	-1	1	-1	45650076	2993311	156770	4108630	1641119	175856	643931	28299
4	1	1	-1	53810832	3193895	183542	4590965	2016215	224084	842650	38803
5	-1	-1	1	43048164	3370129	153003	4150671	1156980	142349	727876	30340
6	1	-1	1	53157258	3241161	183064	4763503	1703261	215735	823581	37423
7	-1	1	1	45217612	3046757	148742	4208222	1038612	141339	707128	30052
8	1	1	1	55505156	3272065	183056	4785774	1837160	222987	836000	38312
9	-1,68	0	0	51589520	3000480	165221	4669898	1821153	201179	719042	33887
10	1,68	0	0	50560406	3326683	196463	4973277	2027994	227149	889472	38452
11	0	-1,68	0	42925819	3038516	151879	4496715	1238948	151107	720200	31900
12	0	1,68	0	51802687	3164202	190709	4763632	1955793	219390	820387	35476
13	0	0	-1,68	45792505	3082537	170555	4427966	1661002	187353	777426	33352
14	0	0	1,68	49499610	3275319	172308	4756074	1982211	214777	782980	37946
15	0	0	0	50669052	3066237	178166	4770273	1947320	205822	795501	35449
16	0	0	0	52458352	3058046	176805	4915146	2028603	208218	791003	38894
17	0	0	0	47729282	2975722	178374	4812946	1896461	201829	813008	35544

T = Temperatura; t = tempo

A partir das respostas da intensidade de emissão de Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn e V obtidas por MIP OES e do uso do DCCR, foi possível avaliar quais parâmetros foram estatisticamente significativos no método de decomposição ácida com sistema de dedo frio sob refluxo, possibilitando a geração de diagrama de Pareto para cada analito, os quais estão apresentados na Figura 12.



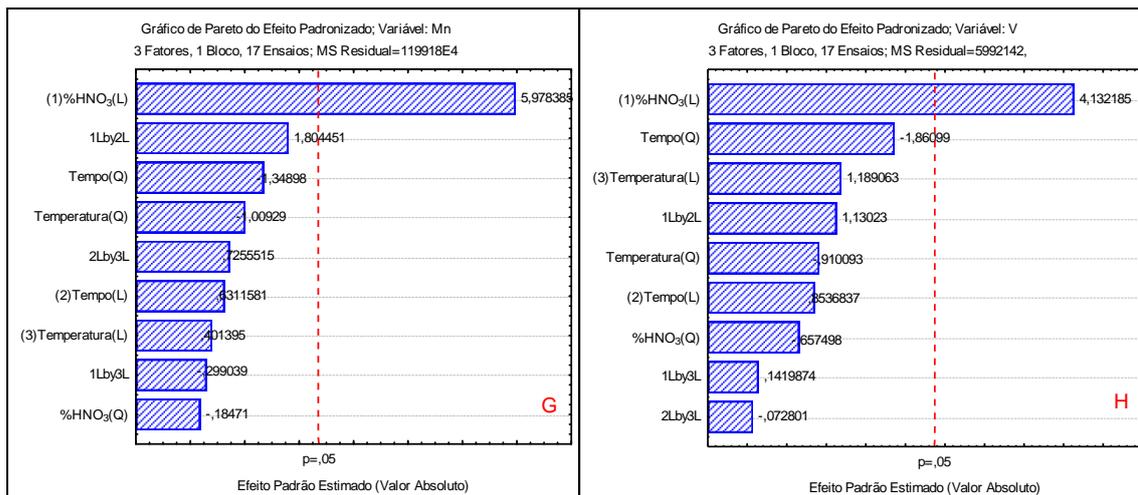


Figura 12. Diagrama de Pareto para Al (A), Ca (B), Cr (C), Fe (D), K (E), Mg (F), Mn (G) e V (H) a um nível de confiança de 95%, gerado a partir do DCCR para mix de LETA e leitura por MIP OES

Nos diagramas de Pareto gerados a partir do DCCR, pode-se observar que para Cr (C), Fe (D), Mg (F), Mn (G) e V (H) apenas a porcentagem de HNO₃ foi significativa, a um nível de confiança de 95%. No mesmo nível de confiança, a porcentagem de HNO₃ e a temperatura foram significativas para Ca (B). Para os demais elementos estudados, Al (A) e K (E), não houve variável significativa a 95% de confiança. Abaixo, estão descritas as equações 1, 2, 3, 4 e 5 correspondentes, respectivamente, aos modelos referentes à determinação para Ca, Cr, Fe, Mg, Mn e V.

$Ca = 3142893 + 66036 \cdot \%HNO_3 + 54405 \cdot T$	Equação 1
$Cr = 172617,2 + 11257,1 \cdot \%HNO_3$	Equação 2
$Fe = 4602124 + 174033 \cdot \%HNO_3$	Equação 3
$Mg = 197149 + 19366 \cdot \%HNO_3$	Equação 4
$Mn = 779774,2 + 56020,9 \cdot \%HNO_3$	Equação 5
$V = 34713,13 + 2737,13 \cdot \%HNO_3$	Equação 6

Considerando somente as variáveis significativas, fizeram-se os cálculos relativos à análise de variância (ANOVA), conforme apresentados na tabela 7. Para todos os analitos, os valores de F calculados foram maiores que os valores de F tabelado. Para esta situação é possível gerar os gráficos de superfície de

resposta para cada elemento e analisar como cada variável estatisticamente significativa influenciou na resposta do sinal do analito, o que possibilitou encontrar uma condição de compromisso para preparo das amostras.

Tabela 7. Análise de variância (ANOVA) para a determinação de Ca, V, Mn, Cr, Mg e Fe por MIP OES, em amostra de mix de LETA digerida no sistema de dedo frio sob refluxo, seguindo o DCCR.

Respostas	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Quadrado médio	F _{cal}	F _{tab}
Ca	Regressão	1E+11	2	5E+10	4,92	3,74
	Resíduos	1,42E+11	14	1,02E+10		
	Total	2,42E+11	16			
V	Regressão	1,02E+08	1	1,02E+08	18,23	4,54
	Resíduos	8,42E+07	15	5,6E+06		
	Total	1,87E+08	16			
Mn	Regressão	4,29E+10	1	4,29E+10	38,84	4,54
	Resíduos	1,66E+10	15	1,1E+09		
	Total	5,94E+10	16			
Cr	Regressão	1,73E+09	1	1,73E+09	19,52	4,54
	Resíduos	1,33E+09	15	8,87E+07		
	Total	3,06E+09	16			
Mg	Regressão	5,12E+09	1	5,12E+09	10,03	4,54
	Resíduos	7,66E+09	15	5,11E+08		
	Total	1,28E+10	16			
Fe	Regressão	5,14E+11	1	5,14E+11	11,25	4,54
	Resíduos	6,85E+11	15	4,57E+10		
	Total	1,2E+12	16			

F_{cal}: valor de F calculado; F_{tab}: valor de F tabelado.

2.4.2.2. Superfícies de respostas após otimização do preparo de amostra por DCCR

Para a maioria dos elementos, as respostas observadas na matriz do planejamento empregado foram influenciadas pela porcentagem de HNO_3 , exceto para o Ca, em que a temperatura também foi significativa. Para Al e K, não houve variável significativa, desta forma, a determinação destes elementos poderia ser feita para qualquer condição estudada para o método de digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo.

Conforme apresentado na tabela 7, os valores de F calculado para Fe, Mn, Mg, Cr, V e Ca foram mais altos que seus respectivos valores de F tabelado. A Figura 13 apresenta as superfícies de resposta obtidas para esses elementos, sendo que Cr (B), Fe (C), Mg (D), Mn (E) e V (F), mostraram que quanto maior a porcentagem de HNO_3 na mistura de ácidos maior a intensidade do sinal analítico. Por outro lado, a superfície de resposta para Ca (A) indica que quanto maiores à temperatura e a porcentagem de HNO_3 , maior a intensidade do sinal analítico.

A partir da superfície de resposta para o Ca, pode-se observar que os maiores sinais foram obtidos em temperaturas mais altas e maior proporção de HNO_3 . Porém, com a maior temperatura estudada (300 °C) no bloco digestor, ocorreu muita turbulência no meio reacional e projeção da amostra para as paredes do tubo digestor (formação de bolhas), pois a altas temperaturas o ácido reage violentamente com a amostra. Sendo assim, optou-se pela utilização de uma temperatura intermediária (225 °C), uma vez que somente para este elemento a temperatura foi significativa.

Para os elementos V, Fe, Cr e Mn e Mg, a única variável significativa foi a porcentagem de HNO_3 , para os quais as maiores proporções de HNO_3 apresentaram maiores sinais analíticos, considerando como a melhor condição 5,0 mL de HNO_3 e 1,0 mL de H_2SO_4 . A mistura desses ácidos proporcionou uma amostra resultante da digestão mais límpida do que aquela obtida somente com a utilização de HNO_3 e, conforme observado em testes preliminares (Figura 11), essa mistura mostrou-se eficiente para a digestão, fornecendo concentrações mais altas dos elementos.

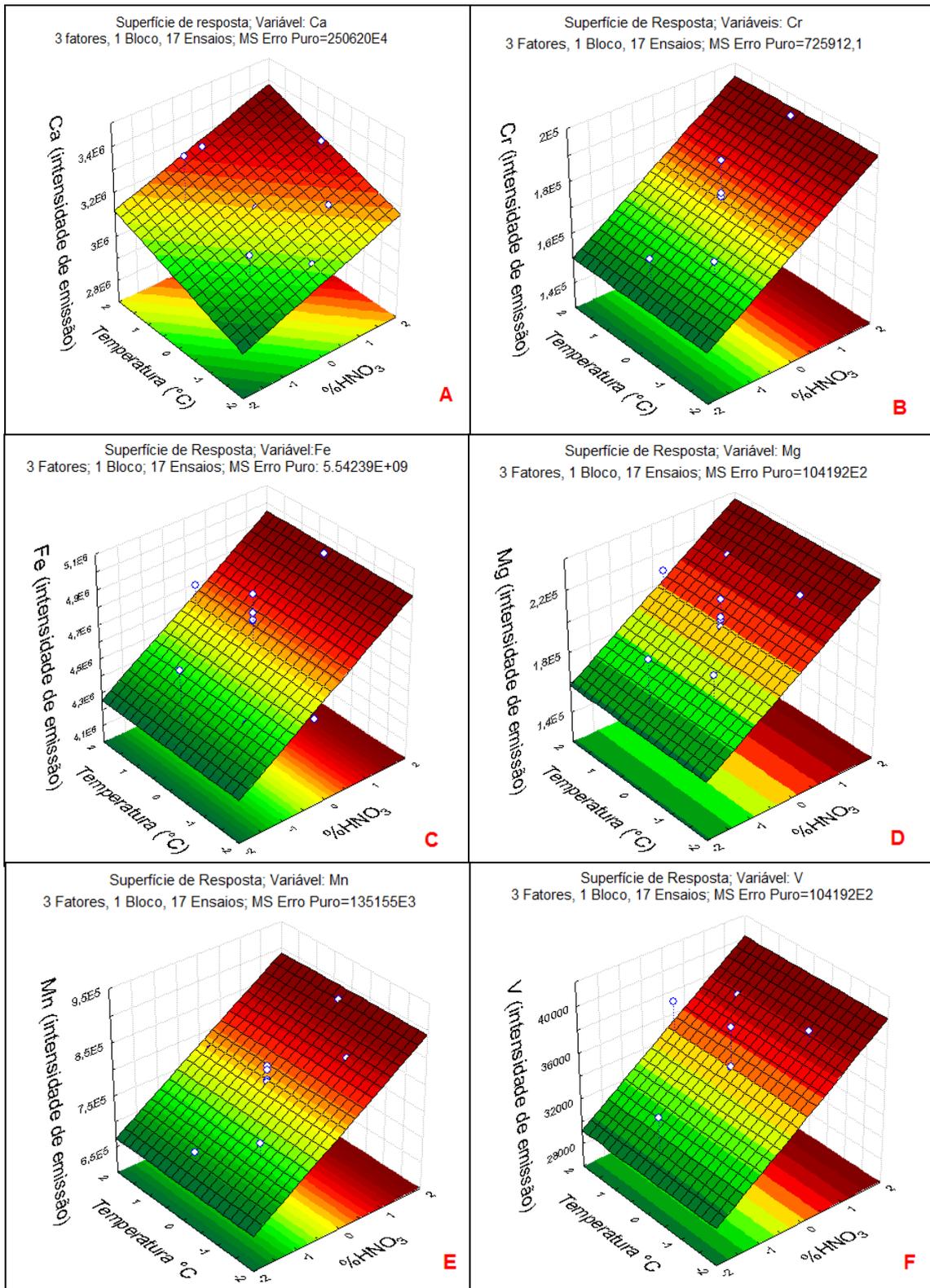


Figura 13. Gráficos de superfície de resposta para temperatura (°C) x HNO₃ (%) x intensidade de emissão do analito em amostra de mix de LETA digerida no sistema de dedo frio sob refluxo e leitura por MIP OES. (A) Ca, (B) Cr, (C) Fe, (D) Mg, (E) Mn e (F) V.

