

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

LUCAS QUADROS ANTONIAZZI

**DETERMINAÇÃO DE PRATA EM RESÍDUO BÍOSSÓLIDO DE TRATAMENTO  
DE ÁGUA E ESGOTO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA  
COM FORNO DE GRAFITE**

Porto Alegre, 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

LUCAS QUADROS ANTONIAZZI

**DETERMINAÇÃO DE PRATA EM RESÍDUO BÍOSSÓLIDO DE TRATAMENTO  
DE ÁGUA E ESGOTO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA  
COM FORNO DE GRAFITE**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora

Profa. Dra. Morgana Bazzan Dessuy

Co-orientadora

Profa. Dra. Aline Rocha Borges

Porto Alegre, 2015

Dedico este trabalho à minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Juraci e Vilson, irmã, Bruna e à minha namorada, Dienifer, por todo o incentivo e carinho.

Às Professoras Dra. Morgana Dessuy e Dra. Aline Rocha Borges pela disponibilidade, atenção e comprometimento com o presente trabalho.

À Professora Dra. Maria Goreti R. Vale por disponibilizar o laboratório e materiais necessários para a realização deste trabalho e aos demais colegas do Laboratório de Análise de Traços da UFRGS pelo auxílio e ensinamentos.

À Companhia Rio Grandense de Saneamento (CORSAN) pela permissão e liberação das amostras, aos colegas de trabalho da companhia que auxiliaram nas coletas das amostras, e aos colegas diretos que auxiliaram e entenderam a necessidade de tempo.

## RESUMO

Tendo em vista a demanda e a oportunidade do reuso de metais com agregado valor econômico, os quais são acumulados nos resíduos biossólidos gerados nas estações de tratamento de água e esgoto, se faz necessária a sua determinação. Dentre estes, a prata, metal nobre mais extraído e utilizado no mundo, encontra-se presente em quantidade considerável de acordo com pesquisas já realizadas. Neste trabalho foi desenvolvido um método analítico simples e rápido para a determinação de prata no lodo gerado durante o tratamento de água e esgoto, pela análise direta de amostras sólidas utilizando a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite (HR-CS GF AAS), em que o preparo das amostras é mínimo. Parâmetros importantes do método analítico como massa de amostra a ser utilizada, programa de temperatura e necessidade do uso de modificador químico foram investigados. As curvas de calibração foram construídas empregando-se soluções padrão aquosas.

Os limites de detecção e quantificação obtidos para o método foram de  $0,37 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $1,22 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente. A faixa de concentração de prata encontrada nas diferentes amostras foi de  $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$  para a amostra líquida a  $91,9 \mu\text{g kg}^{-1}$  para amostra sólida. O método desenvolvido se mostrou rápido e adequado para a determinação de prata por HR-CS GF AAS, tanto empregando a amostragem líquida quanto a análise direta de amostras sólidas. O resultado obtido para o teste de recuperação foi de 86% e os valores encontrados na análise do material de referência foram concordantes com o valor informativo, de acordo com o teste *t*, para o intervalo de confiança de 99,9%.

Palavras-chave: prata, lodo ativado, lodo ETE, lodo ETA espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua por forno de grafite, amostragem direta de sólidos.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Fluxograma do tratamento de esgoto da ETE de Canoas.....	21
FIGURA 2 – Influência da massa de amostra (Lodo de ETA 1) no sinal analítico da prata....	37
FIGURA 3 - Influência da massa de amostra (Lodo de ETE 1) no sinal analítico da prata.....	38
FIGURA 4 – Variação do sinal de absorvância integrada para diferentes volumes do modificador (Pd 0.05%, Mg 0.03% e TRITON 0.05%) adicionados à 1.0 ng de Ag contido em 10 µL de solução padrão aquosa de prata.....	39
FIGURA 5 – Curva de pirólise para 1,0 ng de Ag de solução padrão aquosa de prata, sem modificador (■) e com modificador químico. (●). Ta = 2000 °C.....	41
FIGURA 6 – Curvas de pirólise da amostra Lodo de ETE 1 (absorvância normalizada para 0,2 mg) sem uso de modificador (■) e com o uso de modificador (●).....	42
FIGURA 7 – Curva de pirólise para o SRM Montana Soil sem modificador (■) e com modificador(●).....	43
FIGURA 8 – Perfil do pico de absorvância para o SRM Montana Soil sem modificador (A) e com modificador (B).....	43
FIGURA 9 - Curva de atomização para 1,0 ng de Ag de solução padrão aquosa de prata, sem modificador (■) e com modificador químico. (●). Tp = 800 °C.....	44
FIGURA 10 - Curva de atomização para 1,0 ng de Ag de solução padrão aquosa de prata, sem modificador (■) e com modificador químico. (●). Tp = 800 °C.....	45
FIGURA 11 - Curva de calibração para os padrões aquosos de Ag.....	46
FIGURA 12 - Curva de calibração para os padrões aquosos de Ag com fluxo máximo de gás durante a etapa de atomização.....	47
FIGURA 13 - Amostra Lodo de ETE 1 e Amostra Lodo de ETA 1 .....	51
FIGURA 14 - Amostra afluyente ETE Canoas e Amostra Lodo ETE SITEL.....	51

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - Amostras e seus códigos utilizados para identificação.....	32
QUADRO 2 - Programa de aquecimento do forno de grafite para a determinação de prata.....	33
QUADRO 3 - Parâmetros de mérito para determinação de prata em lodo de ETE e ETA...	48
QUADRO 4 - Quantidade de prata determinada por HR-CS AAS nas diferentes amostras.....	50

## LISTA DE ABREVIATURAS

OMS - Organização Mundial da Saúde

NP - Nanopartículas

LFS - Lodo de Fossa Séptica

ETE - Estação de Tratamento de Esgoto

ETA – Estação de Tratamento de Água

CORSAN - Companhia Rio Grandense de Saneamento

ESQ - Efluente de Sanitário Químico

LAS - Lixiviados de Aterro Sanitário

RSB - Reator sequencial de batelada

ETA - Estação de Tratamento de Água

EPA - Agência de Proteção Ambiental (do inglês: *Environmental Protection Agency*)

ICP OES - Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês: *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*)

XRF - Fluorescência de Raios X (do inglês: *X Ray Fluorescence*)

AAS – Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês: *Atomic absorption spectrometry*)



GF AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (do inglês: *Graphite furnace AAS*)

SS GF AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite por Análise de Sólidos (do inglês: *Solid Sampling Graphite furnace AAS*)

HR-CS AAS - Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (do inglês: *High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry*)

T<sub>p</sub> - Temperatura de Pirólise

T<sub>a</sub> - Temperatura de Atomização

RSD - Desvio Padrão Relativo (do inglês: *relative standard deviation*)

LOD - Limite de Detecção (do inglês: *limit of detection*)

LOQ - Limite de Quantificação (do inglês: *limit of quantification*)

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>14</b>
2.1 Geral.....	14
2.2 Específicos.....	14
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>15</b>
3.1 Prata .....	15
3.1.1 História.....	15
3.1.2 Aspectos econômicos.....	15
3.1.3 Aspectos químicos e toxicológicos.....	15
3.2 Esgoto .....	16
3.2.1 Tipos de esgoto.....	17
3.2.1.1 Esgotos domésticos.....	17
3.2.1.2 Lodo de fossa séptica (LFS).....	17
3.2.1.3 Efluentes de sanitários químicos (ESQ).....	17
3.2.1.4 Lixiviados de aterro sanitário (LAS).....	18
3.2.2 Tratamento de esgoto.....	18
3.2.2.1 Tratamento baseado em métodos físico-químicos.....	18
3.2.2.2 Tratamento baseado em processos biológicos.....	19
3.2.3 Tratamento biológico com lodos ativados.....	19
3.2.3.1 Sistema de batelada para lodos ativados.....	20
3.2.3.2 Sistema geral e etapas do tratamento com lodo ativado.....	20
3.2.4 Disposição final do lodo e legislação.....	21
3.3 Água.....	22
3.3.1 Tratamento de água.....	22
3.3.1.1 Etapas do tratamento de água.....	23
3.3.2 Resíduo gerado durante o tratamento de água (lodo de ETA).....	23
3.4 Métodos para a determinação de metais a níveis traço em lodo gerado em ETE e ETA.....	24
3.5 Determinação de prata por AAS.....	25
3.5.1 Espectrometria de absorção atômica.....	26
3.5.2 GF AAS.....	28
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>31</b>
4.1 Materiais e reagentes.....	31
4.2 Amostras e preparo de amostra.....	31
4.3 Equipamento e método.....	32
4.4 Verificação do método analítico.....	33
4.4.1 Parâmetros de mérito.....	34
4.4.1.1 Intervalo de trabalho e linearidade.....	34
4.4.1.2 Sensibilidade.....	34
4.4.1.3 Limite de detecção e quantificação.....	34
4.4.1.4 Massa característica.....	35
4.4.1.5 Exatidão e precisão.....	35

<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>36</b>
5.1 Escolha do comprimento de onda.....	36
5.2 Estudo da massa de amostra.....	36
5.3 Teste do uso de modificador químico.....	38
5.4 Otimização do programa de temperatura e avaliação da influência do modificador químico no comportamento térmico.....	40
5.5 Verificação do método.....	46
5.5.1 Curva de calibração, Linearidade, LOD, LOQ e mo.....	46
5.5.2 Exatidão.....	49
5.5.3 Precisão.....	49
5.6 Determinação de prata nas amostras.....	49
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>53</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>54</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A hierarquia dos resíduos sólidos consiste de três patamares: redução dos resíduos gerados, reutilização para o mesmo fim e reciclo para fabricação de novos produtos. A última opção é o descarte, por destinação aos aterros sanitários. Cada vez mais se procura estratégias e meios para que, quando impossibilitada a redução do resíduo gerado, o reuso seja possível. Nesta visão, sabe-se que o lodo gerado (biossólido) no tratamento de água e, principalmente, de esgoto tem a característica de agregar diversos metais de importância quanto à toxicidade e atividade econômica. Entre os metais encontram-se alguns classificados pela IUPAC como elementos de terras raras, classificação que ainda hoje é usada apesar de alguns deles serem comparativamente abundantes na crosta terrestre: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Metais do grupo da Platina também são encontrados no resíduo biossólido. Pesquisadores estimam que para uma comunidade de 1 milhão de pessoas, os metais presentes nesses resíduos biossólidos podem atingir um valor de 13 milhões de dólares, estima-se também que se todos os metais contidos no lodo gerado pelo tratamento de esgoto com bactérias aeróbias heterotróficas fossem recuperados e purificados, o valor da tonelada seca de lodo poderia atingir 100 dólares.

A prata é o metal nobre mais extraído das reservas minerais e também o mais utilizado, tem um valor comercial relativamente alto. O Brasil importa praticamente toda a prata que consome. O metal encontrado no resíduo do tratamento de água é proveniente da água de captação que vem de algum corpo hídrico (rios, lagos...) e a prata encontrada no esgoto provém majoritariamente dos lixiviados dos aterros sanitários, em que a chuva “lava” os resíduos sólidos descartados, assim incorporando a prata, entre outros metais e poluentes ao esgoto levado às estações de tratamento.

Nesse contexto, destaca-se a identificação e quantificação da composição desses resíduos. Como a concentração esperada é baixa, necessita-se de uma técnica com boa sensibilidade, sendo também eficiente quanto à minimização dos interferentes já que a matriz da amostra é extremamente complexa, principalmente no caso do esgoto em que a amostra contém uma composição muito variada. A prata presente no lodo gerado na maioria das estações de tratamento de água e esgoto não é determinada pela Companhia Rio Grandense de Saneamento (CORSAN), que incinera ou descarta o resíduo nos aterros sanitários. A determinação ocorre no lodo gerado pelo Sistema de Tratamento dos Efluentes Líquidos (SITEL) resultantes das atividades operacionais das indústrias do Pólo Petroquímico do Sul.

O SITEL é referência na área de tratamento de efluentes e é gerido pela CORSAN. O lodo gerado pelo SITEL é depositado em solo local chamado de “Fazenda de lodo”, no qual as concentrações dos metais são monitoradas por hectare de acordo com a liberação de funcionamento concedida junto a Fundação Estadual de Proteção ao Meio Ambiente (FEPAM).

A técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) tem sido uma das técnicas mais empregadas para determinação de diversos metais em níveis traço em diversas amostras. O avanço da utilização da técnica de análise direta de sólidos por GF AAS (SS-GF AAS) permite reduzir o tempo de análise e simplificar o método, além de reduzir os erros relacionados ao pré-tratamento da amostra, tais como contaminação de amostra e perda de analito. O fato de não necessitar de diluição gera uma melhora nos limites de detecção e quantificação. Após o surgimento e aprimoramento da técnica de GF AAS de alta resolução com fonte contínua (HR-CS GF AAS), o emprego da análise direta de amostras sólidas se tornou ainda mais aplicável, já que esta técnica tem maior potencial para identificação e correção de interferências espectrais. Este trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de um método analítico para determinação de prata em resíduo biossólido gerado no tratamento de água e esgoto, em estações da região metropolitana de Porto Alegre, utilizando a análise direta de amostras sólidas por HR-CS GF AAS.

Previamente ao desenvolvimento do método, foi realizada uma pesquisa sobre os métodos já existentes e recomendados para a determinação de prata. Otimizou-se o método analítico, verificou-se a necessidade do uso de modificador químico e a verificação foi realizada através de diferentes parâmetros de mérito, como limites de detecção e quantificação, exatidão e precisão.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

Este trabalho tem como principal objetivo o desenvolvimento e a otimização de método analítico para a determinação de prata na fração sólida de esgoto e efluentes (lodo ativado obtido no processo de tratamento), e também do resíduo sólido gerado durante o tratamento de água (processo de decantação) – coletados em diferentes estações de tratamento de água e esgoto operadas pela Companhia Rio Grandense de Saneamento (CORSAN) por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite (HR-CS GF AAS), empregando a análise direta de sólidos.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- 1- Realizar uma revisão bibliográfica sobre os tipos de tratamento e formação do resíduo biossólido, legislação pertinente acerca dos níveis desse elemento no resíduo e sua disposição final, após os tratamentos de água e esgoto.
- 2- Analisar a possibilidade do emprego da análise direta de sólidos, investigar a necessidade do uso de modificador químico e otimizar o programa de temperatura.
- 3- Determinar os parâmetros de mérito para a verificação do método: Exatidão, precisão, limites de detecção e quantificação, e massa característica.
- 4- Quantificar a prata presente tanto no lodo ativado, que é gerado no processo de tratamento de esgoto e na etapa de decantação do sistema de tratamento de água, utilizando a técnica desenvolvida.

