



Implementação e Validação de Métodos para Determinação de Metais (Cd, Cu, Fe, Pb e Zn) em Amostras de Lamas de ETAR por Digestão Ácida seguida de Espectrofotometria de Absorção Atómica

Soraia Vieira Mendes de Sá

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica da FCUP

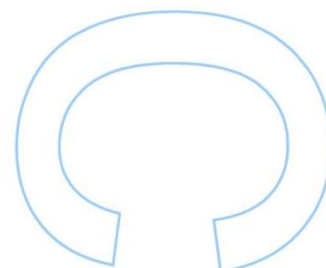
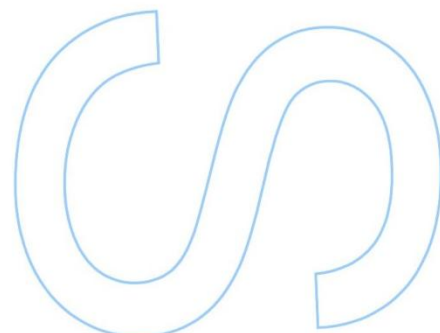
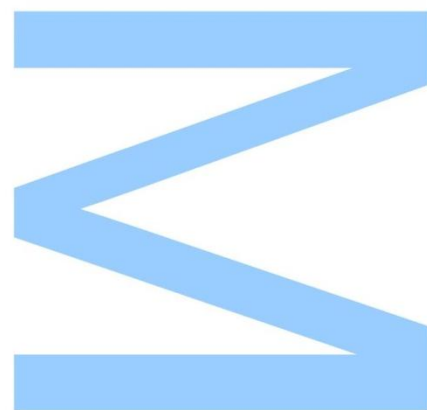
2013/2014

Orientador

Hélder Durão, Director do Laboratório de Águas e Efluentes, IDIT

Coorientador

Carlos Pereira, Professor Auxiliar, FCUP





Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____

[Signature]

[Signature]

[Signature]

Agradecimentos

Este trabalho, no âmbito do estágio curricular do Mestrado em Química, foi desenvolvido no LAE, Laboratório de Águas e Efluentes do Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica, IDIT, em Santa Maria da Feira.

Os meus sinceros agradecimentos a todos os envolvidos nesta parceria para que tornassem possível a realização do meu trabalho nesta área de investigação.

De todos os agradecimentos, o maior deles devo ao Eng.º Hélder Durão, o meu orientador no IDIT, pela enorme disponibilidade e ajuda que sempre me prestou, abdicando muito do seu tempo para me acompanhar em todas as fases do meu trabalho. Foi uma ajuda preciosa em todos estes meses de trabalho.

Deixo também um grande obrigado a todo o pessoal no laboratório e restantes funcionários do IDIT que sempre me ajudaram e me receberam com o maior carinho.

Um obrigado ao Prof. Carlos Pereira pelo acompanhamento do trabalho ao longo destes meses e pela ajuda prestada.

E, um agradecimento à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto pela enorme qualidade no ensino aos seus estudantes e pelo incentivo que dá aos mesmos para mostrarem as suas capacidades daquilo que aprenderam fora de portas, ou seja, no mundo do trabalho e honrando sempre o nome de Ciências.

Por fim, mas não menos importante, senão o mais importante de todos, um enorme agradecimento aos meus pais, pois sem eles todo este meu percurso académico não teria sido possível concretizar. Muito Obrigada por todo o vosso esforço, empenho e por acreditarem sempre em mim, dando-me a força necessária para seguir sempre em frente sem medos.

Resumo

As lamas são um produto do tratamento de águas residuais, provenientes da acumulação dos materiais em suspensão no efluente, geralmente transformados pela ação de microrganismos em função durante o tratamento.

As lamas provenientes das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) são geradas em quantidades significativas e constituem geralmente um problema em termos do seu destino final. No entanto, quando corretamente geridas, as lamas podem representar um importante recurso renovável. Caracterizam-se por apresentarem um elevado teor de humidade, de matéria orgânica, nutrientes e potencialmente metais pesados.

Neste trabalho foram implementados métodos de digestão ácida para determinação de metais pesados, como o cádmio, cobre, ferro, chumbo e zinco, com vista à validação desses mesmos métodos para uma análise posterior por espectrofotometria de absorção atómica por chama (EAA).

Neste trabalho foram utilizados quatro materiais de referência certificados e, posteriormente algumas amostras de lamas, previamente secas em estufa antes de sofrerem digestão ácida por microondas doméstico, método que se pretendeu validar, em cápsulas de Teflon.

Procedeu-se ainda à digestão de amostras de materiais de referência certificados num digestor de microondas Anton Paar Multiwave e pelo método convencional para comparação da eficiência do método em estudo.

Com este trabalho, conseguiu-se obter resultados satisfatórios na determinação dos metais em análise, mostrando que, na generalidade, a potência de 154 W e um tempo de exposição de 30 segundos, foi suficiente na digestão dos materiais, obtendo assim percentagens de recuperação entre os 84%-128%. Na determinação do ferro, só foi possível obter bons resultados usando uma potência de 405 W e um tempo de exposição de 70 segundos.

Palavras-chave: Cádmio; cobre; chumbo; ferro; zinco; materiais de referência certificados; lamas de ETAR; digestão ácida; ácido nítrico; digestão por micro-ondas; digestão por via húmida; espectrofotometria de absorção atómica por chama

Abstract

Sludges are an inevitable product of the treatment of waste waters, from the accumulation of products in suspension in the effluent, usually transformed due to the action of microorganisms during treatment.

Those coming from Stations of Waste Waters Treatment are generated in significant quantities and generally are a problem in terms of its final destination. However, when properly managed, sludges may represent an important renewable resource. It is characterized by presenting high humidity content, organic matter, nutrients and potentially heavy metals.

In the present work, acid digestion methods for the determination of heavy metals such as cadmium, copper, iron, lead and zinc, for validation of those methods for further analysis by flame atomic absorption spectrophotometry have been implemented.

Four certified reference materials were used in this study, and subsequently some samples of sludge, previously dried in an oven before suffering domestic microwave acid digestion, method that was intended to validate, in Teflon capsules.

In this work was also performed the certified reference materials sample digestion in an Anton Paar Multiwave microwave and conventional method for the comparison of the efficiency of the method under study.

With this work, we were able to obtain satisfactory results in the determination of metals in analysis, showing that, in most cases, the power of 154 W and an exposure time of 30 seconds, was sufficient in the digestion of materials, thus obtaining recovery rates among the 84% -128%. In the determination of iron, it was only possible to obtain good results using a power of 405 W and an exposure time of 70 seconds.

Keywords: Cadmium; copper; lead; iron; zinc; certified reference materials; sewage sludges; acid digestion; nitric acid; microwave digestion; wet digestion; flame atomic absorption spectrophotometry

Índice

1. Apresentação do IDIT.....	1
2. Introdução.....	3
2.1. Digestão ácida assistida por micro-ondas.....	4
2.2. Bombas de digestão.....	5
2.3. Espectrofotometria de Absorção Atómica.....	7
2.3.1. Instrumentação.....	8
2.3.1.1. Fonte.....	8
2.3.1.2. Chopper.....	10
2.3.1.3. Fontes de atomização.....	10
2.3.1.4. Características da chama.....	12
2.3.1.5. Monocromador.....	13
2.3.1.6. Detetor.....	13
2.3.2. Correção da linha de base.....	14
2.3.2.1. Correção por lâmpada de deutério.....	14
2.4. Os Metais.....	16
2.4.1. Cádmio.....	16
2.4.2. Cobre.....	16
2.4.3. Chumbo.....	17
2.4.4. Ferro.....	17
2.4.5. Zinco.....	18
3. Procedimento Experimental.....	19
3.1. Material, reagentes e equipamento.....	19
3.2. Preparação das soluções padrão e de controlo.....	22
3.3. Digestão em micro-ondas doméstico.....	26
3.4. Digestão em micro-ondas Anton Paar Multiwave.....	29
3.5. Digestão por Método Convencional.....	31

3.6. Análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica.....	32
3.7. Validação de Métodos Analíticos.....	32
4. Resultados.....	35
4.1. Estudo da potência efetiva do micro-ondas.....	35
4.2. Determinação dos LD e LQ.....	37
4.3. Determinação dos metais.....	42
4.4. Determinação de outros metais.....	72
4.5. Determinação de metais em amostras de lamas.....	73
4.6. Ensaio interlaboratorial RELACRE.....	76
5. Conclusão.....	77
6. Referências.....	79
7. Anexos.....	85

Lista de tabelas

Tabela 1 –	Condições de temperatura na mistura de gases.....	11
Tabela 2 –	Lista de material utilizado no laboratório	19
Tabela 3 –	Lista de reagentes usados.....	20
Tabela 4 –	Lista do equipamento e acessórios utilizados.....	21
Tabela 5 –	Preparação das soluções padrão de cádmio.....	22
Tabela 6 –	Preparação das soluções padrão de cobre.....	22
Tabela 7 –	Preparação das soluções padrão de chumbo.....	23
Tabela 8 –	Preparação das soluções padrão de ferro.....	23
Tabela 9 –	Preparação das soluções padrão de zinco.....	24
Tabela 10 –	Preparação das soluções de controlo dos catiões metálicos de Cd, Cu, Pb, Fe e Zn	24
Tabela 11 –	Condições de potência efetiva utilizadas e respetivos tempos de exposição em micro-ondas doméstico.....	27
Tabela 12 –	Condições de potência nominal utilizadas e respetivos tempos de exposição num digestor Anton Paar Multiwave.....	29
Tabela 13 –	Condições da EAA por chama na determinação do Cd, Cu, Pb, Fe e Zn.....	32
Tabela 14 –	Determinação das potências efetivas do micro-ondas utilizado no dia 27/02/14.....	35
Tabela 15 –	Determinação das potências efetivas do micro-ondas utilizado no dia 05/03/14.....	36
Tabela 16 –	Resultados obtidos para a determinação dos LD e LQ do cobre.....	37
Tabela 17 –	Resultados obtidos para a determinação dos LD e LQ do chumbo.....	38
Tabela 18 –	Resultados obtidos para a determinação dos LD e LQ do ferro.....	39
Tabela 19 –	Resultados obtidos para a determinação dos LD e LQ do zinco.....	40
Tabela 20 –	Valores de LQ dos diferentes metais analisados.....	41
Tabela 21 –	Cálculo dos limites aceitáveis em relação aos valores de referência... ..	42
Tabela 22 –	Resultados do CRM3 para o Cd.....	43
Tabela 23 –	Resultados obtidos pelo GBA para os CRM1, 3, 4 e 5 para Cd.....	44
Tabela 24 –	Resultados do CRM1 para o Cu.....	46
Tabela 25 –	Resultados do CRM3 para o Cu.....	47
Tabela 26 –	Resultados do CRM4 para o Cu.....	49
Tabela 27 –	Resultados do CRM5 para o Cu.....	50
Tabela 28 –	Resultados do CRM1 para o Pb.....	52
Tabela 29 –	Resultados do CRM3 para o Pb.....	54
Tabela 30 –	Resultados do CRM4 para o Pb.....	56
Tabela 31 –	Resultados do CRM5 para o Pb.....	58
Tabela 32 –	Resultados do CRM1 para o Fe.....	60
Tabela 33 –	Resultados do CRM4 para o Fe.....	62
Tabela 34 –	Resultados do CRM5 para o Fe.....	63
Tabela 35 –	Resultados do CRM1 para o Zn.....	65
Tabela 36 –	Resultados do CRM3 para o Zn.....	67
Tabela 37 –	Resultados do CRM4 para o Zn.....	69
Tabela 38 –	Resultados do CRM5 para o Zn.....	70
Tabela 39 –	Resultados do GBA dos CRM para o Cr.....	72
Tabela 40 –	Resultados do GBA dos CRM para o Ni.....	72
Tabela 41 –	Resultados das amostras de lamas para o Cu.....	73
Tabela 42 –	Resultados das amostras de lamas para o Zn.....	74
Tabela 43 –	Resultados das amostras de lamas para o Fe.....	75
Tabela 44 –	Resultados obtidos do ensaio interlaboratorial RELACRE.....	76
Tabela A.1 –	Dados relativos ao cálculo do erro relativo dos padrões de controlo do Cd.....	85

Tabela A.2 –	Dados relativos ao cálculo do erro relativo dos padrões de controlo do Cu.....	86
Tabela A.3 –	Dados relativos ao cálculo do erro relativo dos padrões de controlo do Pb.....	87
Tabela A.4 –	Dados relativos ao cálculo do erro relativo dos padrões de controlo do Fe.....	88
Tabela A.5 –	Dados relativos ao cálculo do erro relativo dos padrões de controlo do Zn.....	89
Tabela B.1 –	Retas de calibração obtidas para o Cd.....	90
Tabela B.2 –	Retas de calibração obtidas para o Cu.....	91
Tabela B.3 –	Retas de calibração obtidas para o Pb.....	93
Tabela B.4 –	Retas de calibração obtidas para o Fe.....	95
Tabela B.5 –	Retas de calibração obtidas para o Zn.....	97
Tabela C.1 –	Dados relativos ao controlo do declive e do coeficiente de correlação do Cd.....	99
Tabela C.2 –	Dados relativos ao controlo do declive e do coeficiente de correlação do Cu.....	100
Tabela C.3 –	Dados relativos ao controlo do declive e do coeficiente de correlação do Pb.....	101
Tabela C.4 –	Dados relativos ao controlo do declive e do coeficiente de correlação do Fe.....	102
Tabela C.5 –	Dados relativos ao controlo do declive e do coeficiente de correlação do Zn.....	103

