



VI-019 – ESTUDO DO PRÉ-TRATAMENTO PARA DETERMINAÇÃO DE As EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS POR ANÁLISE EM ABSORÇÃO ATÔMICA

Rodrigo Fernando dos Santos Salazar⁽¹⁾

Engenheiro Bioquímico pela Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP). Mestrado em Engenharia Química pela EEL/USP. Doutorando em Química Analítica pelo Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (DQ/UFSCar).

Juliana Sanches Carrocci

Engenheira Bioquímica pela Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP). Mestranda em Engenharia Química pela EEL/USP.

Tiemi Kawabata Andrade

Graduanda em Engenharia Química pela Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP). Aluna de Iniciação Científica EEL/USP.

Renata Franciele Marciel

Técnica em Química pelo Instituto Santa Teresa. Estagiária no Departamento de Engenharia Química da EEL/USP.

Hélcio José Izário Filho

Engenheiro Químico pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL). Mestre em Engenharia de Materiais pela FAENQUIL. Doutor em Química Analítica pelo Instituto de Química da Universidade de Campinas (IQ/UNICAMP). Professor Associado – Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena. Departamento de Engenharia Química.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Química DQ/UFSCar. Rodovia Washington Luiz, Km 235 – Caixa Postal 676. CEP: 13565-905 – Brasil – Tel: +55 (16) 3351-8058 – Fax +55 (16) 3351-8350 – e-mail: r.f.s.salazar@gmail.com

RESUMO

A determinação de compostos inorgânicos em efluentes para o descarte ou reuso é prevista em lei e, para a determinação e monitoramento de certos compostos em matrizes complexas se faz necessário o emprego de procedimentos analíticos capazes de compensar estas interferências.

Em amostras de efluente lácteo, cuja complexidade da matriz se deve a componentes lipoprotéicos que perfazem a maior parte deste, são necessárias metodologias e técnicas capazes de minimizar efeitos causados por estes interferentes na quantificação elementar, principalmente quando se deseja fazer determinações em em nível traço ($\mu\text{g L}^{-1}$). A proposta deste trabalho foi avaliar metodologias para preparo de amostras; via úmida para a determinação de cálcio em matrizes com altos teores de óleos e graxas. Através de um planejamento fatorial completo 2^4 , podem-se otimizar os parâmetros metodológicos como, mistura ácida, uso de peróxido, aquecimento e homogeneização para a determinação de As por espectrometria de absorção atômica com aquecimento eletrotérmico (ETAAS).

Após os estudos de otimização os parâmetros fixados para a abertura da amostra de efluente foram: mistura ácida $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$ (1:1 v/v); homogeneização por ultrassom e digestão térmica diretamente em placa aquecedora. Não foi necessária a adição de H_2O_2 para completar a digestão da amostra

PALAVRAS-CHAVE: Laticínios, Planejamento Fatorial Completo, Arsênio, Ultrassom.

INTRODUÇÃO

O arsênio (As) é um elemento considerado como não essencial aos seres humanos e plantas superiores. Pode ser encontrado como sulfetos (arsenopirritas) e, quando dissolvidos em meio aquoso são encontrados como arsenito, arsenato e/ou associados às moléculas orgânicas (APHA – AWWA, 1998). Muitos casos de envenenamento, efeitos crônicos devido à biocumulação e mutagenia são reportados devido à ingestão de μg deste elemento e, paralelamente, existem muitos estudos que busquem quantificar este elemento com diferentes técnicas em diferentes matrizes, sejam estas biológicas, ambientais ou alimentícias, devido ao impacto e malefícios que a presença deste elemento pode acarretar a um organismo ou a um ecossistema (KRUG, 2008).



Determinações de compostos e elementos de origem inorgânica são previstos em lei, principalmente para os valores considerados aceitáveis para o reuso ou descarte (CONAMA, 2005). Em função das diversas exigências que um aquífero deve atender para determinadas atividades, bem como as normas que regulamentam as características físico-químicas para o descarte de efluentes, se faz necessário um conjunto de ferramentas metodológicas que possuam alto grau de sensibilidade, estabilidade e que gerem pouco ou quase nenhum resíduo danoso ao meio ambiente; bem como o uso de ferramentas estatísticas e quimiométricas e planejamento de experimentos para a avaliação da eficiência do método (PIVELI e MORITA, 1996; SALAZAR, 2009).