### **3 REVISÃO DA LITERATURA**

#### **3.1 PRATA**

##### **3.1.1 História**

Existem diversos documentos históricos que comprovam a utilização da prata desde a antiguidade. O metal tem seu valor comercial citado desde o Velho Testamento, onde em certas passagens, citam-se personagens abastados, cheios de ouro e prata. Sua aplicação é contabilizada há milênios para a fabricação de utensílios e adornos, bem como no comércio de muitos sistemas monetários. Durante muito tempo seu valor comercial foi superado apenas pelo ouro.<sup>1</sup>

##### **3.1.2 Aspectos econômicos**

A prata é o metal nobre mais extraído e utilizado.<sup>2</sup> Atualmente, o valor internacional comercial do metal encontra-se em torno de R\$ 1.975,00 o Kilograma (Agosto de 2015). As estimativas de mercado são estáveis, esse valor deve permanecer sem grandes alterações até a mesma época do ano seguinte.<sup>3</sup>

Juntando-se o fato de o Brasil não ser um grande produtor de prata - entre outros metais preciosos - com o valor relativamente alto do metal nobre,<sup>4</sup> e importar praticamente toda a prata que consome,<sup>5</sup> cada vez mais se faz importante a sua reutilização e aumenta-se a procura por novas fontes.

##### **3.1.3 Aspectos químicos e toxicológicos**

A prata é encontrada no solo, principalmente sob a forma insolúvel do seu cloreto ou sulfeto. Como é um metal nobre, portanto resistente à oxidação, o sulfeto não é oxidado a sulfato, conseqüentemente sua mobilidade e capacidade naturais de contaminar o ambiente aquático são mínimas.<sup>6</sup> Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS),<sup>7</sup> a contribuição da água potável como fonte de ingestão de prata é muito pequena, mas apesar disso, os sais de

prata usados como agentes bacteriostáticos em algumas plantas de tratamento podem constituir a maior rota para exposição oral.

A prata encontrada no interior do corpo de mamíferos – incluindo os seres humanos – não tem função biológica conhecida e suspeita-se que venha por meio de ingestão. Embora seja comum encontrar-se o metal nos produtos manufaturados, entre eles diversos cosméticos, na forma de nanopartículas (NP) de prata,<sup>8</sup> diferentes níveis celulares podem ser afetados por essas NPs, dependendo da complexidade do organismo, como: celular, subcelular e molecular.<sup>9</sup> Apesar de a prata vir sendo usada como agente antimicrobiano, corante e aditivo em produtos alimentícios e bebidas, sabe-se que na forma do cátion monovalente,  $\text{Ag}^+$  possui uma tendência a acumular-se nos organismos. As propriedades da prata iônica permitem sua absorção através da membrana da célula transportadora de íons, no mesmo processo de regulação dos íons sódio e cobre.<sup>10</sup>  $\text{Ag}^+$  é um dos metais mais tóxicos aos micro-organismos aquáticos, evidenciado por testes de laboratório. Embora grandes perdas e despejos industriais para o ambiente aquático devam ser pouco frequentes, visto que o metal tem um alto valor como recurso reutilizável, essas descargas acabam ocorrendo e são alvo de preocupação em vários ecossistemas aquáticos devido à gravidade da contaminação dos sedimentos e biota, o que tem influência direta sobre as espécies aquáticas.<sup>11</sup>

### 3.2 ESGOTO

De acordo com a norma brasileira NBR 9648,<sup>12</sup> o esgoto, também chamado de efluente (definição para uma emissão líquida), é o resíduo líquido advindo de residências, indústrias, águas de infiltração (proveniente do subsolo que penetra nas tubulações) e da contribuição pluvial parasitária (deflúvio superficial que inevitavelmente é absorvida pela rede sanitária).

A medida de esgoto gerado é realizada através da “Taxa de consumo per capita”, que é variável para cada comunidade de acordo com seus hábitos, costumes e clima. No Brasil, a taxa usual é de 200 L/Hab. dia (Litros/habitante por dia).<sup>13</sup>



### 3.2.1 Tipos de esgoto

#### 3.2.1.1 Esgotos Domésticos

São os efluentes gerados a partir do uso doméstico das águas de abastecimento, agregando-se a elas matérias de composição diversificada.<sup>14</sup> Ainda de acordo com Von Sperling,<sup>14</sup> a composição é de aproximadamente 99% de água e 1% de sólidos, sendo a maior parte desses sólidos material orgânico, como: proteínas, carboidratos, óleos, gorduras e ureia. A presença de componentes inorgânicos se dá pela presença de substâncias minerais dissolvidas e areia.<sup>15</sup>

#### 3.2.1.2 Lodo de Fossa Séptica (LFS)

A fossa séptica constitui-se de um tratamento primário, usado em zonas rurais a fim de proporcionar uma melhoria das condições de higiene das populações rurais. O esgoto doméstico, ao sair das residências é armazenado em uma câmara na qual ocorre a decantação com a separação da fase líquida e do lodo. Após o processo de decantação, o lodo sofre uma digestão anaeróbia e a fase líquida segue para outra destinação – geralmente o retorno ao corpo receptor (rios, lagos...). A fase sólida, lodo da fossa séptica (LFS), que foi decantada e digerida é então recolhida e encaminhada às estações de tratamento de esgoto (ETEs), onde é tratado juntamente com os demais efluentes.

#### 3.2.1.3 Efluentes de Sanitários Químicos (ESQ)

Em grandes eventos realizados em locais públicos, shows de todas as espécies, canteiros de obras e demais aglomerações populacionais temporárias, faz-se o uso dos sanitários químicos portáteis. Um caminhão com bombas de sucção faz o recolhimento dos dejetos gerados e os transporta até o destino final.<sup>16</sup>

O destino final dos efluentes de sanitário químico (ESQ) geralmente é uma ETE, mesmo esse tipo de efluente sendo de 2 a 20 vezes mais tóxico que os lodos de fossas sépticas.

Diferentemente do esgoto doméstico, o ESQ não possui água de diluição como torneiras e chuveiro, apresentando concentrações bem mais elevadas de matéria orgânica.<sup>17</sup>

#### 3.2.1.4 Lixiviados de Aterro Sanitário (LAS)

A disposição dos resíduos sólidos urbanos nos aterros sanitários acarreta, para os solos, além da contaminação do próprio solo, também na contaminação de águas superficiais, lençol freático e ar. A mistura complexa de água vinda da chuva com os contaminantes orgânicos e inorgânicos advindos dos resíduos sólidos geram o chamado Lixiviado de Aterro Sanitário (LAS).<sup>18</sup> As características químicas e físicas podem variar muito de acordo com a natureza e idade dos resíduos. Segundo Kurniawan *et. al.*<sup>19</sup>, os LAS são a maior fonte de metais pesados no esgoto bruto (afluente) que chega à uma estação de tratamento de esgoto. O tratamento realizado em ETE com sistema biológico por Reator Sequencial em Batelada (RSB) – ver item 3.2.3.1 – tem sido exaustivamente usado na gestão dos LAS, devido a sua grande flexibilidade de operação.<sup>20</sup>

### 3.2.2 Tratamento de esgoto

Emprega operações e processos unitários para que a legislação em vigor seja satisfeita quanto à qualidade e característica do efluente que retorna ao corpo receptor ou tem outra finalidade. O tratamento é realizado nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE).

#### 3.2.2.1 Tratamento baseado em métodos físico-químicos

Os processos físico-químicos objetivam promover a coagulação química e a floculação, acelerando a sedimentação de todos os particulados. Sua principal função é remover os sólidos e espumas, clarificando o efluente. Os principais e mais utilizados métodos são: Coagulação/Floculação/Sedimentação, Membrana filtrante e Adsorção.<sup>13</sup>

Para Moraes,<sup>21</sup> a principal desvantagem dos tratamentos com métodos físico-químicos é que as substâncias potencialmente poluentes não são degradadas, apenas são transferidas para outras fases. São métodos não destrutivos.

### 3.2.2.2 Tratamento baseado em processos biológicos

Com o tratamento biológico, objetiva-se remover sólidos coloidais não sedimentáveis (o que não é possível apenas com tratamento físico-químico), estabilizar a matéria orgânica e remover nutrientes como Fósforo e Nitrogênio. Baseia-se na capacidade dos microrganismos de degradar a matéria orgânica presente nos efluentes para utilizá-la como fonte de energia para o seu crescimento.<sup>22</sup>

As amostras coletadas no presente trabalho são provenientes de ETEs que utilizam tratamento baseado na cultura microbiológica na forma de flocos (lodo ativado), empregando Bactérias Heterotróficas Aeróbias.

### **3.2.3 Tratamento biológico com lodos ativados (Tratamento utilizado nas ETEs de Canoas, Capão da Canoa e Eldorado do Sul, entre outras)**

Segundo Jordão e Volschan,<sup>23</sup> o tratamento biológico que emprega lodos ativados é o tipo de tratamento de efluentes com contaminação de carga orgânica, doméstica e industrial, mais utilizado a nível mundial em ETEs. O funcionamento do sistema consiste em uma aceleração do processo de oxidação e decomposição natural da matéria orgânica que acontece nos corpos hídricos receptores. Os microrganismos utilizam a matéria orgânica biodegradável presente nas águas residuais como fonte de obtenção de energia e metabolismo de crescimento.<sup>24</sup> O oxigênio vai sendo consumido e conseqüentemente ocorre o aumento da população de microrganismos.<sup>25</sup>

O lodo ativado é composto, principalmente, por bactérias, fungos, algas e protozoários, sendo as bactérias os microrganismos de maior importância, uma vez que são responsáveis pela deterioração da matéria orgânica e pela formação dos flocos. De acordo com You *et al*,<sup>26</sup> os metais presentes no afluente que chega à estação são adsorvidos e acumulados no lodo ativado. Metais como Cu, Cd, Zn, Ag e compostos orgânicos a nível traço são removidos da fase líquida durante o tratamento biológico pela associação com a biomassa formada.

Há muito interesse na recuperação de alguns metais que se encontram no lodo, tanto se tratando de uma via para a utilização sustentável dos recursos como para compensar o custo – muitas vezes elevado – do tratamento de efluentes.<sup>27</sup> Em geral, a quantidade de lodo produzida

varia de 1-2% do volume de esgoto tratado e sua disposição final agrega cerca de 30-60% do custo operacional de uma ETE.<sup>28</sup>

### 3.2.3.1 Sistema de batelada para lodos ativados

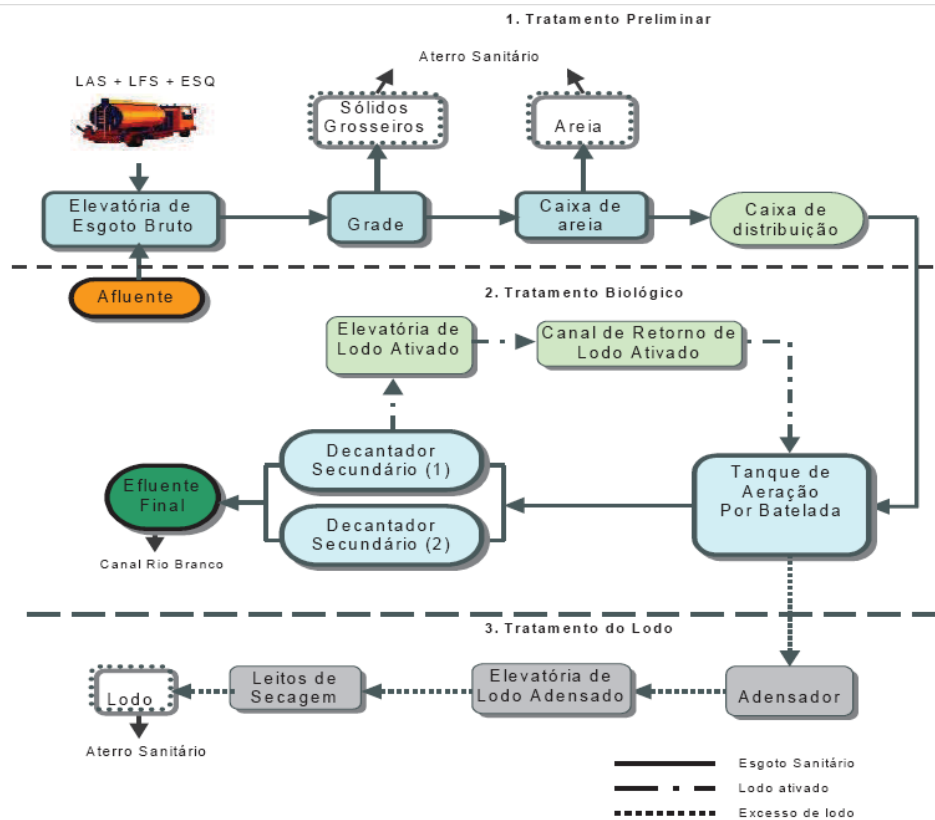
Os reatores sequenciais em batelada (RSB) são sistemas periódicos de alimentação e descarte que vem sendo utilizados com sucesso para o tratamento de águas residuais.<sup>29</sup> Esse sistema é - para as ETEs que recebem LFS e LAS - a melhor alternativa para operar o tratamento, já que os parâmetros adotados para o tratamento podem ser flexibilizados de acordo com a composição do esgoto que é recebido, isso é considerado o ideal para comunidades que geram efluentes de maneira descontínua.<sup>20</sup>

### 3.2.3.2 Sistema geral e etapas do tratamento de esgoto com lodo ativado realizado na ETE de Canoas

Na ETE de Canoas, o sistema de tratamento empregado funciona por bateladas. Com as análises realizadas no esgoto bruto que chega à estação, são determinadas as variáveis de tempo de aeração e demais características necessárias para um tratamento eficiente.