Lista de figuras

Figura 1 –	Fotografia do edifício do IDIT.....	1
Figura 2 –	Bombas de digestão de PTFE da PARR.....	5
Figura 3 –	Fotografia do Espectrofotómetro de Absorção Atómica AAnalyst 300 utilizado no laboratório.....	7
Figura 4 –	Representação esquemática dos diferentes componentes do espectrofotómetro de absorção atómica.....	8
Figura 5 –	Largura das bandas da lâmpada de cátodo oco.....	9
Figura 6 –	Esquema da constituição da lâmpada de cátodo oco.....	9
Figura 7 –	Esquema do funcionamento do Chopper.....	10
Figura 8 –	Representação esquemática do atomizador de chama.....	11
Figura 9 –	Representação esquemática das diferentes partes características da chama.....	12
Figura 10 –	Representação esquemática dos constituintes principais de um monocromador.....	13
Figura 11 –	Representação esquemática dos componentes do espectrofotómetro com a correção por lâmpada de deutério.....	14
Figura 12 –	Bandas obtidas na determinação do sinal do analito.....	15
Figura 13 –	Micro-ondas doméstico utilizado no laboratório.....	26
Figura 14 –	Materiais de referência certificados analisados.....	26
Figura 15 –	Amostras digeridas em micro-ondas doméstico.....	28
Figura 16 –	Digestor de micro-ondas Anton Paar Multiwave.....	29
Figura 17 –	Amostras digeridas num digestor Anton Paar Multiwave.....	30
Figura 18 –	Placa de aquecimento e gobelés usados.....	31
Figura 19 –	Gráfico da potência (W) em função da % de potência do micro-ondas..	36
Figura 20 –	Curva de calibração obtida para o cobre.....	37
Figura 21 –	Curva de calibração obtida para o chumbo.....	38
Figura 22 –	Curva de calibração obtida para o ferro.....	39
Figura 23 –	Curva de calibração obtida para o zinco.....	40
Figura 24 –	Gráfico das concentrações obtidas no CRM3 para o Cd.....	43
Figura 25 –	Valores de % de recuperação do CRM3 no Cd.....	44
Figura 26 –	Gráfico das concentrações obtidas no CRM1 para o Cu.....	45
Figura 27 –	Gráfico das concentrações obtidas no CRM3 para o Cu.....	46
Figura 28 –	Gráfico das concentrações obtidas no CRM4 para o Cu.....	48
Figura 29 –	Gráfico das concentrações obtidas no CRM5 para o Cu.....	49
Figura 30 –	Valores de % de recuperação dos CRM no Cu.....	51
Figura 31 –	Gráfico das concentrações obtidas no CRM1 para o Pb.....	52
Figura 32 –	Gráfico das concentrações obtidas no CRM3 para o Pb.....	53
Figura 33 –	Gráfico das concentrações obtidas no CRM4 para o Pb.....	55
Figura 34 –	Gráfico das concentrações obtidas no CRM5 para o Pb.....	56
Figura 35 –	Valores de % de recuperação dos CRM no Pb.....	59
Figura 36 –	Gráfico das concentrações obtidas no CRM1 para o Fe.....	60
Figura 37 –	Gráfico das concentrações obtidas no CRM4 para o Fe.....	61
Figura 38 –	Gráfico das concentrações obtidas no CRM5 para o Fe.....	63
Figura 39 –	Valores de % de recuperação dos CRM no Fe.....	64
Figura 40 –	Gráfico das concentrações obtidas no CRM1 para o Zn.....	65
Figura 41 –	Gráfico das concentrações obtidas no CRM3 para o Zn.....	66
Figura 42 –	Gráfico das concentrações obtidas no CRM4 para o Zn.....	68
Figura 43 –	Gráfico das concentrações obtidas no CRM5 para o Zn.....	69
Figura 44 –	Valores de % de recuperação dos CRM no Zn.....	71
Figura A.1 –	Gráfico do % erro relativo dos padrões de controlo do Cd.....	85
Figura A.2 –	Gráfico do % erro relativo dos padrões de controlo do Cu.....	86
Figura A.3 –	Gráfico do % erro relativo dos padrões de controlo do Pb.....	87

Figura A.4 –	Gráfico do % erro relativo dos padrões de controlo do Fe.....	88
Figura A.5 –	Gráfico do % erro relativo dos padrões de controlo do Zn.....	89
Figura C.1 –	Gráficos de controlo do declive (A) e do coeficiente de correlação (B) do Cd.....	99
Figura C.2 –	Gráficos de controlo do declive (A) e do coeficiente de correlação (B) do Cu.....	100
Figura C.3 –	Gráficos de controlo do declive (A) e do coeficiente de correlação (B) do Pb.....	101
Figura C.4 –	Gráficos de controlo do declive (A) e do coeficiente de correlação (B) do Fe.....	102
Figura C.5 –	Gráficos de controlo do declive (A) e do coeficiente de correlação (B) do Zn.....	103
Figura D.1 –	Amostras digeridas em micro-ondas doméstico.....	104
Figura D.2 –	Amostras digeridas em micro-ondas doméstico.....	105

Lista de abreviaturas e de símbolos

Abs – Absorvância

APA – Agência Portuguesa do Ambiente

CEA – Centro de Estudos Ambientais

C – Concentração

CRM – Certified Reference Material

CV – Coeficiente de Variação

EAA – Espectrometria de Absorção Atómica

EPA – Environmental Protection Agency

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

GBA – Gesellschaft für BioAnalytik MBH

IDIT – Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica

LAE – Laboratório de Águas e Efluentes

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

m – massa pesada

MM – Massa Molecular

PTFE – Politetrafluoretileno

V – Volume

1. Apresentação do IDIT

O Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica, IDIT, é uma associação privada, de utilidade pública e sem fins lucrativos, promovendo, desde 1989, a introdução da inovação tecnológica no tecido empresarial envolvente, o aconselhamento e a resolução de problemas tecnológicos das empresas, sendo um dos seus associados, entre muitos, a Universidade do Porto.

O IDIT divide-se em várias áreas:

- Unidade de Tecnologias de Informação e Comunicação
- Unidade de Tecnologias Ambientais (constituída pelo LAE e pelo CEA)
- Unidade de Certificação Ambiental e Segurança Industrial
- Unidade de Formação
- Unidade de Projetos de I&DT e Contratos Industriais

Este projeto de estágio foi desenvolvido no LAE, Laboratório de Águas e Efluentes, que acumulou ao longo dos últimos 20 anos uma sólida experiência na caracterização e depuração de águas, em particular águas residuais, e conta já com uma série apreciável de intervenções na indústria, câmaras municipais e gabinetes de projeto.

As suas principais atividades focam-se na análise de águas, efetuando a caracterização de águas para consumo humano (superficiais e subterrâneas) averiguando a sua conformidade com a legislação em vigor, caracterização de águas residuais de origem industrial e análises físico-químicas em águas naturais, de consumo e residuais, bem como de lamas de ETAR e de resíduos.



Figura 1. Fotografia do edifício do IDIT.

2.Introdução

A disposição de lamas em aterros ou por incineração é uma opção viável, mas ambas as estratégias são caras e causam problemas ambientais. Por sua vez, a utilização de lamas de ETAR para uso agrícola é a melhor alternativa para o seu descarte, pois recicla nutrientes e matéria orgânica. No entanto, o uso de lamas como fertilizante pode representar uma ameaça potencial para o ambiente devido ao possível alto teor de metais pesados, um problema que pode ser agravado se os metais tóxicos são mobilizados no solo para serem absorvidos pelas plantas ou transportados em sistemas de drenagem de água [1], ameaçando assim a qualidade e as funções dos solos devido à sua persistência [2, 3]. Por isso, a determinação de elementos metálicos em lamas de ETAR é um tópico importante para as áreas da agricultura e ambiente [4].

Com o aumento da população e o rápido crescimento industrial, o problema da poluição ambiental tornou-se ainda mais crítico [5]. Níveis elevados de metais pesados em lamas, sedimentos e solos, podem ter efeitos negativos nos animais e na saúde humana podendo ser muito perigosos mesmo em concentrações baixas e, podem ser levados diretamente aos seres humanos e animais através da inalação de poeiras ou até mesmo através da sua entrada na cadeia alimentar, como resultado da contaminação de lençóis freáticos levando assim à posterior contaminação das fontes de água potável [3, 6]. O primeiro passo de uma ação de monitorização é determinar se a quantidade total do metal está acima dos limites de concentração estipulados pela legislação [7]. A rápida e exata determinação de metais pesados, levou ao desenvolvimento de vários métodos analíticos que envolvem a digestão da amostra até à escolha das técnicas instrumentais de análise mais adequadas, por forma a obter informações químicas exaustivas no mais curto período de tempo possível [8]. Desde que a Agência de Proteção Ambiental (EPA) recomendou o método assistido por micro-ondas com ácido nítrico para a destruição das ligações químicas existentes na matriz do material, de modo a libertar os catiões metálicos presentes na amostra, este processo tem sido bastante aplicado em lamas, solos e sedimentos [7].

2.1. Digestão ácida assistida por micro-ondas

As técnicas de dissolução por via húmida convencionais são muito lentas, e envolvem o aquecimento das amostras em soluções contendo ácidos ou misturas de ácidos num forno ou numa placa de aquecimento e por períodos extensos de tempo [9]. Estas técnicas são também suscetíveis à perda de analitos voláteis e de possíveis contaminações. Outros problemas associados a estas técnicas convencionais incluem, tédio, perigo devido ao uso de oxidantes fortes, digestão incompleta, a necessidade de grandes volumes de reagentes, constante supervisão e do uso de sistemas especiais de ventilação [10]. Um dos métodos mais comuns de digestão por via húmida, e em alternativa aos métodos convencionais, é a digestão assistida por micro-ondas. A aquisição em larga escala de fornos de micro-ondas domésticos durante os últimos 25 anos tem levado eventualmente à sua utilização em laboratórios químicos por todo o mundo. A tecnologia micro-ondas avançou até ao ponto de revolucionar a preparação da amostra química. Desde a primeira aplicação de um forno de micro-ondas para preparação de amostras em 1975, foram muitos os métodos de dissolução assistidos por micro-ondas a serem desenvolvidos [9]. Na digestão assistida por micro-ondas, a amostra é tratada com ácidos por um curto período de tempo, a uma temperatura elevada [6, 11], sendo efetuada num sistema fechado, apresenta certas vantagens relativamente a outros métodos de digestão, como por exemplo, menor probabilidade de contaminação (uma vez que o sistema está completamente selado); reduzida perda de solução ácida por volatilização, assim como de espécies metálicas voláteis; menor contaminação por catiões metálicos adsorvidos à superfície das paredes do recipiente de digestão, dado que os materiais de construção desses recipientes apresentam uma capacidade de adsorção metálica muito mais baixa do que o vidro, são resistentes ao ataque de ácidos, capazes de aguentar altas temperaturas e pressões tornando assim a digestão muito mais vigorosa e rápida, devem ainda ser pequenos o suficiente de modo a se poderem colocar vários ao mesmo tempo dentro do micro-ondas [12]; a energia proveniente da radiação micro-ondas é eficientemente controlada e programada automaticamente, o que contribui para uma melhor reprodutibilidade dos ensaios de digestão; e a possibilidade de digestão de várias amostras em simultâneo e, conseqüentemente, de automatização é também um aspeto relevante [13]. Apesar de todas as vantagens listadas, também existem desvantagens neste método: é recomendável que se usem apenas pequenas quantidades de amostra e é necessário atrasar a abertura dos recipientes devido à sua pressão interna ser muito elevada, por isso devem ser arrefecidos até à temperatura ambiente de modo a reduzir a pressão para níveis seguros, mantendo sempre sob ventilação [12].

2.2. Bombas de Digestão

O uso de bombas de digestão PTFE é uma escolha óbvia, não só devido à sua inércia relativamente a ácidos fortes e altas temperaturas, mas também porque é transparente à energia micro-ondas, permitindo que a energia flua diretamente para a amostra e ao mesmo tempo servindo como um isolante para restringir o fluxo de calor a partir da zona de reação. O Teflon, no entanto, tem duas características que o tornam um pouco menos do que perfeito para esta aplicação, e o utilizador que entender essas deficiências poderá minimizar os seus efeitos sobre o seu trabalho.

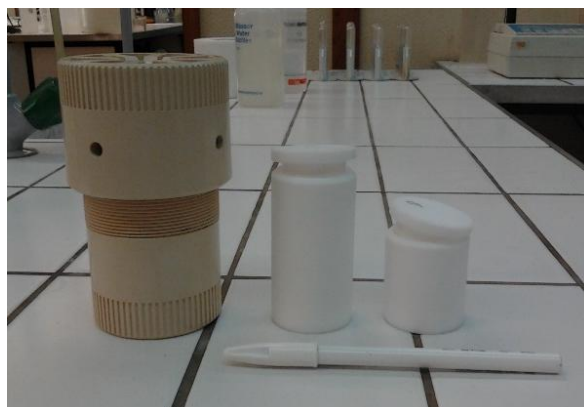


Figura 2. Bombas de digestão de PTFE da PARR: cápsula exterior (esq.); bomba de digestão de 45 mL (centro); bomba de digestão de 23 mL (dir.).