Em handbooks especializados sobre laticínios é comum propostas de pré-tratamento por calcinação entre 400 – 600 °C de amostras com altos teores de óleos e graxas para determinação de elementos metálicos por técnicas espectrométricas, entretanto esta metodologia não se mostra viável para a determinação de uma série de oligoelementos, tais como sódio e potássio, bem como de alguns contaminantes inorgânicos como chumbo e arsênio (FOX e McSWEENEY, 1998). Recentes estudos sobre especiação de amostras de laticínio e determinação espectrométrica têm adequado métodos de preparo de amostras lácteas por via úmida, porém observa-se que, em função do derivado lácteo que se deseja analisar, a eficiência analítica do método de preparo proposto varia de forma considerável (POHL e PRUSISZ, 2007; WOLICKA, 2007; GÜNGÖR e KARTHIKEYAN, 2008).

Quimiometria é definida como a aplicação de modelos e métodos matemáticos e estatísticos para a solução de problemas químicos, de modo a maximizar a obtenção de dados e permitir a extração de informações úteis dos dados obtidos (HOPKE, 2003). Planejamento de experimentos é definido como um conjunto de técnicas estatísticas aplicadas ao planejamento, condução, análise e interpretação de testes controlados, buscando encontrar e definir fatores que influenciam os valores de um parâmetro ou um grupo de parâmetros (BARROS NETO et al, 2003; PEIXOTO et al, 2008). Seu princípio básico permite variar de uma só vez, todos os níveis de todas as variáveis, discretas ou contínuas, de maneira programada e racional, diminuindo o número de experimentos sem que ocorra a limitação do número de fatores a ser analisados (PEIXOTO et al, 2008). O uso de planejamentos fatoriais completos torna-se necessário quando se deseja fazer a avaliação da influência de variáveis, sem correr o risco de excluir fatores ou interações que podem vir a ser importantes. Para a triagem das variáveis de um processo costuma-se aplicar planejamentos fatoriais fracionados, por serem extremamente econômicos (BARROS NETO et al, 2003).

A proposta deste trabalho foi de otimizar as condições de pré-tratamento de uma amostra ambiental de efluente lácteo – constituída de uma matriz complexa rica em óleos e graxas (O&G) por volta de 4000 mg/L e demanda química de oxigênio (DQO) oscilando entre 5000 a 7500 mg/L – de maneira a determinar a concentração de As em nível traço (µg/L), via espectrometria de absorção atômica, módulo forno de grafite (EAA-FG).

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras do efluente lácteo foram coletadas em bombas de 20,0 L do tanque de homogeneização da estação de tratamento de efluente de uma empresa laticinista localizada em Guaratinguetá – SP. Homogeneizaram-se as amostras, para assegurar a sua representatividade e acondicionou-as em câmara fria a 4 °C da Escola de Engenharia de Lorena.

Os reagentes e ácidos empregados foram: ácido nítrico (65 % m/m) e ácido sulfúrico (95 – 97 % m/m), das marcas Carlo Erba Reagenti P.A.-A.C.S. e Vetec, respectivamente. O padrão de As metálico utilizado, com concentração de 1 mg g⁻¹, foi da marca SpecSol[®] com rastreabilidade NIST. Água: resistividade de 18,2 mΩ cm obtida por um sistema Millipore, modelo Simplicity

A metodologia consistiu em digerir 5,0 mL de amostra homogeneizada previamente com 6,0 mL de uma mistura ácida (H₂SO₄ / HNO₃) e, em alguns casos, com adição de 8 gotas de peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Esta mistura foi levada para aquecimento em chapa. Fez-se um planejamento fatorial completo 2⁴ para determinação das influências dos principais fatores da metodologia empregada sobre o sinal de resposta dos analitos, com o objetivo de se determinar os melhores parâmetros para abertura (digestão) da amostra, de maneira a obter um sinal analítico com a menor interferência desta matriz complexa. Os fatores estudados encontram-se na tabela 1.

**Tabela 1: Fatores estudados para a digestão da amostra láctea.**

Fatores	Menor nível (-)	Maior nível (+)
Mistura ácida (A)	H ₂ SO ₄ / HNO ₃ (1:1 v/v)	H ₂ SO ₄ / HNO ₃ (2:1 v/v)
Adição de H₂O₂ (B)	Sem H ₂ O ₂	com H ₂ O ₂
Aquecimento (C)	direto em chapa	em banho de areia
Homogeneização (D)	ultra-som (30 min)	Manual (30 min)

Todas as determinações analíticas dos elementos metálicos de interesse nas amostras “in natura” foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica, marca PerkinElmer, modelo Analyst 800, que possui um sistema integrado incorporando os componentes para operação chama e forno de grafite em um único instrumento, permitindo a troca automática da técnica de atomização escolhida. O equipamento apresenta sistema ótico de duplo feixe (mono feixe para operação com forno de grafite), com componentes óticos revestidos com material anticorrosivo e tampa protetora. Monocromador motorizado tipo Littrow para seleção automática do comprimento de onda, ajuste e alinhamento. Faixa de trabalho de 185 a 870 nm, com grade de difração de 1800 linhas/mm e detector de estado sólido. Correção de background, para chama, por lâmpada de deutério. O forno de grafite possui aquecimento transversal, proporcionando um perfil uniforme de temperatura, com correção de background por efeito Zeeman longitudinal. Controle automático via software, que permite um programa analítico com até 12 steps de parâmetros programáveis, tais como temperatura (até 2600 °C com intervalos de 10 °C) e rampa de aquecimento (programável de 1 a 99 s).