Em um tratamento preliminar, um sistema de grades e uma caixa de areia retiram os sólidos mais grosseiros presentes e parte dos sólidos sedimentáveis. Esses dejetos retirados seguem para um aterro sanitário. Na segunda fase ocorre o tratamento biológico previamente explicado, com suas etapas de aeração e decantação. A terceira fase refere-se ao tratamento do lodo, seu adensamento e posterior secagem nos leitos. A Figura 1 mostra um fluxograma do tratamento de esgoto realizado pela ETE de Canoas.

Figura 1- Fluxograma do tratamento de esgoto da ETE de Canoas.



Fonte: Material interno disponibilizado pela CORSAN.

### 3.2.4 Disposição final do lodo e legislação

O lodo de esgoto sanitário constitui uma boa fonte de matéria orgânica e de nutrientes para as plantas.<sup>30</sup> É um bio-sólido muito útil para a agricultura, suas características físico-químicas o tornam um potencial estruturador e condicionador de solos, características que são conferidas pelos elementos Nitrogênio, Fósforo e Potássio. A alternativa como adubo é a mais correta do ponto de vista ambiental e econômico. Segundo, Dudka e Muller,<sup>31</sup> os metais contidos nesses lodos utilizados para fertilizar o solo são potenciais contaminantes para culturas agrícolas de consumo humano. O Ministério do Meio Ambiente, através do Conselho Nacional do Meio Ambiente criou a resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006,<sup>30</sup> na qual define os critérios para disposição de lodo gerado no tratamento de esgoto para o uso agrícola. Ao todo são 11 metais listados pela resolução brasileira com sua concentração máxima permitida: bário,

arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, mercúrio, molibdênio, níquel, selênio e zinco. Esses metais - com exceção do bário – são os mesmos controlados pela regulamentação nº 503 da Agência de Proteção Ambiental (EPA - *Environmental Protection Agency*) dos Estados Unidos.<sup>32</sup> Já o órgão responsável pelo meio ambiente na União Europeia<sup>33</sup> possui uma lista que abrange um número menor de metais regulados.

A prata contida no lodo de esgoto não possui uma concentração máxima estabelecida pela legislação federal brasileira, nem pela americana e europeia. No Brasil, o lodo que não se encaixa na categoria de possível aplicação para a agricultura, pode ser usado para adubagem de outro tipo, como vasos de plantas decorativas, jardins, entre outros.

Andreolli<sup>17</sup> explica que o lodo já tem seu reaproveitamento realizado há muito tempo em outros países. O uso agrícola é o meio mais utilizado. No Brasil, as alternativas ainda são pouco exploradas e a disposição final segue a recente Lei 12.305, de agosto de 2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos, e ocorre nos aterros sanitários. Antigamente, a descarga oceânica era utilizada, mas com a crescente preocupação e aquisição de informações sobre a necessidade da preservação ambiental, essa metodologia foi deixada de lado, inclusive sendo proibida na Europa e Estados Unidos. Ainda segundo Andreolli<sup>17</sup>, os processos que englobam a disposição final de 90% do lodo produzido no mundo são, em ordem crescente de utilização: incineração, uso agrícola e disposição em aterros sanitários.

### 3.3 ÁGUA

#### 3.3.1 Tratamento de água

As águas superficiais captadas dos corpos hídricos são compostas por sólidos suspensos sedimentáveis e coloidais, provenientes de vegetação ciliar, erosão do solo, microrganismos e os indesejáveis resíduos despejados indevidamente. Os materiais de maior tamanho são retidos na grade da tubulação que capta a água do corpo, porém as partículas menores devem ser quimicamente coaguladas para que flocos sejam produzidos e, posteriormente, eliminados através da decantação e filtração. Esse conjunto de processos é chamado de clarificação.<sup>34</sup>

### 3.3.1.1 Etapas do tratamento de água

- 1 – Bombeamento da água proveniente de algum corpo d'água até a ETA;
- 2 e 3 – Adição dos produtos químicos para a coagulação e floculação. A coagulação consiste em um processo no qual os colóides ou partículas são desestabilizados e a floculação é o processo de agregação e neutralização, entretanto, os processos geralmente ocorrem simultaneamente.<sup>35</sup> Utiliza-se, geralmente, algum sal de alumínio, no caso do tratamento realizado pela CORSAN o Sulfato de Alumínio é o coagulante utilizado;
- 4 – A decantação é o processo seguinte à coagulação/floculação, no qual os flocos formados são sedimentados para facilitar a posterior filtração. Um dos grandes problemas é o lodo acumulado no fundo do decantador, na maioria das estações de tratamento ele é lançado diretamente no corpo hídrico, o mesmo em que a água bruta é captada.
- 5 – Filtração. Os filtros são compostos por areia, carvão ativado, e pedras. A água que chega através do topo do decantador é filtrada, normalmente, por gravidade, para que as menores partículas em suspensão, os flocos que não sedimentaram durante o processo de decantação sejam retidos. A lavagem desses filtros é realizada mecanicamente e o efluente gerado, muitas vezes também é despejado nos corpos hídricos.<sup>36</sup>
- 6 – O último estágio do tratamento é, de acordo com Ritcher,<sup>36</sup> a desinfecção (adição de Cloro), fluoreação e correção de pH.
- 7 – Armazenamento e distribuição da água já tratada.

### 3.3.2 Resíduo gerado durante o tratamento de água (lodo de ETA)

Com altas concentrações de alumínio, quando esse é utilizado como coagulante, o lodo gerado agrega materiais orgânicos e inorgânicos e tem aparência gelatinosa. Como já citado, esse lodo é resíduo da operação de clarificação da água, sua desidratação é um processo complicado. Os lodos são classificados como não inertes e não patogênicos. A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente 357/2005 estabelece os limites máximos permitidos de diferentes parâmetros de efluentes a serem lançados nos corpos de água. De acordo com a NBR 10004 - Resíduos Sólidos Classificação - os resíduos sólidos são os resíduos nos estados sólido e semi-sólido resultantes de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola e de serviços de varrição. Essa definição inclui os lodos provenientes de sistemas de

tratamento de água. Contudo, a Política Nacional de Recursos Hídricos – PNRH (Lei 9.433/97) – diz que a liberação ou não do lançamento do resíduo nos corpos hídricos está sujeita à aprovação do poder público.

### 3.4 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS A NÍVEIS TRAÇO EM LODO GERADO EM ETA E ETE

Apesar de as concentrações esperadas e permitidas para os metais no lodo serem baixas, sua possível toxicidade e importância financeira acarretam no interesse de sua determinação. Os baixos teores esperados para a prata na amostra inviabilizam técnicas clássicas de determinação como gravimetria ou volumetria.<sup>37</sup>

Para a análise de diversos metais contidos no esgoto e lodo, tais como alumínio, cálcio, cádmio, cobre, chumbo, cromo, ferro, magnésio, molibdênio, níquel e zinco, métodos colorimétricos eram os mais utilizados.<sup>38</sup> Ainda hoje, nas estações de tratamento esses métodos são utilizados principalmente na determinação de Alumínio, Flúor, Ferro e Manganês. No entanto, recentemente as técnicas de espectrometria de absorção e emissão atômica - que se constituem de uma excelente técnica quantitativa, que nos permite detectar a presença de metais e alguns não-metais à nível de traço, bem como quantificá-los, em diversos tipos de amostras (sólidos e líquidos), com alta seletividade e sensibilidade - vem sendo utilizados para a determinação de metais nesse tipo de amostras.<sup>39</sup>

Órgãos reguladores pelo mundo<sup>40,41</sup>, pesquisadores<sup>27</sup> e empresas de equipamentos<sup>42</sup> recomendam métodos semelhantes entre si para a determinação de prata entre outros metais traço em água potável, água de descarte e resíduo sólido de tratamento de água e esgoto. Geralmente o método está baseado no emprego da técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). Suas maiores limitações são o alto custo com o gás que é usado para formar o plasma e sua impossibilidade de receber amostras sólidas. As amostras necessitam de prévio preparo para que sejam inseridas na forma líquida através de um injetor nebulizador.<sup>39</sup> Suas vantagens são a alta sensibilidade e a possibilidade de determinações multielementares.<sup>39</sup>



Outra opção que também é utilizada, mas não tão massivamente como o ICP OES, é a Fluorescência de Raios X (XRF – do inglês: *X Ray Fluorescence*)<sup>43</sup>. Da mesma forma que o ICP OES, o XRF é uma técnica baseada no fenômeno de emissão.<sup>39</sup>

Outra técnica amplamente utilizada para a determinação de metais em nível traço é a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS).<sup>44</sup> Nas técnicas espectrométricas baseadas no fenômeno de absorção atômica, diferentemente da emissão, a única função exercida pela fonte térmica é converter o analito em vapor atômico. Por apresentar uma alta seletividade, boa exatidão, precisão, e baixo custo, quanto a reagentes e gases, a AAS é uma técnica muito indicada para a determinação de metais em diversas amostras, inclusive resíduos de tratamento de esgoto e água. Além disso, a possibilidade do emprego da análise direta de amostras sólidas constitui-se de uma grande vantagem já que não é necessário solubilizar ou digerir as amostras. No entanto, a literatura não reporta a aplicação desta técnica na determinação de metais no resíduo sólido do esgoto (principal tema do presente trabalho), existem estudos apenas para determinação de metais em água e efluentes.

### 3.5 DETERMINAÇÃO DE PRATA POR AAS

Poucos métodos que empregam a técnica de AAS para a determinação de Ag foram encontrados na literatura, entre os quais se destacam (de acordo com o interesse do presente trabalho): Dkhar *et al.*<sup>45</sup> determinou Ag em água através da técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite com fonte de linha (LS GF AAS) com o emprego do modificador Diidrogenofosfato de amônio ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ); Resano *et al.*<sup>46</sup> que utilizou a mesma técnica, porém com a amostragem de sólidos (LS SS GFAAS) para determinar Ag em diferentes matrizes sólidas (solos, polímeros e amostras biológicas) com modificador de Paládio; e Araújo *et al.*<sup>47</sup> desenvolveu um método rápido utilizando a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua por análise de sólidos (HR SS GF AAS) para determinar Ag em particulados aéreos utilizando o modificador permanente de Rutênio.

### 3.5.1 Espectrometria de absorção atômica

A AAS é uma técnica espectroanalítica para determinações quantitativas de elementos baseada na absorção da radiação por átomos livres no estado gasoso.<sup>48</sup> A lei que rege a absorção atômica é a lei de Lambert-Beer, Equação 1. Ela possibilita entender quantitativamente como a diminuição da energia de uma fonte, após passar pela amostra, se correlaciona com a concentração do elemento que está absorvendo a radiação. Quanto maior a atenuação da energia emitida pela fonte registrada no detector, após o feixe passar pelo vapor dos átomos, maior será a quantidade de analito presente nesse caminho óptico, ou seja, a absorvância medida é diretamente proporcional à concentração do analito. Comumente expressa como Transmitância, essa medida é razão das intensidades da radiação após passagem pela amostra final (I) e a luz incidente na amostra ( $I_0$ ) (Equação 2). A transmitância tem uma relação com a absorvância, dada pela Equação 3.

$$A = \varepsilon b c \quad (\text{eq. 1})$$

Onde: A é a absorvância, medida da “quantidade” de luz que é absorvida pela amostra; b é a distância percorrida pela radiação onde os átomos se encontram;  $\varepsilon$  a absorvidade, que tem um valor característico para cada elemento e para o conjunto de parâmetros instrumentais, entre os quais o comprimento de onda; c representa a concentração do analito.

$$T = I/I_0 \quad (\text{eqs. 2 e 3})$$

$$A = \log(I_0/I)$$

Onde: T é a transmitância, I é a intensidade da fonte após passagem pela amostra,  $I_0$  é a intensidade inicial da fonte e A absorvância.

Podem existir situações em que desvios dessa lei ocorrem. O aumento da concentração é acompanhado do aumento proporcional do sinal de absorvância até um limite, a partir do qual deixa de existir essa proporcionalidade linear entre a absorvância e a concentração.<sup>49</sup> O limite de linearidade representa o limite de concentração para a qual a lei de Lambert-Beer é válida. A principal causa de desvios dessa lei é a utilização de soluções/amostras muito concentradas.

### 3.5.1.1 Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)

Os equipamentos com fonte contínua com o passar do tempo e avanço da tecnologia na produção dos monocromadores começaram a serem cada vez mais utilizados, os resultados começaram a se tornar cada vez mais promissores. Em 1996, o grupo de Becker-Ross descreveu o primeiro espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS).<sup>50</sup>

Os equipamentos de HR-CS AAS, possuem uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão, que opera no modo *hot spot*, com a formação de um plasma, sua emissão abrange a faixa contínua entre 190 e 850 nm. A potência em que a lâmpada opera é de 300 W e é constituída por dois eletrodos com uma distância de 1 mm, assim a intensidade de emissão supera a de uma lâmpada de cátodo oco utilizada na LS AAS. Como os arcos apresentam instabilidade, seu posicionamento é corrigido por um espelho, controlado por computador para garantir que o feixe de radiação esteja sempre incidindo no centro do atomizador.<sup>51</sup>

A radiação incidente, após passagem pela amostra, é dirigida ao monocromador duplo de alta resolução denominado DEMON (Double-Echelle Monochromator), onde incidirá em um prisma e em uma rede de difração *echelle*, em arranjo Littrow. O prisma desempenha o papel de pré-dispersor, selecionando a parte do espectro de interesse e o monocromador *echelle* fornece a alta resolução do intervalo espectral selecionado (2 pm por pixel). Em seguida a radiação atinge o detector que é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD), onde cada pixel é equipado com um amplificador individual, 200 pixels são normalmente utilizados para propósitos analíticos. Isto significa que todo o ambiente espectral a  $\pm 200$  pm ao redor da linha analítica na região do ultra-violeta e até  $\pm 500$  pm na região visível do espectro torna-se “visível”, fornecendo uma série de informações indisponíveis em instrumentos convencionais. Com isso, é possível obter-se gráficos em 3 dimensões: absorvância, tempo de integração e comprimento de onda.<sup>51</sup>

### 3.5.2 GF AAS

A GF AAS é uma técnica desenvolvida por L'vov em 1959. Trata-se de um atomizador, um forno de grafite, em que a amostra é inserida e atomizada em um espaço confinado. Pode ser aquecido de forma transversal ou longitudinal, por resistência à passagem de uma alta corrente elétrica a baixa voltagem através do forno. Devido às características do forno de grafite, a técnica de GF AAS pode ser utilizada tanto para amostras líquidas, quanto para amostras sólidas, tornando a técnica mais versátil, sensível e confiável para a determinação de elementos traço e ultra traço.