Primeiro, o Teflon tem uma tendência a distorcer-se sob pressão ou sob carga. Esta tendência está presente mesmo à temperatura ambiente e é acentuada a temperaturas mais elevadas. A temperaturas inferiores a 150 °C, a tendência para se distorcer será insignificante, mas com temperaturas acima de 150 °C, o efeito torna-se mais pronunciado, tornando-se mais difícil de o manter estável e pode resultar na deformação e, conseqüentemente, uma vida mais curta para os componentes de Teflon.

Em segundo lugar, o Teflon é um material poroso. Embora os materiais utilizados nas bombas minimizem os efeitos dessa porosidade, pode-se esperar ver a evidência de migração de vapor através da vedação da tampa e através da parede do próprio revestimento. As paredes grossas e a eficaz vedação do O-ring utilizado nestas bombas também ajudam a ultrapassar estas propriedades indesejáveis [14].

Enquanto centenas destas bombas são utilizadas de forma segura e rotineira com uma variedade de meios de digestão, é possível criar condições sob as quais estas bombas possam ventilar inesperadamente. Incidentes deste tipo são normalmente

causados por uma falha do operador em reconhecer um ou mais dos seguintes potenciais riscos:

- Temperatura excessiva: quando uma bomba é sobreaquecida, existem dois fatores importantes a considerar: (1) a pressão de vapor dos materiais na bomba aumenta dramaticamente com a temperatura e (2) a resistência dos materiais a partir dos quais a bomba é feita é reduzida, se a bomba é aquecida acima do seu limite de temperatura máxima¹.
- Pressão excessiva: pode ser produzida não somente por sobreaquecimento, como mencionado acima, mas também a partir de reações descontroladas, do vapor a alta pressão, uso de materiais explosivos ou da sobrecarga da bomba de digestão.
- Carga excessiva: quando os materiais orgânicos são tratados nestas bombas podem libertar gases, bem como calor. Uma vez que o revestimento de Teflon é um excelente isolante térmico, o calor interno será traduzido em temperaturas e pressões internas mais elevadas. Os limites de carga prescritos para estas bombas são propositadamente conservadores de modo a assegurar que a energia libertada a partir da amostra não sobrecarregue a bomba de digestão.
- Materiais explosivos: os compostos que contêm o grupo nitro, são produzidos quando o ácido nítrico reage com certos materiais orgânicos, podendo ter propriedades explosivas capazes de destruir a bomba, mesmo quando presentes em quantidades bem dentro dos limites de carga recomendados. O ácido perclórico não deve ser utilizado nestas bombas.

¹ O sobreaquecimento pode acontecer através do aumento do tempo de aquecimento num forno de micro-ondas acima do limite recomendado, ou por falta de atenção do operador ou por descuido. O tempo de aquecimento para estas bombas nunca deve exceder então os 6 ou 8 minutos. A bomba deve ser completamente arrefecida antes de tentar remover a tampa. Este é um processo lento que pode demorar 30 minutos, devido à natureza isoladora do material. Recomenda-se que a bomba permaneça no forno de micro-ondas após a digestão com uma duração igual ao tempo de digestão para permitir que a pressão interna diminua de forma significativa antes de ser manuseada, de modo a prevenir também os vapores nitrosos, que são altamente carcinogénicos [15].

2.3. Espectrofotometria de Absorção Atômica

A Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) é uma das técnicas mais utilizadas para efetuar a determinação quantitativa de metais [16]. É uma técnica analítica bastante útil na determinação de metais vestigiais devido à sua elevada especificidade. Contudo, apresenta limitações na deteção, muitas vezes devido à presença de sólidos dissolvidos [17].

A análise através de espectroscopia atômica, nomeadamente a absorção atômica com atomização por chama, requer assim que a amostra se apresente na forma de uma solução aquosa diluída, em geral obtida após filtração, decantação ou centrifugação dos resíduos [13, 18].

Na Figura 3 encontra-se uma fotografia do equipamento usado no laboratório para a análise dos metais.



Figura 3. Fotografia do Espectrofotômetro de Absorção Atômica AAAnalyst 300 utilizado no laboratório.

É uma técnica de análise quantitativa que consiste em determinar a presença e quantidade de um determinado metal numa solução, usando como princípio a absorção de radiação ultravioleta pelos átomos no seu estado atômico livre.

Os electrões sofrem um salto quântico depois de devidamente excitados, por uma fonte de energia, na forma de chama por combinação de dois gases, por exemplo, o acetileno e, como comburente pode ser usado o ar ou o óxido nitroso (N_2O). No caso da espectrometria de absorção atômica por chama, devolvem a energia recebida para o meio, voltando assim para a sua camada orbital de origem.

A energia emitida pela lâmpada só pode ser absorvida pelos átomos do elemento da lâmpada em questão, pois como os saltos de energia dos elétrons estão quantizados, só os que correspondem ao material da lâmpada é que podem absorver essa energia.

Sendo a absorção atômica regida pela Lei de Lambert-Beer, a resposta obtida será linear.

$$(A = C * l * \epsilon) \quad (1)$$

Onde **A** é a absorvância (adimensional), **C** é a concentração da espécie em solução (mol m^{-3} , no SI), **l** é a distância percorrida pela radiação através da solução (m, no SI), **ϵ** é o coeficiente de absorvidade molar da espécie em estudo ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$, no SI).

2.3.1. Instrumentação

Na Figura 4 encontra-se a representação esquemática dos diferentes componentes do espectrofotômetro de absorção atômica.

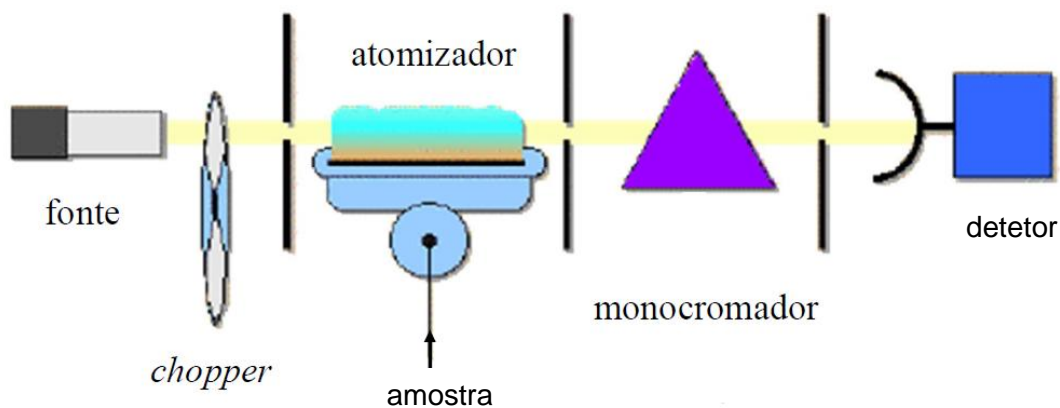


Figura 4. Representação esquemática dos diferentes componentes do espectrofotômetro de absorção atômica [19].

2.3.1.1. Fonte

Em Espectrometria de Absorção Atômica podem ser usadas dois tipos de fontes de radiação: lâmpada de cátodo oco ou lâmpada de descarga sem elétrodos. Neste trabalho, a fonte usada a lâmpada de cátodo oco.

○ **Lâmpada de cátodo oco**

Não se pode usar uma fonte de radiação policromática porque a banda monocromática que se consegue obter por aplicação do monocromador é muito mais larga do que as da emissão ou absorção atômica.

As lâmpadas de cátodo oco operam a temperatura e pressão não muito elevadas, pelo que se obtém uma linha espectral muito estreita (Figura 5), reduzindo o efeito de interferência de outros elementos [19].

É constituída por dois elétrodos que se encontram no interior de uma ampola de vidro contendo um gás inerte, como o árgon ou o néon (Figura 6) [19].

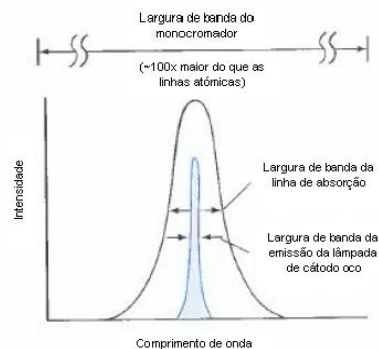


Figura 5. Largura das bandas da lâmpada de cátodo oco [19].

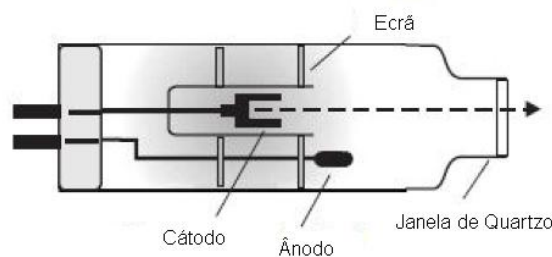


Figura 6. Esquema da constituição da lâmpada de cátodo oco [19].

É uma fonte de radiação cujo espectro de emissão é de riscas e que são específicas do elemento metálico usado na construção do cátodo.

Quando se aplica uma diferença de potencial entre os dois elétrodos (~500 V), o gás inerte é excitado e desloca-se em direção ao cátodo. Os átomos de metal são então ejetados da superfície do cátodo e excitados por bombardeamento repetido pelo gás inerte. Quando relaxa, emite radiação de riscas específicas das transições eletrónicas que ocorrem no átomo do elemento usado.

Geralmente é necessária uma lâmpada para cada elemento, todavia existem lâmpadas de cátodo oco constituídas por múltiplos elementos (lâmpadas combinadas), mas o seu número é limitado e, nem todos os metais são adequados para fabricar cátodos, pois o metal pode não ser um bom condutor [19].

2.3.1.2. Chopper

As fontes de radiação devem ser moduladas para fornecer um meio de separar as radiações emitidas pela lâmpada e ignorar as resultantes da emissão da amostra, por isso o chopper funciona como um modulador de sinal usado para:

- Modular a radiação emitida;
- Dar duas orientações distintas à radiação emitida.

Este procedimento permite assim corrigir as alterações da potência (ou intensidade) da fonte de radiação e da resposta do detetor ao longo do tempo e do comprimento de onda, permitindo a discriminação entre o sinal da absorção e o sinal de emissão (Figura 7) [20].

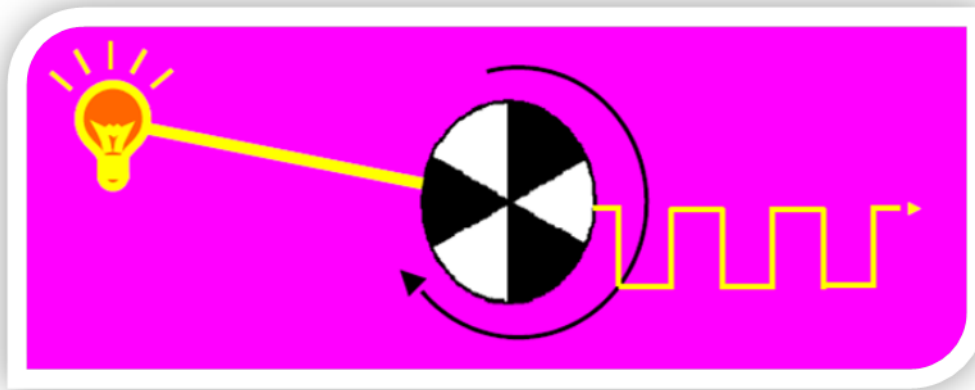


Figura 7. Esquema do funcionamento do Chopper [20].

2.3.1.3. Fontes de Atomização

Para que se possa quantificar um determinado metal numa amostra, é preciso converter essa mesma amostra em átomos livres. Podem ser usados três procedimentos:

- Atomização por chama: queimador usado em amostras líquidas e gasosas;
- Atomização sem chama: câmara de grafite usada em amostras sólidas e líquidas;
- Atomização por plasma acoplado por indução.

Neste trabalho foi usada a atomização por chama pelo que se vai falar um pouco de como funciona.

➤ Atomização por chama

Um atomizador de chama tem um queimador longo e estreito que serve de percurso ótico da radiação em contacto com a amostra. A amostra, sob a forma de uma solução, é introduzida por aspiração no atomizador através do nebulizador, que converte a solução num aerossol (Figura 8).



Figura 8. Representação esquemática do atomizador de chama [19].

As partículas de maior dimensão são rejeitadas e conduzidas para o exterior, enquanto as de menor dimensão são encaminhadas para a câmara de mistura, onde se combinam com o carburante antes de atingir a chama.

O gás de combustão mais vulgar é o acetileno. Usa-se ar ou N_2O como oxidante, sendo o N_2O aquele que produz uma chama mais quente (Tabela 1), mas dá em geral origem a uma chama com mais ruído.