As condições experimentais para as determinações foram: comprimento de onda de 193,7 nm; abertura de fenda de 0,70 nm e corrente de lâmpada de 380 mA. Utilizou-se como modificador químico uma solução contendo 50 µg NH₄H₂PO₄ + 3 µg Mg(NO₃)₂. Para cada análise utilizou-se alíquotas de 10 µL de amostra. Para estas determinações empregaram-se as condições SPTF (*Standard Platform Temperature Furnace*). A lâmpada utilizada para a determinação de As foram do tipo EDL (*Electrodeless Discharge Lamp*).

As programações utilizadas para as determinações espectrométricas por atomização eletrotérmica (ou ETAAS) estão apresentadas na tabela 2.

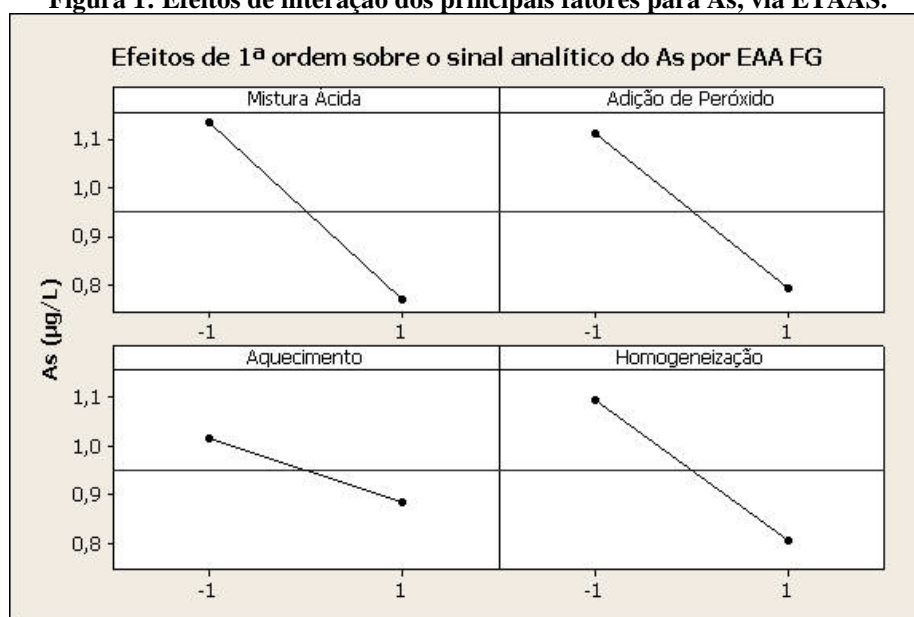
Tabela 2: Programação do forno de grafite HGA para a determinação do elemento As nas amostras de efluente lácteo.

Etapa	Temp. (°C)	Rampa de Aquecimento (s)	Tempo de plataforma (s)	Fluxo de Argônio (L min ⁻¹)
Secagem	110	15	30	250
Pirólise	1200	10	20	250
Atomização	2000	0	0	0
Resfriamento	-	-	-	250
Limpeza	2450	3	3	250
Resfriamento	20	5	5	250

