

# Comparação de métodos na determinação de elementos em cinzas volantes

## Comparing methods for the determination of elements on fly ashes

A. Varela<sup>1</sup>, M.A. Castelo-Branco<sup>1</sup>, A.B. Ribeiro<sup>2</sup>, A.T. Lima<sup>2</sup>,  
O.R. Monteiro<sup>1</sup>, H. Domingues<sup>1</sup> & M.C. Gonçalves<sup>1</sup>

---

### RESUMO

A caracterização de materiais sólidos recorrendo à espectrofotometria de absorção atômica com chama requer a dissolução total das amostras. Este pré-tratamento, para além de consumir tempo analítico, aumenta o risco de contaminações da amostra. Por esta razão, existe um interesse crescente em desenvolver processos analíticos mais eficientes, que tenham como objectivo a simplificação, principalmente no que diz respeito à redução de custos, da participação humana e do número de etapas de preparação das amostras. A utilização do microondas, como fonte de calor na solubilização ou digestão das amostras, tem-se vindo a vulgarizar nos últimos anos, não só porque o tempo de digestão é mais curto como também as perdas por volatilização são praticamente nulas.

O presente trabalho tem como objectivo a comparação de dois métodos de solubilização. O método 1 consiste na solubilização das amostras por *aqua regia* - HCl:HNO<sub>3</sub>, 3:1 v/v. Enquanto que no método 2, a solu-

bilização das amostras é feita por uma mistura de três ácidos HCl:HNO<sub>3</sub>:HF, 1:5:2, v/v, utilizando-se como fonte de calor um microondas com pressão e temperatura controladas.

Para a execução deste trabalho utilizaram-se: a amostra de cinza proveniente directamente da incineração de resíduos sólidos urbanos (EIRSU), a mesma amostra de cinzas sujeitas previamente a cinco processos diferentes de remoção de contaminantes e uma amostra de referência (NIST-2690). Após a mineralização das amostras, estas foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica em relação aos seus teores em Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn.

Relativamente à amostra utilizada como referência, obtiveram-se valores de recuperação dos elementos, na generalidade, inferiores a 100%, à excepção do Cd (114%), em ambos os métodos, e do Pb (100%), no microondas. No entanto, os valores extraídos pelo método 2 (Fe – 97%, Ni – 85% e Zn – 96%) foram superiores aos valores obtidos pelo método 1 (Fe – 85%, Ni – 58% e Zn – 58%), exceptuando o caso do

---

<sup>1</sup> Estação Agronómica Nacional, Dep. Ciência do Solo, Av. República, 2784-505 Oeiras, Tel: (+351) 214 403 500 – Fax: (+351) 214 416 011 – E-mail: [adelia.varela@gmail.com](mailto:adelia.varela@gmail.com); <sup>2</sup> Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica, email: [abr@fct.unl.pt](mailto:abr@fct.unl.pt)

Cr em que se obteve a mesma recuperação. No que se refere ao Cu, apesar de não haver valor de referência para a amostra padrão, pelo método 2 o valor obtido ( $61,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) foi superior ao que se obteve pelo método 1 ( $39,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Nas outras amostras, estatisticamente, os resultados obtidos pelos dois métodos não foram significativamente diferentes na extração dos elementos Cd, Cu, Ni. Os teores de Cu e Zn doseados na cinza proveniente directamente da EIRSU apresentaram teores mais elevados quando extraídos pelo método 2, enquanto que, nas outras amostras, não se observaram diferenças significativas. Em relação ao Fe e Pb, o método de extração por *aqua regia* deu resultados significativamente mais elevados quando comparados com os obtidos pelo outro método.

### ABSTRACT

The characterization of solid materials through flame atomic absorption spectrophotometry requires the total dissolution of the samples. This pre-treatment, besides being analytically time consuming, increases the risks of sample contamination. For this reason, there is an increasing interest in developing more efficient analytical processes aiming the simplification, especially in the reduction of costs, human participation and number of samples preparation phases. The use of microwaves as source of heat in the solubilization or sample digestion is being vulgarized in the late years, not only because of the decrease in the digestion time as well as the minimization of the loses by volatilization.

