



You are free: to copy, distribute and transmit the work; to adapt the work.
You must attribute the work in the manner specified by the author or licensor

Avaliação de Quatro Tipos de Aberturas de Amostras na Determinação de Cromo, Cobre e Zinco em Águas Residuárias

Claudia Facini dos Reis¹, Thaisa Pegoraro², Silvia Renata Machado Coelho³ Shaiane Dal'
Maso Lucas⁴, Carla Limberger⁵ e Elisangela Watthier⁶

RESUMO

Estudos que averiguam o nível de certos elementos químicos em várias amostras são muito comuns em laboratórios de análise de qualidade ambiental, alimentar, farmacêutica, dentre outros. Em geral, amostras requerem uma preparação prévia, muitas vezes difícil e prolongada, variando de acordo com o tipo de amostra e com a concentração de cada elemento analisado. Neste caso, a preparação é denominada digestão de amostras, e abertura por via seca e úmida as mais comuns. Este estudo teve por objetivo examinar a eficácia de quatro técnicas de digestão de amostras, incluindo, além dos métodos clássicos, a técnica que utiliza o forno de micro-ondas doméstico, para detectar a presença e a concentração dos elementos cromo, cobre e zinco em diferentes águas residuais. As amostras utilizadas corresponderam a lodo de esgoto, efluente de pós-biodigestão da suinocultura e água residuária de fecularia. Os resultados mostraram que a técnica de micro-ondas é a mais eficiente para detectar as concentrações dos elementos nas amostras, caracterizando-se como um procedimento prático.

Palavras Chave: absorção atômica; micro-ondas; efluentes.

EVALUATION OF FOUR TYPES OF SAMPLES OF OPENINGS IN THE DETERMINATION OF CHROME, COPPER AND ZINC IN WASTEWATERS

ABSTRACT

Studies that verified the level of certain chemical elements in various samples are very common in laboratory analysis of environmental quality, food pharmaceutical, among others. In general, the samples require a previous prepared, often difficult and prolonged, varying with the type of the sample and the concentration of each element analyzed. In this case, the preparation is called digestion of samples, and the openings by dry nitro-perchloric and by mixing wet are the most common. This study aimed to examine the effectiveness of four sample digestion techniques, including among classical methods, a technique that uses the microwave oven for detect the presence and concentration of the elements chrome, copper and zinc in different samples of wastewaters. The wastewaters consisted of sewage sludge, pig manure and wastewater from starch. The results showed that microwave technique is more efficient to detect concentrations of these elements in the samples, characterized as a practical procedure.

Keywords: atomic absorption; microwave; agro industrial effluent.

Trabalho recebido em 03/07/2010 e aceito para publicação em 12/03/2011.

¹ Bióloga – Doutoranda em Eng. Agrícola – Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental - Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE - Rua Universitária 2069, Universitário, CEP: 85814-110, Cascavel-PR. e-mail: reisfc@hotmail.com

² Bióloga - Doutoranda em Eng. Agrícola – Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental - Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE

³ Dr.^a em Ciência de Alimentos – Prof.^a da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE

⁴ Tecnóloga Ambiental - Doutoranda em Eng. Agrícola – Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE

⁵ Tecnóloga Ambiental - Mestranda em Eng. Agrícola – Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE

⁶ Bióloga - Mestranda em Eng. Agrícola – Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE

1. INTRODUÇÃO

Por água residuária denomina-se qualquer água que teve a qualidade afetada por influências antropogênicas, entre estas, as descargas de residências, comércio, indústrias e agricultura, que podem conter concentrações bastante altas de contaminantes (USGS, 2009).

O resíduo líquido proveniente da limpeza da atividade suinícola, ou efluente de pós-biodigestão, o resíduo da indústria de farinha de mandioca (manipueira) e do tratamento de esgoto urbano (lodo de esgoto) são exemplos de águas residuárias com alto poder contaminante, pois incluem em sua composição diversos elementos químicos, tanto macronutrientes (nitrogênio - N, fósforo - P, potássio - K, sódio - Na, cálcio - Ca, dentre outros) como micronutrientes (Cobre - Cu, Zinco - Zn, Cádmio - Cd, Chumbo - Pb, Cromo - Cr, dentre outros).