Tabela 1. Condições de temperatura na mistura de gases [19, 21].

Mistura	Temperatura (°C)
C_2H_2 / Ar	2100 – 2400
C_2H_2 / N_2O	2600 - 2800

A atomização com chama fornece uma resposta estável para concentrações da ordem dos ppm para a maioria dos metais.

É um método dinâmico onde há consumo contínuo de amostra (o volume de amostra é apreciável > 1 mL). Quando a amostra aspirada é líquida, cada ensaio necessita de cerca de 5 mL, sendo influenciado por parâmetros físicos da amostra:

- Viscosidade: a eficiência da atomização aumenta com a diminuição da viscosidade.
- Tensão superficial: os solventes orgânicos com tensão superficial inferior à da água são excelentes solventes para a espectroscopia de absorção atômica porque formam preferencialmente aerossóis constituídos por partículas de pequena dimensão, o que leva ao aumento da eficiência da atomização.
- Fluxo: o uso de solventes orgânicos com tensão superficial baixa, fazem com que o fluxo aumente levando a um aumento da eficiência da atomização.

2.3.1.4. Caraterísticas da chama

A região intermédia da chama é rica em átomos livres, sendo a localização preferencial para se proceder à medição da absorção atômica. A zona mais quente da chama encontra-se a cerca de 2-3 cm acima da zona de combustão primária (Figura 9).

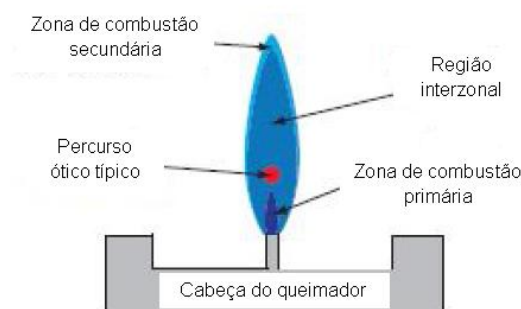


Figura 9. Representação esquemática das diferentes partes caraterísticas da chama [19].

São dois os processos que afetam a concentração dos átomos livres na chama:

- Quanto mais tempo o analito permanecer na chama (tempo de residência) maior será a eficiência da atomização. A produção de átomos livres aumenta com a altura da chama.
- O aumento do tempo de residência dos átomos livres na chama aumenta a probabilidade dos átomos reagirem com o oxigénio, formando óxidos [19].

2.3.1.5. Monocromador

A separação da radiação monocromática a partir da radiação policromática é conseguida a partir de um dispositivo ótico designado por monocromador (Figura 10).

É constituído, fundamentalmente, por duas fendas e um dispositivo ótico (rede de difração ou prisma) que permite a decomposição da radiação policromática em monocromática, necessária para resolver o espectro de riscas. Os prismas já não são usados em equipamentos modernos [20].

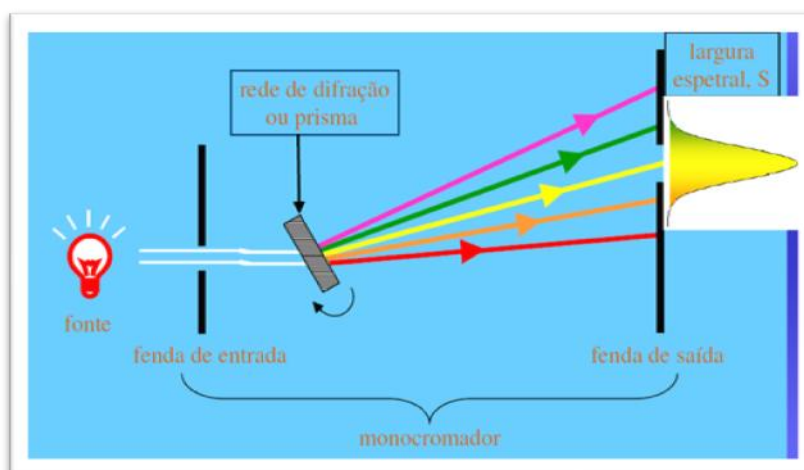


Figura 10. Representação esquemática dos constituintes principais de um monocromador [20].

O monocromador presente no equipamento utilizado apresenta um intervalo de comprimento de onda entre os 185 nm e os 860 nm e uma largura de banda espectral que pode ser de 0,2 nm, 0,7 nm ou de 2,0 nm.

2.3.1.6. Detetor

O detetor típico é o fotomultiplicador que apresenta um intervalo de comprimento de onda entre os 150 nm e os 1000 nm, sendo o detetor do equipamento usado deste tipo.

O detetor converte a potência (ou intensidade) de radiação que o atinge num sinal mensurável, como por exemplo um sinal elétrico.

Conhecem-se vários detetores, mas todos se baseiam direta ou indiretamente no princípio do efeito fotoelétrico, ou seja, o detetor, quando atingido por fotões, emite eletrões. São portanto detetores de fotões [20].

2.3.2. Correção da Linha de Base (*background correction*)

A correção da linha de base é necessária para distinguir a contribuição do analito no sinal espectroscópico medido, que contém ainda outras contribuições, como por exemplo a absorção, emissão e dispersão provocada pela matriz da amostra ou pela fonte de atomização. Existem vários procedimentos de correção da linha de base:

- Modulação da Fonte de Emissão;
- Correção por Lâmpada de Deutério;
- Correção por Efeito de Zeeman.

Neste trabalho foi utilizado o método de correção por lâmpada de deutério.

2.3.2.1. Correção por Lâmpada de Deutério

É um método de correção contínuo da fonte, a amostra é atravessada alternadamente pelos feixes da lâmpada de cátodo oco e da lâmpada de deutério (Figura 11).

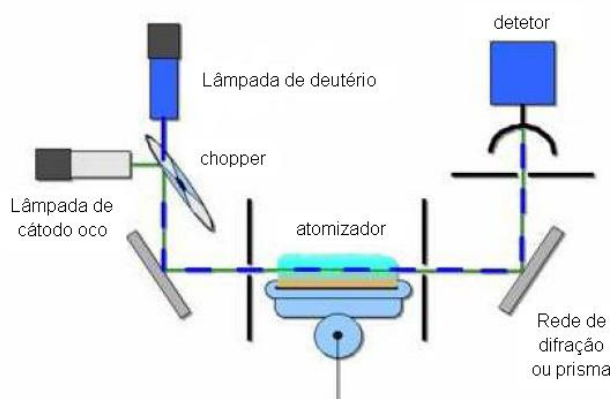


Figura 11. Representação esquemática dos componentes do espectrofotômetro com a correção por lâmpada de deutério [19].

A banda espectral proveniente da lâmpada de deutério tem uma largura muito mais elevada do que a da risca da lâmpada de cátodo oco [19].

Ao alternar as medições das duas fontes de luz, a absorção total (absorção dos átomos do analito mais a da correção de fundo) é medida com a luz específica da lâmpada de cátodo oco e a correção de fundo é medida com a luz da lâmpada de deutério. Subtraindo-se a medição da correção de fundo à medição da absorção total dá-nos a medição da absorção dos átomos do analito, que é o que se pretende determinar (Figura 12).

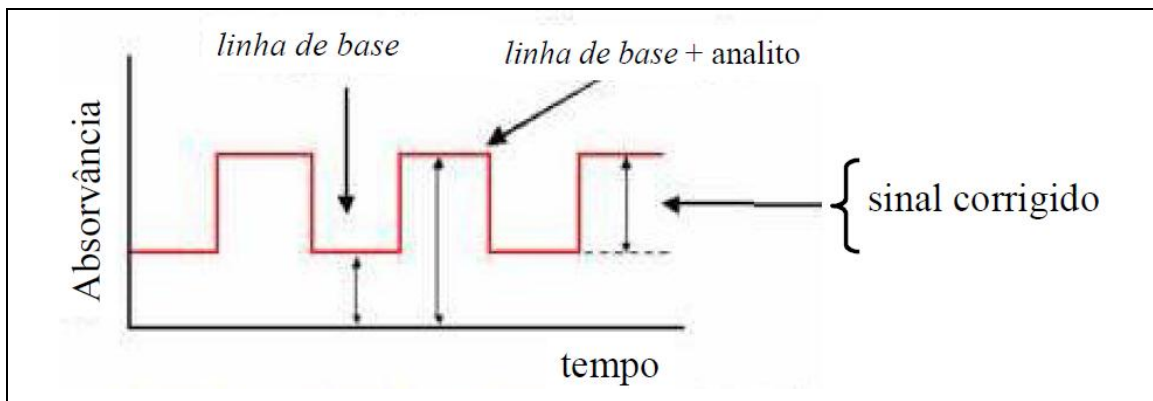


Figura 12. Bandas obtidas na determinação do sinal do analito [19].

Mas existem certas limitações na correção [21]:

- A linha de base pode variar com a posição da fonte de atomização, por isso deve haver um bom alinhamento das lâmpadas;
- São necessárias duas fontes contínuas, de modo a cobrir todo o intervalo de comprimento de onda, pois a intensidade de radiação emitida pela lâmpada de deutério não é adequada acima de 350 nm.
- Requer que as intensidades das fontes primária e contínua sejam similares.

2.4. Os Metais

Os metais pesados determinados são alguns dos mais preocupantes a nível ambiental, como o Cd, Cu, Fe, Pb e Zn e, o primeiro passo a ser dado foi a validação do método de digestão usando materiais de referência certificados.

2.4.1. Cádmiio (Cd)

O cádmio é um metal pesado neurotóxico e nefrotóxico, mesmo em níveis vestigiais, tanto em humanos como em animais e em plantas [16], sendo por isso que a Autoridade Europeia de Segurança Alimentar definiu o valor de 2,5 µg/kg de peso corporal, como uma ingestão tolerável de cádmio por semana para o organismo humano [22].

As principais fontes para a presença de Cd no solo e nas águas são a queima de combustíveis fósseis e a incineração de lixo municipal. A aplicação de certos fertilizantes no solo destinado ao cultivo de alimentos pode aumentar o nível de cádmio que, por sua vez, causa um aumento no nível deste elemento nos produtos cultivados. O cádmio não é encontrado em quantidades preocupantes na água, contudo esta pode ser contaminada quando flui através de tubagens revestidas com materiais que contêm este metal ou quando entra em contato com lixos químicos [23].

Os efeitos a curto prazo provocados nas pessoas através da exposição por inalação consistem principalmente em efeitos ao nível pulmonar, como por exemplo irritação pulmonar. A inalação ou exposição oral a longo prazo leva à acumulação nos rins e outros órgãos [23]. Muitos estudos evidenciam também que a exposição a níveis baixos de Cd a longo prazo pode ser atribuída a um aumento do risco de cancro [16, 24].

Pela legislação portuguesa o valor limite de concentração de cádmio nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola é de 20 mg/kg de matéria seca e o valor limite nos solos é de 4 mg/kg de matéria seca [25].

2.4.2. Cobre (Cu)

O cobre é um elemento vestigial essencial ao corpo humano e mamíferos de grande porte e também para várias plantas. É um antioxidante poderoso, que atua no corpo para remover os radicais livres e prevenir danos estruturais ao nível das células,

participando no processo de fixação do ferro na hemoglobina do sangue. Grandes concentrações são encontradas no cérebro e fígado [24].

Contudo, é tóxico acima dos limites causando irritação do nariz e garganta, náuseas, vômitos, diarreia e danos no fígado e rins. A toma diária recomendada de Cu é de 2 mg e tem efeitos tóxicos acima de 10 mg [24].

Pela legislação portuguesa o valor limite de concentração de cobre nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola é de 1000 mg/kg de matéria seca e o valor limite nos solos é de 200 mg/kg de matéria seca [25].

2.4.3. Chumbo (Pb)

O chumbo é um dos elementos mais tóxicos e apresenta efeito acumulativo, que pode provocar diversas doenças e é um dos mais importantes e vastos poluentes distribuídos pelo ambiente [26]. É extremamente perigoso quando absorvido pelo organismo através dos alimentos, do ar ou da água, mesmo em quantidades baixas, por isso a ingestão máxima diária deve ser de 1,0 µg/g. Pode causar danos nos rins, no cérebro, aumento da pressão arterial, alterações do sistema nervoso e outros [16]. Por isso, existem várias ações para prevenir contaminações da água e dos solos, de modo a que materiais que contenham chumbo sejam reciclados e tentando minimizar as contaminações provenientes das emissões e efluentes geradas aquando desse processo de reciclagem.

Pela legislação portuguesa o valor limite de concentração de chumbo nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola é de 750 mg/kg de matéria seca e o valor limite nos solos é de 450 mg/kg de matéria seca [25].

2.4.4. Ferro (Fe)

O ferro encontra-se em praticamente todos os seres vivos e cumpre numerosas e variadas funções no nosso organismo, como por exemplo, o transporte e o armazenamento de oxigénio no sangue, mas em excesso é tóxico. Quando se encontra em níveis normais, os mecanismos antioxidantes do nosso organismo conseguem controlar este processo. Torna-se tóxico acima dos 20 mg/kg de massa corporal e a partir de 60 mg/kg é considerado letal. O nível máximo de ingestão

tolerável para adultos é de 45 mg/dia e para crianças menores de 14 anos de idade é de 40 mg/dia. O envenenamento por ferro é denominado hemocromatose e o seu excesso acumula-se no fígado, provocando danos neste órgão, podendo também causar tonturas, fadiga e dores de cabeça [26].