The present work aims the comparison of two methods of solubilization. Method 1 consists in the solubilization of the

samples by *aqua regia* -  $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ , 3:1 v/v, while in method 2 the samples solubilization is done with a mixture of three acids  $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{HF}$ , 1:5:2, v/v, using a microwave with controlled pressure and temperature as heat source.

The material used in the analytical process was an ash sample from the incineration of urban solid residues, the same ash sample previously submitted to five different processes of contaminant removal, and sample a reference (NIST-2690). After the samples mineralization, they were analysed by atomic absorption spectrophotometry in relation to the concentration of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn.

In relation to the reference sample used, the values obtained for the recovery of elements, in general, were lower than 100%, with the exception of Cd (114%), in both methods, and of Pb (100%), in the microwave. However, the values obtained through the extraction with method 2 (Fe - 97%, Ni - 85% e Zn - 96%) were higher than the values obtained with method 1 (Fe - 85%, Ni - 58% e Zn - 58%), with the exception of Cr that had the same recovery. In relation to Cu, although there is no established value for the reference sample, with method 2 the value obtained ( $61.2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) was higher than the one obtained with method 1 ( $39.8 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Concerning the samples in study, statistically, the results obtained with both methods did not differ in relation to the extraction of Cd, Cu, Ni. The concentration of Cu and Zn in the ashes from the EIRSU presented values higher than those from the extraction by the method 2, while in the other samples there were no significant differences. In relation to Fe and Pb, the method of extraction by *aqua regia* presented values significantly higher comparing to those obtained by the other method.

## INTRODUÇÃO

A maioria das análises realizadas em materiais sólidos através da espectrofotometria de absorção atômica com chama requer a dissolução total das amostras, podendo-se aumentar o tempo de análise e o risco de contaminações. Por estas razões, há um crescente interesse em implementar processos analíticos que tenham como objectivo a simplificação das análises, principalmente no que diz respeito a diminuição de custos, redução da participação humana e minimização das etapas de preparação das amostras.

As diversas técnicas analíticas têm passado por um processo de desenvolvimento tecnológico, onde a automatização é cada vez maior e os limites de detecção chegam a valores antes impensáveis. Contudo, a etapa de preparação de amostras, tais como mineralização ou extracção, não passou por esse processo de desenvolvimento no contexto analítico criando, às vezes, um significativo obstáculo, pois a preparação de amostras representa uma etapa crítica, já que o tempo consumido equivale de 60 a 90% do tempo total do processo analítico (Mingorance et al., 1993; Jin et al., 1999).

No final da década de 70, a utilização da radiação por microondas (microwave-MW) foi proposta como uma estratégia analítica para a decomposição de amostras (Agazzi & Pirola, 2000). Esta técnica, que utiliza frascos resistentes à alta pressão e ácidos oxidantes concentrados, proporciona excelentes e rápidas decomposições sendo actualmente, em muitos laboratórios, uma prática comum para a decomposição de materiais foliares, solos, materiais geológicos e tecnológicos (Vieira et al., 2005). Na decomposição, por este método, de materiais que contenham silicatos utiliza-se frequentemente uma mistura de ácido nítrico+clorídrico+fluorídrico. O ião fluoreto é

um anião complexante eficaz, formando fluoretos estáveis e complexos com vários elementos. Porém, a formação de cristais de fluoretos de íons metálicos prejudica a recuperação de alguns analitos (Langmuhr & Fringstad, 1966).

O trabalho efectuado no âmbito do Projecto POCTI/AGG/45073/2002 “Remoção de contaminantes de cinzas volantes de estações de incineração de resíduos sólidos urbanos com vista à sua valorização”, consistiu na comparação de dois métodos de solubilização de amostras de cinzas provenientes da Estação de Incineração de Resíduos Sólidos Urbanos (EIRSU) que foram sujeitas previamente a um processo de remoção de contaminantes, tendo por objectivo identificar a melhor metodologia de extracção.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Soluções e reagentes

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de alta pureza (Merck, Alemanha) e água desionizada (resistividade  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) purificada através do sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA).