Neste trabalho, o emprego da GFAAS é apropriado por possibilitar a análise direta de amostras sólidas, assim não necessitando de preparo de amostra, se constitui de uma técnica rápida e simples. Quando as amostras a serem analisadas por GF AAS, se encontram na forma sólida precisam ser convertidas em soluções aquosas por meio de procedimentos clássicos por via seca ou por via úmida. As decomposições por via úmida são mais difundidas e empregadas. Ao longo do desenvolvimento instrumental da técnica, diversos acessórios e modificações nos fornos surgiram na tentativa de facilitar e permitir a análise direta de sólidos. Os modelos de amostradores propostos visam à introdução de amostra sólida em um atomizador que também possa ser empregado para amostragem de soluções, assim deixando o equipamento mais versátil.<sup>52</sup> A amostragem direta de sólidos é uma contribuição importante para uma química “verde”, pois nenhum reagente é utilizado e os erros de perda de analito e contaminação também são reduzidos já que a etapa de preparação/diluição inexistente.<sup>53</sup> Apesar dessas vantagens quanto aos pré-tratamentos de amostra, é recomendável que na SS GF AAS as amostras sejam secas e moídas até um estado de pó fino, de tamanho de partícula conhecido. Analisar pequenas massas é uma grande vantagem, mas ao mesmo tempo um desafio levando-se em conta a homogeneidade e a representatividade, já que os elementos traço podem não estar homogeneamente distribuídos pelo material.<sup>54, 55</sup>

Um programa de aquecimento, composto de várias etapas, é utilizado na GF AAS. A primeira etapa é a secagem que serve para a eliminação do solvente. Em seguida, uma etapa de pirólise na qual a amostra é aquecida até que a matriz possa ser eliminada sem que haja perda do analito. É fundamental que a temperatura de pirólise não interfira no analito, não acarrete na sua volatilização e conseqüente eliminação, para isso curvas de pirólise são feitas e estudadas.

Depois, o que ainda restou no forno, preferencialmente somente o analito, é volatilizado – em um curto intervalo de tempo - até a decomposição e produção de fase gasosa de átomos, estes devem estar livres de interferências que possam absorver a radiação na mesma frequência de onda do analito.<sup>44</sup> A otimização da temperatura de atomização é feita fixando-se a temperatura de pirólise estipulada e modificando-se a temperatura de atomização, a fim de determinar a melhor temperatura em que todo analito é atomizado. A eficiência e a reprodutibilidade das etapas de pirólise e atomização são determinantes para a precisão e exatidão do método.<sup>48</sup> Com a amostra volatilizada, a fonte externa de radiação com frequência específica incide sob o vapor atômico contendo os átomos livres desse elemento no estado fundamental. Ao passar pelo vapor, o feixe de radiação sofre uma atenuação devida à absorção do elemento, essa atenuação é registrada e utilizada para quantificar o analito presente na amostra. Esta atenuação da radiação é diretamente proporcional à quantidade de átomos presentes no atomizador. Por fim, uma etapa de limpeza emprega uma temperatura mais alta que a de atomização e um fluxo de gás para que impurezas restantes sejam eliminadas, antes da próxima análise.

Como os elementos químicos estão presentes nas amostras em formas química variadas, o que pode interferir em suas propriedades físicas (volatilidade), a curva de pirólise depende da matriz e da espécie do elemento de interesse na amostra. Uma maneira de tentar-se tornar essas propriedades químicas e físicas (como o ponto de ebulição e temperatura de decomposição) o mais próximas possível nos padrões e amostras, são empregados os modificadores químicos. Sua função é de estabilizar termicamente o analito e/ou atuar sobre a matriz da amostra, facilitando sua eliminação.<sup>48</sup> O modificador mais utilizado, para diferentes analitos em diferentes matrizes, é composto por uma mistura de nitratos de paládio e magnésio (Pd-Mg).<sup>56</sup>

Um fluxo de gás inerte, no caso Argônio, é aplicado no forno de grafite, geralmente, durante toda a etapa de aquecimento, exceto na atomização (pode ser utilizado). O mesmo é utilizado tanto para a proteção do forno como purga. O argônio funciona como uma proteção do forno de grafite, evita que ele entre em combustão, e também tem a função de carregar para fora do forno os gases provenientes das etapas de secagem e pirólise, evitando que estes interfiram na leitura das medidas na etapa de atomização. Na etapa de atomização, o fluxo de gás de purga é interrompido. Em alguns casos específicos, onde a amostra contém uma alta concentração de analito, o fluxo de gás pode ser utilizado também na etapa de atomização para que uma “diluição” da amostra seja feita.

Quando trata-se de níveis de elementos traço, onde as concentrações são muito baixas – como já citado anteriormente - o emprego da GF AAS é muito indicado.<sup>44</sup> As maiores vantagens da técnica são o fato de fornecer limites de detecção e quantificação baixos já que o analito permanece por mais tempo no atomizador e a percentagem de atomização da amostra introduzida é 100%.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Para o armazenamento das amostras e soluções padrão foram utilizados recipientes previamente lavados e descontaminados pela imersão em banho de ácido nítrico 10% (v/v) em água ultra pura por, pelo menos, 24 h. Em seguida, os mesmos foram enxaguados com água ultra pura. As demais vidrarias e materiais utilizados passaram pelo mesmo processo.

As soluções padrão de trabalho foram preparadas através de diluições de uma solução estoque de concentração  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de prata (Fluka Analytical) em ácido nítrico 0,3 molar.<sup>44</sup> A solução de modificador químico convencional, uma mistura de Pd 0,05%, Mg 0,03% e surfactante TRITON 0,05% foi prepara por diluição de soluções comerciais (Merck, Alemanha).

### 4.2 AMOSTRAS E MATERIAL DE REFERÊNCIA

As amostras foram coletadas em diferentes estações de tratamento, tanto de água como de esgoto, operadas pela CORSAN. Um instrumento de coleta dedicado exclusivamente à amostragem de esgoto/água foi utilizado para esse fim. O lodo gerado pelo tratamento biológico com bactérias aeróbias da ETE de Canoas-RS foi coletado no seu ponto de descarte, onde fica aguardando o recolhimento e transporte para os aterros sanitários. Da mesma forma foi realizada a coleta do lodo gerado pelo SITEL, no Pólo de Triunfo-RS. A mistura de esgotos (afluente) que chega à ETE de Canoas foi coletada no seu ponto de entrada na estação. O material de referência padrão (SRM – do inglês: *Standard Reference Material*) utilizado para a verificação do método – Montana Soil I (sedimento de solo) foi adquirido do National *Institute of Standards and Technology* (NIST).

O lodo produzido durante o tratamento de água nas ETAs foi coletado, com coletor adequado, num dos dias que o decantador é esvaziado para que ocorra sua limpeza mensal durante a qual o lodo é expurgado de volta ao corpo receptor.

Todas as amostras coletadas estão listadas no Quadro 1. As amostras líquidas foram acidificadas a  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido nítrico e mantidas sob refrigeração. Todas as amostras sólidas foram secas em estufa (De Leo, modelo A2SE), na temperatura de  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  por seis horas,

trituras com o micro-moinho (IKA WORKS, modelo A11 Basic), passadas através de uma peneira com poros de 180  $\mu\text{m}$  e então estocadas nos recipientes descontaminados.

Quadro 1 - amostras e seus códigos utilizados para identificação.

Amostra – nome	Tipo	Local	Estado
Lodo de ETE 1	Lodo	ETE CANOAS	Sólido seco, moído e peneirado
Lodo de ETE SITEL	Lodo	ETE SITEL	Sólido seco, moído e peneirado
Lodo de ETA 1	Lodo	ETA GUAÍBA	Sólido seco, moído e peneirado
Esgoto bruto (afluente)	Líquido	ETE CANOAS	Líquido

#### 4.3 EQUIPAMENTO E MÉTODO

Para a determinação de prata nas amostras coletadas foi utilizado o espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, modelo ContraAA 700 (Analytik Jena AG, Alemanha), equipado com dois tipos de atomizadores em diferentes compartimentos, o atomizador por chama e o eletrotérmico com forno de grafite aquecido transversalmente, sendo utilizado somente o atomizador de forno de grafite para a realização deste trabalho. O equipamento possui uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta intensidade operando no modo *hot-spot*, que serve como fonte de radiação contínua e cobre uma faixa espectral entre 190 e 900 nm.

O comprimento de onda de 328,289 nm, que corresponde a segunda linha mais sensível de absorção da prata (ver item 6.1), foi empregado para a realização das medidas dos sinais de absorvância. Essa linha analítica apresenta 67% de sensibilidade relativa para Ag, sendo monitorado 1 *pixel* (central). O tempo de integração do sinal de absorvância utilizado foi de 5 segundos e o número de espectros adquiridos nesse tempo foi de 68.

As análises foram realizadas utilizando fornos de grafite aquecidos transversalmente e plataforma de grafite para amostragem sólida. O gás de purga e diluição utilizado foi o Argônio com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil), com uma vazão de 2 L  $\text{min}^{-1}$  em todas as etapas de aquecimento, sendo interrompida somente na etapa de atomização. No entanto, para o material de referência manteve-se o fluxo de gás durante a etapa de atomização



(ver seção 5.5.1). O programa de aquecimento do forno de grafite utilizado na determinação de prata é mostrado no Quadro 2.

Quadro 2 - Programa de aquecimento do forno de grafite para a determinação de prata.

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa de aquecimento (°C/s)</b>	<b>Tempo (s)</b>
Secagem 1	90	5	20
Secagem 2	110	5	20
Pirólise	800	300	10
Atomização	2000	3000	5
Limpeza	2450	1500	5

A pesagem das amostras e SRM foi realizada diretamente sobre a plataforma de grafite, usando uma microbalança modelo M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha). As massas pesadas para as amostras e material de referência variaram de 0,08 – 3,3 mg, de acordo com a concentração de prata nas mesmas. Já a amostra líquida foi pipetada, diretamente sobre a plataforma, através de uma micropipeta (BRAND, modelo Transferppete S), o volume de injeção foi de 30  $\mu$ L.

Para a inserção no forno de grafite, tanto dos sólidos quanto dos líquidos, foi utilizado o acessório de amostragem sólida manual do equipamento (modelo SSA 6, Analytik Jena AG, Jena, Alemanha).

#### 4.4 VERIFICAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

Na verificação os dados são apresentados com limites de incerteza válidos, objetiva-se assegurar a validade do método para que o mesmo possa ser empregado.<sup>57</sup>

Os parâmetros analíticos empregados para a verificação de um método, chamados de parâmetros de mérito, geralmente são: seletividade; linearidade e faixa de aplicação; precisão; exatidão; limite de detecção; limite de quantificação e robustez.<sup>57</sup>

Nesse método desenvolvido foram analisados: linearidade e faixa de aplicação, expressa como uma equação de reta chamada curva de calibração; a exatidão, determinada pela análise do material de referência certificado e pelo teste de recuperação; a precisão, determinada pela

estimativa do desvio padrão relativo (RSD) e os limites de detecção e quantificação (LOD e LOQ).

#### 4.4.1 Parâmetros de mérito

##### 4.4.1.1 Intervalo de trabalho e linearidade

Avaliados através da equação da reta obtida com a construção de uma curva de calibração. Houve a necessidade da construção de uma curva de calibração adicional, utilizando-se fluxo de gás durante a etapa de atomização para analisar o material de referência e uma das amostras. As condições utilizadas para a construção da curva de calibração foram previamente otimizadas, visando obter-se um programa de temperaturas eficiente. A curva analítica, do método sem fluxo de gás na etapa de atomização, foi realizada medindo-se seis pontos, correspondentes ao intervalo de massa de 0,1 à 1,5 ng ( $10\text{-}150 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Para o método com fluxo de gás durante a atomização, a faixa de massa avaliada foi de 2 à 24 ng de Ag ( $200\text{-}2400 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Todas as medidas das curvas foram realizadas em triplicata, pipetando-se um volume 10  $\mu\text{L}$  de cada solução do branco ou padrão.

##### 4.4.1.2 Sensibilidade

Nesse trabalho a sensibilidade foi determinada através do coeficiente angular da reta obtida com a curva de calibração para os padrões aquosos.

##### 4.4.1.3 Limite de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados pelas Equações 4 e 5.

$$LOQ = \frac{10 \times s}{S} \qquad LOD = \frac{3 \times s}{S} \qquad (\text{eqs. 4 e 5})$$

Onde:  $s$  = desvio-padrão de 10 medidas do branco;  $S$  = o coeficiente angular do gráfico de calibração (sensibilidade do método).

As dez medidas do branco, usadas para os cálculos do LOD e LOQ, realizadas nesse trabalho foram feitas de acordo com a técnica de “resposta de massa zero”, onde a plataforma vazia foi introduzida no atomizador, executando-se o programa de aquecimento completo.

#### 4.4.1.4 Massa característica

A massa característica,  $m_0$ , é definida como a massa de analito necessária para produzir um sinal de absorvância integrada de  $0,0044 \text{ s}^{-1}$ .<sup>44</sup> O cálculo foi realizado por regra de três utilizando um dos padrões da curva de calibração (10  $\mu\text{L}$  ponto 3 de ambas as curvas: 0,5 ng de Ag para a curva de calibração sem fluxo de gás e 8 ng para a curva que utiliza o fluxo de gás na etapa de atomização).

#### 4.4.1.5 Exatidão e precisão

Através da análise do padrão de referência certificado, constituído de solo (SRM Montana Soil), que possui um valor informativo para a concentração de prata e também utilizando-se o teste de recuperação com padrão aquoso injetado nas amostras, verificou-se a exatidão do método proposto. A análise do SRM foi feita em quintuplicata e o valor médio obtido para a concentração de prata foi comparado com o valor informativo obtido no relatório do certificado do material utilizando o teste *student t*.