A fim de padronizar o método no bloco digestor com sistema de dedo frio sob refluxo visando a determinação simultânea do maior número de elementos, e levando em consideração o resultado das superfícies de resposta para os elementos de interesse, adotaram-se os seguintes parâmetros para preparo de amostra de LETAs: 250 mg de amostra, 5,0 mL HNO₃, 1,0 mL de H₂SO₄, temperatura de 225 °C no bloco digestor, com aquecimento por 2 h e 30 min. Estes parâmetros foram selecionados pois teve-se a intenção de reduzir o máximo possível o volume de ácidos comparado aos volumes utilizados em metodologias convencionais. A relação 5:1 (HNO₃:H₂SO₄) foi satisfatória para a maioria dos elementos, sendo suficiente para a formação do filme da solução absorvedora na superfície do dedo frio, permitindo a formação de refluxo, tornando mais eficiente a retenção dos analitos e recuperação dos vapores ácidos, e por consequência, a digestão. O tempo de digestão não foi significativo para nenhum elemento, porém optou-se pela condição intermediária (2 h e 30 min), pois, visualmente a digestão por tempos maiores não proporcionou melhoria do aspecto visual das amostras e também não aumentou o sinal analítico. Dentre todos os elementos estudados, a temperatura foi significativa apenas para Ca, porém a temperaturas muito altas a amostra era projetada para as laterais do tubo de digestão, optando assim, por uma temperatura intermediária de 225 °C.

2.4.3. Digestão de LETAs no sistema de dedo frio sob refluxo otimizado por DCCR

Após a definição das condições de compromisso para preparo de amostra para todos os analitos, conforme descrito no item 2.3.4.2, método de digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo otimizado por DCCR foi aplicado para as três amostras de LETA (LETA RG, LETA SM e LETA GR). Porém, além da determinação dos elementos estudados através do planejamento estatístico, buscou-se avaliar a eficiência do método para outros três elementos, a saber, Cu, Ni e Zn.

As concentrações obtidas para os analitos nas três amostras de LETA são apresentadas na tabela 8, sendo as concentrações de Al, Ca, Fe, K, Mg e Mn expressas em mg g⁻¹ e Cr, Cu, Ni, V e Zn, expressas em mg kg⁻¹.

Tabela 8. Concentrações de Al, Ca, Fe, K, Mg e Mn (mg g^{-1}), e de Cr, Cu, Ni, V e Zn (mg kg^{-1}) para três amostras de LETA, a partir da digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo e análise por MIP OES ($n=3$).

Analito	LETA RG	LETA SM	LETA GR
	Média \pm SD	Média \pm SD	Média \pm SD
Al (mg g^{-1})	113,70 \pm 3,56	111,16 \pm 0,91	106,08 \pm 1,53
Ca (mg g^{-1})	2,23 \pm 0,22	1,74 \pm 0,13	1,17 \pm 0,05
Fe (mg g^{-1})	45,85 \pm 1,13	50,64 \pm 0,58	42,99 \pm 1,20
K (mg g^{-1})	5,34 \pm 0,10	1,58 \pm 0,10	1,24 \pm 0,10
Mg (mg g^{-1})	4,99 \pm 0,29	2,35 \pm 0,12	1,22 \pm 0,03
Mn (mg g^{-1})	0,361 \pm 0,01	2,09 \pm 0,15	0,23 \pm 0,01
Cr (mg kg^{-1})	138,91 \pm 5,34	165,58 \pm 5,92	119,35 \pm 2,67
Cu (mg kg^{-1})	24,31 \pm 0,50	41,66 \pm 1,45	19,88 \pm 0,66
Ni (mg kg^{-1})	<LQ	<LQ	<LQ
V (mg kg^{-1})	114,07 \pm 2,86	116,45 \pm 3,25	102,80 \pm 3,45
Zn (mg kg^{-1})	307,10 \pm 8,58	40,86 \pm 4,54	29,08 \pm 3,28

SD: desvio padrão; <LQ: Concentração abaixo do limite de quantificação.

Todas as análises foram feitas em triplicata e apresentaram RSD abaixo de 10%, exceto para a determinação de Zn nas amostras de LETA SM e LETA GR, sendo 11,1% e 11,3%, respectivamente, porém, considerando que a amostra é de difícil homogeneização, o resultado pode ser considerado adequado.

Embora as digestões das amostras de LETA por sistema de refluxo com dedo frio, tenham apresentado resultados confiáveis, a mineralização das amostras não foi completa, assim como destacado no método US EPA 3050b, permanecendo um sólido remanescente ao final do processo, possivelmente silicatos, que não são digeridos por HNO_3 ou H_2SO_4 . Porém, elementos ligados a silicatos geralmente têm mobilidade muito baixa no meio ambiente, e assim a contribuição dos analitos ligados a essa fração, quanto à contaminação ambiental, pode ser considerada como secundária (US EPA, 1996).

Para mineralizar silicatos, a ação de ácido fluorídrico é necessária. Entretanto, o HF é um ácido fortemente corrosivo e pode danificar a estrutura cristalina do vidro do tubo de digestão (ZHU, *et al.*, 2016), impossibilitando seu

uso no sistema proposto com dedo frio. Com o propósito de mineralizar completamente a amostra no processo de digestão ácida de LETA, a amostra resultante da digestão através do método desenvolvido utilizando sistema de dedo frio com refluxo em tubo de vidro, foi transferida para um tubo de polipropileno (PP) juntamente com 1,0 mL de HF, sendo esta mistura colocada em banho ultrassônico por 30 minutos, à temperatura de 80 °C. Foi adicionado 1% do supressor de ionização e a amostra resultante desse processo foi então aferida a 50 mL com água desionizada para posterior análise por MIP OES.

Visualmente pôde-se verificar o sucesso da proposta, uma vez que o sólido remanescente da digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo, foi eliminado após o uso de HF, conforme apresentado na Figura 14, sendo a figura 14(A) a amostra após a digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo seguido da etapa de ultrassom com adição de HF, e a figura 14(B) a amostra após a digestão ácida com sistema de dedo frio com refluxo (sem US).

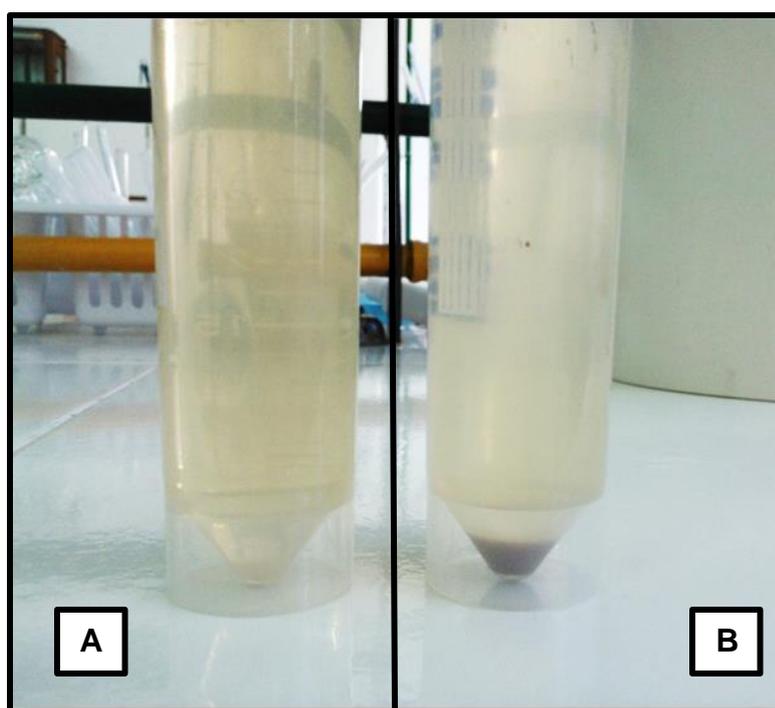


Figura 14. Amostras do mix de LETA resultantes da digestão ácida das amostras de LETA no sistema de dedo frio sob refluxo. (A) Amostra após digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo seguido da etapa de ultrassom com adição de HF, e (B) amostra após a digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo (sem US).

A solução foi inserida no MIP OES através do sistema de nebulização One Neb (Agilent), utilizando câmara de nebulização de PTFE, não sendo possível utilizar a mesma câmara de nebulização de vidro utilizada no método de digestão ácida com sistema de refluxo por dedo frio, pois o HF poderia danificar o vidro. As condições operacionais empregadas para o equipamento são aquelas citadas na tabela 1, as quais foram otimizadas a partir da solução padrão de 5 mg L⁻¹ de cada analito contendo os ácidos proporcionalmente utilizados na digestão, fixando a concentração final de ácido em 5% v/v. As concentrações obtidas para as amostras de LETA digeridas no sistema de dedo frio sob refluxo seguido da etapa de ultrassom com adição de HF estão apresentadas na tabela 9.

Tabela 9. Concentrações de Al, Ca, Fe, K, Mg e Mn (mg g⁻¹), e de Cr, Cu, Ni, V e Zn (mg kg⁻¹) para as três amostras estudadas, a partir da digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo seguido da etapa de ultrassom com adição de HF.

Analito	LETA RG	LETA SM	LETA GR
	Média ± SD	Média ± SD	Média ± SD
Al (mg g ⁻¹)	89,72 ± 3,40	101,16 ± 1,39	94,82 ± 3,29
Ca (mg g ⁻¹)	2,71 ± 0,08	1,86 ± 0,15	0,99 ± 0,07
Fe (mg g ⁻¹)	41,77 ± 2,01	44,19 ± 2,42	38,95 ± 1,10
K (mg g ⁻¹)	7,59 ± 0,29	3,69 ± 0,08	94,82 ± 3,29
Mg (mg g ⁻¹)	5,06 ± 0,17	2,45 ± 0,06	1,24 ± 0,04
Mn (mg g ⁻¹)	0,36 ± 0,05	1,96 ± 0,08	0,22 ± 0,01
Cr (mg kg ⁻¹)	135,81 ± 2,95	144,13 ± 4,75	100,43 ± 1,27
Cu (mg kg ⁻¹)	22,33 ± 0,32	37,67 ± 0,83	15,84 ± 0,24
Ni (mg kg ⁻¹)	<LQ	<LQ	<LQ
V (mg kg ⁻¹)	114,55 ± 3,04	110,14 ± 8,78	98,92 ± 2,24
Zn (mg kg ⁻¹)	242,67 ± 11,93	27,27 ± 2,79	9,64 ± 1,11

SD: desvio padrão.

Através do teste estatístico de *t-Student*, pôde-se verificar que ambos os métodos empregando o sistema de dedo frio sob refluxo com e sem a etapa no ultrassom com HF não apresentaram diferença significativa a 95% de confiança

para Ca (LETA SM e LETA GR), Cr (LETA RG) Mg, Mn, Ni e V. Já concentrações obtidas para Cr (LETA SM e LETA GR), Al, Cu, Fe e Zn, foram menores que no método sem a etapa no ultrassom com adição de HF e, juntamente com K e Ca (LETA RG) apresentaram diferença significativa a 95% de confiança

O comparativo dos resultados obtidos para a digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo e a digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo seguido de etapa no ultrassom com adição de HF, é apresentado nos gráficos da Figura 15.

