



# FERTBIO 2012

A responsabilidade socioambiental da pesquisa agrícola  
17 a 21 de Setembro - Centro de Convenções - Maceió/Alagoas

## Comparação entre Dois Métodos de Digestão Assistida em Microondas para Lodo de Estação de Tratamento de Água

**Priscila Luzia Simon**<sup>(1)</sup>; **Cintia Castro Coutinho**<sup>(1)</sup>; **André Marcelo de Souza**<sup>(3)</sup>, **Antônio Carlos Vargas Motta**<sup>(2)</sup>; **Carla Cristina Piaia**<sup>(1)</sup>; **David Campos Vilas Boas**<sup>(3)</sup>; **José Carlos Polidoro**<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Estudante; Departamento de Solos e Engenharia Agrícola; Universidade Federal do Paraná; Rua dos Funcionários nº 1540, Curitiba, PR CEP 80035-050, Juvevê, [pri.simon@hotmail.com](mailto:pri.simon@hotmail.com); [cintia@j2c.com.br](mailto:cintia@j2c.com.br), <sup>(2)</sup> Professor, DSEA/Universidade Federal do Paraná, CEP 80035-050, Curitiba, PR, [mottaacv@ufpr.br](mailto:mottaacv@ufpr.br), <sup>(3)</sup> Pesquisador, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA SOLOS), Rua Jardim Botânico, 1024 - Jardim Botânico, Rio de Janeiro, RJ, CEP 22460-000, [andre.souza@cnpes.embrapa.br](mailto:andre.souza@cnpes.embrapa.br), [davidcampos@cnpes.embrapa.br](mailto:davidcampos@cnpes.embrapa.br), [polidorojc@gmail.com](mailto:polidorojc@gmail.com).

**RESUMO**– O lodo de estação de tratamento de água (ETA) é um resíduo ainda pouco estudado quanto as metodologia de digestão total. Para a realização das análises químicas de teores totais presente neste material faz-se necessário a “abertura” ou digestão das amostras, e o presente trabalho teve como objetivo a comparação de dois diferentes métodos de abertura, um deles com água régia (HCl e HNO<sub>3</sub>) 3:1, padrão utilizado para abertura de solos (Embrapa) e o outro com HNO<sub>3</sub>, HCl e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na proporção 5:1:1 indicado para materiais orgânicos devido ao ataque com o peróxido. As extrações foram feitas em 23 amostras de lodo de ETA, provenientes de diferentes regiões do Estado do Paraná, em aparelho micro-ondas. Ao término da extração as amostras foram analisadas por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) para a determinação de teores totais de elementos presentes no resíduo. Os métodos foram comparados através da Análise por Componentes Principais (PCA), que não indicou diferenças evidentes entre os dois métodos de extração estudados. Com os resultados foi possível perceber que para maioria dos elementos e das amostras os teores mais elevados foram para os materiais extraídos com água régia, e considerando a maior facilidade de trabalhar com tal método e obtenção de valores mais próximos do real considera-se o mais indicado para determinação de teores totais de elementos em lodo de água.

**Palavras-chave:** resíduo, PCA, ICP-OES

### INTRODUÇÃO

Abertura de amostras é uma expressão para a prática experimental de análise quali e/ou quantitativa de uma amostra a fim de indicar e/ou quantificar determinados componentes químicos.

A digestão por via úmida a elevadas pressões (e consequentemente a elevadas temperaturas) se baseia na decomposição de amostras por microondas, utilizando ácido nítrico e outros ácidos minerais em recipientes de Teflon selados. O equipamento utilizado é um forno de microondas, especialmente projetado para uso em