Para o ensaio de recuperação foi escolhida a amostra Lodo de ETA 1. A mesma foi pesada diretamente na plataforma de grafite e em seguida a solução padrão com concentração conhecida (10  $\mu\text{L}$  do ponto 1 – 0,1 ng de Ag da curva de calibração) foi adicionada sobre a amostra. Então o programa de temperatura foi seguido normalmente. Nesse trabalho o ensaio de recuperação foi realizado em quintuplicata.

A precisão do método foi calculada pela proximidade entre as medidas efetuadas de uma mesma amostra, expressa RSD.<sup>44</sup>

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ESCOLHA DO COMPRIMENTO DE ONDA

Antes de tudo, foram realizados testes preliminares com a amostra Lodo de ETE 1 para averiguar se realmente o metal em estudo estava contido na amostra. Os testes confirmaram a presença de prata e também serviram para demonstrar que ao se utilizar a linha primária de absorção da prata (328,068 nm), o sinal de absorvância obtido era muito elevado, acarretando na necessidade de se trabalhar com massas muito pequenas de amostra, o que diminui a representatividade e pode provocar aumento dos valores de RSD, dependendo da micro-homogeneidade da amostra. Além disso, a pesagem e inserção de pequenas massas de amostra no equipamento poderia resultar em um desvio padrão elevado devido a maior suscetibilidade à erros experimentais.<sup>52</sup> Portanto, a linha secundária (338,289 nm), que apresenta uma sensibilidade de 67% foi empregada na metodologia.

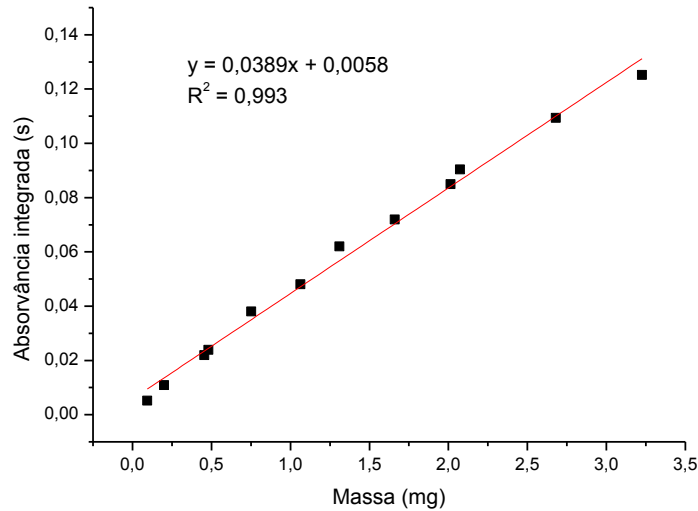
A linha secundária se mostrou novamente importante para o método no momento da verificação, em que um material de referência foi utilizado. O laboratório possuía apenas materiais com elevadas concentrações de prata, portanto além de usar o comprimento de onda de menor sensibilidade foi necessário usar o fluxo máximo de gás argônio durante a etapa de atomização, visando diluir a nuvem atômica do analito, gerada pelo material de referência utilizado.

### 5.2 ESTUDO DE MASSA DE AMOSTRA

Duas amostras foram avaliadas no sentido de se observar a possível influência da massa de amostra adicionada no forno no sinal obtido de absorvância integrada. As amostras utilizadas foram Lodo de ETE 1 e Lodo de ETA 1. As Figuras 2 e 3 apresentam os resultados desses estudos através do gráfico de absorvância integrada *versus* massa de amostra.

Para a amostra Lodo de ETA 1, foram pesadas massas na faixa de 0,094 – 3,225 mg, Figura 2. Massas maiores não foram pesadas devido à incapacidade da plataforma de receber uma grande quantidade; massas menores também não foram testadas, pois se tornam muito difíceis de serem pesadas com o material de amostragem disponível no laboratório e também pela característica da amostra.

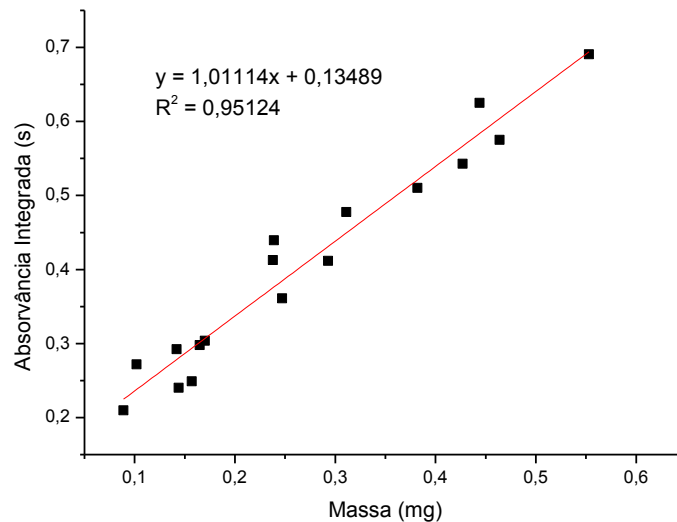
Figura 2 – Influência da massa de amostra (Lodo de ETA 1) no sinal analítico da prata. Tp 800°C , Ta 2000°C.



A partir dos resultados do estudo, pode-se concluir que a quantidade da amostra Lodo de ETA 1 inserida no forno não influencia a linearidade de resposta. O fato de a amostra Lodo de ETA 1 apresentar uma faixa linear até massas de amostra mais elevadas, dá-se pelo fato dessa amostra possuir uma quantidade menor de analito. Isto fica evidente a partir dos valores de absorvância integrada. O intervalo de massa 0,094 - 3,225 mg apresentou valores de absorvância integrada entre 0,005 e 0,125 s<sup>-1</sup>.

Já no caso da amostra Lodo de ETE 1, Figura 3, as massas pesadas compreenderam a faixa de 0,089 – 0,553 mg. Massas maiores a partir de 0,5 mg passam a exibir um perfil de pico irregular, o que sugere muito analito no forno, ocasionando uma atomização não uniforme, em um espaço de tempo maior do que o integrado e também um possível desvio da lei de Lambert-Beer.

Figura 3 - Influência da massa de amostra (Lodo de ETE 1) no sinal analítico da prata. Tp 800°C ,Ta 2000°C.



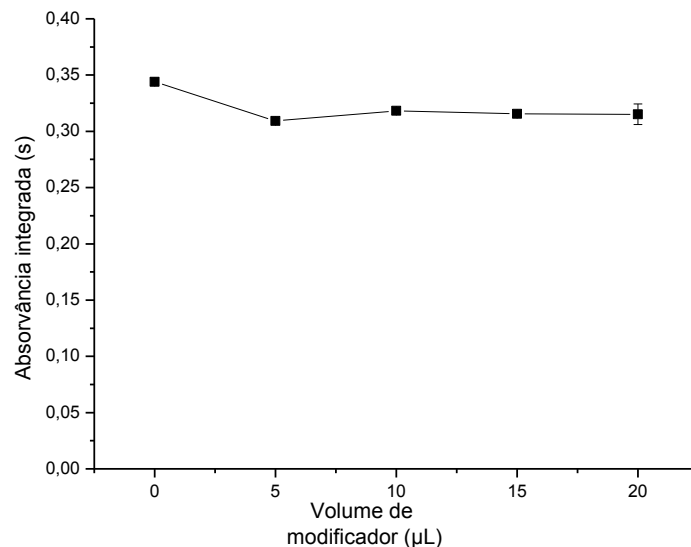
Considerando-se que para a faixa de massa adicionada ao forno para ambas as amostras tem-se boa linearidade de resposta, qualquer massa adicionada que se encontre dentro desse intervalo não deverá ser uma fonte de erro nas medidas de absorvância integrada. Por consequente, sugere-se que a quantidade de matriz inserida no forno não interfere no processo de atomização. A massa de amostra pesada dependerá da concentração de prata, isto é, amostras com menor teor deverão ser inseridas em maior quantidade no forno e vice-versa.

### 5.3 MODIFICADOR QUÍMICO

Como os artigos<sup>45-47</sup>, livro<sup>48</sup> e fabricante do equipamento utilizado indicavam a necessidade do uso de modificador químico na determinação de Ag para que a estabilidade térmica do analito seja aumentada, permitindo a utilização de maiores temperaturas de pirólise, foi avaliada a necessidade do uso de modificador químico neste trabalho. Para isso, foram adicionados diferentes volumes da solução de modificador químico composto por Pd 0,05%, Mg 0,03% e o surfactante TRITON 0,05% sobre 10  $\mu\text{L}$  da solução padrão aquosa de Ag com concentração de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  (1 ng de Ag).

A Figura 4 demonstra que para o padrão aquoso de prata a adição de modificador químico não se mostrou necessária. Vê-se que as absorvâncias integradas não diferiram significativamente entre si para os diferentes volumes de modificador adicionado. Inclusive, as medidas sem adição de modificador químico geraram um sinal mais alto (maior Abs. integrada). A diferença de perfil de pico também não foi significativa, contudo o perfil do pico obtido sem o uso do modificador apresentou-se mais estreito, o que indica uma atomização mais rápida.

Figura 4 – Variação do sinal de absorvância integrada para diferentes volumes do modificador (Pd 0,05%, Mg 0,03% e TRITON 0,05%) adicionadas à 1,0 ng de Ag contido em 10  $\mu$ L de solução padrão aquosa de Prata.  $T_p = 800^\circ\text{C}$   $T_a = 2000^\circ\text{C}$ .



Ainda sem descartar a necessidade de utilizar o modificador químico, mais testes foram realizados junto à otimização do programa de temperatura. Os comportamentos das curvas de pirólise e atomização, com e sem o uso de modificador químico, para o padrão de prata, a amostra Lodo de ETE 1 e o SRM Montana Soil também foram investigados; estes resultados são apresentados na seção 5.4.

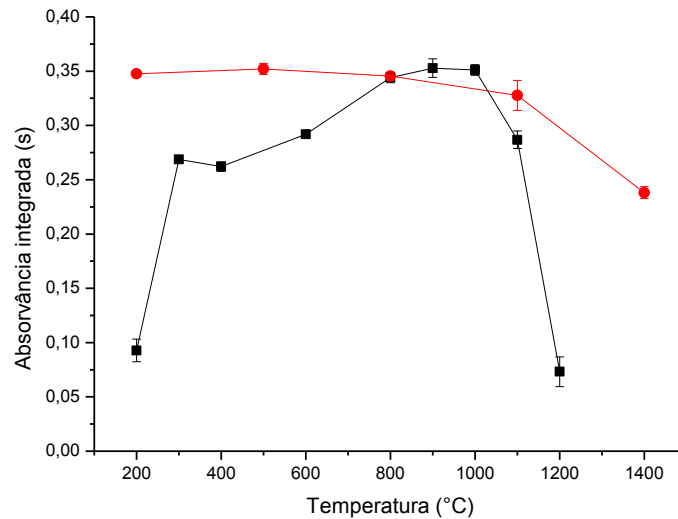
#### 5.4 OTIMIZAÇÃO DO PROGRAMA DE TEMPERATURA E AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO MODIFICADOR QUÍMICO NO COMPORTAMENTO TÉRMICO

Para a otimização do programa de temperatura foram construídas curvas de pirólise e atomização, empregando-se 10  $\mu\text{L}$  de uma solução aquosa padrão de prata com concentração de 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  (1 ng de Ag), a amostra Lodo de ETE 1 e o SRM Montana Soil. Também foram preparadas as mesmas curvas com a adição de 10  $\mu\text{L}$  de modificador químico (Pd 0,05%, Mg 0,03% e TRITON 0,05%) – volume suficiente para, quando pipetado sobre a amostra, cobrir a plataforma – a fim de estudar a influência da solução de modificador na curvas de pirólise. Durante a otimização da temperatura de pirólise, a temperatura de atomização foi mantida em 2000°C.

Para a curva do padrão, apresentada na Figura 5, na curva sem o uso de modificador (■) nota-se que existe um platô entre as temperaturas de 800 °C e 1000 °C, em que o sinal de absorvância é apreciavelmente alto ao mesmo tempo em que o desvio padrão é pequeno. Como já explicado anteriormente, a  $T_p$  deve ser a temperatura mais alta possível para que haja a maior eliminação de interferentes da matriz complexa, porém não deve ocorrer perda de analito e também temperaturas muito altas devem ser evitadas a fim de se evitar o desgaste excessivo de forno e plataforma. Explica-se que na temperatura de 200 °C o sinal obtido foi muito baixo porque o pico de absorvância não estava totalmente dentro do intervalo de integração (5s), isso ocorreu porque o analito estava sendo atomizado antes da etapa de leitura. A curva em que o modificador foi utilizado (●), demonstrou uma maior estabilidade térmica no intervalo de temperaturas analisado, o sinal de absorvância obtido foi estável desde as temperaturas mais baixas até 1100 °C, porém isso ainda não justifica sua utilização. Pode-se perceber que para ambas as curvas após a temperatura de 1100 °C começa a ocorrer um maior decréscimo dos valores de absorvância integrada, o que pode ser explicado pela volatilização, indesejada, do analito durante a etapa de pirólise, assim causando sua perda ao ser arrastado para fora do forno durante o fluxo do gás de purga.



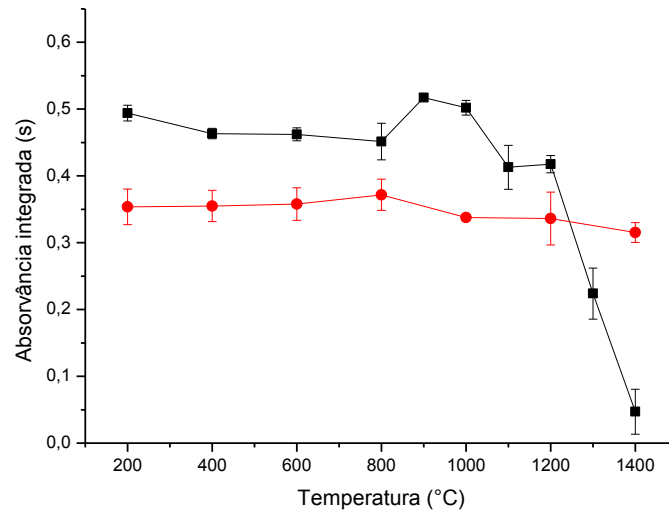
Figura 5 – Curva de pirólise para 1,0 ng de Ag de solução padrão aquosa de prata, sem modificador (■) e com modificador químico (●). Ta = 2000 °C.