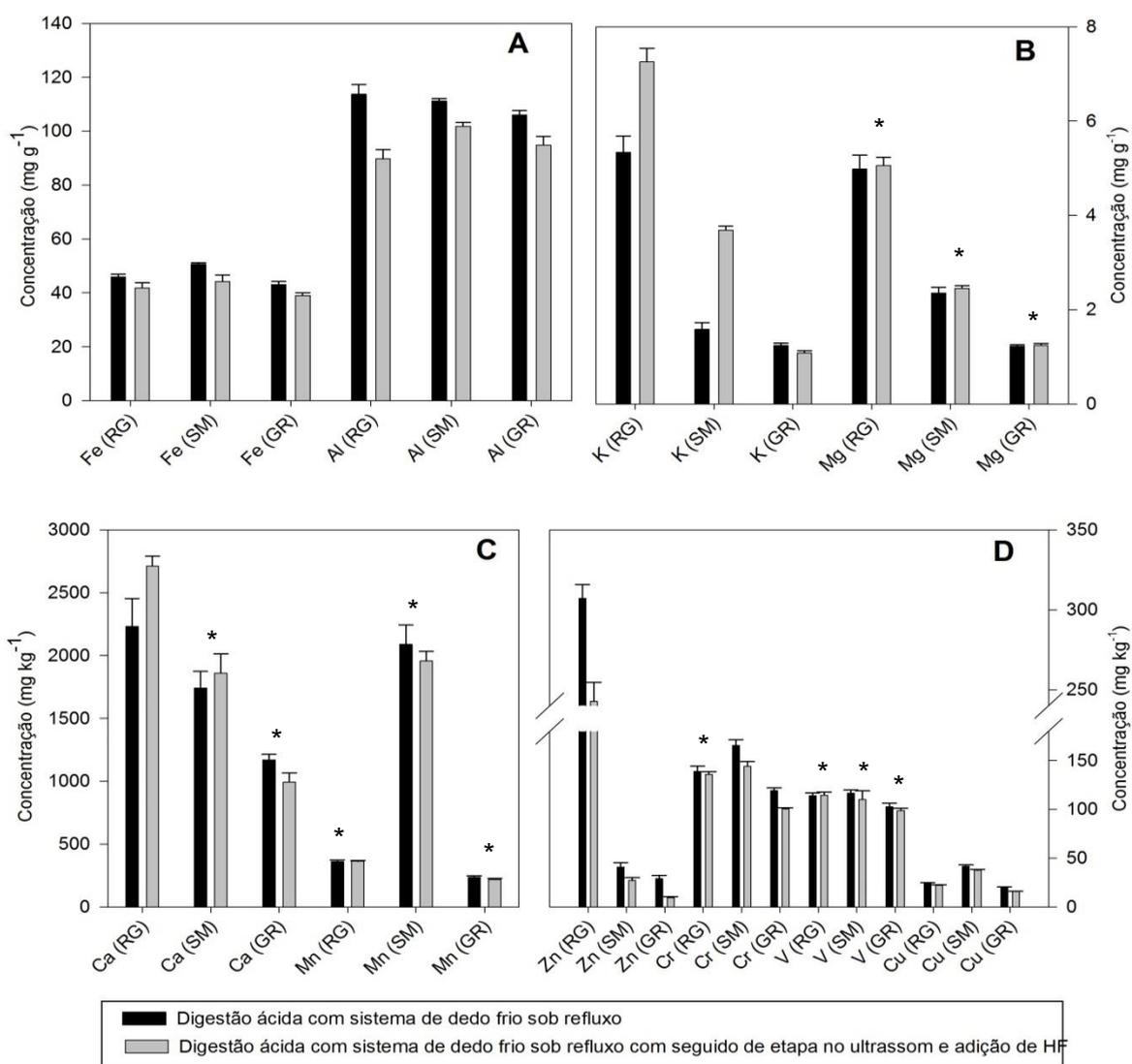


Figura 15. Comparação dos métodos de digestão ácida no sistema de dedo frio sob refluxo, com e sem etapa adicional no ultrassom após adição de HF, para determinação de Al e Fe (A), K e Mg (B), Ca e Mn (C), Zn, Cr, V e Cu (D) nas amostras de LETA RG, LETA SM e LETA GR. * Não há diferença estatisticamente significativa entre os resultados obtidos pelos dois métodos.

Um possível explicação para as concentrações de Cr (LETA SM e LETA GR), Al, Cu, Fe e Zn, obtidos pelo método de digestão ácida com sistema de refluxo e posterior etapa com HF e ultrassom serem inferiores às obtidas pelo método de digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo, é devido ao aumento da volatilidade destes elementos a partir da combinação de HF e H₂SO₄, com foi reportado para arsênio na presença de fluoreto e H₂SO₄ (MOLINERO, *et al.* 1998).

Além disso, não houve significativa extração destes analitos das partículas contendo silicatos. Em contrapartida, Ca (LETA RG) e K, apresentaram concentrações mais altas para a condição com adição de HF na digestão, o que pode indicar que estes não foram totalmente liberados a partir das amostras através da ação dos ácidos utilizados no método proposto inicialmente com o dedo frio sob refluxo (somente com os ácidos nítrico e sulfúrico). Alternativamente, os valores obtidos para Ca e K nas amostras de LETA com adição de HF podem não representar as concentrações reais destes elementos, uma vez que o uso de HF pode gerar interferências espectrais durante a determinação analítica (KRUG, 2008). O MIP OES dispõe de uma câmara de nebulização de PTFE, a qual foi usada neste estudo, permitindo que a amostra digerida com HF seja inserida no equipamento sem a neutralização do ácido fluorídrico por ácido bórico. O HF pode estar gerando interferências em alguns comprimentos de onda característicos de emissão destes elementos, porém, poucos estudos a respeito de interferências no MIP OES estão disponíveis na literatura, dificultando o entendimento deste problema.

A técnica de adição de analito, com a amostra de LETA RG, também foi utilizada para Ca e K pelo método de digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo seguindo pela etapa de ultrassom e adição de HF, pois foram os únicos elementos que apresentaram concentrações significativamente superiores às obtidas pelo método de digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo.

Os valores de concentração adicionados para Ca e K na amostra de LETA RG, e seus respectivos valores de recuperação para o método de digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo seguindo pela etapa de ultrassom e adição de HF, estão apresentados na tabela 10.

Tabela 10. Níveis de concentração adicionadas e obtidas (mg L^{-1}) de Ca e K na amostra de LETA RG, bem como os valores de recuperação dos analitos pelo método de digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo seguido de etapa com ultrassom e adição de HF (n=3).

Analito	VA (mg L^{-1})	VD ($\text{mg L}^{-1} \pm \text{SD}$)	Recuperação (%)
Ca	0	$13,56 \pm 0,40$	
	1,1	$14,99 \pm 0,47$	133
	1,6	$16,08 \pm 0,85$	157
	2,3	$16,87 \pm 0,72$	144
K	0	$36,27 \pm 1,45$	
	2,5	$40,47 \pm 1,61$	168
	5	$44,31 \pm 0,42$	161
	8	$42,01 \pm 0,34$	72

VA: Valor Adicionado; VD: Valor Determinado; SD: Desvio Padrão.

Como pode ser observado na tabela 10, para ambos os elementos as recuperações estiveram acima de 120%. Ca teve recuperações de 133% a 157%, e o K teve recuperações de 161% a 168%, exceto no nível mais alto de adição, que recuperou 72%, confirmando que há interferências espectrais para os comprimentos de onda usados para estas determinações. Desta forma, os resultados para Ca e K não podem ser considerados reais para esta amostra pelo método de digestão ácida sob refluxo seguido de etapa no ultrassom com adição de HF.

2.4.4. Parâmetros de mérito

2.4.4.1. Avaliação da precisão e veracidade do método desenvolvido empregando sistema de dedo frio com refluxo

2.4.4.1.1. Técnica de adição de analito

De acordo com regulamento da Comunidade Europeia (2002/675/CE), a exatidão é grau de concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito. É determinada através da veracidade e da precisão, e desta forma, não apresenta um valor numérico. Já a veracidade é o grau de concordância entre o valor médio de uma longa série de resultados de ensaios e um valor de referência aceite. A veracidade é geralmente expressa como o desvio sistemático ou enviesamento. E por fim, precisão é o grau de concordância entre resultados de ensaios independentes obtidos em condições (pré-estabelecidas) específicas. O valor da precisão é geralmente expresso em termos de imprecisão e normalmente calcula-se sob a forma de um desvio padrão do resultado do ensaio. Uma menor precisão é indicada através de um elevado desvio padrão (COMUNIDADE EUROPEIA, nº 675, 2002).

Com o objetivo de avaliar a exatidão do método proposto para a digestão de amostras de LETA, a técnica de adição de analito foi empregada para a amostra de LETA RG. Nesse experimento, foram estudados três níveis de adição para Mg, Mn, Cr, V, K, Ca, Cu, Zn e Ni e dois níveis para Al e Fe. Devido à disparidade dos níveis de concentração destes elementos originalmente presentes nas amostras, foram adicionadas concentrações proporcionais para cada elemento. Al e Fe foram testados à parte, devido às suas altas concentrações nas amostras, pois a solução padrão usada para adição foi preparada a partir de solução de 10.000 mg L^{-1} de cada analito, sendo necessário um alto volume desta solução, o que reduz a força do ácido durante a digestão das amostras, podendo interferir negativamente nos resultados devido à menor eficiência de digestão.

Para todos os testes foram pesados 250 mg de amostra, 5,0 mL HNO_3 , 1,0 mL de H_2SO_4 , temperatura de $225 \text{ }^\circ\text{C}$ no bloco digestor, com aquecimento por 2 h

e 30 min, ao finalizar a digestão, a solução foi transferida para um tubo de polipropileno, e foi adicionado 1% do supressor de ionização e então, aferido a 50 mL com água desionizada. A necessidade de adição do supressor de ionização foi identificada ao aplicar o método de digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo na amostra de referência certificada 1646a, sendo utilizado também na técnica de adição de analito e para nas demais aplicações do método otimizado.

Os valores de concentração adicionados para cada analito na amostra de LETA RG, e seus respectivos valores de recuperação, estão apresentados na tabela 11, para a digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo. Os desvios padrão relativo foram abaixo de 10% para todas as triplicatas.

Tabela 11. Níveis de concentração adicionadas e obtidas (mg L^{-1}) de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, V e Zn na amostra de LETA RG, bem como os valores de recuperação dos analitos pelo método de digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo (n=3).

Analito	VA (mg L^{-1})	VD ($\text{mg L}^{-1} \pm \text{SD}$)	Recuperação (%)
Al	0,00	$565,81 \pm 9,31$	
	110,2	$669,3 \pm 7,52$	94
	220,4	$763,64 \pm 41,91$	90
Ca	0,0	$11,06 \pm 0,23$	
	1,1	$12,14 \pm 0,28$	100
	1,6	$12,68 \pm 0,28$	104
	2,3	$13,53 \pm 0,40$	105
Cu	0,0	$0,13 \pm 0,01$	
	0,8	$0,90 \pm 0,07$	96
	1,5	$1,61 \pm 0,09$	99
	2,5	$2,67 \pm 0,04$	102
Cr	0,0	$0,7 \pm 0,05$	
	0,07	$0,78 \pm 0,02$	114
	0,14	$0,84 \pm 0,05$	100
	0,21	$0,94 \pm 0,01$	114
Fe	0,0	$228,65 \pm 2,21$	
	42,8	$273,95 \pm 4,45$	106
	107,0	$336,36 \pm 2,49$	101

Continuação da tabela 11

Analito	VA (mg L ⁻¹)	VD (mg L ⁻¹ ± SD)	Recuperação (%)
K	0,0	26,69 ± 1,72	
	2,5	28,86 ± 1,07	87
	5,0	32,13 ± 1,44	109
	8,0	35,84 ± 9,22	114
Mg	0,0	24,93 ± 1,45	
	4,1	28,41 ± 0,43	85
	8,2	32,05 ± 0,47	87
	12,2	35,06 ± 4,91	83
Mn	0,0	1,8 ± 0,04	
	1,2	2,89 ± 0,48	91
	2,4	4,58 ± 0,47	116
	3,6	5,29 ± 0,02	97
Ni	0,0	<LQ	
	0,8	0,67 ± 0,05	83
	1,5	1,46 ± 0,07	97
	2,5	2,6 ± 0,14	104
V	0,0	0,57 ± 0,01	
	0,2	0,76 ± 0,04	95
	0,4	1,03 ± 0,02	115
	0,6	1,27 ± 0,02	117
Zn	0,0	1,53 ± 0,04	
	0,8	2,31 ± 0,08	98
	1,5	3,09 ± 0,10	104
	2,5	4,12 ± 0,03	104

VA: Valor adicionado; VD: Valor determinado; SD: Desvio padrão; <LQ: Menor que o limite de quantificação; LQ Ni: 0,6 µg kg⁻¹.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 11, pode-se verificar uma faixa de recuperação adequada dos analitos, que variou de 83 a 117% para a amostra de LETA RG, pelo método de digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo e análise por MIP OES.

Assim, podemos dizer que o método proposto é eficiente para a decomposição de amostras de LETA, possibilitando a subsequente determinação dos analitos por MIP OES. Convém destacar a importância da temperatura constante de 15 °C do dedo frio, a qual é responsável pela condensação dos

vapores gerados, aumentando a capacidade de decomposição, a qual está diretamente relacionada com a eficiência no processo de preparo das amostras.

2.4.4.1.2. Análise de Material de Referência Certificado

Também foi utilizado Material de Referência Certificado de Sedimento Estuarino (NIST 1646a) para testar a exatidão do método de preparo de amostra desenvolvido (dedo frio sob refluxo), aplicando as mesmas condições previamente otimizadas de massa de amostra, volume de ácidos, temperatura do bloco digestor, tempo de digestão e quantidade do supressor de ionização.

Embora o CRM utilizado não seja diretamente relacionado às amostras de LETA, entendeu-se e assumiu-se que em ambos há propriedades semelhantes, uma vez que o lodo gerado na estação de tratamento de água é resultado de partículas de sólidos em suspensão na água, e dentre estas estão contidas partículas de sedimento que são carregadas com a água para a estação de tratamento. Além disso, o método de referência 3050b da US EPA descreve um único método de preparo de amostras para sedimentos, lodos e solos, considerando que as condições para digerir tais amostras sejam muito semelhantes.

Os resultados obtidos para Al, Ca, Cr, Cr, Fe, K, Mg, Mn, V e Zn, através do preparo de amostras pelo método proposto e determinados por MIP OES foram comparados aos valores certificados do material de referência e estão apresentados na tabela 12. Os RSDs para todas as triplicatas apresentaram valores abaixo de 10%.

Tabela 12. Concentrações de Al, Ca, Cr, Cr, Fe, K, Mg, Mn, V e Zn para o CRM NIST 1646a – Sedimento Estuarino empregando as condições otimizadas de digestão ácida em sistema de dedo frio sob refluxo e de análise por MIP OES (n=3).