RESULTADOS

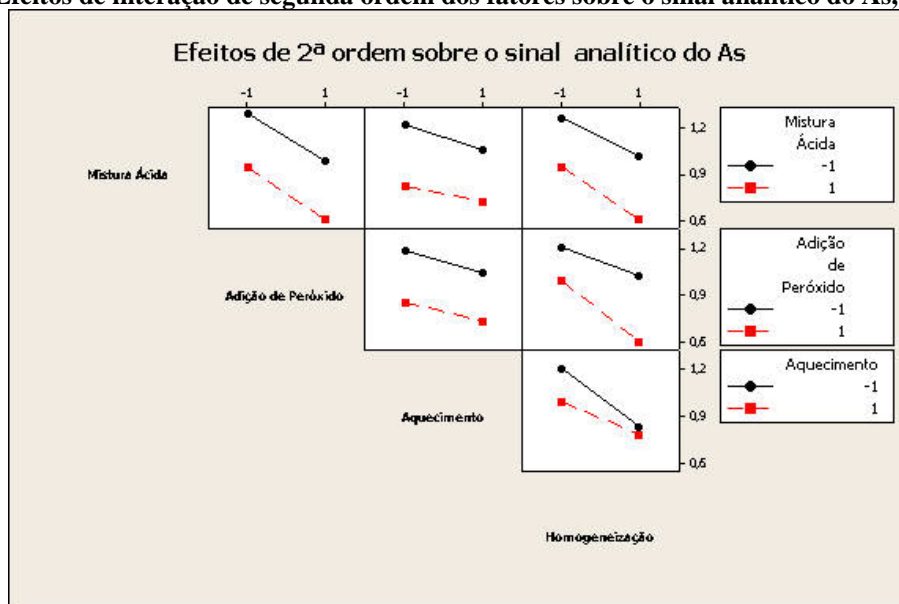
Primeiramente são apresentados os efeitos dos principais fatores (Figura 1) sobre os resultados de As. Ao analisar a figura 1 se pode observar significativa influência dos fatores principais estudados sobre o sinal de resposta do arsênio. As melhores condições analíticas, para o maior sinal de resposta e otimização da metodologia, foram para as condições em menor nível para todos os fatores investigados.

Figura 1: Efeitos de interação dos principais fatores para As, via ETAAS.



Mesmo que o As seja capaz de formar uma infinidade de compostos facilmente volatilizados, verificou-se que pode utilizar a homogeneização por ultra-som e o aquecimento direto em chapa, obtendo respostas mais significativas do ponto de vista analítico, que as condições que aparentavam ser mais brandas (FELDMANN, 2008; KORN, 2008). Santos et al (2000) demonstraram a maior eficiência do processo ultrassônico para a homogeneização e extração do As em amostras de frutos do mar que aquelas obtidas somente com pré-tratamento ácido. A seguir são apresentados os efeitos das interações de 2ª ordem (Figura 2).

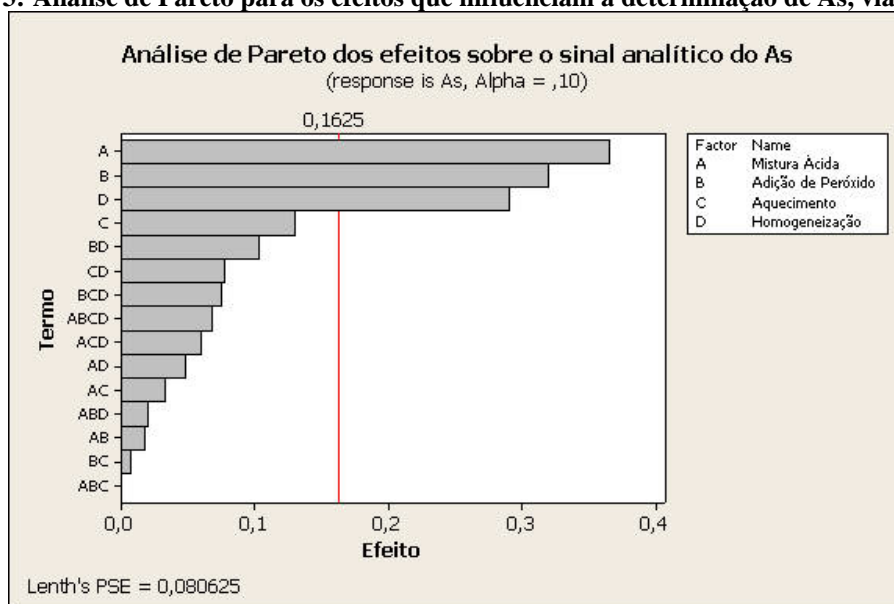
Figura 2: Efeitos de interação de segunda ordem dos fatores sobre o sinal analítico do As, via ETAAS.



Pode-se observar que os efeitos de 2ª ordem e interações não foram significativos, mostrando não ter sinergismo entre os pares de fatores. Ratificando-se as análises obtidas e apresentadas nas figuras 22 e 23, elaborou-se um gráfico contendo a análise de Pareto (Figura 3) para os efeitos sob a resposta de As (quanto mais analito detectável, melhor). Este tratamento estatístico é empregado para verificar quais fatores e interações influem de modo significativo sob a resposta do que se deseja analisar, dentro de um intervalo de confiança especificado.



Figura 3: Análise de Pareto para os efeitos que influenciam a determinação de As, via ETAAS.