laboratório, com paredes revestidas de material anticorrosivo, sensores de temperatura e pressão nos recipientes (Saldanha, ET AL., 1997) A eficiência da decomposição é citada na literatura como sendo dramaticamente maior com o uso deste tipo de equipamento em relação aos métodos tradicionais de abertura de amostras. Por exemplo, aberturas que levam várias horas em condições atmosféricas são completadas em poucos minutos pela técnica de microondas. Uma outra vantagem é que a quantidade de reagente necessária para a digestão é muito menor, diminuindo os níveis do branco significativamente (Kingston & Jassie, 1986). A espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) é tradicionalmente utilizada para a análise de solos e sedimentos. A técnica de ICP-OES tem sido utilizada amplamente devido a uma série de vantagens que oferece, tais como: análise multielementar simultânea, sensibilidade e precisões altas, rapidez, bem como ampla faixa dinâmica linear. O plasma é uma fonte de alta temperatura que minimiza efeitos de matriz e produz uma sensibilidade adequada para maioria dos metais e não-metais, em diferentes faixas de concentração e esta técnica de análise é aplicável à determinação de sólidos, líquidos e gases e tem a capacidade de produzir resultados rápidos e úteis para controle de processos, tais como, o controle de tratamento de efluentes (Diaz-Barrientos et al., 1991).

Apesar de a água-régia não ser considerada como fornecedora dos teores totais de metais pesados, admite-se que ela forneça uma estimativa razoável do máximo que pode passar para a fase disponível para a planta ou ser lixiviado para as águas subterrâneas (Diaz-Barrientos et al., 1991).

No método SW 846-3051 a oxidação da material orgânica é feita pelo ácido nítrico sob alta temperatura e pressão em forno de microondas e apresenta vantagens como tempo reduzido de digestão, dissolução mais completa das amostras e menor perda de elementos voláteis, pois a digestão é executada em sistema fechado. Porém o forno de microondas possui elevado custo para aquisição e

operação complexa, necessitando de profissionais altamente capacitados (Silva, et al., 2007).

A análise de Componentes Principais (Principal Componente Análises, PCA) é um dos métodos mais importantes utilizados na Quimiometria e é a base para diversos métodos de análise exploratória, classificação e reconhecimento de padrões (Breton, 2007). Normalmente, a PCA é utilizada com o objetivo de visualizar a estrutura dos dados, encontrar similaridades entre amostras, detectar amostras anômalas e reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados (Souza e Poppi, 2012). Neste trabalho, a PCA foi utilizada com o objetivo de avaliar se existe evidência de diferenças entre os dois métodos de abertura estudados.

### MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas 42 amostras de diferentes estações de tratamento de água distribuídas no estado do Paraná, das quais 23 delas foram utilizadas para abertura com ácidos em microondas e determinadas no plasma ICP OES.

As amostras foram submetidas inicialmente a secagem a 65°C em estufa, após foram moídas e pesadas com 250 mg para realizar as aberturas. As digestões assistidas por radiação microondas foram realizadas com o emprego de forno Multiwave, Anton Paar GmbH (Graz, Áustria), em frascos de alta pressão de polietileno modificado (TFM) com volume de 50 mL. Espectrômetro de emissão ótica em plasma induzido com visão radial (VISTA PRO-CCD, Varian, Mulgrave, Austrália) foi utilizado para as determinações multielementares (Vieira, et al., 2005).

**Método com peróxido:** Este método inicia-se com a colocação da amostra de 250 mg, seca a 65°C, em vasos fechados de alta pressão de polietileno modificado (TFM) para um volume máximo de 50 mL. Seguidamente adicionou-se uma mistura de ácidos na proporção de 5:1:1, respectivamente (5 mL de HNO<sub>3</sub> + 1 mL de HCl + 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Como fonte de calor utilizou-se um microondas com pressão e temperatura controladas, segundo a metodologia recomendada para digestão de resíduo de água em microondas Anton Paar “Mul-tiwave 3000”.

**Método com Água Régia:** Envolveu a decomposição de 250 mg de amostra com 3 mL de HNO<sub>3</sub> + 1 mL de HCl (água régia). Na decomposição, empregou-se o programa de aquecimento semelhante para os dois métodos com 140°C. Após resfriamento, o precipitado foi dissolvido em temperatura ambiente, o volume foi ajustado para 30 mL com água destilada e deionizada.