Analito	VD (x ± IC)	VC (x ± IC)
Al (%)	2,178 ± 0,390	2,297 ± 0,018
Ca (%)	0,510 ± 0,072	0,519 ± 0,020
Fe (%)	2,064 ± 0,211	2,008 ± 0,039
K (%)	0,727 ± 0,178	0,864 ± 0,016
Mg (%)	0,400 ± 0,035	0,388 ± 0,009
Cr (mg kg ⁻¹)	42,0 ± 8,87	40,9 ± 1,90
Cu (mg kg ⁻¹)	9,39 ± 2,26	10,01 ± 0,34
Mn (mg kg ⁻¹)	222,59 ± 24,27	234,50 ± 2,80
V (mg kg ⁻¹)	47,64 ± 8,12	44,84 ± 0,76
Zn (mg kg ⁻¹)	46,33 ± 2,83	48,90 ± 1,60

VD: Valor Determinado; VC: Valor Certificado; IC: Intervalo de Confiança.

Para todos os elementos investigados no CRM, as concentrações obtidas concordaram com os respectivos valores certificados, em um nível de confiança de 95%, podendo considerar que o método apresenta exatidão para todos os elementos.

2.4.4.1.3. Digestão de LETAs pelo método US EPA 3050b

Além do emprego do CRM de sedimento de estuário e da técnica de adição e recuperação, um método de referência para a digestão das amostras de LETA, obtidas de três estações de tratamento de água (Rio Grande (LETA RG), Santa Maria (LETA SM) e Gravataí (LETA GR)) também foi usado para fins de comparação de desempenho do método desenvolvido (baseado do sistema de dedo frio sob refluxo), sendo este o método US EPA 3050b, que trata da digestão ácida de sedimentos, lodos e solos. O item 2.3.4.1. do presente trabalho descreve o procedimento de preparo de amostra pelo referido método. As concentrações

obtidas para os elementos de interesse nas amostras de LETA, seguindo o método US EPA 3050b e análise por MIP OES, são apresentadas na tabela 13.

Tabela 13. Concentrações de Al, Ca, Fe, K, Mg e Mn (mg g^{-1}), e de Cu, Cr, Ni, V e Zn (mg kg^{-1}) para as três amostras de LETA estudadas, a partir do método US EPA 3050b e análise por MIP OES (n=3).

Analito	LETA RG	LETA SM	LETA GR
	Média \pm SD	Média \pm SD	\bar{x} \pm SD
Al (mg g^{-1})	95,54 \pm 5,08	91,75 \pm 6,43	85,60 \pm 5,03
Ca (mg g^{-1})	1,89 \pm 0,06	1,55 \pm 0,19	1,37 \pm 0,12
Fe (mg g^{-1})	45,54 \pm 2,52	45,14 \pm 3,74	40,98 \pm 2,75
K (mg g^{-1})	4,85 \pm 0,46	1,34 \pm 0,16	1,17 \pm 0,07
Mg (mg g^{-1})	4,84 \pm 0,18	2,16 \pm 0,23	1,19 \pm 0,03
Mn (mg g^{-1})	0,322 \pm 0,01	1,68 \pm 0,14	0,16 \pm 0,02
Cu (mg kg^{-1})	21,57 \pm 0,27	31,42 \pm 2,26	13,02 \pm 1,30
Cr (mg kg^{-1})	122,26 \pm 3,51	125,64 \pm 10,18	78,61 \pm 5,83
Ni (mg kg^{-1})	<LQ	<LQ	<LQ
V (mg kg^{-1})	89,71 \pm 3,03	84,39 \pm 7,62	73,64 \pm 6,50
Zn (mg kg^{-1})	207,10 \pm 12,31	18,58 \pm 3,12	11,00 \pm 1,08

SD: desvio padrão; <LQ: Concentração abaixo do limite de quantificação.

Cabe salientar que não foi possível reproduzir o método de referência US EPA 3050b com total fidelidade, pois, recomendava-se o uso de um sistema de refluxo ou um vidro relógio com ranhuras para condensação dos vapores ácidos, os quais não foram possíveis obter para este ensaio, podendo haver, deste modo, perda dos elementos por volatilização.

A análise da amostra de LETA RG digerida segundo o método US EPA 3050b teve precisão adequada para todos os analitos, com os desvios padrão relativos abaixo de 10%. Já para a amostra de LETA GR, apenas o Mn apresentou RSD maior que 10%, e na amostra de LETA SM, o RSD foi mais alto que 10% para Ca, K, Mg e Zn. Essa baixa precisão para alguns analitos pode ser explicada pela dificuldade de reprodução das condições recomendadas pelo método de referência, conforme mencionado anteriormente.

Os resultados obtidos neste experimento serão posteriormente comparados aos obtidos pelo método proposto neste estudo.

2.4.4.1.3.1. Comparação dos métodos testados: digestão ácida com dedo frio sob refluxo e US EPA 3050b.

Para comparar os resultados analíticos para as amostras de LETA digeridas pelos métodos US EPA 3050b e aquele desenvolvido no presente trabalho, baseado em sistema de dedo frio sob refluxo, foi aplicado teste *t-Student* a um nível de confiança de 95%. O comparativo dos resultados obtidos para a digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo e a digestão segundo o método US EPA 3050b, está apresentado nos gráficos da Figura 16.

Para Ca, Fe, K e Mg não houve diferença significativa, mostrando que os resultados para estes analitos são exatos. No entanto, para Al, Cr, Cu, Mn, V e Zn, houve diferenças significativas, mas, para estes, as concentrações obtidas pelo método do dedo frio sob refluxo foram mais altas que aquelas obtidas pelo método US EPA 3050b.

O método US EPA 3050b é considerado um método robusto, abrangendo uma diversidade de matrizes e para a determinação de vários elementos, porém, para não foi possível reproduzir o método na íntegra, uma vez que o método recomenda o uso de um sistema de refluxo a ser acoplado no erlenmeyer, ou, o uso de vidro de relógio com ranhuras. Nenhuma das opções estava disponível no laboratório e o método precisou ser adaptado, iniciando a digestão com o frasco fechado com um vidro de relógio convencional. Porém, com o aumento da pressão interna, devido à alta temperatura de digestão, o vidro relógio era deslocado do sistema, deixando-o aberto. Dessa forma, alguns analitos podem ser perdidos por volatilização.

Já no método desenvolvido, o sistema é semi-fechado e não há perdas significativas, pois o sistema de refluxo com dedo frio permite que os ácidos e os analitos permaneçam no meio reacional. Além disso, os resultados de recuperação obtidos com a técnica de adição de analito e a confirmação com o material de referência certificado, garantem que os resultados obtidos para as amostras de LETA pelo método de digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo são confiáveis e exatos.

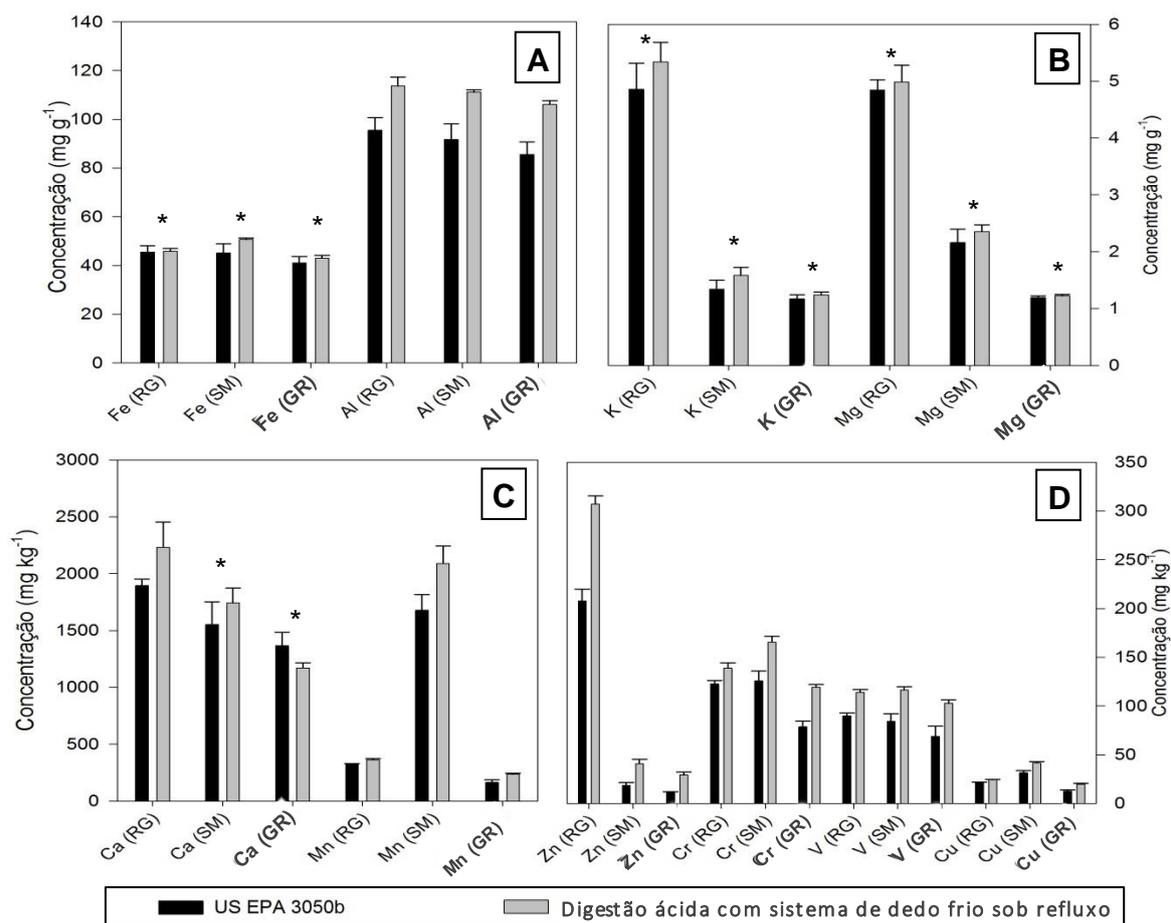


Figura 16. Comparação dos métodos de digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo e US EPA 3050b para determinação de Al e Fe (A), K e Mg (B), Ca e Mn (C), Zn, Cr, V e Cu (D) nas amostras de LETA RG, LETA SM e LETA GR. * Não há diferença estatisticamente significativa entre os resultados pelos dois métodos.

Considerando que o estudo de caracterização elementar das amostras de LETA é importante para o projeto de aplicação de LETA em solo agrícola, desenvolvido pela Embrapa Clima Temperado, é necessário investigar se estes teores encontrados são considerados aceitáveis segundo legislações ambientais, uma vez que vários desses elementos tem função nutricional reconhecida para as plantas e biota em geral (BLOOM, A.J. & EPSTEIN, E., 2006).

No Brasil não há uma legislação que especifique o teor total permitido para elementos potencialmente tóxicos em LETA para aplicação na agricultura, porém

nos Estados Unidos, há uma legislação do estado da Flórida que fixa os limites máximos para uma série de elementos (FDEP, 2010).

Dentre os elementos estudados neste trabalho, Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn possuem teores máximos estabelecidos nessa legislação, visando a aplicação segura de LETA em solos agrícolas, são 80.000, 210, 150, 53.000, 3.500, 340 e 26.000 mg kg⁻¹, respectivamente. Considerando tanto as concentrações obtidas pelo método de digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo e quanto pelo método US EPA 3050b, as concentrações de todos os elementos investigados encontram-se abaixo do limite máximo permitido. A única exceção foi o alumínio, que ultrapassou o limite de 80.000 mg kg⁻¹ da referida legislação, o que em tese tornaria os LETAs avaliados impróprios para aplicação direta na agricultura.

Uma alternativa para contornar esse problema se refere à redução ou imobilização deste contaminante nos LETAs, para que a aplicação deste material na agricultura torne-se viável econômica e socialmente, pois os benefícios, devido à contribuição de nutrientes e do potencial de condicionar solos com baixa capacidade de troca de cátions (CTC), podem tornar este resíduo em um produto com valor comercial. Adicionalmente, é reconhecido que os solos brasileiros, por serem altamente intemperizados, apresentem altas concentrações de Al nas suas mais variadas formas minerais, especialmente na forma de óxidos e hidróxidos, apenas solúveis e tóxicos às plantas em condições de solo com pH ácido (<5,5). Por isso que a calagem (adição de calcário agrícola) é fundamental para a produção agrícola na maioria dos solos do Brasil. Essa possibilidade está sendo explorada em pesquisas de caráter agrônômico pela Embrapa Clima Temperado.

2.4.4.2. Limites de detecção, limites de quantificação e linearidade

As curvas de calibração para cada procedimento de preparo de amostra avaliado foram construídas com concentrações do padrão multielementar de 0,5, 1,0, 2,0, 3,5 e 5,0 mg L⁻¹. Para o procedimento 1 (digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo), adicionaram-se 570 µL de HNO₃ e 112 µL de H₂SO₄ em cada balão volumétrico de 10 mL, aferido com água desionizada. Para o procedimento 2 (digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo seguido da etapa de ultrassom com adição de HF) adicionaram-se 418 µL de HNO₃, 82 µL de

H₂SO₄ e 167 µL de HF em cada tubo graduado de polipropileno e aferido a 10 mL com água desionizada. Para o procedimento 3 (método US EPA 3050b), adicionaram-se 185 µL de HNO₃, 25 µL de H₂O₂ e 143 µL de HCl em cada balão volumétrico de 10 mL, aferido com água desionizada. A solução do branco de cada curva de calibração foi feita com a adição de todos os reagentes utilizados para cada procedimento, com exceção dos analitos. Os parâmetros de mérito referentes aos analitos, para cada metodologia estudada, estão dispostos na tabela 14.