Na análise de Pareto (confiança de 90 %) verificam-se que os efeitos devido à mistura ácida, adição de peróxido e homogeneização são os que influenciam de maneira significativa para promover o incremento do sinal analítico. Observou-se que o aquecimento não foi significativo, possivelmente devido à espécie em que se encontra no momento da digestão e à eficiência do aquecimento.

Em função das respostas analíticas, associadas aos estudos estatísticos, verifica-se que para a obtenção de um maior sinal analítico de As nas amostras lácteas, deve-se trabalhar com mistura ácida H_2SO_4 / HNO_3 (1:1 v/v), sem adição de peróxido e com homogeneização com ultra-som. Com relação à forma de aquecimento, pode-se, como discutido anteriormente, trabalhar com aquecimento direto em chapa, sem que haja perda do analito por evaporação e/ou volatilização. As condições analíticas em que observou-se o maior sinal analítico do As são apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Otimização dos parâmetros metodológicos para determinação de As, via ETAAS.

Parâmetro	Condições de trabalho
Mistura ácida	H_2SO_4 : HNO_3 (1:1 v/v)
Homogeneização	Ultra-som
Adição de H_2O_2	Sem H_2O_2
Aquecimento	Direto em placa aquecedora

CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados podem-se determinar as melhores condições analíticas para o pré-tratamento de amostras ambientais com altos teores de O&G e DQO. Os parâmetros fixados foram: mistura ácida H_2SO_4 : HNO_3 (1:1 v/v); homogeneização por ultrassom e digestão térmica diretamente em placa aquecedora. Não foi necessário a adição de peróxido de hidrogênio para completar a digestão da amostra. Futuramente deverão ser feitos análises para otimizar a programação utilizada para fazer as determinações por EAA-FG para se determinar as melhores condições de pirólise, atomização e recuperação do elemento.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA-AWWA. Standard methods for examination of water and wastewater. 20.ed. Washington DC: American Public Health Association – American Water works association, 1998.
2. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos/ Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: Ed.: Unicamp, 2003.
3. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. CONAMA Nº 357: disposição sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelecimento das condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em: www.mma.gov.br/port/conama. Acesso em 28 jul. 2007.
4. FELDMANN, J. Sample preparation for analysis. In: WORKSHOP SOBRE PREPARO DE AMOSTRAS, 7. 2008 Impresso. São Carlos SP, 2008.
5. FOX, P. F.; MCSWEENEY, P. L. H. Dairy Chemistry and Biochemistry. Published: Blackie Academic & Professional. Londres, 1998. 478p.
6. GÜNGÖR, K.; KARTHIKEYAN, K. G. Phosphorus forms and extractability in dairy manure: A case study for Wisconsin on-farm anaerobic digesters. Bioresource Technology, v. 99, p. 425 – 436, 2008.
7. HOPKE, P. K. The evolution of chemometrics (Review). Analytical Chimica Acta, n. 500, p. 365-377. Jul. 2003.
8. KORN, M. Emprego de ultra-sons no preparo de amostras e o desafio para a integridade das informações químicas. In: WORKSHOP SOBRE PREPARO DE AMOSTRAS, 7. 2008, Impresso. São Carlos SP, 2008.
9. KRUG, F. J. Métodos de Preparo de Amostras / Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar 1ª ed. Piracicaba: Ed.: CENA/USP, 2008.
10. PEIXOTO, A. L. C.; BRITO, R. A.; SALAZAR, R. F. S.; GUIMARÃES, O. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. Predição da demanda química de oxigênio em chorume maduro contendo reagente de fenton, por meio de modelo matemático empírico gerado com planejamento fatorial completo. Química Nova, v. 31, n. 7, 2008 (on-line).
11. PIVELI, R. P.; MORITA, D. M. Caracterização de Águas Residuárias / Metais Pesados. 1996, 15p. (apostila)
12. POHL, P.; PRUSISZ, B. Determination of Ca, Mg, Fe and Zn partitioning in UHT cow milks by two – column ion exchange and flame atomic absorption spectrometry detection. Talanta, v. 71, p. 715 – 721, 2007.
13. SALAZAR, R. F. S. Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico. 2009. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2009.
14. SANTOS, C.; ALAVA-MORENO, F.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Total As in seafood as determination by transverse heated electrothermal atomic absorption spectrometry-longitudinal Zeeman background correction: Na evaluation of automated ultrasonic slurry sampling, ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion methods. J. Anal. At. Spectrom., n.15, p. 987-994, 2000.
15. WOLICKA, D. Biotransformation of phosphogypsum in wastewaters from the dairy industry. Bioresource Technology, 2007 (in press)