Os micronutrientes, também conhecidos como metais pesados ou elementos traços, possuem densidade maior que 6 g cm^{-3} e são considerados potencialmente tóxicos para o ambiente e para a saúde humana, mesmo que encontrados em baixas concentrações (PIRES et al., 2005). Dessa forma, sabe-se da necessidade de se dispor de métodos altamente sensíveis e precisos para a detecção de tais elementos.

Vários métodos analíticos, incluindo espectrofotometria de absorção atômica, são utilizados para a determinação de elementos traços e requerem a decomposição prévia da amostra (DEMIREL et al., 2008). Essa digestão, também conhecida como método de abertura de amostra, é parte do processo que tem por objetivo indicar e/ou quantificar as espécies químicas de interesse presentes na amostra em questão. As práticas mais conhecidas para essa técnica são realizadas através de fótons ou através de via úmida e seca, com o auxílio de ácido ou base, procedimentos também conhecidos como por micro-ondas, digestão ácida ou básica, respectivamente (ALMEIDA, 2007).

A irradiação por micro-ondas tem sido descrita na literatura atual como uma possibilidade de sucesso na química analítica, por ser um método rápido e eficiente na decomposição prévia de amostras ao detectar metais traços (AYDIN, 2008).

Aydin (2008) testou três métodos de digestão, via seca, úmida e micro-ondas para determinação de Zn, Cd, Pb, Cr, Na e demais elementos em amostras de lã. A digestão através de micro-ondas resultou em detecção dentro dos padrões de certificação, de forma simples e rápida. Esse método, por ser realizado em um

sistema fechado, previne perdas dos elementos devido à volatilização.

Da mesma forma, Demirel et al. (2008) testaram os níveis de elementos traços em diferentes tipos de alimentos pelos métodos de digestão úmida, seca e por micro-ondas. Níveis superiores de elementos traços foram obtidos em todos os alimentos amostrados quando utilizado o método de micro-ondas, o qual foi considerado mais eficiente, tendo em vista, igualmente, outras propriedades apontadas pelos autores: resultados mais acurados, análise rápida e eficiência para a digestão de elementos voláteis.

Contudo, Hseu (2004) testou os métodos de abertura de amostra por via seca, úmida e com o uso de ácidos (nitro-perclórico, nítrico e sulfúrico) para diversos elementos químicos em diferentes tipos de resíduos (suíno, aves, madeira, esgoto, fava de soja, etc.). A digestão nitro-perclórica foi considerada a mais eficiente para o elemento Cu em todas as amostras de resíduos.

Deste modo, o presente estudo objetivou a detecção de metais pesados (Cr, Cu e Zn) em diferentes amostras de águas residuárias, por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando técnicas de digestão por fótons, com o uso de aparelho de micro-ondas doméstico, por via nítrica, via nitro-perclórica e por via seca.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Saneamento Ambiental e no Laboratório de Biosistemas Agrícolas da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, *campus* Cascavel.

Neste trabalho, foram utilizadas três amostras: efluente de pós-biodigestão da suinocultura, de esgoto urbano e da indústria de fecularia. A amostra de água residuária de suinocultura foi coletada na saída de um biodigestor em uma cooperativa na cidade de Cascavel, a água residuária de fecularia foi coletada em uma agroindústria no município de Toledo – Paraná e a amostra de esgoto urbano foi coletada na estação de tratamento – ETE do município de Cascavel – Paraná.

Foram empregadas quatro diferentes metodologias de abertura de amostras para determinação dos teores de Cr, Cu e Zn, descritas a seguir.

Digestão Via Úmida - Nitro-perclórica

Utilizou-se a metodologia proposta por Moraes & Rabelo (1986), que consiste na adição de 2 mL da mistura (2:1) de ácidos nítrico-perclórico a 0,5 mL de amostra de água residuária, colocadas em tubos de ensaio de micro-kjeldahl, previamente limpos e secos e deixados em repouso, para pré-digestão, durante 16 horas.