Tabela 14. Parâmetros de mérito para determinação de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, V e Zn por MIP OES, para a digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo; digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo + HF; e US EPA 3050b.

Digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo				
Analito	α (L mg ⁻¹)	LD (µg kg ⁻¹)	LQ (µg kg ⁻¹)	R ²
Al	35493	1,6	5,2	0,99985
Ca	414610	30,9	102,9	0,99551
Cr	42750	0,1	0,2	0,99975
Cu	185580	0,2	0,6	0,99993
Fe	14433	8,8	29,3	0,99997
K	18146	2,1	7,1	0,99991
Mg	327197	0,3	0,8	0,99962
Mn	51197	0,1	0,2	0,99969
Ni	32960	0,2	0,6	0,99972
V	21219	0,1	0,3	0,99964
Zn	662,7	5,8	19,4	0,99992
Digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo + HF				
Analito	α (L mg ⁻¹)	LD (µg kg ⁻¹)	LQ (µg kg ⁻¹)	R ²
Al	45223	10,5	35,1	0,99726
Ca	344162	92,9	109,4	0,99791
Cr	36580	0,1	0,4	0,99971
Cu	163033	0,1	0,3	0,99973
Fe	10404	1,3	4,3	0,99965

Continuação da tabela 14

Digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo + HF				
Analito	α (L mg ⁻¹)	LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	R ²
K	11005,5	42	140	0,99763
Mg	255811	1,7	5,8	0,99999
Mn	34871	0,2	0,7	0,99960
Ni	19694	0,3	0,9	0,99970
V	15383	0,1	0,4	0,99961
Zn	507,8	5,2	17,2	0,99985
US EPA 3050b				
Analito	α (L mg ⁻¹)	LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	R ²
Al	44590	0,8	2,6	0,99940
Ca	456261	1,4	4,7	0,99851
Cr	48912	0,1	0,1	0,99979
Cu	220580	0,1	0,4	0,99978
Fe	10070	6,5	21,7	0,99969
K	18986	0,6	2	0,99934
Mg	240386	0,1	0,2	0,99982
Mn	45627	0,1	0,2	0,99960
Ni	27619	0,2	0,5	0,99975
V	19833	0,1	0,2	0,99972
Zn	634,7	1,7	5,5	0,99984

α : coeficiente angular da curva de calibração; LD: Limite de detecção do método; LQ: Limite de quantificação do método; R²: coeficiente de correlação da curva de calibração.

Como se pode observar, todos os coeficientes de correlação linear (R²) foram maiores que 0,999, exceto para o Ca no método US EPA 3050b, que apresentou R² acima de 0,995, o que indica que linearidade adequada foi obtida para os elementos nos procedimentos propostos. A sensibilidade da curva, indicada pelo coeficiente angular (α), mostra os valores obtidos pelo método de digestão ácida com sistema de dedo frio sob refluxo se aproximou àquela do método US EPA 3050b, provando ser adequada para atender ao objetivo que o trabalho se propõe.

O limite de detecção (LD) é a mínima quantidade detectável, que quando a concentração ou massa do analito ultrapassa este limite, é reconhecido com uma dada certeza estatística, que a quantidade de analito presente na amostra é maior que o branco da mesma. O LD é calculado pela medida de 10 replicatas da solução do branco utilizado na curva de calibração, como mostra a Equação 7 (SKOOG, 2002).

$$LD = \frac{3 \times \sigma}{a} \quad \text{Equação 7}$$

Onde σ é o desvio padrão das medidas da solução do branco e a é o coeficiente angular da curva de calibração.

O limite de quantificação (LQ) é conhecido como a menor massa ou concentração de analito que pode ser determinada quantitativamente com um risco de erro menor que 5%, sendo calculado pela medida de 10 replicatas da solução do branco utilizado na curva de calibração, como mostra a Equação 8 (SKOOG, 2002).

$$LQ = \frac{10 \times \sigma}{a} \quad \text{Equação 8}$$

Onde σ é o desvio padrão das medidas da solução do branco e a é o coeficiente angular da curva de calibração.

2.5. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos foi possível observar que a decomposição ácida com sistema de dedo frio sob refluxo, utilizado para o preparo das amostras de lodo de estação de tratamento de água, apresentou-se como um método eficiente, seguro e simples, apresentando exatidão para a determinação de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, V, Ni e Zn por MIP OES.

A utilização do planejamento estatístico DCCR durante o processo de decomposição das amostras possibilitou, com um número reduzido de ensaios, uma avaliação mais eficiente em relação aos fatores estudados, auxiliando na otimização das condições de trabalho.

O método desenvolvido, baseado no sistema de dedo frio sob refluxo, apresentou resposta analítica adequada e altas recuperações dos analitos na técnica de adição de analito com a amostra de LETA Rio Grande, e apresentaram

resultados satisfatórios em comparação com o material de referência certificado de sedimento. O método desenvolvido não pôde ser comparado efetivamente com o método de referência US EPA 3050b, pois não foi possível reproduzir fielmente as condições do método, podendo ter ocorrido perdas dos elementos por volatilização durante a digestão ácida.

A técnica MIP OES mostrou-se satisfatória para a determinação multi-elementar de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, V, Ni e Zn nas amostras de LETA, com vantagens como baixo custo de instrumentação, bem como análise e operação rápida.

A caracterização elementar dessas matrizes contribuiu para o Projeto LODOS da parceria EMBRAPA-CORSAN. A principal contribuição se deu pela avaliação da segurança ambiental de LETAs enquanto potencial insumo agrícola, identificando os elementos potencialmente tóxicos e suas concentrações, bem como os micro e macro nutrientes presentes na amostra, evidenciando o potencial uso agrícola deste resíduo.

Em relação às amostras de LETAs, no Brasil não há regulamentação para a aplicação desse lodo na agricultura. Assim como relatado pelo Departamento de Proteção Ambiental da Flórida, os LETAs necessitam de tratamento prévio para a redução da disponibilidade de Al ao meio em que ele for aplicado, seja como insumo para uso agrícola ou via disposição direta. Os demais elementos avaliados apresentaram concentrações abaixo do recomendado pelo mesmo departamento. Além disso, foi possível observar altos teores para K, Ca e Mg nos LETAs avaliados, que são macro nutrientes importantes para a fertilidade do solo, enfatizando os benefícios que este resíduo pode trazer para à agricultura, se utilizado adequadamente.

O método de preparo de amostra para digestão com sistema de dedo frio sob refluxo provavelmente possa ser estendido para determinar As, Cd, Hg, Pb e Se em LETAs por MIP OES, com o emprego do acessório para geração química de vapor, os quais têm limites máximos estabelecidos pela legislação ambiental da Flórida (FDEP, 2010). Além disso, esse método vai dar suporte para futuras investigações para LETAs, pois os mesmos têm características temporais e espaciais diferentes, e por isso, recorrentemente precisam ser monitorados.

CAPÍTULO 3 – Análise de extrato solubilizado de LETAs digerido segundo o método US EPA 3010a por MIP OES

3.1. CONSIDERAÇÕES

A determinação do teor total dos metais nas amostras de LETA, com o intuito de aplicá-lo como insumo agrícola, é importante para caracterizar esse tipo de amostra, porém, para entender o quanto deste teor pode ser solubilizado no solo, passível de ser escoado superficialmente, percolado para águas profundas ou ainda disponíveis para as plantas, torna-se essencial avaliar a concentração destes elementos em uma solução análoga aquela presente no solo.

Recomendado pela norma ABNT NBR 10006:2004, o ensaio de obtenção de extrato solubilizado a partir de resíduos sólidos visa diferenciar os resíduos Classe II - não perigosos, a serem classificados segundo a norma ABNT NBR 10004:2004, como classe II A – não inertes e classe II B – inertes.

A norma ABNT NBR 10006:2004 recomenda analisar os parâmetros do extrato solubilizado de acordo com as metodologias descritas no *Standard methods for the examination of water and wastewater* ou *US EPA - SW 846 - Test methods for evaluating solid waste; Physical/Chemical methods*. Sendo assim, o Método US EPA 3010a para digestão ácida de amostras aquosas e extratos para teor total de metais com análise com FLAA (que se refere a F AAS) ou ICP, foi considerada adequada para atingir os objetivos deste estudo (US EPA, 1992).

3.2. OBJETIVO GERAL

Avaliar a disponibilidade dos elementos presentes nas três amostras de LETA investigadas, por meio da obtenção de extrato solubilizado, conforme a norma ABNT NBR 10006:2004, e posterior digestão ácida, conforme método US EPA 3010a.

3.2.1. Objetivos específicos

- Determinar as concentrações de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, V e Zn disponíveis no extrato solubilizado de LETA, por MIP OES;
- Determinar as concentrações de Al, Ca, Fe, K, Mg e Mn disponíveis nas amostras de extrato solubilizado resultantes dos ensaios de incubação de LETA e calcário em diferentes proporções, por MIP OES;
- Determinar as concentrações de Al, Fe e Mn disponíveis em quatro amostras de extrato solubilizado de solo, por MIP OES.

3.3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1. Instrumentação

Para a determinação multielementar nas amostras propostas, foi utilizado o espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) conforme descrito no capítulo anterior em 2.3.1. As configurações do equipamento foram as mesmas utilizadas para o método US EPA 3050b, uma vez que os reagentes utilizados para a curva de calibração foram os mesmos.

3.3.2. Reagentes

Todos os reagentes utilizados para este método foram descritos no capítulo anterior, item 3.2.

3.3.3. Amostras

As amostras passaram pelo mesmo processo de secagem, descritos no capítulo anterior, item 2.3.3, e então maceradas com grau e pistilo para obter partículas menores de 9,5 mm.

3.3.4. Procedimentos para preparo de amostra

3.3.4.1. Norma ABNT NBR 10006:2004 - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos

O procedimento para obtenção do extrato solubilizado de resíduos sólidos (ABNT NBR 10006:2004) recomenda o uso de 250 g de amostra e a adição de 1000 mL de água desionizada, porém, as quantidades foram reduzidas proporcionalmente, para melhor adequação às necessidades do laboratório. Sendo assim, aproximadamente 62,5 g de amostra em base seca foram pesadas diretamente em um erlenmeyer e adicionado 250 mL de água desionizada. A amostra foi agitada em baixa velocidade, por 5 minutos. O frasco foi coberto com filme PVC e deixado em repouso por 7 dias, em temperatura até 25°C.

Após este período as soluções foram filtradas com papel filtro de 0,45 µm de porosidade, utilizando somente a fração líquida (extrato aquoso) para fins de quantificação dos elementos de interesse.

3.3.4.2. Método de referência US EPA 3010a para digestão ácida de amostras e extratos aquosos

Utilizou-se 100 mL do extrato solubilizado, obtido conforme apresentado no item 3.3.4.1, o qual foi colocado em erlenmeyer e adicionado 3 mL HNO₃ 65% (m/m). A solução foi coberta com vidro relógio e aquecida a 95 °C ±5 °C em chapa de aquecimento sem entrar em ebulição até reduzir o volume a aproximadamente 5 mL. Após, adicionou-se mais 3 mL de HNO₃ e deixou em digestão até reduzir o volume a aproximadamente 3 mL. Neste ponto, suspendeu-se o aquecimento para que a amostra resfriasse e então, adicionou-se 10 mL de HCl concentrado, para nova etapa de aquecimento por 15 minutos. Por fim, a solução digerida foi transferida para balão volumétrico e o volume final de 100 mL foi completado com água desionizada antes da análise.

3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Depois de concluída a digestão ácida, os analitos foram determinados por MIP OES. As configurações do equipamento foram as mesmas utilizadas para o método US EPA 3050b, apresentados na tabela 1 do capítulo anterior, uma vez que os reagentes utilizados para a curva de calibração foram os mesmos. As concentrações obtidas para os extratos solubilizados das amostras de LETA RG, LETA SM e LETA GR estão apresentadas na tabela 15.

Tabela 15. Concentrações (mg L^{-1}) de Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Cr, Ni, V e Zn nos extratos solubilizados das amostras de LETA analisados por MIP OES e seus limites máximos permitidos pela norma ABNT NBR 10004:2004.

