

## 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 atómica 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 solubilização 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 atómica 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 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 mg kg<sup>-1</sup>) foi superior ao que se obteve pelo método 1 (39,8 mg kg<sup>-1</sup>).

Nas outras amostras, estatisticamente, os resultados obtidos pelos dois métodos não foram significativamente diferentes na extracção 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 extracção

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 losses 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* -HCl:HNO<sub>3</sub>, 3:1 v/v, while in method 2 the samples solubilization is done with a mixture of three acids HCl:HNO<sub>3</sub>: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 mg kg<sup>-1</sup>) was higher than the one obtained with method 1 (39.8 mg kg<sup>-1</sup>).

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.

<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; <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