

## DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR EM LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA POR MIP OES APÓS DECOMPOSIÇÃO ÁCIDA COM SISTEMA DE REFLUXO

**NATIELE KLEEMANN<sup>1</sup>; ALINE L. MEDINA<sup>2</sup>; ADILSON L. BAMBERG<sup>3</sup>; DAIANE P. TORRES<sup>4</sup> E ANDERSON S. RIBEIRO<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas – natiele.kleemann@hotmail.com*

<sup>2</sup>*Universidade Federal de Pelotas – medinaline@gmail.com*

<sup>3</sup>*Embrapa Clima Temperado – daiane.torres@embrapa.br*

<sup>4</sup>*Embrapa Clima Temperado – adilson.bamberg@embrapa.br*

<sup>5</sup>*Universidade Federal de Pelotas – andersonsch@hotmail.com*

### 1. INTRODUÇÃO

As Estações de Tratamento de Água (ETA) tem como sua matéria prima a água bruta e como produto, água potável. Durante o processo de tratamento de água há remoção de sólidos em suspensão, estes, são coagulados para aumentar sua densidade, com o auxílio de floculantes. Estes flocos de sujeira tendem a se depositar no fundo do decantador, o qual possui uma geometria favorável para que ocorra esse mecanismo (SPERLING, 1996).

Esse lodo que se deposita no fundo do tanque é removido periodicamente e o mesmo deve ser descartado em aterros sanitários. No entanto, o volume do lodo é elevado, bem como os custos de disposição e transporte, e assim, esse resíduo muitas vezes é descartado incorretamente no meio ambiente (SPERLING, 1996), uma vez que os lodos de estação de tratamento de água (LETAs) são classificados pela série de normas NBR-10.004 (2004) como resíduos sólidos, não sendo permitido seu lançamento *in natura* em águas superficiais (NBR 10004, 2004). O lançamento dos resíduos gerados nas ETAs em corpos d'água pode ser considerado crime ambiental, de acordo com a Lei 9.605/98, devido aos efeitos diretos causados ao ambiente aquático do corpo receptor e danos à fauna aquática (BRASIL, 1998).

Devido a estas dificuldades, têm sido estudadas diversas alternativas para a redução ou a reutilização deste lodo, e o destino mais promissor deste resíduo é a aplicação em solo agrícola. Porém, é necessário avaliar suas características químicas e determinar a probabilidade de risco de sua utilização (BOTERO, 2009).

No Brasil não há uma legislação específica para LETAs que estabeleça limites de concentração de elementos metálicos para serem descartados ou utilizados como insumo agrícola, entretanto, a resolução do CONAMA 375 estabelece teores máximos para lodo de estação de tratamento de esgoto para aplicação em solo agrícola (BRASIL, 2006). Devido a algumas semelhanças entre as matrizes, toma-se por base esta resolução para a caracterização e monitoramento de LETA (BIRIKORANG, 2009).

Existem métodos analíticos oficiais para decomposição deste tipo de amostra, porém, são processos morosos, com alto consumo de solvente, e consequentemente um grande volume de resíduos a ser descartado (US EPA 3050B, 1996). Há então, uma grande preocupação no meio científico em desenvolver novos métodos de preparo de amostra, que visem reduzir custos, tempo de análise e principalmente, reduzir a quantidade de resíduos gerados.

O objetivo deste trabalho, portanto, é o desenvolvimento de um método analítico para a decomposição ácida das amostras de LETA por um sistema de

baixo custo e com pouco consumo de reagente. O sistema de decomposição proposto utilizará sistema desenvolvido por Oreste e colaboradores (2013), os quais propuseram a inserção de um “dedo frio” dentro do tubo de digestão, com um novo design contendo um sistema de refluxo no processo (ORESTE, 2013). Posteriormente à decomposição das amostras, será realizada a determinação de Al, Mg, K, Mn, Cr e Fe, por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES).

## 2. METODOLOGIA

Para este trabalho, foram utilizadas amostras de LETA de três unidades distintas, com diferentes características. Para a obtenção da amostra, foi seguido a NBR 10007, que estabelece procedimentos para coleta de amostras sólidas. A amostra de lodo de ETA foi então seca em estufa a 42°C até verificar seu peso constante, removendo toda a água presente.

A seguir cada amostra foi macerada e peneirada, até obter uma granulometria de 160 µm. Após, 12g de cada amostra foram pesadas, misturadas, homogeneizadas e armazenadas em um recipiente plástico.

Foi realizado procedimento de digestão ácida de acordo com o método oficial da USEPA 3050B para de solos, lodos e sedimentos para comparação dos valores com o método proposto.

O sistema proposto para o desenvolvimento do método de preparo das amostras se deu através do uso de um bloco digestor comercial com uso do sistema de refluxo nos tubos digestores.

Primeiramente foram realizados ensaios para otimizar a massa de amostra a ser utilizada nos processos posteriores (de 250 a 1000 mg). A partir disso, foram estudados volume de ácido nítrico, volume de ácido sulfúrico, tempo e temperatura de decomposição da amostra, os quais estão contidos na tabela 1.