Elemento	ABNT NBR 10004:2004*	LETA RG Média \pm SD	LETA SM Média \pm SD	LETA GR Média \pm SD
Al	0,2	<u>3,37 \pm 0,01</u>	<u>2,81 \pm 0,06</u>	<u>3,04 \pm 0,16</u>
Ca	-	25,81 \pm 2,11	22,36 \pm 1,31	16,94 \pm 1,37
Cu	2,0	0,03 \pm 0,00	0,03 \pm 0,00	0,05 \pm 0,01
Fe	0,3	<u>0,56 \pm 0,03</u>	<u>1,49 \pm 0,15</u>	<u>11,18 \pm 1,19</u>
K	-	15,57 \pm 0,86	6,12 \pm 0,49	5,21 \pm 0,56
Mg	-	7,93 \pm 0,81	0,97 \pm 0,09	5,77 \pm 0,50
Mn	0,1	<u>7,01 \pm 0,52</u>	<u>17,00 \pm 1,19</u>	<u>2,17 \pm 0,24</u>
Cr	0,05	<LQ	<LQ	<LQ
Ni	-	<LQ	<LQ	<LQ
V	-	<LQ	<LQ	<LQ
Zn	5,0	<LQ	<LQ	<LQ

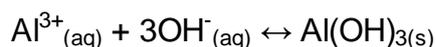
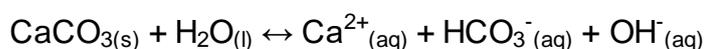
SD: Desvio Padrão; <LQ: Abaixo do limite de quantificação; * Limite máximo fixado para o extrato solubilizado de resíduos sólidos obtidos segundo a norma ABNT NBR 10004:2004. Extratos solubilizados de LETA com teores acima daqueles fixados por esta norma estão sublinhados.

Para todos os elementos, os desvios padrão relativos estiveram abaixo de 11%, exceto para Cu no extrato solubilizado de LETA SM, que o RSD foi de 23,8%. Porém, o preparo do extrato solubilizado, recomendado pela ABNT NBR 10006:2004, utiliza a amostra sólida com tamanho de partícula menor que 9,5

mm, o que pode dificultar na homogeneidade e representatividade da amostra, uma vez que as amostras de LETA são complexas, com distintas composições.

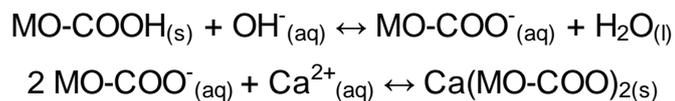
Considerando os limites máximos permitidos pela norma ABNT NBR 10004:2004, apresentados na tabela 15, os três LETAs estudados são classificados como resíduos sólidos Classe II A, não perigosos e não inertes, não podendo ser descartados diretamente no meio ambiente, pois as concentrações de Al, Fe e Mn são superiores aos padrões estabelecidos pela referida norma. Já para os elementos Cu, Cr e Zn, as concentrações obtidas nos extratos solubilizados de LETA estão abaixo dos respectivos limites da norma.

Esta referência é importante para o uso de LETA em solos agrícolas, pois os elementos acima destes limites podem ser prejudiciais para o solo e para as plantas, e por fim, para os seres humanos. Sendo assim, foram estudadas alternativas que possibilitassem a imobilização de Al, Fe e Mn, pela diminuição das suas disponibilidades para a fração solúvel em água. O uso de calcário agrícola é uma das opções que apresenta boa relação custo/benefício, uma vez que este produto é muito utilizado na agricultura por apresentar os minerais calcita e dolomita que, ao dissociarem-se liberam hidroxilas para correção de pH do solo, através da neutralização do H⁺ bem como do alumínio trocável (Al³⁺), que é tóxico para as plantas, formando hidróxido de alumínio, insolúvel em água. Nessa reação, também são liberados íons de cálcio e magnésio, aproveitados pelas plantas. (GOMES, *et al*, 2008). As reações de dissociação da calcita fornecida pelo calcário, de neutralização da acidez ativa do solo e de neutralização do alumínio, seguem abaixo:



Além disso, a presença de grupos funcionais carboxílicos (-COOH) na matéria orgânica contribui para a acidez potencial do solo, sendo assim, a adição de calcário promove a adsorção de Ca²⁺ na matéria orgânica, pois o ácido

carboxílico reage com o hidróxido, neutralizando o ácido e fixando o Ca^{2+} como suprimento para a planta, pois o cálcio estimula o crescimento das raízes, permitindo uma maior exploração da água e dos nutrientes do solo (ZAMBROSI, *et al*, 2007). A reação abaixo mostra como ocorre essa adsorção.



Estes mesmos conceitos foram utilizados para as amostras de LETA, em analogia ao que ocorre no solo. Realizou-se um experimento em condições controladas, com delineamento experimental em blocos ao acaso com 4 repetições. Os tratamentos consistiram de proporções crescentes de calcário dolomítico (0,0; 0,3; 0,6; 1,2; 2,4 e 4,8% m/m) com os três LETAs avaliados, preparados em duplicata, cujas combinações foram nomeadas neste estudo como T1, T2, T3, T4, T5 e T6, respectivamente (totalizando 36 amostras), considerando um Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT) de 100%, aplicadas em unidades experimentais de 0,4 kg, para cada um dos três LETAs investigados. Foi utilizado calcário dolomítico (Dagoberto Barcellos - DB®) com as seguintes características: 25% de CaO, 14% de MgO, Poder de Neutralização (PN) de 79,47%, Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT) de 60,39%, granulometria 100% inferior a 0,3 mm.

Adotou-se o procedimento de incubação, adaptado do Protocolo do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para solubilidade de fertilizantes contendo silício (BRASIL, 2010). As misturas foram homogeneizadas e colocadas para incubar em frascos de 1 kg de capacidade com a umidade corrigida para 80% da capacidade máxima de retenção de água (CRA) de cada LETA, por 28 dias em condições controladas de temperatura e umidade relativa. Após este período, as 36 amostras compostas foram coletadas e submetidas ao procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos conforme a norma NBR 10006:2004, e em seguida, o extrato solubilizado aquoso foi digerido conforme o método US EPA 3010a. A figura 17 apresenta os gráficos

com as concentrações obtidas para cada elemento, em cada teste de incubação, sendo (A) Al, (B) Ca, (C), Fe, (D) K, (E), Mg e (F) Mn.

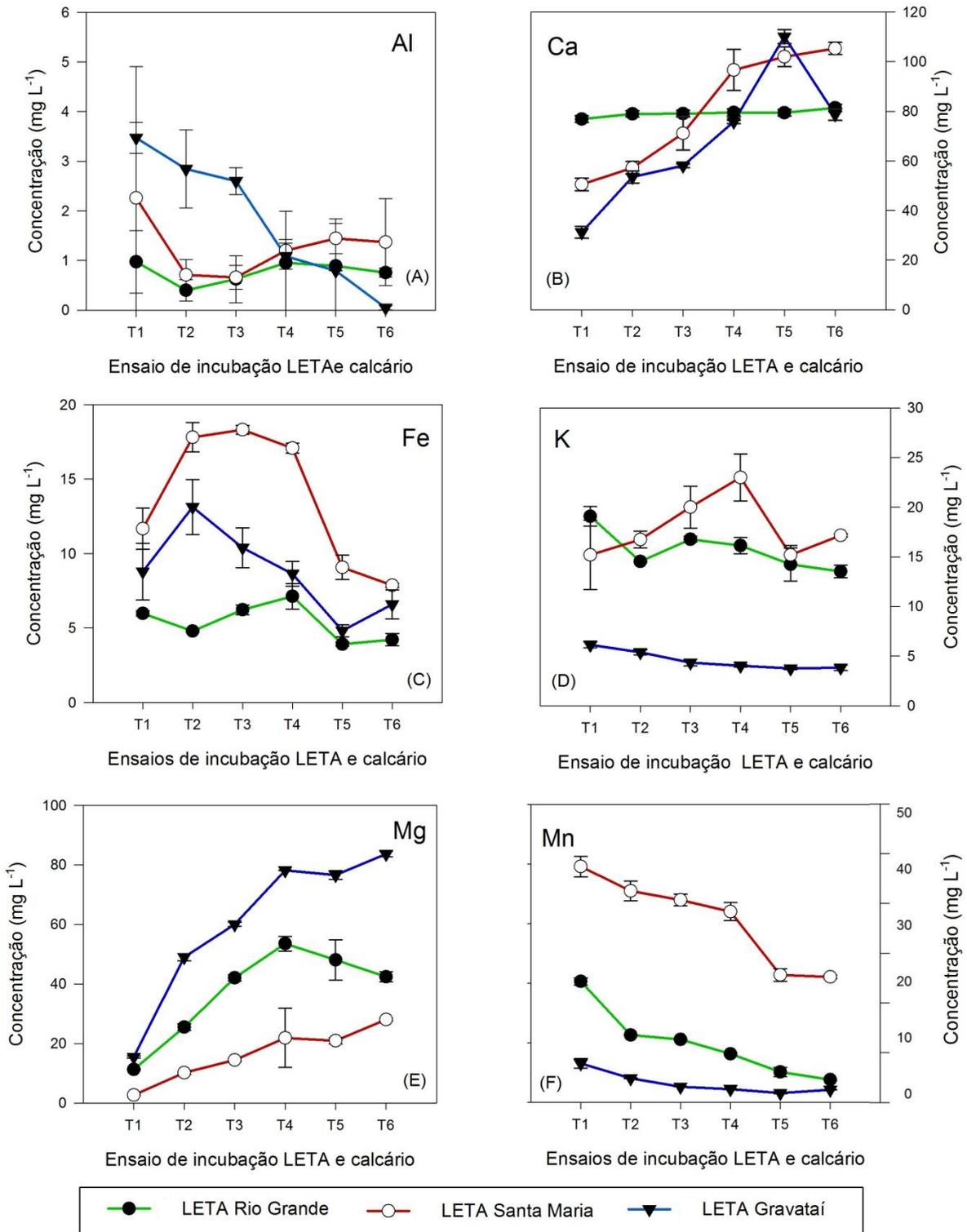


Figura 17. Concentração dos elementos nos extratos solubilizados aquosos resultantes dos ensaios de incubação de misturas de LETA e calcário por 28 dias. Análise por MIP OES. (A) Al, (B) Ca, (C) Fe, (D) K, (E) Mg e (F) Mn.

As amostras de LETA utilizadas neste ensaio não foram obtidas na mesma coleta que as amostras analisadas pelo ensaio de solubilização exposta no item anterior, na tabela 15. Uma evidência de que é necessário o monitoramento frequente destes lodos, pois é importante considerar a variabilidade temporal dos mesmos, além da variabilidade espacial, o que pode influenciar na disponibilidade dos elementos, uma vez que estes são carregados juntamente com água que chega às estações de tratamento, sendo que em períodos mais chuvosos, estes elementos podem estar presentes em maior concentração, pois aumenta a capacidade de lixiviação dos elementos a partir do sedimento do manancial de captação. Além disso, nestes períodos se utiliza maior quantidade de coagulante, tais como sulfato de alumínio e cloreto férrico, para remover os sólidos em suspensão na água decorrentes de enxurradas. Adicionalmente, os reagentes utilizados não possuem alto grau de pureza, podendo conter outros contaminantes que permanecem no lodo ao final do processo.

Através dos resultados obtidos, pode-se perceber que a adição de calcário foi benéfica, com a contribuição e a liberação de nutrientes essenciais, como Ca e Mg, aumentando com o aumento das concentrações de calcário na incubação, e isso favorece a redução de Al trocável, pois apesar do Al^{3+} ter vantagens sobre os cátions divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) para a formação de complexos com os ligantes orgânicos, a concentração destes cátions oriundos do calcário é alta, podendo deslocar o Al dos complexos orgânicos (ZAMBROSI *et al.* 2007).

No caso do K, o aumento do teor de calcário parece ter suprimido o teor disponível desse elemento, ficando estável a partir da condição do tratamento T4 para o LETA GR, e T5 para LETA RG e LETA SM. Entretanto, para o LETA SM houve um pequeno aumento do teor de K disponível até a condição T4, o qual deve ser ponderado, uma vez que os desvios padrão das replicatas dos tratamentos T1 a T4 foram relativamente altos.

Ao fazer uma comparação dos teores de Al, Fe, K e Mn medidos nas amostras de extrato solubilizado de LETA misturadas com calcário, com aqueles das amostras originais de LETA das três diferentes estações (amostras T1), pôde-

se observar que houve aumento na concentração de Fe quando foi inicialmente adicionado calcário às amostras de LETA, nas amostras de LETA SM e GR, decrescendo com o aumento da concentração de calcário à mistura. Para Mn, todos os ensaios de incubação apresentaram uma gradativa redução na concentração de Mn disponível, com o aumento da concentração de calcário na mistura. No caso do Al, a redução da disponibilidade foi de 83% para a amostra de Santa Maria, 89% para a amostra de Rio Grande e 85% para a amostra de Gravataí, no ensaio de incubação T6, correspondendo a concentração máxima de calcário na mistura com o LETA.

Dos elementos determinados nos extratos solubilizados das misturas de LETA com calcário por MIP OES, apenas para Al, Fe e Mn existem limites máximos fixados para descarte de resíduos, de acordo com a norma ABNT NBR 10004:2004 para classificação de resíduos sólidos, os quais são: 0,2 mg L⁻¹ para Al, 0,3 mg L⁻¹ para Fe e 0,1 mg L⁻¹ para Mn. Porém, o ensaio de incubação por 28 dias de misturas de LETA e calcário mostrou-se promissor, uma vez que para todos esses elementos, houve redução das suas concentrações disponíveis para o maior teor de calcário empregado, embora apenas para Al na amostra de LETA Gravataí, foi possível obter teores abaixo daqueles fixados pela norma ABNT NBR 10004:2004.