Após esse período, realizou-se a digestão das amostras em bloco digestor com a elevação gradual da temperatura. As amostras foram digeridas, por aproximadamente 2 horas, até a total degradação de matéria orgânica, até atingirem a cor verde transparente. Os extratos foram retirados do bloco digestor e resfriados até a temperatura ambiente. O volume foi completado para 50 mL de água deionizada em balão volumétrico.

Digestão Via Úmida - Nítrica

Transferiu-se 1 mL das amostras de água residuária para tubos de ensaio de micro-kjeldahl e a seguir, acrescentou-se 10 mL de ácido nítrico concentrado. Após 12 horas, adicionou-se 3 mL de peróxido de hidrogênio 29%. Iniciou-se o aquecimento com aumento gradual da temperatura (10°C a cada 30 minutos) até 120°C. As amostras foram transferidas para balões volumétricos de 50 mL e o volume foi completado com ácido clorídrico a 0,5 mols L⁻¹, de acordo com metodologia proposta por Morgano *et al.* (2002).

Digestão Via Seca

Seguindo a metodologia utilizada por Morgano et al. (2002), foi transferido 1 mL de cada amostra para cápsula de porcelana e levadas para incineração em mufla, à temperatura de 450°C, por 4 horas. As cinzas foram dissolvidas com 2,1

mL de ácido clorídrico concentrado, e diluídas em balões volumétricos de 50 mL com água deionizada.

Digestão em Forno Micro-ondas

Para a abertura de amostra por digestão em micro-ondas, foi separado 1 mL de cada amostra e adicionado a um Erlenmeyer de 100 mL, juntamente com 8 mL de ácido sulfúrico 9 mol L⁻¹ e levado ao micro-ondas doméstico convencional, modelo BMS35BBHNA, por 5 minutos, em uma potência de 450 Watts. Após a digestão, foi adicionada água deionizada até completar o volume para 100 mL, com filtragem em papel filtro comum.

Leitura dos Extratos

Após a etapa de digestão, os extratos foram submetidos à análise multielementar, para a determinação dos teores de Cu, Cr e Zn em espectrofotômetro de absorção atômica, marca Shimadzu, modelo 6300, e os comprimentos de onda utilizados foram característicos para cada elemento, sendo de 324,8 nm, 357,9 nm e 213,9 nm, respectivamente.

Em todos os procedimentos de digestão realizados, nas soluções multielementares e nas soluções de referência (curva padrão), utilizaram-se reagentes com pureza analítica e água deionizada.

Análise dos Dados

O delineamento utilizado para análise dos dados foi o inteiramente casualizado (DIC), com três repetições. Os dados foram previamente submetidos aos testes de normalidade de Anderson-Darling e homocedasticidade das variâncias de Levene's, através do software Minitab 15.1 (MINITAB, 2007) e foram transformados em Box-Cox quando necessário. As análises de variância dos dados (ANOVA) foram realizadas e as médias foram

comparadas entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância, com o auxílio do programa estatístico Sisvar 5.3 (FERREIRA, 2010).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta o resumo da ANOVA para as concentrações de Zn e Cu detectadas nas diferentes metodologias utilizadas para abertura de amostras.

Tabela 1 – Resumo da ANOVA para as concentrações de Zn e Cu detectadas nas diferentes metodologias de abertura de amostras de efluentes.

F.V.	Efluente de biodigestor de suinocultura		Efluente de esgoto urbano		Efluente de fecularia	
	Zn	Cu	Zn	Cu**	Zn	Cu
Metodologia	0,034*	0,000*	0,000*	0,000*	0,000*	0,000*
C.V. (%)	46,67	26,55	13,17	6,26**	21,96	17,99

* indica que o valor de F é significativo, ao nível de 5% de significância. ** Realizou-se transformação Box-Cox; F.V.= Fonte de Variação; C.V = Coeficiente de Variação.