Como o ferro apresenta valores de referência elevados, não existe nenhum valor limite da sua concentração estipulado na legislação portuguesa quer para os solos quer para as lamas.

2.4.5. Zinco (Zn)

O zinco é um elemento químico essencial para a vida: intervém no metabolismo de proteínas e ácidos nucleicos, estimula a atividade de mais de 100 enzimas, colabora no bom funcionamento do sistema imunológico, é necessário para a cicatrização dos ferimentos, intervém nas perceções do sabor e olfato e na síntese do ADN [27].

A ingestão diária recomendada de Zn é cerca de 10 mg. A deficiência de Zn pode provocar atrasos no crescimento, perda de cabelo, diarreia, apatia, cansaço e depressão, lesões oculares e de pele, amnésia, perda de apetite, perda de peso e aumento do tempo de cicatrização de ferimentos. Na agricultura, o Zn é usado como suplemento nutritivo para promover o crescimento das plantas, se bem que em valores superiores a 500 ppm, pode intervir na capacidade das plantas em absorver outros metais essenciais, tais como ferro e manganês. O solo apresenta em média 64 ppm de zinco [27].

Embora não seja considerado tóxico, existem certos sais de Zn cuja ingestão provoca náuseas e diarreia. A inalação de óxido de zinco pode provocar lesões nos pulmões e, de um modo geral, em todo o sistema respiratório [27].

Pela legislação portuguesa o valor limite de concentração de zinco nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola é de 2500 mg/kg de matéria seca e o valor limite nos solos é de 450 mg/kg de matéria seca [25].

3. Procedimento Experimental

3.1. Material, reagentes e equipamento

Na Tabela 2 encontra-se listado todo o material que foi utilizado durante o trabalho elaborado no laboratório.

Tabela 2. Lista de material utilizado no laboratório.

Material	V/mL	Incerteza/mL	Marca
Pratos de alumínio 56 e 72 mm diâmetro	—	—	WPAL-056-100 LABBOX WPAL-072-100 LABBOX
Papel de filtro 110mm	—	—	Filtres Fioroni Ashless filter paper
Papel de filtro 47mm	—	—	Fisherbrand MF200 Glass microfibres paper
Pipeta de Pasteur plástica graduada	3,0	—	PIPP-003-500 LABBOX
Tubos de ensaio c/ tampa de rosca	25	—	—
Frascos de plástico LDPE	30 e 50	—	VWR International
Material volumétrico	V/mL	Incerteza/mL	Marca
Proveta	100,0	±0,5	EM Techcolor W-Germany Hirshmann
Gobelés	100	—	LABBOX
Balões volumétricos	10,00	±0,04	Witeg Germany Diffico
	25,00	±0,04	Witeg Germany Diffico
	50,00	±0,06	Witeg Germany Diffico
	100,0	±0,1	Witeg Germany Diffico
	200,00	±0,15	EM Techcolor W-Germany
	1000,0	±0,4	Witeg Germany Diffico
Pipetas graduadas	2,00	±0,01	Witeg Germany Diffico
	5,00	±0,03	Witeg Germany Diffico
	10,0	±0,1	Linex
Pipetas volumétricas	1,000	±0,008	Witeg Germany Diffico
	2,00	±0,01	Witeg Germany Diffico
	5,000	±0,015	EM Techcolor W-Germany
	10,00	±0,02	Witeg Germany Diffico
	15,00	±0,03	Witeg Germany Diffico
	20,00	±0,03	Witeg Germany Diffico
	50,00	±0,05	Witeg Germany Diffico

Na Tabela 3 encontra-se listado todos os reagentes utilizados durante o trabalho elaborado no laboratório. A lista das frases R e S encontra-se no anexo E.

Tabela 3. Lista de reagentes usados.

Reagentes	MM/ g mol ⁻¹	CAS number	Frases R e S	Marca
Solução de 1:1 HCl (HCl ≈ 6N)	36,46	7647-01-0	R:34-37	Preparado no laboratório.
HCl conc. ≈ 37%				Fisher Scientific UK
Solução de 1:1 HNO₃	63,01	7697-37-2	R:8/35 S:1/2/23/26/36/45	Preparado no laboratório.
HNO₃ conc. ≥ 65%				Sigma-Aldrich Chem-Lab NV
CRM 1 (0506AQL01)	—	—	—	Aquacheck Dist. 307 G13
CRM 3 (0410REC01)	—	720-09-2	—	IMEP_21 EC JRC-IRMM
CRM 4 (0606AQC02)	—	—	—	Aquacheck Dist. 287 G13
CRM 5 (0406AQH01)	—	—	—	Aquacheck Dist. 327 G13
Ferro metálico pó 99% pureza	55,85	7439-89-6	S:3/9/14/49	Labsolve
Cobre metálico pó fino <63µm 99,7% pureza	63,55	7440-50-8	—	Merck
Nitrato de Chumbo Pb(NO₃)₂ 99,5% pureza	331,21	10099-74-8	R:20/22- 33/50/53/61/62 S: 45/53/60/61	Merck
Zinco metálico granulado 2mm 99,9% pureza	65,38	7440-66-6	R:15/17	Riedel-de Haën ACS
Solução padrão/controlo de Cd (Cd(NO₃)₂·4H₂O em HNO₃ 0,5mol/L) 1,000 ± 0,002 g.L⁻¹	308,51	10325-94-7	R:36-38/52/53 S:61	Panreac Química SA (sol. Padrão) Merck (sol. Controlo)
Solução controlo de Zn (Zn(NO₃)₂·6H₂O em HNO₃ 0,5mol/L) 1,000 ± 0,002 g.L⁻¹	297,53	10196-18-6	R:8/22/36-38	Panreac Química SA
Solução controlo de Pb (Pb(NO₃)₂ em HNO₃ 0,5mol/L) 1,000 ± 0,002 g.L⁻¹	331,21	10099-74-8	R: 20/22/33/36/38/50 /53/61/62 S:26	Panreac Química SA
Solução controlo de Cu (Cu(NO₃)₂·3H₂O em HNO₃ 0,5mol/L) 1,000 ± 0,002 g.L⁻¹	241,63	3251-23-8	R:22/36-38/50/53 S:26-36/61	Panreac Química SA
Solução controlo de Fe (Fe(NO₃)₃·9H₂O em HNO₃ 0,5mol/L) 1,000 ± 0,002 g.L⁻¹	403,95	7782-61-8	R:8-36/38 S:26	Merck

Na Tabela 4 encontra-se a lista do equipamento e acessórios utilizados durante o trabalho em laboratório.

Tabela 4. Lista do equipamento utilizado.

Equipamento e Acessórios	Marca	Modelo
Balança analítica	Sartorius Basic	B1205
Estufa	Venticell	MMM
Exsicador	—	—
Placa de aquecimento	Technostar	—
Micro-ondas doméstico	Worten	CRS (Concave Reflex System) Potência máx.1350W
Digestor Anton Paar Multiwave	PerkinElmer	—
Bombas de digestão	Parr Instruments	4781 (23mL) 4782 (45mL)
Espectrofotómetro de Absorção Atômica com atomizador por chama	PerkinElmer	AAAnalyst 300
Lâmpada de cátodo oco multielemento Cu, Fe, Mn, Zn	PerkinElmer	—
Lâmpada de cátodo oco Pb	PerkinElmer	—
Lâmpada de cátodo oco Cd	—	—

3.2. Preparação das soluções padrão e de controlo

- ❖ Preparação das soluções padrão usadas para o traçar da curva de calibração [28]. Os reagentes usados encontravam-se na sua forma sólida, exceto para o cádmio. Todos os volumes finais foram acertados com água desionizada.

Tabela 5. Preparação das soluções padrão de cádmio.

Soluções padrão de Cádmio (Cd)			
C (Sol. Stock) / mg.L⁻¹			
1000 ± 2			
V (pipetado Sol. Stock) / mL	V (HNO₃ conc.) / mL	V (final) / mL	C (Sol. Intermédia) / mg.L⁻¹
1,00	5,00	100,0	10,0 ± 0,1
V (pipetado Sol. Intermédia) / mL	V (HNO₃ conc.) / mL	V (final) / mL	C (Sol. Padrão) / mg.L⁻¹
1,00	5,00	100,0	0,100 ± 0,001
2,00			0,200 ± 0,002
3,00			0,300 ± 0,004
4,00			0,400 ± 0,005

Tabela 6. Preparação das soluções padrão de cobre.

Soluções padrão de Cobre (Cu)			
m (Cu metálico) / g	V (HNO₃ conc.) / mL	V (final) / mL	C (Sol. Stock) / mg.L⁻¹
0,1016	2,00	100,0	1016 ± 1
V (pipetado Sol. Stock) / mL	V (HNO₃ conc.) / mL	V (final) / mL	C (Sol. Intermédia) / mg.L⁻¹
50,00	5,00	1000,0	50,8 ± 0,1
V (pipetado Sol. Intermédia) / mL	V (HNO₃ conc.) / mL	V (final) / mL	C (Sol. Padrão) / mg.L⁻¹
1,00	5,00	100,0	0,508 ± 0,004
2,00			1,016 ± 0,006
3,00			1,52 ± 0,02
4,00			2,03 ± 0,02

Tabela 7. Preparação das soluções padrão de chumbo.

Soluções padrão de Chumbo (Pb)				
m (Pb(NO₃)₂) / g	V (HNO₃ conc.) / mL	V (solução 1:1 HNO₃) / mL	V (final) / mL	C (Sol. Stock) / mg.L⁻¹
0,1599	1,00	11,00	100,0	1000 ± 1
V (pipetado Sol. Stock) / mL	V (HNO₃ conc.) / mL	V (final) / mL		C (Sol. Intermédia) / mg.L⁻¹
20,00	5,00	1000,0		20,00 ± 0,04
V (pipetado Sol. Intermédia) / mL	V (HNO₃ conc.) / mL	V (final) / mL		C (Sol. Padrão) / mg.L⁻¹
2,50	5,00	100,0		0,500 ± 0,006
5,00				1,000 ± 0,004
7,50				1,50 ± 0,02
10,00				2,000 ± 0,006

Tabela 8. Preparação das soluções padrão de ferro.

Soluções padrão de Ferro (Fe)				
m (Fe metálico) / g	V (HNO₃ conc.) / mL	V (HCl 6M) / mL	V (final) / mL	C (Sol. Stock) / mg.L⁻¹
1,0004	2,50	20,00	1000,0	1000,0 ± 0,4
V (pipetado Sol. Stock) / mL	V (HNO₃ conc.) / mL	V (final) / mL		C (Sol. Intermédia) / mg.L⁻¹
10,00	5,00	100,0		100,0 ± 0,2
V (pipetado Sol. Intermédia) / mL	V (HNO₃ conc.) / mL	V (final) / mL		C (Sol. Padrão) / mg.L⁻¹
0,50	5,00	100,0		0,50 ± 0,01
1,00				1,00 ± 0,01
1,50				1,50 ± 0,01
2,00				2,00 ± 0,01

Tabela 9. Preparação das soluções padrão de zinco.

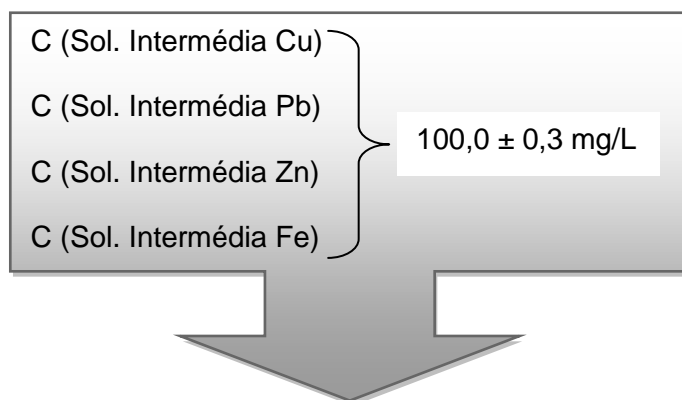
Soluções padrão de Zinco (Zn)			
m (Zn metálico) / g	V (solução 1:1 HCl) / mL	V (final) / mL	C (Sol. Stock) / mg.L⁻¹
0,1001	23,00	100,0	1001 ± 1
V (pipetado Sol. Stock) / mL	V (HNO₃ conc.) / mL	V (final) / mL	C (Sol. Intermédia) / mg.L⁻¹
10,00	5,00	100,0	100,1 ± 0,2
V (pipetado Sol. Intermédia) / mL	V (HNO₃ conc.) / mL	V (final) / mL	C (Sol. Padrão) / mg.L⁻¹
0,25	5,00	100,0	0,25 ± 0,01
0,50			0,50 ± 0,01
0,75			0,75 ± 0,01
1,00			1,00 ± 0,01

- ❖ Preparação das soluções intermédias de controlo de cada um dos catiões metálicos analisados [29]. As soluções de stock usadas encontravam-se já disponíveis no laboratório. Todos os volumes finais foram acertados com água desionizada.

Tabela 10. Preparação das soluções de controlo dos catiões metálicos de Cd, Cu, Pb, Fe e Zn.