O método de digestão utilizado para os extratos solubilizados (US EPA 3010a) e os limites estabelecidos pela norma ABNT NBR 10004:2004, remetem ao teor total disponível de Al, Fe e Mn nessa matriz, não podendo afirmar que estes se referem a Al³⁺, no caso do alumínio, que é tóxico para as plantas. Para obter tal informação, faz-se necessária a especiação química destes elementos nesta amostra.

As pesquisas referentes à redução do teor de Al disponível nas amostras de LETAs ainda estão em desenvolvimento pela equipe de pesquisa do Projeto LODOS (Embrapa Clima temperado-Corsan), sendo que outras alternativas ainda serão estudadas, visando atingir os parâmetros exigidos pelos órgãos ambientais.

Em decorrência da avaliação dos baixos teores fixados através da norma ABNT NBR 10004:2004, foram estudados quatro diferentes tipos de solos, Planossolo, Nitossolo, Argissolo e Neossolo, a fim de avaliar a contribuição natural dos próprios solos para a disponibilidade desses três elementos-alvo, Al,

Fe e Mn, uma vez que estes são abundantemente e naturalmente presentes em solos (STRECK, *et al.* 2002). Os quatro tipos de solos citados anteriormente foram escolhidos para este estudo por serem representativos no estado do Rio Grande do Sul e por apresentarem características distintas entre si. Desta forma, para fins de comparação, os quatro tipos de solos também foram submetidos ao ensaio de obtenção de extrato solubilizado segundo a norma ABNT NBR 10006:2004.

Todos esses solos foram submetidos ao ensaio de solubilização através da norma ABNT NBR 10006:2004, sendo desta forma aqui considerados como “resíduos sólidos”, e após, à digestão ácida seguindo o método US EPA 3010a, para posterior determinação de Al, Ca, Fe, K, Mg e Mn por MIP OES. As condições empregadas no MIP OES para esta análise são apresentadas na tabela 1, sendo as mesmas utilizadas no método US EPA 3050b. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 16.

Tabela 16. Determinação da concentração dos elementos Al, Ca, Fe, K, Mg e Mn em mg L⁻¹ por MIP OES em solos submetidos ao ensaio de obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos (ABNT NBR 1006:2004).

Analito	ABNT NBR	Planossolo	Nitossolo	Argissolo	Neossolo
	10004:2004*	Média ± SD	Média ± SD	Média ± SD	Média ± SD
Al	0,2	<u>0,55 ± 0,03</u>	0,20 ± 0,01	<u>2,07 ± 0,19</u>	<u>0,76 ± 0,07</u>
Ca	-	3,16 ± 0,30	1,70 ± 0,11	11,71 ± 0,86	5,24 ± 0,03
Fe	0,3	<u>0,71 ± 0,05</u>	0,26 ± 0,00	<u>1,86 ± 0,09</u>	0,13 ± 0,00
K	-	1,68 ± 0,02	3,04 ± 0,11	4,92 ± 0,02	1,70 ± 0,06
Mg	-	2,18 ± 0,03	1,41 ± 0,08	5,38 ± 0,50	5,91 ± 0,02
Mn	0,1	<u>0,11 ± 0,01</u>	<u>0,47 ± 0,03</u>	<u>1,02 ± 0,08</u>	0,04 ± 0,00

SD: Desvio Padrão; * Limite máximo fixado para o extrato solubilizado de resíduos sólidos obtidos segundo a norma ABNT NBR 10006:2004. Extratos solubilizados dos solos com teores acima daqueles fixados por esta norma estão sublinhados.

Os desvios padrão relativos para todas as análises em triplicata das amostras da tabela 16 foram abaixo de 10%. Ao observar esses resultados, é possível concluir que a maioria dos solos contém teores dos elementos avaliados maiores que aqueles fixados pela norma ABNT NBR 10004:2004 para

classificação de resíduos sólidos. Considerando que os limites para Al, Fe e Mn para extrato solubilizado são 0,2, 0,3 e 0,1 mg L⁻¹, respectivamente, somente o solo Nitossolo apresenta concentrações de Fe e Al abaixo dos limites fixados, porém Mn está acima do respectivo teor máximo. Este solo tem caráter eutrófico, ou seja, apresenta alta saturação por bases como K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺, o que reduz a disponibilidade de íons de Fe e Al (EMBRAPA, 2006). A amostra de extrato solubilizado do solo Planossolo apresentou Mn pouco acima do limite máximo e os demais elementos estão acima da concentração máxima permitida. Já o solo Neossolo contém Mn e Fe abaixo dos limites máximos fixados pela referida norma. Os maiores teores de Fe, Mn e Al foram obtidos no solo Argissolo, predominante na metade sul do Rio Grande do Sul.

A partir desta avaliação, pode-se concluir que os solos podem ser naturalmente ácidos devido à própria pobreza alcalina do seu material de origem, ou ao processo de formação que favorecem a remoção de elementos básicos como K, Ca e Mg, e também à liberação de elementos que podem ser prejudiciais à planta, sendo necessária a correção de pH sempre que for empregado com finalidade agrícola. Embora a norma ABNT NBR 10004:2004 não represente os teores de Al, Fe e Mn para extrato solubilizado de solos, esta norma foi adaptada a esta matriz a fim de verificar o teor disponível desses elementos que o solo naturalmente fornece para o meio ambiente, sendo acima do limite permitido em alguns casos, justificando que o teor disponível de Al, Fe e Mn nos extratos solubilizados de LETAs provém em parte do seu solo de origem.

3.5. CONCLUSÕES

A análise dos extratos solubilizados de LETA (ABNT NBR 10006:2004) revelou que os LETAs carecem de algum tratamento adicional para destinação adequada no meio ambiente e/ou uso como insumo agrícola, pois as concentrações de Fe, Mn e Al são superiores aos padrões da norma ABNT NBR 10004:2004, para classificação de resíduos sólidos. Já para os elementos Cu, Cr e Zn as concentrações obtidas estão abaixo do limite da referida norma. Como alternativa de tratamento adicional para imobilização destes elementos, a adição de calcário agrícola nos LETAs até a proporção de 4,8% m/m foi eficiente para

reduzir os teores de Al, Fe e Mn disponíveis, porém não foi suficiente para atingir os limites estabelecidos pela norma ABNT NBR 10004:2004. Outras alternativas estão sendo desenvolvidas pela EMBRAPA para dar continuidade a este trabalho.

Ao avaliar as concentrações disponíveis dos elementos em quatro tipos de solos (avaliação de extrato solubilizado de solos), foi possível observar altas concentrações de Al, Fe e Mn em todas as amostras, e em algumas ultrapassando os limites estabelecidos pela norma ABNT NBR 10004:2004. Se considerar esta norma para classificar estes solos, os mesmos seriam classificados como resíduo sólido classe II, não perigoso e não inerte, assim como os LETAs. Esse fato justifica que estes elementos presentes nos LETAs podem, em grande parte, ser provenientes do solo e de sedimentos carregados até a estação de tratamento de água, permanecendo no lodo após a coagulação das partículas sólidas.

A avaliação de extrato solubilizado de solos evidenciou que, mesmo em condições naturais, ocorre a liberação de Al, Fe e Mn em níveis potencialmente danosos ao ambiente. Mesmo assim, tanto a disposição direta de LETAs no solo quanto o seu uso para compor novos insumos agrícolas, requer um tratamento adicional que reduza a mobilidade e toxicidade destes metais no ambiente.

4. REFERÊNCIAS

ACHON; Cali Laguna. Ecoeficiência de sistemas de tratamento de água à luz dos conceitos da ISO 14001. 2008. **Tese de Doutorado**. Escola de Engenharia de São Carlos; Universidade de São Paulo; São Carlos; 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-08012009-172718/>>. Acesso em: 2015-10-30.

ACHON, C. L.; BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S. Resíduos de estações de tratamento de água e a ISO 24512: desafio do saneamento brasileiro. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 18, p. 115 – 122, 2013.

AGILENT. Disponível em: <<http://www.agilent.com/en-us/products/mp-aes/mp-aes-systems/4200-mp-aes>>. Acesso em: 12 nov 2015.

AHMAD, T.; AHMAD, K.; ALAM, M. Characterization of Water Treatment Plant's Sludge and its Safe Disposal Options. **Procedia Environmental Sciences**, v. 35, p. 950 - 955, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10.004. **Resíduos Sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro; ABNT. 2004

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10.007. **Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro; ABNT. 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10.006. **Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro; ABNT. 2004

BANDEIRA, D. *et al.* Determinação de resíduos de agrotóxicos em leite bovino empregando método QuEChERS modificado e GC-MS/MS. **Química Nova**, v. 35, p. 900 - 907, 2014.

BENINNI, E. R. Y., TAKAHASHI, H. W.; NEVES., C. S. V. J. Manejo do cálcio em alface de cultivo hidropônico. **Horticultura Brasileira**, v. 21, 2003.

BITTENCOURT, S. *et al.* Aplicação de lodos de estações de tratamento de água e de tratamento de esgoto em solo degradado. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 17, n. 3, p. 315-324, 2012.

BIRIKORANG, A. S. *et al.* Efficacy of drinking-water treatment residuals in controlling off-site phosphorus losses: A field study in Florida. **Journal Environmental Quality**, v. 38, p. 1076 - 1085, 2009.

BLOOM, A.J., EPSTEIN, E., **Nutrição Mineral de Plantas. Princípios e Perspectivas**. 2. ed. Davis – Califórnia. 2004. 403p.

BOTERO, W. G. Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola. **Química Nova**, v. 32, p. 2018 - 2022, 2009.

BRASIL. Portaria Nº 2.914; De 12 de Dezembro de 2011 Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Ministério da Saúde**. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 08 ago. 2015.

BRASIL, Lei Nº 9.605 de 12 de Fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente; e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9605.htm> Acesso em: 19 set. 2015.

^ABRASIL, Lei nº 12.305, de 2 de Agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm> Acesso em: 22 set. 2015.

^BBRASIL. Ministério da Agricultura; Pecuária e Abastecimento – MAPA. Secretaria de Defesa Agropecuária; Departamento de Fiscalização de Insumos Agrícolas. Solubilidade de fertilizantes contendo silício - Método da Incubação; versão 15 de 2010. 5p

BRASIL – Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **RESOLUÇÃO CONAMA nº 375** de 29 de agosto de 2006 ; Define critérios e procedimentos; para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados; e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>>. Acesso em: 24 out. 2015.

CARNEIRO *et al.* **Caracterização do Lodo de ETA gerado no Estado do Paraná. Lodo de Estações de Tratamento de Água – Gestão e Perspectivas Tecnológicas.** SANEPAR - Companhia de Saneamento do Paraná. Curitiba, p. 131-178. 2013.

CARVALHO, L. R. F. *et al.* Monitoring of the ultrasonic irradiation effect on the extraction of airborne particulate matter by ion chromatography. **Analytical Chimica Acta**, v. 317, p. 171 – 179, 1995.

CASTILHOS, D. D. *et al.* Acúmulo de cromo e seus efeitos na fixação biológica de nitrogênio e absorção de nutrientes em soja. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 7, n. 2, p. 212 - 124, 2001.

CHEN, D.; SHARMA, S. K.; MUDHOO, A. **Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability.** CRC Press, 2011. 728 p.

COMUNIDADE EUROPEIA. Decisão da Comissão de 12 de Agosto de 2002 (2002/657/CE) que dá execução ao disposto na Diretiva 96/23/CE do Conselho relativamente ao desempenho de métodos analíticos e à interpretação de resultados. **Jornal Oficial das Comunidades Europeias.** Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002D0657&qid=1499866762757&from=en>>. Acesso em: 12 jul. 2017.

DAFLON, D. S. *et al.* Sintomas visuais de deficiência de macronutrientes e boro em coentro. **Horticultura Brasileira**, v. 32, p. 28 - 34, 2014.

DAHOU, M. *et al.* Drinking water sludge of the Moroccan capital: Statistical analysis of its environmental aspects. **Journal of Thalibah University for Science**, 2016.

DASSANAYAKE, K. B. *et al.* A review on alum sludge reuse with special reference to agricultural applications and future challenges. **Waste Management**, v. 38, p. 321 - 335, 2015.

ELIK, A. Atomic Absorption Determination of Metals in Superficial Roadside Soils Using Ultrasonic Sample Preparation. **Asian Journal of Chemistry**, v. 21, n. 7, p. 5095 - 5103, 2009.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro, p. 306. 2006.

FAUCON, M.-P.; HOUBEN, D.; LAMBERS, H. Plant Functional Traits: Soil and Ecosystem Services. **Trends in Plant Science**, v. 22, p. 385 - 394, 2017.

FAUST, M. B.; CHRISTIANS, N. Copper reduces shoot growth and root development of creeping bentgrass. **Crop Science Journal**, v. 40, p. 498 - 502, 2000.

FDEP - Florida Department Environmental Protection. Guidance for Land Application of Drinking Water treatment Plant Sludge. Florida Department of Environmental Protection. 2006.