Conforme os dados da ANOVA, apresentados na Tabela 1, verifica-se que os resultados mostraram efeito significativo de acordo com a metodologia de abertura de amostra aplicada, ao nível de 5% de significância, tanto para Zn como para Cu, para os diferentes efluentes utilizados ($P < 0,05$). Quanto ao coeficiente de variação, os dados de Zn e Cu para o efluente de esgoto urbano e os dados de Cu para o efluente de fecularia apresentaram-se homogêneos, uma vez que estão abaixo de 20%. Os elementos detectados no efluente de suinocultura e o Zn do efluente

de fecularia, por apresentarem coeficiente de variação acima de 20%, não se mostraram homogêneos. Destaca-se que o Cr não foi detectado em nenhuma das amostras avaliadas, o que comprova que as metodologias de digestão para esse elemento, nas amostras estudadas, foram equivalentes.

As Tabelas 2, 3 e 4, apresentam os testes de comparação de médias, ao nível de 5% de significância, para os elementos detectados no efluente de pós-biodigestão da suinocultura, esgoto urbano e água residuária da fecularia, respectivamente.

Tabela 2 - Concentrações em mg L⁻¹ de Cu, Zn e Cr no efluente de biodigestor da suinocultura.

Metodologia	Efluente de pós-biodigestão da suinocultura				
	Cu (mg L ⁻¹)	D.P.	Zn (mg L ⁻¹)	D.P.	**Cr (mg L ⁻¹)
Via Seca	0,365 a	0,0780	0,333 ab	0,2026	N.D.
Nitro-perclórica	0,060 a	0,0068	0,054 a	0,0054	N.D.
Via Nítrica	0,842 b	0,1420	0,239 ab	0,1071	N.D.
Micro-ondas	1,093 b	0,2681	0,408 b	0,0754	N.D.

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem entre si de acordo com o Teste de Tukey, ao nível de 5% de significância.

**Realizou-se transformação Box-Cox; N.D.=Não detectado; D.P= Desvio Padrão.

Tabela 3 - Concentrações em mg L⁻¹ de Cu, Zn e Cr no efluente de esgoto urbano.

Metodologia	Efluente de esgoto urbano				
	Cu (mg L ⁻¹)	D.P.	Zn (mg L ⁻¹)	D.P.	**Cr (mg L ⁻¹)
Via Seca	0,011 a	0,00151	0,151 ab	0,01846	N.D.
Nitro-perclórica	0,026 a	0,00474	0,120 a	0,01502	N.D.
Via Nítrica	0,053 b	0,00318	0,265 c	0,04081	N.D.
Micro-ondas	0,229 b	0,03220	0,185 b	0,00441	N.D.

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem entre si de acordo com o Teste de Tukey, ao nível de 5% de significância.

**Realizou-se transformação Box-Cox; N.D.=Não detectado; D.P= Desvio Padrão.

Tabela 4 - Concentrações g L⁻¹ de Cu, Zn e Cr em efluente da indústria de fecularia.

Metodologia	Efluente de fecularia				
	Cu (mg L ⁻¹)	D.P.	Zn (mg L ⁻¹)	D.P.	**Cr (mg L ⁻¹)
Via Seca	0,018 a	0,005843	0,091 a	0,01768	N.D.
Nitro-perclórica	0,026 a	0,006058	0,056 a	0,00568	N.D.
Via Nítrica	0,046 b	0,001386	0,122 a	0,01470	N.D.
Micro-ondas	0,058 b	0,010281	0,360 b	0,06499	N.D.

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem entre si de acordo com o Teste de Tukey, ao nível de 5% de significância. ** Realizou-se transformação Box-Cox. *ND=Não detectado; D.P= Desvio Padrão.

As concentrações dos metais (Tabelas 2, 3 e 4) foram bastante variáveis para os diferentes resíduos analisados, fato relacionado com as diferentes características dos elementos, o que implica em diferentes graus de resistência à digestão da matriz orgânica. Além disso, os índices variáveis são consequências da

capacidade de extração de cada método de digestão empregado.