Araújo *et al.*<sup>47</sup> durante a determinação de Ag em particulados presentes no ar, realizou a otimização do método para HR-CS SS-GF AAS, e obteve uma curva semelhante para o padrão de prata aquoso sem modificador. Apesar disso, os autores escolheram a temperatura de pirólise de 1000 °C utilizando Ru como modificador permanente, porém sem discutir a real necessidade da utilização do mesmo. A mesma tendência foi encontrada por Ditter *et al.*<sup>58</sup> que utilizou um modificador permanente de Tungstênio.

Para a curva de pirólise da amostra Lodo de ETE 1, apresentada na Figura 6, sem o uso do modificador (■) o comportamento é semelhante ao do padrão também sem modificador (apresentado na Figura anterior), com exceção à T<sub>p</sub> de 200 °C. A diminuição considerável do sinal de absorvância só começa a ocorrer após a temperatura de 1100 °C. Novamente para a curva em que foi utilizado o modificador químico, uma maior estabilidade térmica foi observada, porém com uma diminuição da intensidade do sinal de absorvância.

Figura 6 – Curvas de pirólise da amostra Lodo de ETE 1 (absorvância normalizada para 0,2 mg), sem uso de modificador (■) e com o uso de 10  $\mu$ L de modificador (●). Ta = 2000 °C.



Observa-se que o uso do modificador químico causa um aumento da estabilidade térmica do analito, como o que é relatado por Welz<sup>2</sup>. No entanto neste trabalho, não é necessário utilizar uma temperatura de pirólise tão alta, visto que não há problema de interferência uma vez que sinal de fundo não foi registrado e há formação de patamar na faixa de 200 a 1000 °C, tanto para o padrão quanto para a amostra, uma temperatura mais alta (após já ter eliminado os interferentes) não tem efeito benéfico para o método e também ocasiona uma deterioração mais rápida do conjunto forno/plataforma de grafite. Levando em conta essas considerações, a temperatura de pirólise escolhida para o método foi de 800°C, também foi levado em consideração o perfil de pico. O perfil do sinal na Tp de 800 °C apresentou-se mais simétrico, indicando e que o analito atomiza em um intervalo mais curto de tempo.

No estudo da temperatura de pirólise para o SRM Montana Soil, Figura 7, a curva sem modificador (■) mostrou-se estável (considerando os desvios) até 1200 °C. Já com o uso do modificador (●), houve um acréscimo de estabilidade após 1200 °C, porém, uma diminuição dos sinais de absorvância integrada ocorreu durante a curva com o uso do modificador. O uso do modificador químico convencional poderia ser justificado para o SRM Montana Soil, pois ao se observar a Figura 8, que exibe o perfil dos picos para o SRM com e sem modificador, infere-se que com o uso do modificador, a atomização ocorre de uma maneira mais simultânea, uniforme, o que torna o pico mais uniforme e com menos cauda. No entanto essa uniformidade

não é essencial para o método visto que não houve variação muito significativa nos sinais de absorvância integrada.

Figura 7 – Curva de pirólise com fluxo de gás na etapa de atomização para o material SRM Montana Soil, sem modificador (■) e com modificador (●).  $T_a = 2000\text{ }^\circ\text{C}$ .

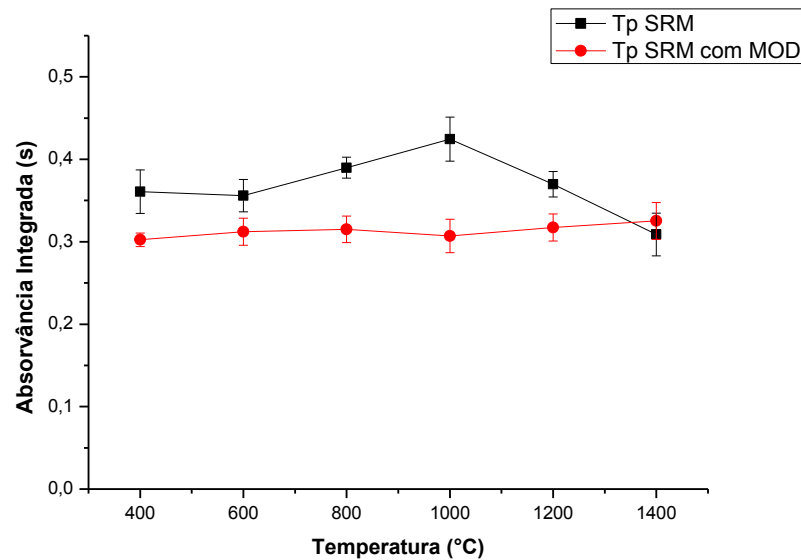
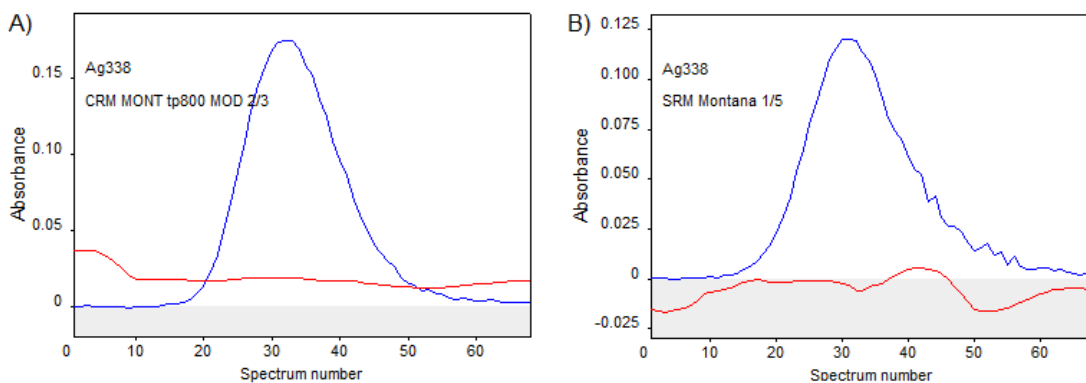


Figura 8 – Perfil do pico de absorvância para o SRM Montana Soil com modificador (A) e sem modificador (B).  $T_p = 800\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2000\text{ }^\circ\text{C}$

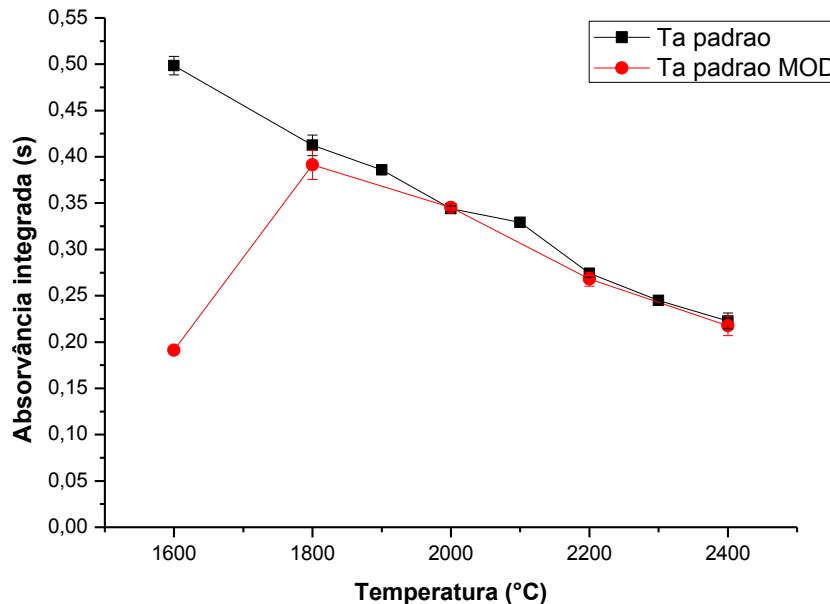


Após a construção das curvas de pirólise tanto para a solução padrão aquosa quanto para uma das amostras e o SRM, a temperatura de pirólise de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  foi escolhida para dar continuidade ao trabalho. Depois da otimização da temperatura de pirólise, focou-se a atenção na etapa de atomização, foram construídas as curvas de atomização para solução padrão aquosa

de prata e para a amostra Lodo de ETE 1, usando a  $T_p$  de 800 °C. Estes resultados são apresentados a seguir, nas Figuras 9 e 10.

Não foi feita curva de atomização para o SRM Montana Soil pelo fato do mesmo ter apresentado comportamento térmico parecido com o da amostra e do padrão, e também pelo material de referência possuir uma matriz que agrediu muito a superfície da plataforma, diminuindo o tempo de vida útil da plataforma e forno de grafite.

Figura 9 – Curva de atomização para 1,0 ng de Ag de solução padrão aquosa de prata, sem modificador (■) e com modificador químico (●).  $T_p = 800$  °C.

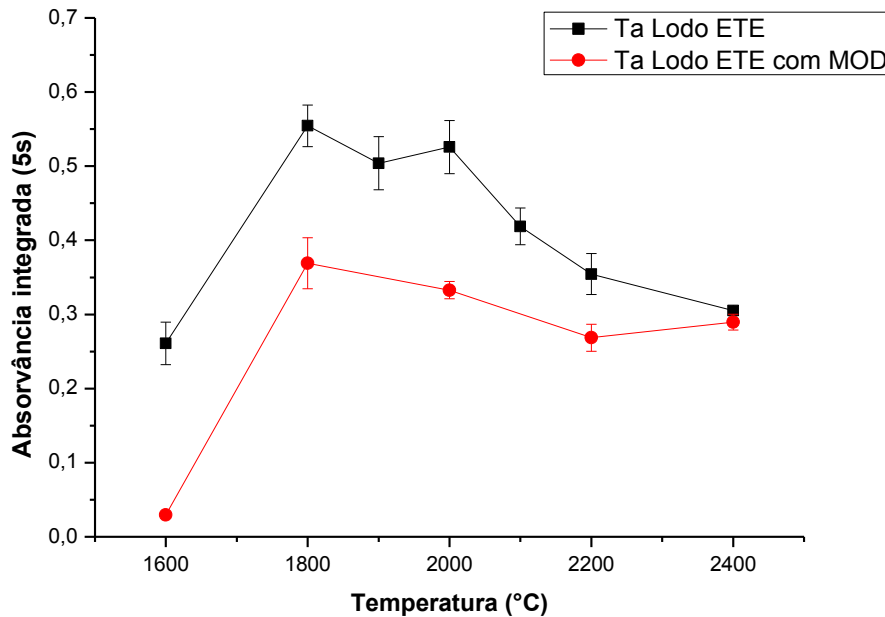


O comportamento térmico da Ag está em concordância com o observado por Araújo *et al.*<sup>47</sup> ambas as curvas apresentam uma diminuição do valor de absorvância integrada com o aumento da temperatura de atomização, o que gerou praticamente retas. Infere-se que a diminuição do sinal ocorre pelo aumento da difusão dos átomos de prata para fora do forno quando submetido a altas temperaturas. O baixo valor de absorvância integrada observado na  $T_a$  de 1600 °C para o padrão com modificador (●), é atribuído a lenta atomização da Ag nessas condições, fazendo com que somente parte do sinal analito fosse integrado no tempo de integração usado (5 segundos). O modificador não demonstrou nenhuma influência significativa na etapa de atomização.

Para a amostra Lodo de ETE 1, Figura 10, na temperatura de 1600 °C os picos de absorvância ficaram cortados novamente, não sendo totalmente integrados no tempo de 5 segundos. Para a amostra sem modificador, um patamar se formou na região que abrange as temperaturas entre 1800 – 2000 °C. O uso do modificador, apesar de causar um aumento da estabilidade térmica após os 2000 °C, gera uma redução do sinal de absorvância. Dessa forma, a temperatura de 2000 °C foi escolhida para a etapa de atomização. Alguns autores<sup>46</sup> utilizaram 1800 °C e Araújo *et al.*<sup>47</sup> também optou pela temperatura de 2000°C.

O uso do modificador químico convencional (Pd 0,05%, Mg 0,03% e TRITON 0,05%) foi considerado desnecessário para este método de determinação de prata, dado que não proporcionou uma melhora significativa na estabilidade térmica ou no perfil do sinal do analito.

Figura 10 - Curva de atomização para a amostra lodo de ETE 1 normalizada para 0,2 mg de amostra, sem modificador (■) e com modificador (●).  $T_p = 800$  °C.

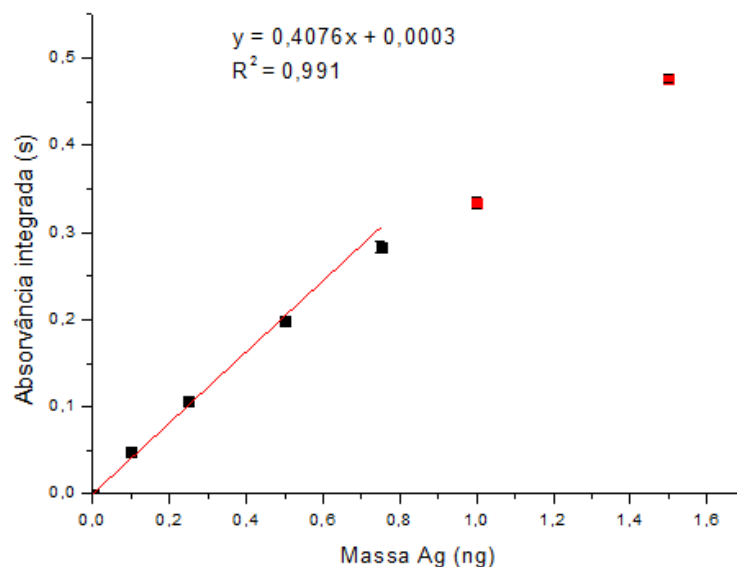


## 5.5 VERIFICAÇÃO DO MÉTODO

### 5.5.1 Curva de calibração, Linearidade, LOD, LOQ e $m_0$

Em seguida à otimização das condições experimentais, prosseguiu-se com a determinação dos parâmetros de mérito do método desenvolvido. A Figura 11 apresenta a curva de calibração obtida utilizando-se 10  $\mu\text{L}$  de soluções padrão aquosas de diferentes concentrações, correspondentes à faixa de massas de 0,1 a 1,5 ng de Ag, submetidos ao programa de aquecimento otimizado que foi descrito na seção 5.4. A curva apresentou boa linearidade para a faixa de massas de 0,1 ng a 0,75 ng de Ag. Os último dois pontos, correspondentes as massas de 1 e 1,5 ng, da curva foram desconsiderados (sem a realização de testes estatísticos) no cálculo da regressão linear, pois observou-se um desvio da linearidade.