Soluções de controlo dos catiões metálicos de Cd, Cu, Pb, Fe e Zn			
C (Sol. Stock) / mg.L⁻¹			
1000 ± 2			
V (pipetado Sol. Stock) / mL	V (HNO₃ conc.) / mL	V (final) / mL	C (Sol. Intermédias) Cu, Pb, Fe e Zn / mg.L⁻¹
10,00	5,00	100,0	100,0 ± 0,3
V (pipetado Sol. Stock) / mL	V (HNO₃ conc.) / mL	V (final) / mL	C (Sol. Intermédia) Cd / mg.L⁻¹
1,00	5,00	100,0	10,0 ± 0,1

- ❖ Preparação das soluções mistas (Cu, Pb, Fe e Zn) de controlo de 2,50 mg/L e 5,00 mg/L. Todos os volumes finais foram acertados com água desionizada.



V (pipetado Sol. Intermédia) / mL	V (final) / mL	C (Sol. Mista: Cu, Pb, Fe e Zn) / mg.L ⁻¹
5,00	200,0	2,50 ± 0,01
10,00		5,00 ± 0,02

3.3. Digestão em micro-ondas doméstico

Após uma aprofundada pesquisa bibliográfica, começou-se por proceder à otimização do processo de digestão em micro-ondas doméstico [4, 5, 15, 18, 30, 31] (Figura 13) de quatro materiais de referência (Figura 14), em bombas de digestão de PTFE [14].



Figura 13. Micro-ondas doméstico utilizado no laboratório.

Como o micro-ondas utilizado é de uso doméstico e, para garantir que a bomba de PTFE recebe toda a energia necessária à digestão e que se cumpre todos os cuidados de segurança, cada ciclo de digestão só foi efetuado com uma única bomba de PTFE.



Figura 14. Materiais de referência certificados analisados (da esq. para a dir.): CRM1, CRM3, CRM4 e CRM5.

O estudo avaliou o efeito da quantidade de amostra (com massas de 0,0500 g, 0,1000 g e 0,2000 g) e da natureza da amostra (CRM 1, CRM 3, CRM 4 e CRM 5) em diferentes condições de potência efetiva (25 W a 405 W) e de tempo de exposição (30 s a 70 s) como se encontra descrito na Tabela 11.

Tabela 11. Condições de potência efetiva utilizadas e respetivos tempos de exposição em micro-ondas doméstico.

		Tempo de exposição / s				
		30	40	50	60	70
Potência efetiva / W	25	✓				
	77	✓		✓	✓	✓
	154	✓	✓	✓		
	235	✓				
	312	✓				
	405				✓	✓

A todas as amostras foi adicionado 3,0 mL de HNO₃ concentrado. No fim da digestão, depois de arrefecer, o conteúdo da bomba foi transferido para um balão volumétrico de 50,00 mL e o volume foi completado com água desionizada. A solução foi deixada a repousar durante três noites antes de proceder à análise, seguindo o procedimento da EN 13346 [32]. Alguns exemplos de digestões, antes e depois da decantação, são mostrados nas imagens abaixo (Figura 15). As restantes imagens das digestões realizadas encontram-se no anexo D.

Foram também digeridas algumas amostras de lamas existentes no laboratório nas mesmas condições descritas anteriormente.

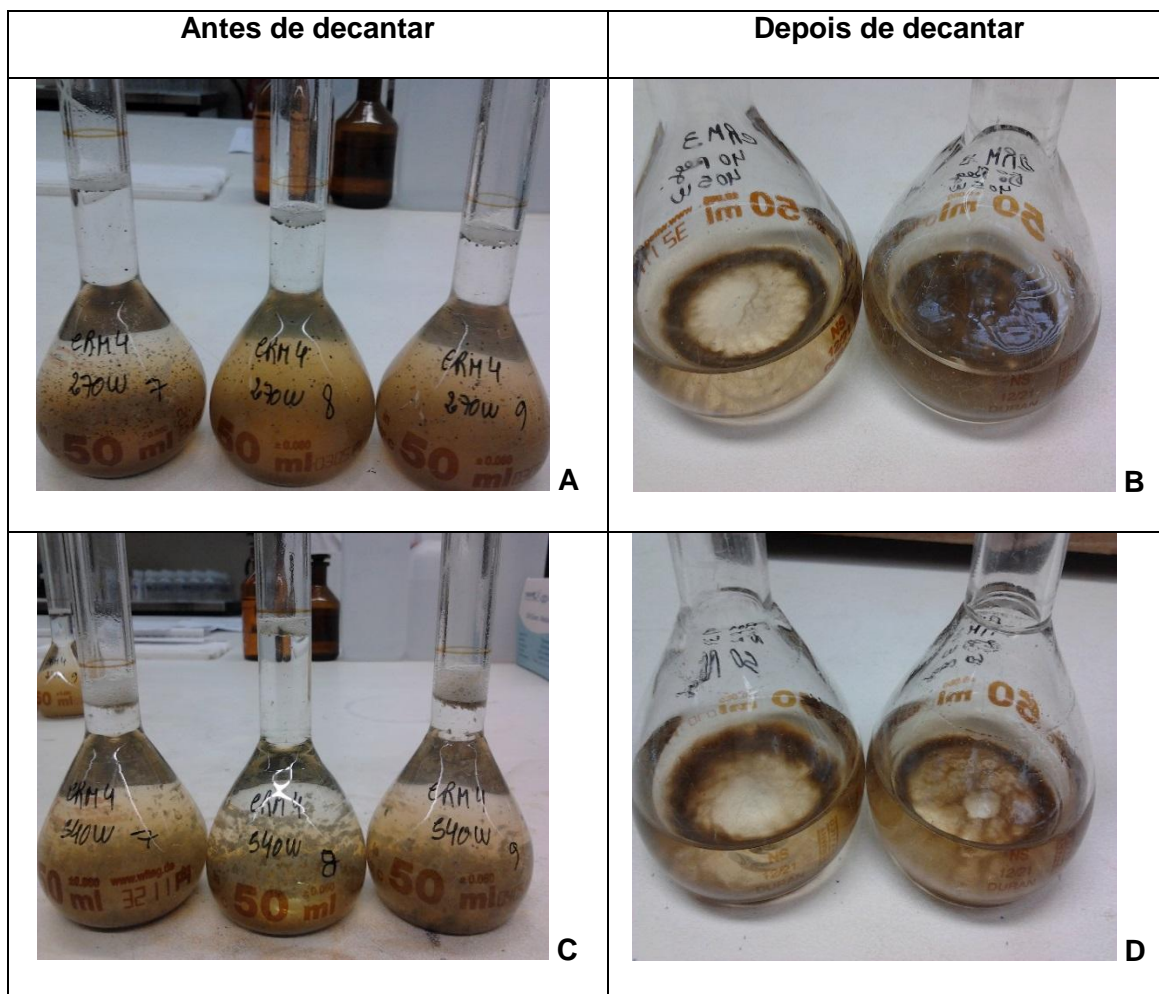


Figura 15. Amostras digeridas em micro-ondas doméstico: **A** - amostras do CRM4 a 77W e 30s; **B** - amostras do CRM3 a 154W e 40s (esq.) e a 50s (dir.); **C** - amostras do CRM4 a 235W e 30s; **D** - amostras do CRM3 a 77W e 50s (esq.) e a 60s (dir.).

Em todas as digestões efetuadas foram digeridos também padrões de controlo (ver anexo A) e brancos. Para esse efeito foram pipetados 5,00 mL de água desionizada e de solução de controlo mista (de 2,50 mg/L ou de 5,00 mg/L), para as bombas de digestão e adicionados 3,0 mL de HNO₃ concentrado, dando origem a brancos e padrões mistos de controlo (de 0,50 mg/L ou de 1,00 mg/L, respetivamente), sendo sujeitos às mesmas condições de potência efetiva e de tempo de exposição que as amostras de CRM.

No fim procedeu-se à transferência para balões volumétricos de 25,00 mL e o volume foi completado com água desionizada.

3.4. Digestão em micro-ondas Anton Paar Multiwave

Posteriormente, foi realizado um estudo comparativo do método de digestão usando um digestor de micro-ondas Anton Paar Multiwave (Figura 16). Foram estudados os quatro materiais de referência.



Figura 16. Digestor de micro-ondas Anton Paar Multiwave.

O estudo foi realizado com massas de amostra de 0,0500 g e 3,0 mL de HNO₃ concentrado, em diferentes condições de potência nominal e de tempo de exposição como se demonstra na Tabela 12.

Tabela 12. Condições de potência nominal utilizadas e respetivos tempos de exposição num digestor Anton Paar Multiwave.

	Potência nominal / W	Tempo de exposição	Tempo de ventilação
Programação 1	540	30 s	10 min
Programação 2	400	6 min	15 min
	900	10 min	

No fim da digestão e após arrefecimento, o conteúdo da bomba foi transferido para um balão volumétrico de 50,00 mL e o volume foi completado com água desionizada. A solução foi deixada a repousar durante três noites (Figura 17) antes de proceder à análise, seguindo o procedimento EN 13346 [32].

Foram digeridos também um branco e um padrão de controlo nas mesmas condições das amostras, sendo depois transferidos para balões volumétricos de 25,00 mL e o volume foi completado com água desionizada.

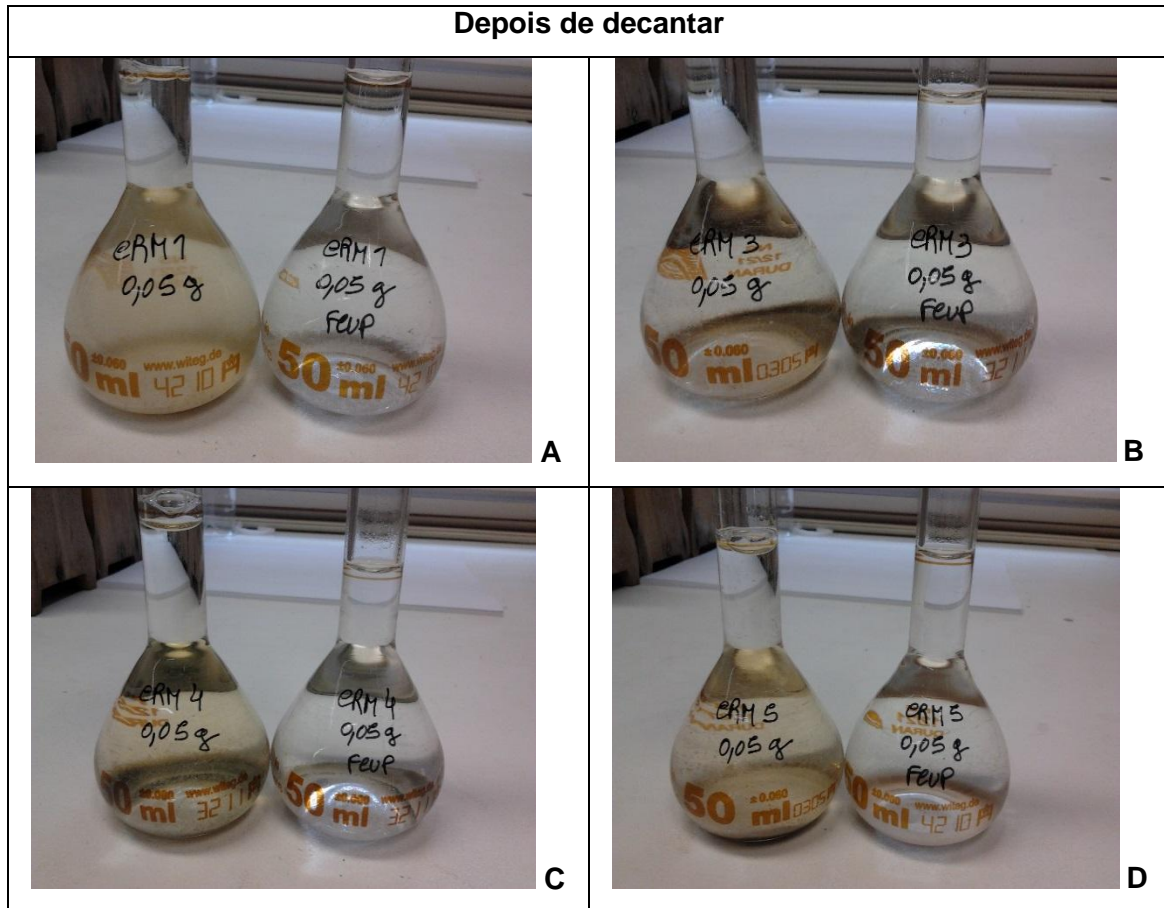


Figura 17. Amostras digeridas num digestor Anton Paar Multiwave: **A** - amostras do CRM1 com a programação 1 (esq.) e com a programação 2 (dir.); **B** - amostras do CRM3 com a programação 1 (esq.) e com a programação 2 (dir.); **C** - amostras do CRM4 com a programação 1 (esq.) e com a programação 2 (dir.); **D** - amostras do CRM5 com a programação 1 (esq.) e com a programação 2 (dir.).