Para o efluente de pós-biodigestão da suinocultura (Tabela 2), a abertura de amostra utilizando a técnica de digestão por via seca e nitro-perclórica detectou valores estatisticamente semelhantes tanto para o elemento Cu, como para o Zn. Com relação à digestão por via nítrica, para o

Cu, foram detectados valores médios estatisticamente semelhantes aos obtidos na técnica por micro-ondas. Destaca-se, entretanto, que a digestão por micro-ondas apresentou resultados mais elevados na prática.

Na Tabela 3, estão apresentadas as concentrações de Cu, Zn e Cr referentes à amostra de esgoto urbano tratado. As metodologias de abertura por via nítrica e nitro-perclórica, para Cu e Zn, apresentaram valores que diferiram estatisticamente.

De acordo com Hoenig (1995), muitos procedimentos com oxidação úmida requerem o uso de uma combinação de oxidantes como os ácidos: nítrico, sulfúrico, clorídrico, perclórico e o peróxido de hidrogênio para determinação dos resultados, conforme empregado nesse trabalho.

Contudo, a técnica de abertura por via seca para o Cu, apresentou resultados inferiores aos demais, conforme também foi encontrado por Hoenig (1995). Para a digestão por micro-ondas, também foram encontrados, na prática, os maiores valores de concentração, apesar dos resultados se mostrarem estatisticamente semelhantes ao encontrado na digestão por via nítrica. Esta metodologia, por sua vez, também revelou maiores concentrações de Zn para esgoto urbano.

Na análise da água residuária de fecularia (Tabela 4), não houve diferença estatística, ao nível de 5% de significância, no resultado encontrado para a concentração de Cu nas aberturas por via seca e nitro-perclórica. Houve, entretanto, semelhança estatística entre as metodologias por via nítrica e por micro-ondas, cujos valores detectados foram de 0,046 e 0,058, respectivamente. Destaca-se, contudo, que a abertura de amostra através da metodologia por micro-ondas apresentou maiores recuperações em relação às demais para os dois elementos, uma vez que, pequenos aumentos em concentração, mesmo que não constatada a diferença estatística, podem ocasionar consequências no campo, ressaltando a importância dos resultados encontrados na prática, quando se objetiva verificar impactos ambientais. Para estas avaliações, foram seguidos os padrões determinados por Tedesco et al. (1995).

Para o elemento Zn, na água residuária de fecularia, as aberturas de amostra por ácido nitro-perclórico, via seca e via nítrica não diferiram entre si, corroborando com o investigado por Zheljzakov e Warman (2002), que compararam esses métodos e verificaram que para alguns elementos a mistura nitro-perclórica e a metodologia via seca propiciaram maiores recuperações, porém, com médias estatísticas iguais. No presente

estudo, todavia, a abertura de amostra por micro-ondas apresentou resultados estatisticamente superiores para o Zn na água residuária da fecularia.

Em relação ao elemento Cu, a abertura de amostra por micro-ondas apresentou na prática maiores valores nas três amostras de efluentes avaliadas, resultado estatisticamente semelhante ao encontrado na abertura por via nítrica.

Os resultados demonstram que para a determinação de todos os elementos nas três amostras de efluentes, o método de micro-ondas foi o mais eficiente na questão do tempo de preparo em laboratório e na diminuição de resíduos, resultados também encontrados por Rodushkin et al. (1999) apud Melo (2008), os quais verificaram que a digestão de micro-ondas doméstico apresentou a vantagem referente ao contexto econômico, devido ao custo do equipamento.

Sabendo disso é necessário citar Azcue e Mudrock (1994), quando relataram que modificações nos métodos clássicos, por exemplo, o de via úmida e seca podem apresentar resultados melhores quanto a recuperação de alguns elementos.

4. CONCLUSÃO

Utilizando a digestão por micro-ondas, foram obtidas na prática, maiores concentrações do elemento Cu para as três

amostras avaliadas, porém, não apresentando diferença estatística da metodologia por via nítrica.