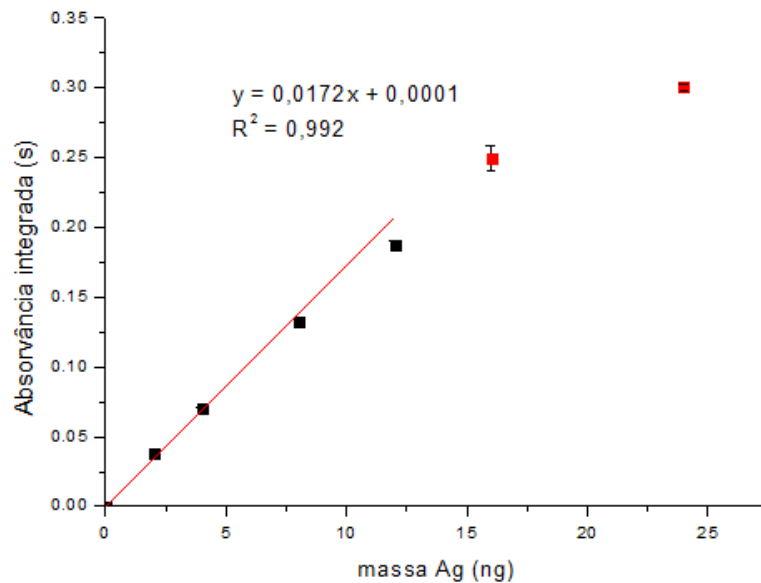
Figura 11 - Curva de calibração para os padrões aquosos de Ag.  $T_p = 800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_a = 2000\text{ }^\circ\text{C}$ .



Visto que algumas amostras e o SRM possuíam uma concentração maior de Ag em sua composição assim inviabilizando a pesagem de massas muito pequenas (Vide item 5.5.2), fez-se necessário o uso de fluxo de gás argônio de  $2\text{ L min}^{-1}$  na etapa de atomização. Conseqüentemente, uma curva de calibração empregando esta condição, juntamente com o mesmo programa de temperatura já otimizado, foi construída. A mesma é apresentada na Figura 12. Em ambas curvas a relação linear ocorreu até um determinado momento, do branco

até 0,75 ng de Ag (absorvância integrada máxima de  $0,284 \text{ s}^{-1}$ ) para a curva de calibração sem fluxo de gás, e do branco até 16 ng (absorvância integrada máxima de  $0,246 \text{ s}^{-1}$ ) para a curva que utilizou o fluxo.

Figura 12 - Curva de calibração para os padrões aquosos de Ag com fluxo máximo de gás durante a etapa de atomização.  $T_p = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_a = 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Os valores de LOD, LOQ e  $m_0$ , bem como a equação da reta foram calculados a partir das duas curvas de calibração e estão relacionados no Quadro 3. Para a curva com fluxo de gás durante a etapa de atomização não foram verificados o LOD e LOQ, pois não é algo relevante já que com o uso do fluxo de gás objetiva-se diminuir a sensibilidade do método, para que amostras com maiores concentrações de analito possam ser analisadas. A massa característica foi calculada através do ponto 3 de ambas as curvas: 0,5 ng de Ag para a curva de calibração sem fluxo de gás e 8 ng para a curva que utiliza o fluxo de gás na etapa de atomização.

Quadro 3 - Parâmetros de mérito para determinação de prata em lodo de ETE e ETA.

Parâmetro		SEM FLUXO DE GÁS	COM FLUXO DE GÁS
Eq. da reta		$A_{int} = 0,4076.m (s.ng^{-1}) + 0,0003$	$A_{int} = 0,0172.m (s.ng^{-1}) + 0,0001$
$R^2$		0,991	0,992
LOD	Instrumental	1,2 pg	25 pg
	Método*	$0,37 \mu g kg^{-1}$	—
LOQ	Instrumental	3,9 pg	85 pg
	Método*	$1,22 \mu g kg^{-1}$	—
mo		11 pg	266pg

\*Limites do método calculados para a massa máxima pesada: 3.225 mg para a amostra Lodo de ETA 1 sem fluxo de gás e 1,035 mg para amostra Lodo SITEL com fluxo de gás.

Ambas as curvas de calibração foram lineares até absorvâncias integradas próximas entre si ( $0,284 s^{-1}$  sem fluxo de gás e  $0,246 s^{-1}$  com fluxo). Os pontos que foram desconsiderados podem não ter apresentado a relação linear por fatores como os desvios da lei de Lambert-Beer entre outros fatores que acontecem quando há presença de uma maior quantidade de átomos de analito no forno. Os coeficientes de linearidade obtidos ( $R^2$ ) foram considerados satisfatórios. Como era esperado, a sensibilidade, massa característica e os limites de detecção e quantificação foram menores para a curva que empregou o fluxo de gás, já que houve uma diluição (pelo fluxo de gás) dos padrões/amostra inseridas no forno durante a etapa de atomização. Considerando-se que havia uma amostra líquida de afluente, que foi medida sem fluxo de gás na atomização, também foram calculados o LOD e o LOQ em concentração. Esses parâmetros foram calculados considerando-se o volume de amostra inserido no forno: 30  $\mu L$ . Os valores de LOD e LOQ foram, respectivamente,  $0,04 \mu g L^{-1}$  e  $0,13 \mu g L^{-1}$ .



### 5.5.2 Exatidão

Para a avaliação da exatidão foram realizadas medidas do material de referência padrão (SRM) de solo, Montana I Soil 2710a NIST. Foram realizadas cinco medidas do SRM, com fluxo de gás durante a atomização, e posteriormente, foi calculada a concentração média de Ag no mesmo, utilizando a curva analítica obtida com fluxo de gás. O valor encontrado de Ag no SRM foi de  $36,207 \pm 1,244 \text{ ng mg}^{-1}$ . O certificado deste material trás, somente, um valor informativo para concentração de Ag, que é de  $40 \text{ mg kg}^{-1}$ . Através do teste *t*, o valor de concentração obtido para o SRM está em acordo com o valor informativo, apenas para intervalo de confiança de 99,9%, o que pode estar ocorrendo em virtude de o SRM usado apresentar em seu certificado apenas um valor informativo, sem sequer seu desvio padrão. Necessita-se de um material de referência adequado, com um valor certificado para o analito, para assim poder-se comparar os resultados com maior confiança. Os testes de recuperação foram realizados com a amostra de Lodo de ETA 1. O valor de recuperação obtido foi de 86%, sendo considerado satisfatório para a técnica utilizada e também considerando-se a faixa da concentração de prata encontrada nas amostras.

### 5.5.3 Precisão

Desde a otimização do método, em todas as medidas realizadas, tanto para padrões quanto para amostras e SRM, foi calculado o valor do RSD. O mesmo esteve sempre abaixo de 5% para as soluções padrão aquosas e SRM, e abaixo de 10% para as amostras. Esses resultados mostram que os valores obtidos estão próximos da média, sendo considerados satisfatórios para a faixa de concentração analisada.<sup>59</sup>

## 5.6 DETERMINAÇÃO DE PRATA NAS AMOSTRAS

Após as etapas de otimização e verificação do método, as amostras coletadas foram analisadas em quintuplicata, os resultados estão dispostos no Quadro 4.

Quadro 4 – Concentração de prata nas amostras de resíduos biossólido de tratamento de águas e esgoto e em amostra de afluente de ETE.

<b>Amostra</b>	<b>Tipo de amostragem</b>	<b>Concentração de Ag</b>	<b>RSD (%)</b>
Lodo de ETA 1	Sólido	$91,9 \pm 6,2 \mu\text{g kg}^{-1}$	5,1
Lodo de ETE 1	Sólido	$6,2 \pm 0,5 \text{ mg kg}^{-1}$	7,9
Lodo SITEL	Sólido	$5,2 \pm 0,4 \text{ mg kg}^{-1}$	8,2
Afluente Canoas	Líquido	$1,1 \pm 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$	6,1

Observa-se que a prata encontrada no lodo gerado na ETA é, como se esperava, menor do que a encontrada nos lodos das ETEs. O corpo hídrico da ETA da cidade de Guaíba é o Lago Guaíba e a quantidade de metal encontrado está relacionada à sua ocorrência natural no leito do lago, não sendo relacionado com algum tipo de despejo. As amostras das ETEs de Canoas (lodo ETE 1) e do SITEL apresentaram concentrações que podem ser consideradas próximas, apesar de que as amostras são advindas de geradores de efluentes diferentes, o SITEL trata o resíduo gerado pelo Polo industrial. A maior concentração encontrada foi no esgoto bruto que chega à ETE de Canoas, provavelmente proveniente do esgoto recolhido dos aterros sanitários.

Uma das vantagens da técnica de HR-CS GF AAS é a visualização do entorno da linha analítica, com isso pode-se avaliar a presença de interferentes espectrais. Nenhuma das amostras analisadas apresentou interferências, como pode ser observado pelos picos em 3 dimensões para as quatro amostras obtidas, os quais encontram-se nas Figuras 13 e 14.

Figura 13 – Espectro resolvido no tempo para Ag na amostra de A) Lodo de ETE 1 e B) Lodo de ETA 1.  $T_p = 800\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2000\text{ }^\circ\text{C}$ .

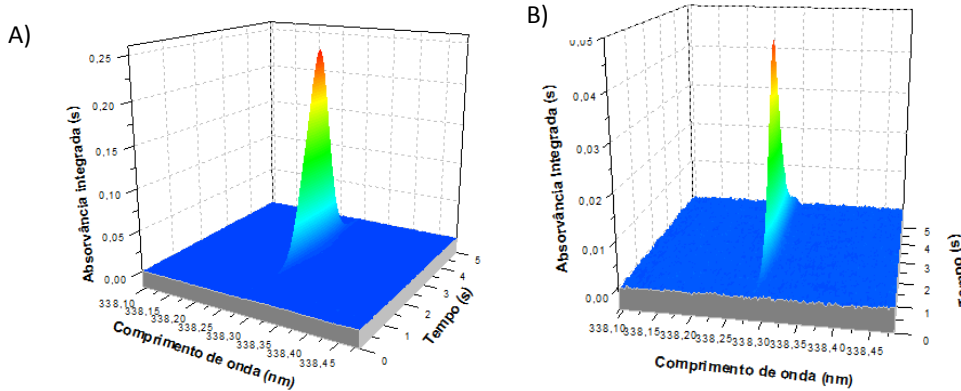
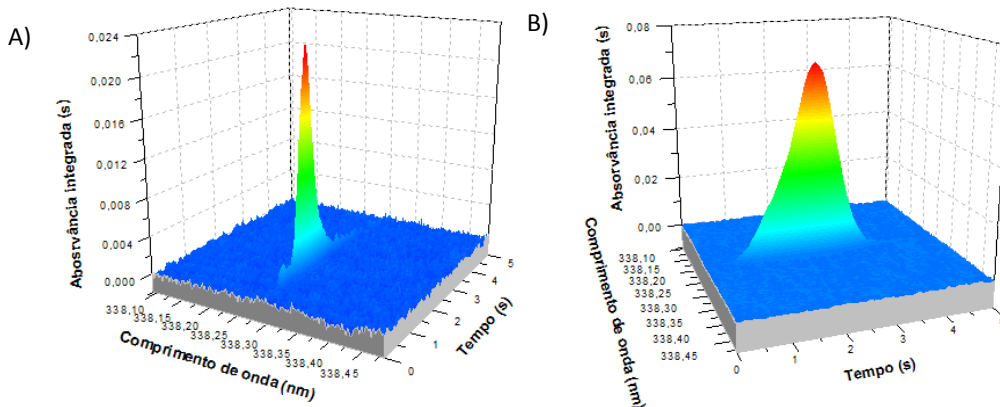


Figura 14 – Espectro resolvido no tempo para Ag na amostra A) Afluente ETE Canoas e B) Lodo ETE SITEL.  $T_p = 800\text{ }^\circ\text{C}$   $T_a = 2000\text{ }^\circ\text{C}$ .



Os resultados obtidos para as duas amostras de lodo de estações de tratamento de esgoto estão de acordo com o que foi reportado por Westerhoff e colaboradores<sup>27</sup>, os quais analisaram Ag em lodos provenientes de ETEs dos Estados Unidos. Apesar das possíveis diferenças no esgoto gerado e nas variáveis da gestão do tratamento entre os países, a concentração de prata nessas amostras também esteve na ordem de  $\text{mg kg}^{-1}$ .

A concentração de Ag no lodo gerado em ETA (estação de tratamento de água de Guaíba) foi menor em relação às ETEs. Este resultado era esperado considerando-se que a água captada do lago Guaíba deve apresentar menores quantidades de prata que o esgoto, a menos que ocorra algum despejo indevido no Lago.

Pode-se observar também que a amostra de Afluente que chega a ETE de Canoas apresentou concentração inferior de Ag em relação ao lodo da mesma estação. Esses valores são coerentes, pois durante o tratamento do esgoto, os metais contidos no afluente, dentre eles a Ag, são acumulados nos flocos de lodo ativado.

## 6 CONCLUSÃO

O método desenvolvido mostrou-se simples, rápido e com aplicabilidade adequada para análise direta de sólidos do lodo gerado no tratamento de água e esgoto, bem como no esgoto bruto que chega à estação. O preparo das amostras sólidas constituiu-se apenas de etapa de moagem e peneiração, já a amostra líquida foi pipetada diretamente no atomizador, não requerendo nenhuma etapa prévia de preparo.

A técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com forno de grafite e análise direta de amostras sólidas se mostrou eficiente, com boa precisão. Nos testes de recuperação atingiu-se o valor de 86% e com o teste *t*, atingiu-se a concordância com o valor informativo do certificado do SRM para um nível de confiança de 99,9%. Outros ensaios de recuperação, ou ainda, a comparação entre os resultados obtidos pela análise direta com resultados gerados por métodos de decomposição ácida das amostras, são requeridos para que se possa concluir a exatidão da metodologia proposta.