3.5. Digestão por Método Convencional

Foi também realizada uma digestão dos materiais de referência pelo método convencional (Figura 18) para comparação de métodos, seguindo o procedimento descrito no Standard Methods [33].



Figura 18. Placa de aquecimento e gobelés usados.

A quantidade de amostra utilizada foi de 0,2000 g num gobelé de 100 mL ao qual se adicionou 5,00 mL de HNO_3 concentrado. Foi levado à placa de aquecimento de modo a entrar em ebulição e permanecendo assim até desaparecer os fumos acastanhados. Depois retirou-se da placa e deixou-se arrefecer para em seguida se adicionar 5,00 mL de solução de 1:1 HCl e 7,5 mL de água desionizada e levar a aquecer novamente durante mais 15 minutos. Por fim, retirando da placa e deixando arrefecer, transferiu-se o conteúdo para um balão de 50,00 mL. O volume foi completado com água desionizada e foi deixado a decantar durante três noites antes de proceder à análise seguindo o procedimento EN 13346 [32].

O mesmo procedimento foi usado na digestão de um padrão misto de controlo e de um branco, sendo depois transferidos para balões de 25,00 mL.

3.6. Análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica

Os metais em estudo foram determinados por EAA com atomização por chama (ver anexo F) sob as condições recomendadas pelo fabricante do equipamento e após diluição apropriada.

Na Tabela 13 encontram-se as condições utilizadas para a determinação de cada um dos elementos metálicos.

Tabela 13. Condições da EAA por chama na determinação do Cd, Cu, Pb, Fe e Zn.

Metal	λ (nm)	Largura de fenda (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Fluxo Ar (L/min)	Fluxo Acetileno (L/min)	Energia ^I	Tipo de sinal ^{II}
Cd	228,8	0,70	8	10,0	2,0	58	AA
Cu	324,8	0,70	25			70	AA
Fe	248,3	0,20	25			50	AA-BG
Pb	217,0	0,70	10			48	AA-BG
Zn	213,9	0,70	25			64	AA-BG

^I Unidades arbitrárias (não existe qualquer referência às unidades de energia no manual do equipamento utilizado).

^{II} AA - Atomic Absorption; AA-BG - Atomic Absorption with Background correction.

3.7. Validação de Métodos Analíticos

A validação de métodos analíticos é efetuada para assegurar que uma certa metodologia analítica cumpre com determinados requisitos, numa determinada gama de concentrações do analito em estudo, assegurando a confiabilidade dos resultados obtidos [34]. Para isso é necessário avaliar um conjunto de parâmetros estatísticos, tais como:

- Precisão
- Exatidão
- Linearidade
- Limites de deteção e quantificação

A **precisão** é avaliada pelo desvio padrão (equação 2) ou pelo cálculo da sua estimativa, sendo também possível ser avaliada pelo cálculo do coeficiente de variação (equação 3). Representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas.

O desvio padrão, s é calculado da seguinte forma:

$$s = \sqrt{\left[\frac{\sum (\text{concentração} - \text{média})^2}{(n^{\circ} \text{ de amostras} - 1)} \right]} \quad (2)$$

O cálculo do CV é obtido pela seguinte expressão:

$$CV = s / \text{média} \quad (3)$$

A **exatidão** é avaliada pelo cálculo do erro relativo (equação 4) e também por participação em ensaios interlaboratoriais (ver ponto 4.6), pela comparação de resultados entre laboratórios, para as mesmas amostras [34]. Essa comparação de resultados é feita através do cálculo dos Z-scores (equação 4).

O erro relativo é calculado através da expressão:

$$\text{Erro relativo} = (| \text{média} - \text{Conc. esperada} |) / \text{Conc. esperada} \quad (4)$$

O Z-Score é uma medida estatística para determinar a validade dos resultados obtidos, comparando as médias de conjuntos de dados diferentes, sendo o valor verdadeiro calculado da seguinte forma:

$$Z = (x - \mu) / \sigma \quad (5)$$

Onde x é o resultado obtido pelo laboratório participante no ensaio; μ é a média dos resultados reportados por todos os laboratórios participantes e σ é o desvio padrão dos resultados reportados por todos os laboratórios participantes [35].

Os valores absolutos de Z-scores permitem uma estimativa direta do desempenho do laboratório em comparação com os limites de qualidade que se encontram referidos na tabela abaixo.

Z-scores que indicam erros graves $ Z > 5$
Z-scores que indicam resultados insatisfatórios $ Z > 3$
Z-scores que indicam resultados aceitáveis $ Z < 3$
Z-scores que indicam resultados satisfatórios $ Z < 2$

A **linearidade** pode ser definida como um intervalo no qual o sinal medido está linearmente correlacionado com a concentração de analito que lhe deu origem e que está a ser determinada.

Para avaliar a linearidade procede-se à calibração analítica, recorrendo a soluções padrão, que definirão uma gama de trabalho na qual se situará obrigatoriamente a concentração das amostras a analisar (podendo as amostras ser diluídas para o efeito). As concentrações destes padrões de calibração deverão estar equitativamente distribuídas pela gama de trabalho [34].

A avaliação da linearidade, ao longo deste trabalho, encontra-se representada nos anexos B e C.

O **limite de deteção** de um método refere-se ao teor mínimo a partir do qual é possível detectar a presença do analito, podendo ser estimado a partir da análise de pelo menos 10 soluções padrão. A estimativa do LD é obtida através da reta de calibração, sendo calculado como [34]:

$$LD = (3 * S_{y/x}) / b \quad (6)$$

Onde $S_{y/x}$ é o desvio padrão da regressão linear e b é o declive da reta de calibração.

O **limite de quantificação** de um método corresponde à mínima concentração medida do analito a partir do qual é possível quantificar, podendo ser estimado como sendo cerca de 3 vezes o valor do limite de deteção, e é sempre validado experimentalmente, recorrendo a pelo menos 10 ensaios [34].

$$LQ = 3 * LD \quad (7)$$

As condições de validação do LQ baseiam-se na obtenção de um erro relativo e de um CV inferior a 10% referente ao valor obtido nos ensaios realizados.

4. Resultados

4.1. Estudo da potência efetiva do micro-ondas

Foi realizado um estudo para avaliar a potência efetiva do micro-ondas doméstico utilizado no laboratório nas digestões efetuadas [33, 36, 37]. Este estudo foi efetuado, pois as amostras mostravam uma variação pequena de temperatura para determinadas potências que se pensava estar a usar. Os valores obtidos, em dois dias distintos, encontram-se nas Tabelas 14 e 15.

No gráfico da Figura 19 encontra-se a potência efetiva em função da percentagem de potência do micro-ondas, em que o cálculo para determinar essa potência se baseia na seguinte expressão [33]:

$$P = (K * Cp * m * \Delta T) / t$$

Onde **P** é a potência absorvida pela amostra (W), **K** é o fator de conversão (4,184 J), **Cp** é a capacidade calorífica da água (cal g⁻¹ °C⁻¹), **m** é a massa de amostra de água (g), **ΔT** é a diferença de temperatura (°C) e o **t** é o tempo (s).

Para as condições experimentais de 60 segundos e 1 kg de água (Cp a 25°C = 0,9997), a equação da calibração simplifica para [33]:

$$P = (T_{final} - T_{inicial})^{\circ}C * 70$$

Tabela 14. Determinação das potências efetivas do micro-ondas utilizado no dia 27/02/14.

% Potência	Potência nominal / W	Fator multiplicativo	T _{inicial} /°C	T _{final} /°C	Potência efetiva / W
10	135	70	24,3	24,6	21
20	270		24,5	25,6	77
30	405		23,8	26,0	154
40	540		24,3	27,6	231
50	675		24,2	28,7	315
60	810		21,6	27,3	399
70	945		21,9	28,6	469
80	1080		22,1	30,1	560
90	1215		22,6	31,4	616
100	1350		23,5	33,8	721

Tabela 15. Determinação das potências efetivas do micro-ondas utilizado no dia 05/03/14.

% Potência	Potência nominal / W	Fator multiplicativo	T _{inicial} /°C	T _{final} /°C	Potência efetiva / W
10	135	70	24,9	25,3	28
20	270		24,5	25,6	77
30	405		24,0	26,2	154
40	540		24,4	27,8	238
50	675		23,9	28,3	308
60	810		24,0	29,5	385
70	945		24,4	31,2	476
80	1080		23,9	31,7	546
90	1215		23,9	32,8	623
100	1350		24,2	34,9	749

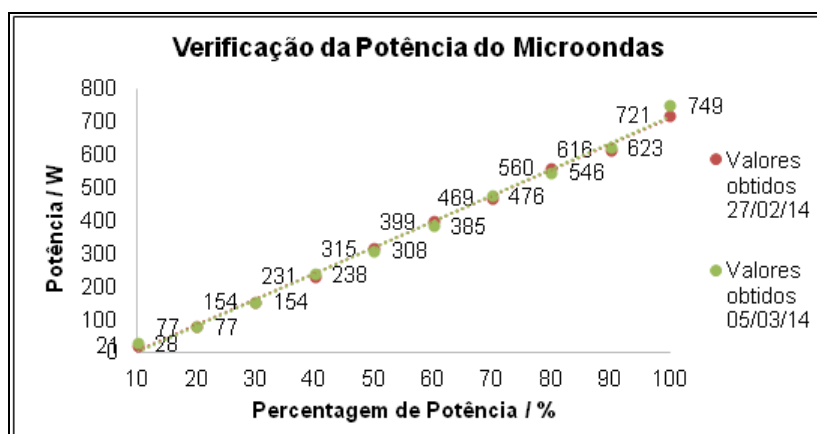


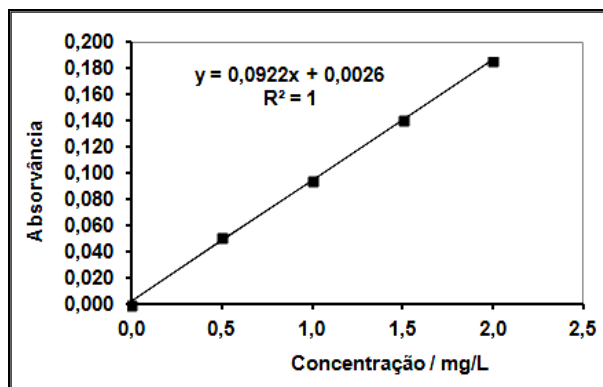
Figura 19. Gráfico da potência efetiva (W) em função da % de potência do micro-ondas.

4.2. Determinação dos LD e LQ

Preparou-se um conjunto de 10 amostras com concentrações do LQ pretendido, cinco amostras em dois dias distintos, e procedeu-se à sua análise.

❖ Cobre

Para o cobre, após a calibração, obteve-se o gráfico representado na Figura 20 com a respetiva equação da reta e coeficiente de correlação.



$S_{y/x}$
0,00249666
Declive, b
0,0922

Figura 20. Curva de calibração obtida para o cobre.

Na Tabela 16 encontram-se os resultados obtidos da análise efetuada, para a determinação dos limites de deteção (equação 6) e de quantificação (equação 7).

Tabela 16. Resultados obtidos para a determinação dos LD e LQ do cobre.

Metal	Conc. Esperada (mg/L)	Data	Conc. Obtida (mg/L)	Média (mg/L)	Desvio padrão, s (mg/L)	% Erro relativo	Média % Erro relativo	Coefficiente de variação, % CV	L.D. (mg/L)	L.Q. (mg/L)
Cu	0,50	21-11-2013	0,537	0,521	0,014	7,40	4,48	2,76	0,0812	0,244
			0,537			7,40				
			0,539			7,80				
			0,519			3,80				
			0,530			6,00				
		25-11-2013	0,511			2,20				
			0,515			3,00				
			0,515			3,00				
			0,494			1,20				
			0,515			3,00				

Obteve-se assim uma concentração média de 0,521 mg/L, apresentando um erro relativo de 4,48% e um CV de 2,76%, cumprindo com todos os critérios de aceitação.

Na determinação dos LD e do LQ obteve-se valores de 0,0812 e de 0,244 mg/L, respetivamente, podendo-se concluir que a concentração de 0,50 mg/L, sendo esta a concentração do primeiro padrão da reta de calibração, pode ser usada como LQ.

❖ Chumbo

No caso do chumbo, após a calibração, obteve-se o gráfico representado na Figura 21 com a respetiva equação da reta e coeficiente de correlação.

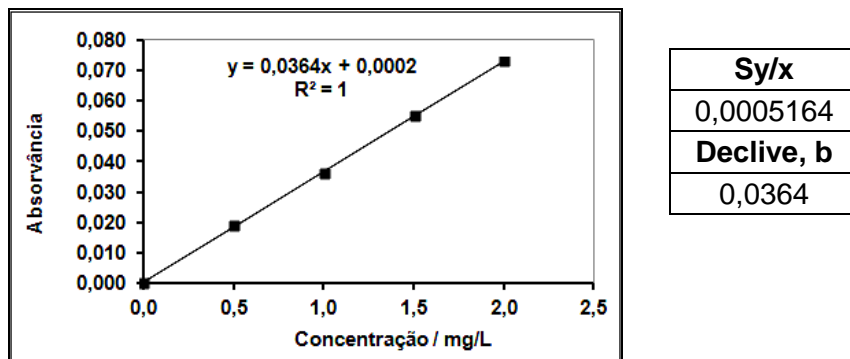


Figura 21. Curva de calibração obtida para o chumbo.