Tabela 1. Variáveis estudadas para otimização do método proposto de preparo das amostras de lodo de ETA.

Variáveis	Quantidade				
Volume de HNO <sub>3</sub> (mL)	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Volume de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0
Tempo (h)	1	2	3	4	-
Temperatura (°C)	150	200	250	300	350

Em todos os ensaios foi adicionado 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a cada solução e permanecendo sob aquecimento por um período adicional de ¼ do tempo proposto no teste. Para finalizar a mineralização da amostra, após o processo de decomposição no bloco digestor, a solução foi transferida para um vial de plástico, e adicionado 1 mL de HF, sendo esta solução submetida a radiação ultrassônica por 30 minutos, sob aquecimento a 60°C e após esta etapa o volume foi aferido a 50 mL.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A massa definida como ótima para dar sequencia as análises foi de 250 mg das amostras de LETA, uma vez que esta apresentou maiores concentrações dos analitos após a digestão. Massas maiores como 500 mg e 1000 mg tiveram menor eficiência na decomposição, pois houve projeção da amostra, impedindo a

ação dos ácidos no LETA, além disso, por conter muita matéria orgânica, aumentam as interferências na matriz, o que dificulta a sua completa decomposição.

Os volumes de 4 mL de  $\text{HNO}_3$  e 2 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tempo de 2 h em temperatura de 200°C, 1 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  por mais 30 minutos sob o mesmo aquecimento, apresentaram como sendo a melhor decomposição das amostras, porém ainda com resíduos no fundo do tubo.

Ao transferir a solução com o resíduo para um vial plástico com 1 mL de HF, submetido a 30 minutos de radiação ultrassônica e aquecimento a 60°C foi possível obter completa mineralização da amostra, confirmado a presença de sílica nas amostras.

As concentrações obtidas pelo método proposto foram maiores do que as concentrações obtidas pelo método 3050B, como pode ser observado na tabela 2.

Tabela 2. Resultados de concentração em  $\text{mg kg}^{-1}$  obtidos pelos métodos de preparo de amostras estudadas para análise multielementar por MIP OES.

	Al	Mg	K	Mn	Cr	Fe
Método 3050B	59.783	2.883	2.333	277	163	26.290
Método Proposto	109.711	5.473	8.246	364	166	39.904

Isso, provavelmente ocorreu devido a melhor eficiência da decomposição no método utilizando sistema de refluxo, além de evitar perdas por volatilização e/ou projeções, pois se trata de um sistema semi-fechado, o que não ocorre no método convencional, pois o mesmo é feito em sistema aberto, podendo gerar perdas por volatilização ou projeções, além de não garantir uma total mineralização da amostra.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados até o momento se mostraram favoráveis para o método que está sendo desenvolvido, sendo um método rápido, que permite utilizar uma menor massa de amostra, apresentou alta eficiência na decomposição da matriz estudada, permitindo uma boa quantificação dos elementos, obtendo até mesmo concentrações maiores do que as obtidas utilizando método oficial. Além da digestão com sistema de refluxo apresentar inúmeras vantagens frente ao método convencional para digestão em sistema aberto com chapa de aquecimento.

O método que está sendo desenvolvido é mais seguro, uma vez que evita projeção da matriz e de ácidos para fora do frasco reacional, pois o sistema é semi-fechado, somente possuindo uma pequena ranhura no sistema de fechamento para alívio da pressão, onde são liberados gases como  $\text{CO}_2$  e  $\text{NO}_x$ . Além disso, o consumo de ácidos é menor e não necessita reposição dos mesmos durante a decomposição, pois devido ao sistema de refluxo, os vapores de ácido se condensam e retornam ao meio reacional, agindo novamente na amostra. Mais uma vantagem deste método frente ao método oficial é que o mesmo evita a perda de elementos voláteis, o que não é possível no sistema aberto.

O método proposto neste trabalho ainda não está concluído e necessita mais etapas para sua validação, porém, o mesmo apresentou características promissoras para obter bons resultados para a decomposição ácida de LETA, garantindo uma eficiente determinação da sua composição elementar por MIP OES.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SPERLING, M., V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** Belo Horizonte, MG: SEGRAC, 1996. 1v.

ABNT NBR 10004. **Associação Brasileira de Normas Técnicas.** Resíduos sólidos – Classificação. 2004

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.

BOTERO, W. G. Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola. **Química Nova.** São Paulo, v.32, n.8, p.2018-2022, 2009.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 375/06.** 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.

BIRIKORANG, S. A., O'CONNOR, G. A. Aging effects on reactivity of an aluminum-based drinking-water treatment residual as a soil amendment. **Science of The Total Environment.** Florida, v.407, p.826-834, 2009.

US EPA. **SW-864, Method 3050B.** Acid digestion of sediments, sludges, and soils. 1996.

Oreste E. Q., JESUS, A., OLIVEIRA, R. M., SILVA, M. M., VIEIRA, M. A., RIBEIRO, A.S. 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.

Agradecimentos: EMBRAPA, FAPEG, CNPq e UFPel.