Para o Zn foram obtidas maiores recuperações por micro-ondas nas amostras de água residuária da fecularia e de pós-biodigestão da suinocultura. Para a amostra de esgoto urbano, a metodologia que obteve maiores recuperações foi através da via nítrica.

A utilização da metodologia de abertura de amostras por micro-ondas proporciona diminuição de custos e tempo nas análises laboratoriais. Ressalta-se, entretanto, a necessidade de se acoplar o equipamento de micro-ondas no interior de uma capela de exaustão, para que o desprendimento de vapores de ácido sulfúrico não se traduza em um fator limitante.

Conclui-se, portanto, que a versatilidade, a rapidez e a eficácia da técnica de micro-ondas evidenciam que a metodologia apresenta melhores resultados quando comparada com as técnicas convencionais já popularizadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UNIOESTE (Universidade Estadual do Oeste do Paraná, ao PGEAGRI (Pós-graduação em Engenharia Agrícola), ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico) e à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior).

5. REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, M. V. Química analítica quantitativa: abertura de amostras. Itaúna: Universidade de Itaúna, 2007. Disponível em: <http://artigocientifico.tebas.kinghost.net/uploads/artc_1196531867_30.pdf>. Acesso em: 28 de julho de 2009.
- AYDIN, I. Comparison of dry, wet and microwave digestion procedures for the determination of chemical elements in wool samples in Turkey using ICP-OES technique. *Microchemical Journal*, v. 90, n. 1, p. 82-87, 2008.
- AZCUE, J.; MUDROCH, A. Comparison of different washing, and digestion methods for the analysis of trace elements in vegetation. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 12, n. 2, p. 211-221, 1994.
- DEMIREL, S; TUZEN, M; SARACOGLU, S; SOYLAK, M. Evaluation of various digestion procedures for trace element contents of some food materials. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, n.3, p. 1020-1026, 2008.
- FERREIRA, D. F. SISVAR. Sistema de análises estatísticas para dados balanceados. Versão 5.3. Lavras: UFLA/DEX, 2010.
- HOENIG, M. Critical discussion of trace element analysis of plant matrices. *Science of the Total Environment*, v. 176, n. 1/3, p. 85-91, 1995.
- HSEU, Z. Evaluating heavy metal contents in nine composts using four digestion methods. *Bioresource Technology*, v. 95, n. 1, p. 53-59, 2004.
- MINITAB. Statistical Software English. Minitab 15.1.1.0. State College, 2007.
- MELO, L. C. A.; SILVA, C. A. Influência de métodos de digestão e massa de amostra na recuperação de nutrientes em resíduos orgânicos. *Química Nova*, v. 31, n. 3, p. 556-561, 2008.
- MORAES, J. F. V.; RABELO, N. A. Um método simples para a digestão de amostras de plantas. Goiânia: Embrapa-CNPAP, 1986. 12p. (Embrapa-CNPAP. Documentos, 12).
- MORGANO, M. A.; PAULUCI, L. F.; MANTOVANI, D. M. B.; MORY, E. E. M. Determinação de minerais em café cru. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 22, n. 1, p. 19-23, 2002.
- PIRES, A. M. M; MATTIAZZO, M. E; BERTON, R. S; GUILHERME, L. R. G; MARCHI, G. Extração de metais pesados fitodisponíveis em solos tratados com lodo de esgoto: uso de ácidos orgânicos. Jaguariuna: EMBRAPA, 2005 (Circular técnica).
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. Análise de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre: UFRGS, 1995. 174p. (Boletim técnico)
- USGS. U.S. Geological Survey. Science for a changing world. Wastewater treatment – Water use. 2009. Disponível em: <http://ga.water.usgs.gov/edu/wuww.html>. Acesso em: 28 de julho de 2009.
- ZHELJAZKOV, V. D.; WARMAN, P. R. Comparison of three digestion methods for the recovery of 17 plant essential nutrients and trace elements from six composts. *Compost Science & Utilization*, v. 10, n. 3, p. 197-203, 2002.