#### Análise por Componentes Principais

A PCA foi aplicada para uma matriz 92x16, onde 92 representam 23 amostras analisadas em duplicatas (total de 46 pontos) por ambos os métodos de abertura (resultando em 92 pontos).

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da PCA, foi observado que 12 componentes principais (PC) representam 99.36% da porcentagem de variância explicada. A Figura 1 apresenta o gráfico dos escores PC1xPC2, onde pode ser observado que existe uma tendência de formação de agrupamentos distintos entre as amostras submetidas aos dois métodos de

abertura estudados.

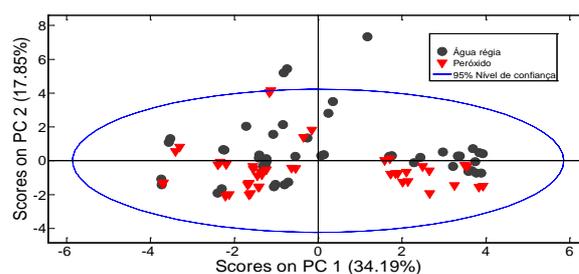


Figura 1: Gráfico dos escores da PC1xPC2 para ambos os métodos de extração.

O gráfico da PC1xPC3 (Figura 2) apresenta uma evidência mais clara de diferenças entre as amostras submetidas aos dois métodos, sugerindo, portanto, que os métodos de extração diferem entre si, sendo que algumas amostras, como a amostra 8 (extração com peróxido), apresentam um comportamento diferente das demais amostras do mesmo grupo.

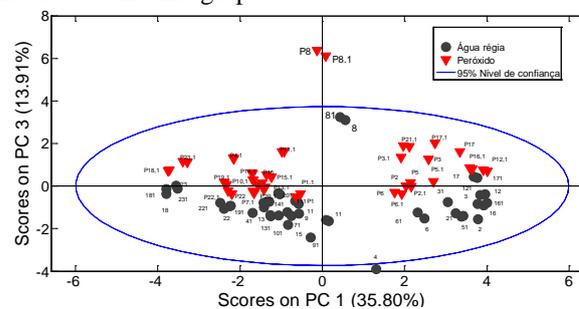


Figura 2: Gráfico dos escores da PC1xPC3 para ambos os métodos de extração.

O gráfico dos pesos mostrados na Figura 3 apresenta as variáveis Ca, Na, P, Zn, Al e Si como sendo algumas das variáveis mais relevantes para diferenciar os métodos de extração.

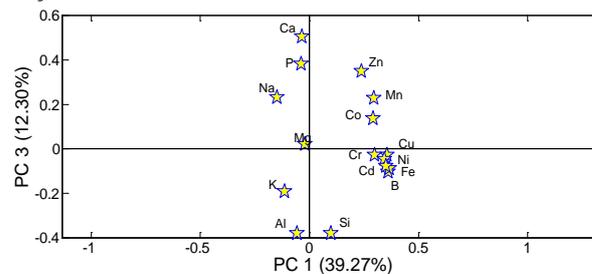


Figura 3: Gráfico dos loadings da PC1xPC3 para ambos os métodos de extração.

Os resultados apresentados pela PCA foram confirmados através do test t de Student (Figura 4), que permite verificar que, com 95% de confiança, os métodos de extração diferem entre si para a maioria dos íons estudados, com exceção dos íons Ca, Fe, Mn, Zn e Cd.