FERREIRA, S. L. C. *et al.* A review of reflux systems using cold finger for sample preparation in the determination of volatile elements. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 307 - 310, 2013.

FLORES, E. M. M. *et al.* Decomposição de materiais orgânicos por via úmida. In: KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1. ed. Piracicaba - SP, 2008. p. 252 – 275.

FREITAS, M. S. M. *et al.* Sintomas visuais de deficiência de macronutrientes e boro em maracujazeiro-doce. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 33, n. 4, p. 1329 - 1341, 2011.

FREITAS, P. C. D. *et al.* Extração assistida por ultrassom para determinação colorimétrica de ferro em solo: uma comparação com espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. **Química Nova**, v. 38, n. 4, p. 570 - 574, 2015.

GERVASONI, Ronald. Caracterização e Avaliação do Potencial de Destinação do Lodo de Estações de Tratamento de Água do Estado do Paraná. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal Do Paraná. Curitiba 2014.

GOMES, J. C. C.; BAMBERG, A. L.; AQUINI, D. **Pesquisa e desenvolvimento do potencial do uso agrícola de lodos de estações de tratamento de água e de esgoto**. Embrapa Clima Temperado. Porto Alegre. 2017.

GOMES, M. A. F. *et al.* **Nutrientes Vegetais no Meio Ambiente**: ciclos bioquímicos, fertilizantes e corretivos. 2ª. ed. Jaguariúna - SP: Embrapa Meio Ambiente, 2008. 62 p. ISBN 1516-4691.

GUOA, W. *et al.* Magnesium deficiency in plants: An urgent problem. **The Crop Journal**, v. 4, p. 83 - 91, 2016.

EL-DIDAMONY, H., KHALIL, K. A., HEIKAL, M. Physico-chemical and surface characteristics of some granulated slag-fired drinking water sludge composite cement pastes. **Housing and Building National Research Center Journal**, v. 10, p. 73-81, 2014.

HOENIG, M. Preparation steps in environmental trace elements analysis – facts and traps, **Talanta**, v. 54 p. 1021-1038, 2001.

HOENIG, M.; KERSABIEC, A.-M. D. Sample preparation steps for analysis by atomic spectroscopy methods: present status. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 51, n. 11, p. 1297 - 1307, 1996.

HOPPEN *et al.* Uso de lodo de estação de tratamento de água centrifugado em matriz de concreto de cimento portland para reduzir o impacto ambiental. **Química Nova**, v. 29, p. 79 - 84, 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. Rio de Janeiro. 2010.

JANKOWSKI, K. J.; RESZKE, E. **Microwave induced plasma analytical spectrometry**. [S.l.]: RSC Publishing, 2010.

JUCOSKI, G. D. O. *et al.* Excesso de ferro sobre o crescimento e a composição mineral em *Eugenia uniflora* L. **Revista Ciência Agronômica**, v. 47, n. 4, p. 720 - 728, 2016.

KANO, C.; CARDOSO, A. I. I.; BÔAS, R. L. V. Influência de doses de potássio nos teores de macronutrientes em plantas e sementes de alface. **Horticultura Brasileira**, v. 28, p. 287 - 291, 2010.

KARLSSON, S.; SJÖBERG, V.; OGAR, A. Comparison of MP AES and ICP-MS for analysis of principal and selected trace elements in nitric acid digests of sunflower (*Helianthus annuus*). **Talanta**, v. 135, p. 124 - 132, 2015.

KOOHESTANIAN, A.; HOSSEINI, M.; ABBASIAN., Z. The separation method for removing of colloidal particles from raw water. **American-Eurasian Journal Agriculture and Environment Science.**, v. 8, p. 266–273, 2008.

KORN, M. *et al.* Reagent generation for chemical analysis assisted by ultrasonic irradiation. **Ultrasonics**, v. 42, p. 585 - 590, 2004.

KRISHNA, K. C. B.; ARYAL, A.; JANSEN., T. Comparative study of ground water treatment plants sludges to remove phosphorous from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 180, p. 17 - 23, 2016.

KRUG, F. J. **Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1. ed. Piracicaba – SP. 2010. Cap. 5, p. 141-156.

LI, W. *et al.* Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper; iron; manganese and zinc in animal feed and fertilizer. **Talanta**, v. 112, p. 43 - 48, 2013.

LIMA, A. F. *et al.* Combination of sonication and heating for metal extraction from inorganic fertilizers prior to microwave-induced plasma spectrometry determinations. **Applied Acoustics**, v. 103, p. 124 - 128, 2016.

LOPES, Emanoelli Restane. Casca de arroz e suas cinzas -Caracterização elementar por MIP OES após Decomposição Ácida com Sistema de Refluxo. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Pelotas. 2017.

MAPA - Ministério da Agricultura; Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 5; de 23 de Fevereiro de 2007.

MELO, L. C.; SILVA, C. A. Influência de métodos de digestão e massa de amostra na recuperação de nutrientes. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 556 - 561, 2008.

MOLINERO, A.L., *et al.* Volatile species of arsenic(III) with fluoride for gaseous sample introduction into the inductively coupled plasma. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 13, p. 215 - 220, 1998.

NAEEM, A.; WESTERHOFF, P.; MUSTAFA, S. Vanadium removal by metal (hydr) oxide adsorbents. **Water Research**, v. 41, p. 1596 - 1602, 2007.

NETO, B. D. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 4ª. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.

NIEDZIELSKI, P. *et al.* The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP–OES) in 23 elements determination in geological samples. **Talanta**, v. 132, p. 591–599, 2015.

NIEUWENHUIZE, J. *et al.* Comparison of Microwave and Conventional Extraction Techniques for the Determination of Metals in Soil; Sediment and Sludge Samples by Atomic Spectrometry. **Analyst**, v. 116, p. 347 - 351, 1991.

NOGUEIRA, A. R. D. A. **Preparo de Amostras: Novas Perspectivas para os Laboratórios da Embrapa**. VIII Encontro Nacional sobre Métodos de Laboratório da Embrapa. Jaguariúna – SP. 2003. p. 20.

NORDBERG, G. F. *et al.* **Handbook on the toxicology of metals**. 4^a. ed. Academic Press, 2014. 1542 p. ISBN: 978-0-12-369413-3.

OLIVEIRA, E. D. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 174 - 2003, 2003.

OLIVEIRA, R. M. D. *et al.* Evaluation of sample preparation methods for the determination of As; Cd; Pb; and Se in rice samples by GF AAS. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 402 - 409, 2016.

OLIVEIRA, Richard Macedo. Avaliação de Métodos de Preparo de Amostra para a Determinação de As; Cd; Pb e Se em Arroz por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Pelotas; 2015.

ORESTE, E. Q. *et al.* New design of cold finger for sample preparation in open system: Determination of Hg in biological samples by CV-AAS. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 5 - 9, 2013.

ORESTE, E. Q. *et al.* Sample preparation methods for determination of Cd; Pb and Sn in meat samples by GFAAS: use of acid digestion associated with a cold finger apparatus versus solubilization methods. **Analytical Methods**, v. 5, n. 6, p. 1590 - 1595, 2013.

PANOU-FILOTHEOU, H.; BOSABALIDIS, A. M.; KARATAGLIS, S. Effects of copper toxicity on leaves of oregano (*Origanum vulgare subsp. hirtum*). **Annals of Botany**, v. 88, p. 207 - 214, 2011.

PINTO, Ane Martiele Taborda Parodes. Desenvolvimento de método de preparo de amostra para determinação de Cu e Zn em sedimentos e avaliação do grau de contaminação do Canal São Gonçalo. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Pelotas. 2014

PRIEGO-CAPOTE, F.; CASTRO; L, M. D. Analytical uses of ultrasound I -. Sample preparation. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, p. 644 - 653, 2004.

PUSCHENREITER, M. *et al.* Phytosiderophore-induced mobilization and uptake of Cd; Cu; Fe; Ni; Pb and Zn by wheat plants grown on metal-enriched soils. **Environmental and Experimental Botany**, v. 138, p. 67 - 76, 2017.

RAMTEKE, L. P.; GOGATE., P. R. Treatment of water containing heavy metals using a novel approach of immobilized modified sludge biomass based adsorbents. **Separation and Purification Technology**, v. 163, p. 215–227, 2016.

SACRAMENTO *et al.* Eficiência de absorção e utilização de potássio por plantas de soja em solução nutritiva. **Bragantia**, Campinas, v. 57, n. 2, p. 355 - 365, 1998.

SARASWATI, R. *et al.* Comparison of reflux and microwave oven digestion for the determination of arsenic and selenium in sludge reference material using flow injection hydride generation and atomic absorption spectrometry. **Analyst**, v. 120, p. 95 - 99, 1995.

SILVA, D. G. D. *et al.* Determination of the mineral composition of Brazilian rice and evaluation using chemometric techniques. **Analytical Methods**, v. 5, n. 4, p. 998 - 1003, 2013.

SIMONETE, M. A. *et al.* Fornecimento de cálcio para plantas de Eucalyptus saligna por meio de aplicação de resíduo industrial de lama de cal. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, p. 1343-1351, 2013.

SIMPSON *et al.* **The Management of Potable Water Treatment Sludge:** Present Situation in the UK. Conference on Innovations in Potable Water Sludge Treatment and Disposals. London: The Chartered Institution of Water and Environmental Management. London. 2002. p. 260 - 263.

SKOOG *et al.* **Princípios de análise instrumental**. 8. ed. Bookman, 2002.

SPARLING, D. W.; LOWE., P. Environmental hazards of aluminum to plants; invertebrates; fish; and wildlife. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 145, p. 1 - 127, 1996.

STRECK, E. V. *et al.* Solos do Rio Grande do Sul. 1. ed. Porto Alegre – RS: EMATER/RS; UFRGS, 2002. 108 p.

SUSLICK, K. S. *et al.* Acoustic Cavitation and Its Chemical Consequences. **Philosophical Transactions of The Royal Society of London**, v. 357, p. 335 – 353, 1999.

TEIXEIRA *et al.* Efeito da adição de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de material cerâmico estrutural. **Revista Cerâmica**, v. 52, p. 215 - 220, 2006.

TOBISZEWSKI, M. *et al.* Application of multivariate statistics in assessment of green analytical chemistry parameters of analytical methodologies. **Green Chemistry**, v. 15, p. 1615 - 1623, 2013.

TSANG, R. Introducing the Water Treatment Plant Residuals Management Committee. **American Water Works Association**, v. 96, p. 50-52, 2004.

^AUS EPA. United States Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste and Emergency Response. Ecological Soil Screening Level for Aluminum. 2003.

^BUS EPA United States Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste and Emergency Response. Ecological Soil Screening Level for Iron. 2003

^AUS EPA. United States Environmental Protection Agency. Ecological Soil Screening Levels for Zinc. Office of Solid Waste and Emergency Response. Washington; DC; 2007.

^BUS EPA. United States Environmental Protection Agency . Ecological Soil Screening Levels for Niquel. Office of Solid Waste and Emergency Response. Washington; DC; 2007.

US EPA. United States Environmental Protection Agency . Ecological Soil Screening Levels for Copper. Office of Solid 40 - Waste and Emergency Response. Washington; DC; 2006.

US EPA. Method 3010a. Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts for Total Metals for Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy, 1992.

US EPA. Method 3052. Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices, 1996

^CUS EPA. Method 3051a. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, 2007.

^DUS EPA. Method 3050b. Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils. 1996.

VALLS *et al.* Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for remediation of heavy metal pollution. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 26, p. 327 - 338, 2002.

VERLICCHI; P.; MASOTTI, A. L. **Reuse of drinking water treatment plants sludges in agriculture:** problems; perspectives and limitations. 9th

International Conference on the FAO ESCORENA Network on recycling of agricultural; municipal and industrial residues in agriculture. Gargano - Italy. 2000.

YAHYA, M. A. *et al.* Optimization of Digestion Method for Determination of Copper in Shrimp Paste Sample Using Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Asian Journal of Chemistry**, v. 28, n. 5, p. 1164 - 1168, 2016.

YANGA, J. *et al.* Current status and associated human health risk of vanadium in soil in China. **Chemosphere**, v. 171, p. 635 - 643, 2017.

ZAMBROSI, F. C. B.; ALLEONI, L. R. F.; CAIRES, E. F. Teores de alumínio trocável e não trocável após calagem e gessagem em Latossolo sob plantio direto. **Bragantia**, v. 66, n. 3, p. 487 - 495, 2007.

ZHANG, S. *et al.* A pilot plant study using conventional and advanced water treatment processes: Evaluating removal efficiency of indicator compounds representative of pharmaceuticals and personal care products. **Water Research**, v. 105, p. 85 - 96, 2016.

ZHOU, Z. *et al.* Characterization of drinking water treatment sludge after ultrasound treatment. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 24, p. 19–26, 2015.

ZHU, X.; LI, W.; GUAN., X. Vanadium extraction from titano-magnetite by hydrofluoric acid. **International Journal of Mineral Processing**, v. 157, p. 55 - 59, 2016.

ZMOZINSKI, A. V. *et al.* Determination of calcium; magnesium and zinc in lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry using a three-component solution. **Talanta**, v. 83, n. 2, p. 637 - 643, 2010.