### Cinza volante (amostra)

Neste trabalho utilizaram-se cinzas volantes (CV), que são definidas como a fracção de cinza residual que é transportada com a coluna de gases resultantes da combustão dos resíduos sólidos urbanos (RSU), capturada nos filtros/precipitadores colocados à saída da câmara de combustão (Pedersen, 2002). Estas cinzas contêm elevadas concentrações de compostos orgânicos tóxicos e inorgânicos (metais pesados) em diversas formas (óxidos, hidróxidos, carbonatos, cloretos, silicatos, sulfatos, fosfatos, fluoretos)

(Pedersen, 2002; Ferreira *et al.*, 2003) (Quadro 1). De uma macro-amostra de cinzas volantes colhida durante três semanas da Central de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos (EIRSU) da VALORSUL, situada na área da grande Lisboa, Portugal, retiraram-se sub-amostras que foram homogeneizadas durante 24 horas num agitador mecânico. De cada sub-amostra recolheram-se quantidades de cinza de modo a constituir-se uma amostra representativa a ser submetida a um processo de remoção de contaminantes.

**QUADRO 1 - Características da Cinza Volante**

Granulometria ( $\mu\text{m}$ )	1-1000
Distribuição Granulométrica (mm)	60% > 0,71
$\text{CO}_3^{2-}$ ( $\text{g kg}^{-1}$ )	85 $\pm$ 7,0
pH	11,9 $\pm$ 0,1
N ( $\text{g kg}^{-1}$ )	0,035 $\pm$ 0,007
K ( $\text{g kg}^{-1}$ )	30,9 $\pm$ 0,7
Ca ( $\text{g kg}^{-1}$ )	222 $\pm$ 8,5
Mg ( $\text{g kg}^{-1}$ )	8,7 $\pm$ 0,3
Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	500 $\pm$ 9,3
Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	5928 $\pm$ 34
Cd ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	72 $\pm$ 0,6
Cr ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	155 $\pm$ 3,9
Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	2825 $\pm$ 76
Ni ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	74 $\pm$ 10
Fe ( $\text{g kg}^{-1}$ )	14,6 $\pm$ 0,4

As amostras utilizadas consistiram em: cinzas provenientes directamente da incineração de resíduos sólidos urbanos (EIRSU); estas cinzas foram posteriormente sujeitas a cinco processos diferentes de remoção de contaminantes; utilizou-se uma amostra de referência (NIST-2690). As amostras foram secas ao ar e moídas a 140 mesh.

### Material Certificado para Referência

A utilização de materiais de referência certificados (MRCs), como é recomendado pela norma 33 (ISO, 1994) para o acompa-

nhamento das análises químicas, não pôde ser implementada, visto não estarem disponíveis na altura no mercado, tendo-se utilizado, em substituição, a amostra de referência nº 2690 (cinzas volantes de carvão) da NIST (National Institute of Standards and Technology). A quantificação dos teores dos elementos analisados foi realizada em espectrofotómetro de absorção atómica com chama (A. Analyst 300 Perkin-Elmer).

### Métodos

Foram utilizados dois métodos de solubilização para as amostras, método por *aqua regia* e método por microondas.

#### *Aqua regia* (AR)

A solubilização das amostras por AR (respeitando a norma ISO 11466, 1995) foi efectuada com os ácidos clorídrico e nítrico, na proporção de 3:1, respectivamente (7,5 mL de HCl + 2,5 mL de HNO<sub>3</sub>). A mistura de ácidos é adicionada a 1000 mg de amostra previamente seca a 105 °C e colocada em balões volumétricos de 250 mL. Após 16 h de contacto é levada à ebulição durante duas horas utilizando-se um sistema de refluxo (CEN 13346, 2000).

#### Microondas (M)

Este método inicia-se com a colocação da amostra de 300 mg, seca a 105°C, em vasos fechados de alta pressão de polietileno modificado (TFM) para um volume máximo de 50 mL. Seguidamente adicionou-se uma mistura de ácidos na proporção de 1:5:2, respectivamente (1 mL de HCl + 5 mL de HNO<sub>3</sub> + 2 mL de HF). Como fonte de calor utilizou-se um microondas com pressão e temperatura controladas, segundo a metodologia recomendada para digestão

de cinzas em microondas Anton Paar “Multiwave 3000”.