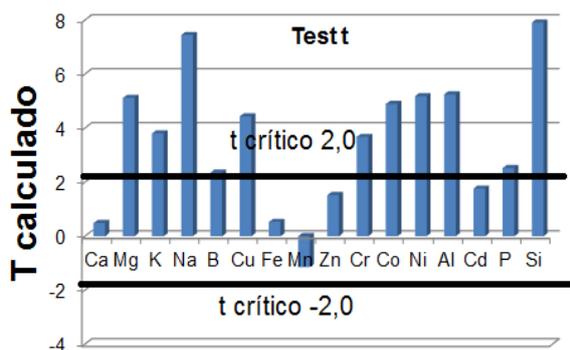


Figura 4: Gráfico contendo os valores t calculados e o t crítico para ambos os métodos de extração.

O método de extração empregando água régia apresentou, na maioria dos casos, maiores teores dos íons estudados em relação ao método empregando peróxido, conforme mostrado na Figura 5.

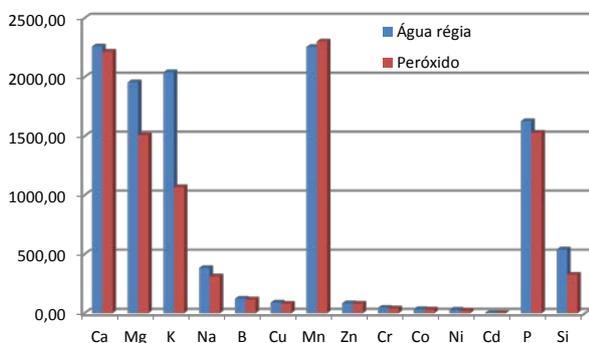


Figura 5: Gráfico contendo os teores totais dos diferentes elementos extraídos por ambos os métodos.

Os teores de íons Al e Fe não estão mostradas no gráfico devido aos elevados valores encontrados para estes íons em ambos os métodos, entretanto, o método de extração com água régia também forneceu maiores teores destes íons em relação ao método empregando peróxido.

### CONCLUSÕES

A comparação dos dois métodos de extração de íons em amostras de lodo utilizando-se forno micro-ondas para posterior análise em ICP-OES foi de fácil análise empregando PCA. O gráfico de escores da PCA evidenciou de forma clara e didática que os métodos utilizados para a extração, de forma geral, forneceram resultados diferentes para as mesmas amostras. O

resultado da PCA foi confirmado através do teste t de Student, possibilitando a conclusão de que com 95% de confiança os métodos diferem entre si. Além disso, foi possível concluir que a extração empregando água régia forneceu, de forma geral, maiores teores dos íons estudados do que a extração empregando peróxido, o que torna este método como o mais indicado para obtenção de teores totais de íons no lodo de água.

### AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Deus pela vida, a SANEPAR pelo fornecimento das amostras, a EMBRAPA SOLOS e a UFPR pela disponibilidade das análises.

### REFERÊNCIAS

SALDANHA et al., Avaliação de cinco tipos de abertura para determinação dos teores de ferro, manganês e zinco em alguns solos brasileiros. Rio de Janeiro. 1997, p.2.

KINGSTON, H.M.; JASSIE, L.B. Microwave energy for acid decomposition at elevated temperatures and pressures using biological and botanical samples. *Analytical Chemistry*, Washington, v.58, n.12, p.2534-2541, 1986.

DIAZ-BARRIENTOS, E.; MADRID, L.; CABRERA, F.; CONTRERAS, M.C. Comparison of two methods of sample preparation for determination by atomic absorption spectrophotometry of heavy metals in soils and sediments. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.22, n.15/16, p.1559-1568, 1991.

SILVA et al., Comparação Metodológica para Abertura de Resíduos Sólidos Orgânicos Urbanos na Determinação dos Teores Totais de Metais Pesados. São Paulo, International Conference on Engineering and Computer Education, p.502, 2007.

VIEIRA et al, Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: estratégia para Evitar a formação de fluoretos insolúveis. São Paulo, R. Bras. Ci. Solo, 29:547-553, 2005. Brereton, R.; Chemometrics for Pattern Recognition, John Wiley & Sons: Chichester, 2007.

Souza, A. M.; Poppi, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I *Quim. Nova*, 35, No. 1, 223-229, 2012.