A concentração de prata encontrada na amostra de esgoto bruto que chega à ETE de Canoas foi de  $1,1 \pm 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , de  $91,9 \pm 6,2 \mu\text{g kg}^{-1}$  para o lodo da ETA de Guaíba e entre 4,8 e  $6,7 \text{ mg Kg}^{-1}$  para as amostras de lodo de ETE de Canoas e do SITEL. Percebe-se, portanto, a importância das pesquisas nessa área, pois não só a prata, como os diversos metais de agregado valor econômico acumulados no lodo são descartados. Um campo de possibilidades está aberto, e o interessante é que ao mesmo tempo em que o lucro pode ser atrativo para uma possível recuperação de metais, caso isso ocorra, haverá também uma redução na poluição gerada pelo descarte ou incineração do lodo que não pode ser utilizado na agricultura.

## 7 REFÊRENCIAS

---

<sup>1</sup>LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 81 ed. Maryland: CRC press, 2000. 2556 p.

<sup>2</sup> WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**, 3. ed. Weinheim: WILEY-VCH. 1999. 941 p.

<sup>3</sup>TOKYO COMMODITY EXCHANGE: banco de dados. Disponível em: <<http://www.tocom.or.jp/souba/silver/>>. Acesso em: 30 de Agosto de 2015.

<sup>4</sup>Rede Nacional de Informações Sobre o Desenvolvimento; Departamento das Indústrias Intensivas em Mão-de-Obra e Recursos Naturais: banco de dados. Disponível em: <<http://investimentos.mdic.gov.br/public/arquivo/arq1273166162.pdf>>. Acesso em: 02 Setembro de 2015.

<sup>5</sup>Ministério de Minas e Energia; Departamento Nacional de Produção Mineral: Dados Prata sumário mineral 2013. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/prata-sumario-mineral-2014/view>>. Acesso em: 02 Setembro de 2015.

<sup>6</sup>WHITLOW S.I.; RICE, D.L. Silver complexation in river waters of central New York. **Water Research**, 19. 1985. 619-626.

<sup>7</sup>WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for Drinking Water Quality**, vol 2, Health Criteria and Other Supporting Information, 2<sup>a</sup> ed. Geneva, 1993. 331 p.

<sup>8</sup>EVANOFF JR., D.D., CHUMANOV, G., 2005. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays. **Chemphyschem** 6 (7). 2005. 1221-1231 p.

<sup>9</sup> ASHARANI, P.V., WU, Y.L., GONG, Z., VALIYAVEETIL, S., Toxicity of silver nanoparticles in zebrafish models. **Nanotechnology** 19. 2008. 1-8 p.

---

<sup>10</sup> LUOMA, S.N., HO, Y.B., BRYAN, G.W., Fate, bioavailability and toxicity of silver in estuarine environments. **Marine Pollution Bulletin** 31. 1995. 44-54 p.

<sup>11</sup>IRWIN, R. J. U.S. National Park Service. **Environmental Contaminants Encyclopedia, Silver Entry**. Colorado, 1 Julho de 1997. Disponível em: <<http://www.nature.nps.gov/hazardssafety/toxic/silver.pdf>>. Acesso em: 08 de Setembro de 2015.

<sup>12</sup>ABNT. Norma Técnica 9648. Estudo de concepção de sistemas de esgoto sanitário – Procedimento. 1986. Disponível em: <<http://licenciadorambiental.com.br/wp-content/uploads/2015/01/NBR-9.649-Projeto-de-Redes-de-Esgoto.pdf>>. Acesso em: 08 de Setembro de 2015.

<sup>13</sup>NUVOLARI, A. *et al.* **Esgoto Sanitário - Coleta, Transporte, Tratamento e Reúso Agrícola**. 2ª Ed. São Paulo: Blucher, 2011. 562 p.

<sup>14</sup>SPERLING, M. V. **Introdução á Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 4ª Edição. Minas Gerais: Editora UFMG. 2014. 452 p.

<sup>15</sup>JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 7ª Edição. Rio de Janeiro: ABES, 1995. 932p.

<sup>16</sup>AQUAFLUXUS. Consultoria Ambiental em Recursos Hídricos: Como funciona o sanitário químico. Disponível em: <<http://www.aquafluxus.com.br/como-funciona-um-banheiro-quimico>>. Acesso em: 13 de Setembro de 2015.

<sup>17</sup>ANDREOLI, C. V. **Biossólidos Alternativas de Uso de Resíduos do Saneamento**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. 417 p.

<sup>18</sup>RODRIGUES, M. R. M. Tratabilidade do lixiviado efluente da lagoa facultativa do aterro de Curitiba por lodos ativados. 2007. 142 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2007.

- 
- <sup>19</sup>KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y. Physico-chemical treatment for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. B. 2006. 80-100 p.
- <sup>20</sup>KENNEDY, K. J.; LENTZ, E. M. Treatment of landfill leachate using sequencing batch and continuous flow upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. **Water Research**. Vol. 34, nº 14. 2000. 3640-3656 p.
- <sup>21</sup>MORAIS, J. L. Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais para tratamento de lixiviado de Aterro Sanitário. 2005. 229 p. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2005.
- <sup>22</sup>MARZZOCO A.; TORRES, B. B. **Bioquímica Básica**. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogan S.A. 1999. 360 p.
- <sup>23</sup>JORDÃO, E. P.; VOLSCHAN JR, I. Tratamento de esgotos para Comunidades de Baixa Renda. Brasília: Caixa Econômica Federal, 2009. 132 p.
- <sup>24</sup>MENDONÇA, L.C. Microbiologia e Cinética de sistema de lodos ativados como pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de leito expandido. 2002. 219 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2002.
- <sup>25</sup>METCALF & EDDY INC. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4. Ed. Nova Iorque. 2003. 1819 p.
- <sup>26</sup>YOU S.J.; TSAI, Y. P.; HUANG, R. Y. Effect of heavy metals on nitrification performance in different activated sludge progress. **Journal of Hazardous Material**. Vol. 165. 2009. 987-994 p.



---

<sup>27</sup>WESTERHOFF P. et. al. Characterization, Recovery Opportunities, and Valuation of Metals in Municipal Sludges from U.S. Wastewater Treatment Plants Nationwide. **Environmental Science & Technology**. 49. 2015. 9479–9488 p.

<sup>28</sup>MINCATO R. L.; CARVALHO W. A. Determinação de metais pesados em lodos de estação de tratamento de esgotos. 2015. 9479–9488 p. PUC Campinas, São Paulo. Disponível em: <<http://periodicos.puc-campinas.edu.br/seer/index.php/bioikos/article/viewFile/860/838>> Acesso em: 15 de Setembro de 2015.

<sup>29</sup>CYBIS, L. F. An Innovative Approach to the Control of Sequencing Batch Reactors Used for Nitrification and Denitrification. (Tese de Doutorado em Engenharia Civil).. Department of Civil Engineering. University of Leeds: Leeds, 1992. 240 p.

<sup>30</sup>MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 375. Disponível em: <[www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf)>. Acesso em: 18 de Setembro de 2015.

<sup>31</sup>DUDKA, S.; MILLER, W.P. Accumulation of potentially toxic elements in plants and heir transfer to human food chain. **Journal of Environmental Science Health Part B**. 681-708 p.

<sup>32</sup>US Enviromental Protection Agency. Part 503 Biosolids Rule: Chapter 2 - Land application of biosolids. Federal Register 58 FR 9248-9404. Disponível em: <[http://water.epa.gov/scitech/wastetech/biosolids/503pe\\_index.cfm](http://water.epa.gov/scitech/wastetech/biosolids/503pe_index.cfm)> Acesso em: 19 de Setembro de 2015.

<sup>33</sup>THE EUROPE UNION. Legislação, acervo digital: Sludge Directive 86/278/. Disponível em:<[http://ec.europa.eu/environment/archives/waste/sludge/pdf/sludge\\_disposal3\\_xsum.pdf](http://ec.europa.eu/environment/archives/waste/sludge/pdf/sludge_disposal3_xsum.pdf)> Acesso em: 12 de Outubro de 2015.

<sup>34</sup>FILHO, J. D. S.; RITA, E. S. S. Gerenciamento do Resíduo Gerado na Clarificação de Água da RLAM. 2002. 54 p. Tese (Doutorado – Eng. Civil). Escola Politécnica, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal da Bahia. Bahia. 2002.

<sup>35</sup>FERREIRA, E. J. B., Avaliação dos Processos de Sedimentação e Flotação no Tratamento de Águas do Mar. 2003. Tese (Mestrado em Química). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2003.

<sup>36</sup>RITCHER C. A. **Água. Métodos e Tecnologia de Tratamento**. Editora: Edgard Blucher; 1ª Ed. São Paulo. 2009. 352 p.

<sup>37</sup>BAIRD, C. **Química ambiental**. 2a. ed. Bookman. 2002. Porto Alegre. 622p.

<sup>38</sup>CARRONDO M. J. T. *et al.* Final Report, to the Department of the Environment for Contracts DGR/480/66 and DGR/480/240. **Public Health and Water Resource Engineering Section**. Civil Engineering Department, Imperial College, Londres. 1978. 122p.

<sup>39</sup>SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, 8.ed. Cengage Learning, São Paulo. 2008. 1124 p.

<sup>40</sup>US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Water . Science & Technology. Analytical Methods and Laboratories. Method 200.7. **Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry**. Ohio. 1982. 58 p. Disponível em:  
<[http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2007\\_07\\_10\\_methods\\_method\\_200\\_7.pdf](http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2007_07_10_methods_method_200_7.pdf)> Acesso em: 04 de Outubro 2015.

<sup>41</sup>SWEDISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Department of Soil Sciences. Swedish University of Agricultural Sciences. **Concentrations of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertiliser, precipitation and in oil and crops**. Upsala. 2001. 69 p. Disponível em: < [www.naturvardsverket.se/documents/publikationer/620-6246-8.pdf](http://www.naturvardsverket.se/documents/publikationer/620-6246-8.pdf)>. Acesso em: 28 de Setembro de 2015.

---

<sup>42</sup>SHIMADZU CORPORATION. **Analysis of Heavy Metals in Sewage Sludge and Sewage by ICPE-9820.** Japão. 2014. 2 p. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com/an/literature/icp/jpb414012.html>>. Acesso em: 04 de Outubro de 2015.

<sup>43</sup>THERMO SCIENTIFIC. Application Note: 41910. **Analysis of Heavy Metals in Sewage Sludge.** Thermo Fisher Scientific. Massachusetts. 2010. 2 p. Disponível em: <<http://www.thermoscientific.cn/content/dam/tfs/ATG/CMD/CMD%20Documents/Application%20&%20Technical%20Notes/AN-41910-Analysis-of-Heavy-Metals-in-Sewage-Sludge.pdf>>. Acesso em: 28 de Setembro de 2015.

<sup>44</sup>SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental.** 5 ed. Porto Alegre: Bookman. 2002. 1056 p.

<sup>45</sup>DKHAR E. N., DKHAR P. S., ANAL J. M. H. Trace Elements Analysis in Drinking Water of Meghalaya by Using Graphite Furnace-Atomic Absorption Spectroscopy and in relation to Environmental and Health Issues. Hindawi Publishing Corporation. **Journal of Chemistry.** Shillong College. India. 2014. 8 p.

<sup>46</sup>RESANO M. *et al.* Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of silver at trace and ultratrace levels. **Analytica Chimica Acta.** Vol 571. Department of Analytical Chemistry, University of Zaragoza. Zaragoza. 2006. 142–149 p.

<sup>47</sup>ARAÚJO R. G. O. *et al.* Determination of silver in airborne particulate matter collected on glass fiber filters using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sampling. **Microchemical Journal.** N° 109. Sergipe. 2013. 36–40 p.

<sup>48</sup>WELZ, B. SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry,** 3rd.ed., Weinheim: WILEY-VCH. 1999. 941 p.

---

<sup>49</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Banco de informações. Espectrometria. Disponível em: <[http://www.ufrgs.br/leo/site\\_espec/desvios.html](http://www.ufrgs.br/leo/site_espec/desvios.html)>. Acesso em: 15 de Outubro de 2015.

<sup>50</sup>BORGES, D. L.G.; CURTIUS, A.J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista analytica**. Nº 18. Florianópolis. 2005. 58-67 p.

<sup>51</sup>WELZ, B. *et al.* Continuum source atomic absorption spectrometry: past, present and future aspects – a critical review. **Journal the Brazilian Chemical Society**, vol. 25, Nº. 5. 2014. 799-821 p.

<sup>52</sup>NOMURA, C. S.; CÍNTIA SILVA C. S.; OLIVEIRA, P. V. Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite: uma revisão. **Quím. Nova**. vol.31 Nº1. Universidade Federal do ABC. São Paulo 2008.

<sup>53</sup>M. G. R. VALE; OLESZCZUK, N.; SANTOS, W. N. L. Current Status of Direct Solid Sampling for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry—A Critical Review of the Development between 1995 and 2005. **Applied Spectroscopy Reviews**, 41. 2006. 377–400 p.

<sup>54</sup> PAUWELS, J. *et al.* On the usefulness of SS-ZAAS for the microhomogeneity control of CRM's. **J. Anal. Chem.** 1994; 348, 418-421 p.

<sup>55</sup> COLARES, L. *et al.* Application of disposable starch-based platforms for sample introduction and determination of refractory elements using graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **J. Anal. At. Spectrom.**, 2015. 381-388 p.

<sup>56</sup>ORTNER, H. M. *et al.* Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry—mechanisms of action (A tutorial review). **Spectrochimica Acta Part B**. Vol. 57. 2002. 1835–1853 p.

---

<sup>57</sup>RIBANI, M. *et al.* Verificação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

<sup>58</sup>DITTERT I. M. *et al.* Dispersive liquid–liquid microextraction using ammonium O,O-diethyl dithiophosphate (DDTP) as chelating agent and graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of silver in biological samples. **Anal. Methods**. Nº 6. 6 p. 2014.

<sup>59</sup>RAYA-RODRIGUEZ, M. T., ALBANO F. M. **Validação e garantia da qualidade de ensaios laboratoriais**. Rede metrológica do RS. 1ª Ed. Brasil. Brochura, 2009. 136 p.