Os dados obtidos foram submetidos a análise de variância e, nos tratamentos em que o teste de *f* foi significativo, a separação de médias foi efectuada pelo teste da diferença mínima significativa.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observando o Quadro 2, verificamos que se obtiveram, na generalidade, valores de recuperação dos elementos, relativamente à amostra utilizada como referência, inferiores a 100%, à excepção do Cd (114%), em ambos os métodos, e do Pb (100%), no microondas. No entanto, os valores extraídos por microondas (Fe – 97%, Ni – 85% e Zn – 96%) foram superiores aos valores obtidos por *aqua regia* (Fe – 85%, Ni – 58% e Zn – 58%), exceptuando o caso do Cr em que se obteve a mesma recuperação. No que se refere ao Cu, apesar de não haver valor de referência para a amostra padrão, pelo método do microondas o valor obtido (61,2 mg kg<sup>-1</sup>) foi superior ao que se obteve pelo método da *aqua regia* (39,8 mg kg<sup>-1</sup>).

Nas outras amostras (Quadro 3), os resultados obtidos pelos dois métodos não

foram significativamente diferentes na extracção dos elementos Cd, Cu, Ni.

Os teores de Cr e Zn doseados na cinza proveniente directamente da EIRSU (amostra inicial) apresentaram teores mais elevados quando extraídos pelo método *M*, enquanto que, nas outras amostras (amostras de 1 a 5), não se observaram diferenças significativas.

Em relação ao Pb, o método de extracção por *AR* deu resultados significativamente mais elevados quando comparados com os obtidos pelo outro método.

Quanto ao Fe, exceptuando o observado para a amostra 3, o método *AR* também deu resultados significativamente mais elevados quando comparados com os obtidos pelo outro método *M*.

Ao contrário do que se observou com a amostra padrão, os teores de Fe e de Pb foram superiores quando extraídos pela *aqua regia*, o que pode ser justificado pela presença muito elevada de cálcio nas cinzas de EIRSU (Castelo Branco et al., 2004). Efectivamente, em amostras que contenham teores elevados de Ca, pode ocorrer a formação de sais insolúveis de fluoreto após o arrefecimento do digerido, quando a digestão é realizada em meio de ácido fluorídrico (Langmuhr & Fringstad, 1966; Yokoyama et al., 1999).

QUADRO 2 - Recuperação dos diversos elementos analisados na amostra certificada, pelos métodos da *aqua regia* e microondas

Elementos	Amostra padrão*	AR	Recuperação %	M	Recuperação %
Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	0,7	0,8	114	0,8	114
Cr (mg kg <sup>-1</sup> )	67	40,5	60	40,5	60
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	-	39,8	-	61,2	-
Fe (mg kg <sup>-1</sup> )	3,57	3,0	85	3,4	97
Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	46	26,6	58	39,1	85
Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	39	37,8	97	39,2	100
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	120	70,2	58	115	96

\*Material de referência certificado (2690) da NIST; AR - *aqua regia*; M – microondas

**QUADRO 3 – Concentração dos elementos em estudo, nas amostras de cinza volante, extraídos pela *aqua regia* e por microondas**

Amostra	Método	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
Inicial	AR	72,0 ns	<b>154,7 b</b>	501 ns	<b>14605 a</b>	73,9 ns	<b>2825 a</b>	<b>5928 b</b>
Inicial	M	84,4 ns	<b>226,5 a</b>	517 ns	<b>11925 b</b>	64,8 ns	<b>2514 b</b>	<b>7433 a</b>
1	AR	37,9 ns	117,5 ns	444 ns	<b>7625 a</b>	43,9 ns	<b>2574 a</b>	4655 ns
1	M	35,9 ns	148,5 ns	406 ns	<b>6060 b</b>	49,3 ns	<b>1662 b</b>	4770 ns
2	AR	29,6 ns	108,5 ns	372 ns	<b>5325 a</b>	35,0 ns	<b>2811 a</b>	4345 ns
2	M	30,0 ns	121,0 ns	338 ns	<b>3660 b</b>	32,7 ns	<b>1650 b</b>	4570 ns
3	AR	12,4 ns	125,0 ns	269 ns	7835 ns	53,2 ns	<b>2001 a</b>	3820 ns
3	M	9,5 ns	137,0 ns	230 ns	6880 ns	42,9 ns	<b>882 b</b>	3530 ns
4	AR	43,1 ns	116,0 ns	359 ns	<b>6125 a</b>	39,9 ns	<b>2279 a</b>	3995 ns
4	M	40,5 ns	119,5 ns	374 ns	<b>4450 b</b>	34,5 ns	<b>1122 b</b>	4040 ns
5	AR	31,2 ns	113,5 ns	420 ns	<b>7265 a</b>	44,1 ns	<b>2299 a</b>	4195 ns
5	M	29,4 ns	114,5 ns	416 ns	<b>5130 b</b>	42,8 ns	<b>1058 b</b>	4040 ns

AR - *aqua regia*; M - microondas; 1 a 5 - amostras de cinza volante sujeitas a diferentes tratamentos; médias na mesma coluna e para a mesma amostra com letras iguais não diferem significativamente ( $p < 0,05$ ) entre si.

Relativamente aos resultados para o Cr e Zn, os valores mais elevados, registados na extracção por microondas poderão atribuir-se a uma dissolução dos sulfuretos, pelo ácido fluorídrico, existentes nestas amostras. O facto de apenas se ter verificado significância para a amostra inicial poderá, tal como o referido por Beckett (1989), dever-se à composição das restantes amostras, que, ao serem submetidas a um tratamento, poderão ter alterado as condições de digestão conduzindo a uma alteração na concentração dos elementos extraídos.

## CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos verificamos que a mineralização da cinza, com vista ao doseamento dos vários elementos, está dependente da forma como estes se encontram na matriz. Nas condições do presente

estudo, a extracção por microondas parece ser mais eficaz do que a extracção por *aqua regia*.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no âmbito do Projecto POCTI/AGG/45073/2002, aprovada pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia, e POCTI com fundos FEDER. Os autores agradecem às Técnicas Profissionais Maria de Lurdes Cravo de Oliveira, Maria Albertina Massena e Ana Maria Neves, à Auxiliar Técnica de Laboratório Rosa Maria Rocha (Departamento de Ciência do Solo, Estação Agronómica Nacional), a colaboração nas determinações analíticas. Os autores, também, agradecem à VALORSUL a disponibilização da amostra de cinza.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Agazzi, A. & Pirola, C. 2000. Fundamentals, methods and future trends of environmental microwave sample preparation. *Microchem. J.*, **67**:337-341.
- Beckett, P.H.T. 1989. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. *Advances in Soil Science*, **9**: 144-176.
- Castelo Branco, M.A., Lima, A.T., Monteiro, O., Domingues H., Ribeiro, A.B., Castro, A. & Gonçalves M.C. 2004. Efeito da variação do pH na solubilidade de uma cinza volante de uma estação de incineração de resíduos sólidos urbanos. *8ª Conferência Nacional de Ambiente, Lisboa, 27-29 de Outubro de 2004, 10 pp. CD-ROM.*
- CEN (Comité Europeen de Normalization), 2000. Characterization of sluges- Determination of trace elements and phosphorus- Aqua regia extraction methods n° 13346, Bruxelas.
- Ferreira C., Ribeiro A., Ottosen L. 2003. Possible applications for municipal solid waste fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, **B96**: 201-216.
- ISO 11466, 1995. Soil quality - Extraction of trace metals soluble in aqua regia. Genève, Switzerland: International Organization for Standardization. 6 p.
- ISO, 1994 - "Uses of certified reference materials" GUIDE 33.
- Jin, Q., Liang, F., Zhang., H., Zhao, L., Huan, Y., Song, D., 1999. "Application of microwave techniques in analytical chemistry", *Trends Anal. Chem.*, **18**: 479-484.
- Langmuir, F.J. & Fringstad, K. 1966. An investigation of the composition of the precipitates formed by the decomposition of the composition of silicate rocks in 38-40 % hydrofluoric acid. *Anal. Chim. Acta*, **35**:131-135.
- Mingorance, M.D., Pérezvazquez, M.L., Lachica, M., 1993. "Microwave digestion methods for the atomic spectrometric determination of some elements in biological samples", *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**: 853-858,
- Pedersen, A. J. 2002. *Electrodialytic removal of heavy metals from fly ashes*; Ph.D. Thesis, Department of Civil Engineering, Technical University of Denmark, Denmark, 151 p.
- Vieira, E.C., Kamogawa, Y.M., Lemos, S.G., Nóbrega, J.A., Nogueira, A.R.A. 2005 Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **29**: 547-553.
- Yokoyama, T. Makishima, A. & Nakaruma, E., 1999. Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion. *Chem. Geol.*, **157**: 175-187.