Sy/x
0,0005164
Declive, b
0,0364

Na Tabela 17 encontram-se os resultados obtidos da análise efetuada, para a determinação dos limites de deteção (equação 6) e de quantificação (equação 7).

Tabela 17. Resultados obtidos para a determinação dos LD e LQ do chumbo.

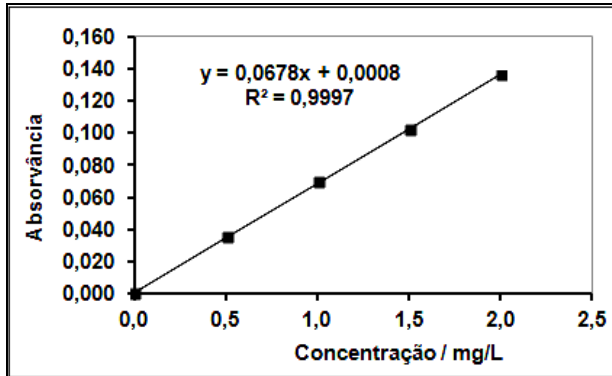
Metal	Conc. Esperada (mg/L)	Data	Conc. Obtida (mg/L)	Média (mg/L)	Desvio padrão, s (mg/L)	% Erro relativo	Média % Erro relativo	Coefficiente de variação, % CV	L.D. (mg/L)	L.Q. (mg/L)
Pb	0,50	21-11-2013	0,511	0,490	0,019	2,25	3,17	3,81	0,0426	0,128
			0,473			5,40				
			0,492			1,60				
			0,500			0,00				
			0,494			1,14				
			0,466			6,82				
		25-11-2013	0,494			1,14				
			0,491			1,80				
			0,520			4,00				
			0,462			7,60				

Obteve-se assim uma concentração média de 0,490 mg/L, apresentando um erro relativo de 3,17% e um CV de 3,81%, cumprindo com todos os critérios de aceitação.

Na determinação dos LD e do LQ obteve-se valores de 0,0426 e de 0,128 mg/L, respetivamente, podendo-se concluir que a concentração de 0,50 mg/L, sendo esta a concentração do primeiro padrão da reta de calibração, pode ser usada como LQ também no caso do chumbo.

❖ Ferro

Para o caso do ferro, após a calibração, obteve-se gráfico representado na Figura 22 com a respetiva equação da reta e coeficiente de correlação.



Sy/x
0,00101653
Declive, b
0,0678

Figura 22. Curva de calibração obtida para o ferro.

Na Tabela 18 encontram-se os resultados obtidos da análise efetuada, para a determinação dos limites de deteção (equação 6) e de quantificação (equação 7).

Tabela 18. Resultados obtidos para a determinação dos LD e LQ do ferro.

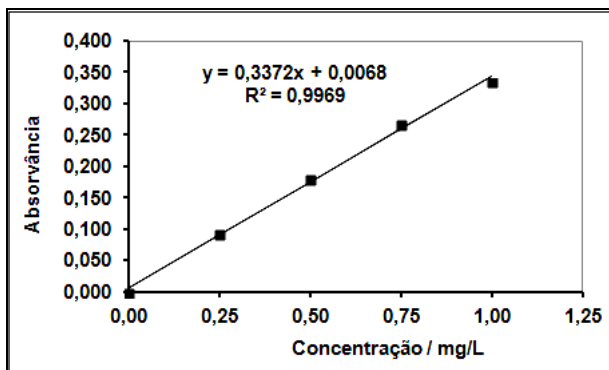
Metal	Conc. Esperada (mg/L)	Data	Conc. Obtida (mg/L)	Média (mg/L)	Desvio padrão, s (mg/L)	% Erro relativo	Média % Erro relativo	Coefficiente de variação, % CV	L.D. (mg/L)	L.Q. (mg/L)
Fe	0,50	21-11-2013	0,509	0,497	0,014	1,80	2,36	2,76	0,0450	0,135
			0,522			4,40				
			0,481			3,80				
			0,506			1,20				
			0,506			1,20				
		25-11-2013	0,491			1,80				
			0,492			1,60				
			0,492			1,60				
			0,492			1,60				
			0,477			4,60				

O resultado obtido foi uma concentração média de 0,497 mg/L, apresentando um erro relativo de 2,36% e um CV de 2,76%, cumprindo assim com todos os critérios de aceitação.

Na determinação dos LD e do LQ obteve-se valores de 0,0450 e de 0,135 mg/L, respetivamente, podendo-se concluir que a concentração de 0,50 mg/L, sendo esta também a concentração do primeiro padrão da reta de calibração, pode ser usada como LQ.

❖ Zinco

Por fim, no caso do zinco, após a calibração, obteve-se gráfico representado na Figura 23 com a respetiva equação da reta e coeficiente de correlação.



Sy/x
0,00856933
Declive, b
0,3372

Figura 23. Curva de calibração obtida para o zinco.

Na Tabela 19 encontram-se os resultados obtidos da análise efetuada, para a determinação dos limites de deteção (equação 6) e de quantificação (equação 7).

Tabela 19. Resultados obtidos para a determinação dos LD e LQ do zinco.

Metal	Conc. Esperada (mg/L)	Data	Conc. Obtida (mg/L)	Média (mg/L)	Desvio padrão, s (mg/L)	% Erro relativo	Média % Erro relativo	Coefficiente de variação, % CV	L.D. (mg/L)	L.Q. (mg/L)
Zn	0,25	21-11-2013	0,256	0,254	0,004	2,24	1,85	1,53	0,0762	0,229
			0,259			3,44				
			0,256			2,24				
			0,259			3,44				
			0,259			3,44				
		25-11-2013	0,249			0,24				
			0,249			0,24				
			0,249			0,24				
			0,252			0,92				
			0,255			2,08				

O resultado que se obteve foi uma concentração média de 0,254 mg/L, apresentando um erro relativo de 1,85% e um CV de 1,53%, cumprindo assim com todos os critérios de aceitação.

Na determinação dos LD e do LQ obteve-se valores de 0,0762 e de 0,229 mg/L, respetivamente, podendo-se concluir que a concentração de 0,25 mg/L, sendo esta a concentração do primeiro padrão da reta de calibração, pode ser usada como LQ.

Os limites de quantificação então selecionados para os diferentes elementos metálicos encontram-se especificados na Tabela 20.

Tabela 20. Valores de LQ dos diferentes metais analisados.

Metais	LQ selecionado (mg/L)
Cobre	0,50
Chumbo	0,50
Ferro	0,50
Zinco	0,25

Assim, devido à baixa sensibilidade do equipamento de absorção atômica utilizado e, devido à obtenção de brancos digeridos com valores superiores a 10% do valor do 1º padrão de calibração, o LQ a considerar foi de 0,50 mg/L para os metais cobre, chumbo e ferro, enquanto para o zinco considerou-se um LQ de 0,25 mg/L.

4.3. Determinação dos metais

Por forma a conseguir validar o método de digestão em questão, foram calculados os intervalos de concentração, em torno do valor de referência, aceitáveis para cada metal (Tabela 21). Os limites calculados baseiam-se nos valores de *Z-score* apresentados nos certificados dos materiais de referência em estudo.

Tabela 21. Cálculo dos limites aceitáveis em relação aos valores de referência.

Metal	CRM	Valor referência/ (mg/kg)	Limite inferior (-30%)	Limite superior (+30%)	Limite inferior (-15%)	Limite superior (+15%)
Cd	1	1,31	0,917	1,703		
	3	19,23	13,461	24,999		
	4	2,18	1,526	2,834		
	5	1,38	0,966	1,794		
Cu	1	349	244,3	453,7		
	3	843			716,55	969,45
	4	294	205,8	382,2		
	5	303	212,1	393,9		
Pb	1	64,1	44,87	83,33		
	3	619,8			526,83	712,77
	4	222	155,4	288,6		
	5	208	145,6	270,4		
Zn	1	729	510,3	947,7		
	3	3160			2686	3634
	4	1020	714	1326		
	5	665	465,5	864,5		
Fe	1	38100	26670	49530		
	4	56800	39760	73840		
	5	20200	14140	26260		

❖ Cádmio

No gráfico da Figura 24 encontram-se as concentrações obtidas dos ensaios realizados com o CRM 3.

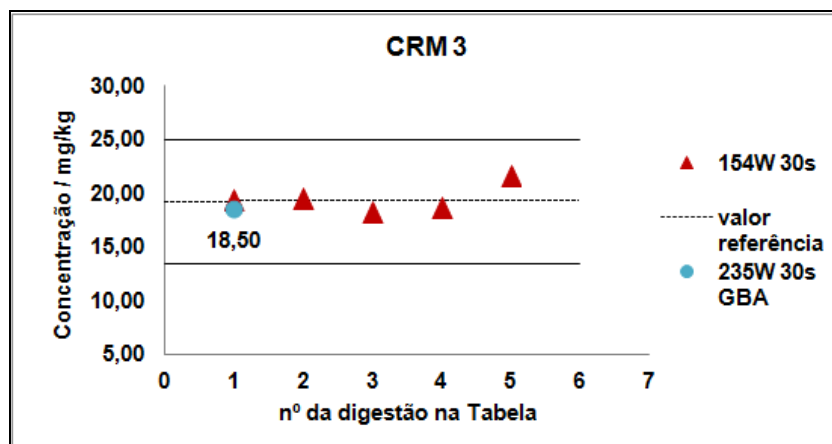


Figura 24. Gráfico das concentrações obtidas no CRM3 para o Cd.

Verifica-se que os resultados que se obtiveram são muito próximos entre si e o valor de referência deste material, confirmando-se também com o valor fornecido pelo laboratório alemão (GBA - Gesellschaft für BioAnalytik MBH) acreditado para digestão e análise de metais neste tipo de amostras, que trabalha em parceria com o IDIT.

Na Tabela 22 apresentam-se os resultados obtidos da análise efetuada para o CRM 3.

Tabela 22. Resultados do CRM3 para o Cd.

	Valor de referência / (mg/kg)	C_{obtida} / (mg/kg) 154 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1	19,23	19,45	19,56	1,30	1,72	6,67
2		19,61				
3		18,27				
4		18,80				
5		21,69				

Por análise dos dados da tabela, pode-se concluir que as condições estudadas permitem obter bons resultados na digestão deste material, conseguindo um erro relativo abaixo dos 10%, bem como o valor do CV, cumprindo assim com os critérios de aceitação.

Na Figura 25 encontra-se o gráfico dos valores de percentagem de recuperação do CRM 3 obtidos para o cádmio. Estes valores de recuperação baseiam-se na divisão do valor da concentração obtida no ensaio pelo valor de referência do CRM.

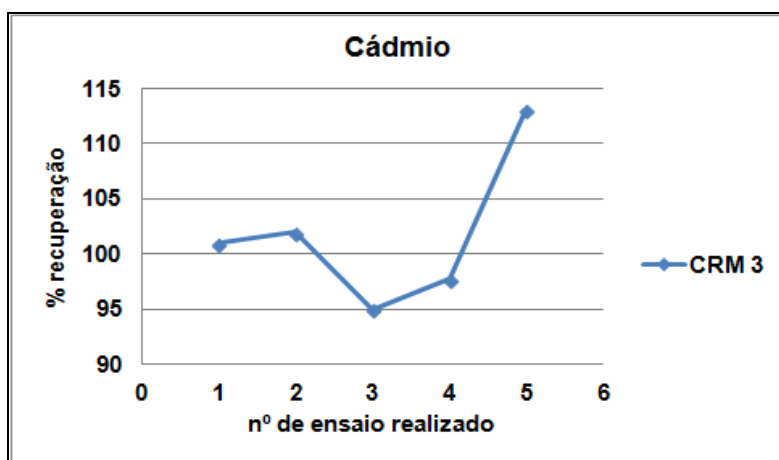


Figura 25. Valores de % de recuperação do CRM3 no Cd.

Devido à baixa sensibilidade do equipamento de absorção atômica, só se obteve resultados aceitáveis para o material CRM 3, nas condições já acima mencionadas, conseguindo-se obter recuperações entre os 95%-113%, como se pode verificar no gráfico acima.

Contudo, amostras de todos os materiais foram analisadas (Tabela 23) no laboratório do GBA, por ICP, de modo a poder comprovar a eficiência das digestões realizadas.

Tabela 23. Resultados obtidos pelo GBA para os CRM1, 3, 4 e 5 para Cd.

Análise Amostras GBA	C _{obtida} Cd / (mg/kg)	Massa / g	V amostra / mL	Valor referência Cd / (mg/kg)	% Erro relativo	% Recuperação
CRM 1 154W 40s	1,29	0,0502	50,00	1,31	1,53	99
CRM 4 154W 40s	2,79	0,0502		2,18	27,98	128
CRM 5 154W 40s	1,50	0,0500		1,38	8,70	109
CRM3 235W 30s	18,50	0,1000		19,23	3,80	96

Os resultados fornecidos pelo GBA, em termos de percentagem de recuperação, rondam entre os 96%-128%, podendo-se concluir que a digestão realizada foi eficiente para as condições que foram utilizadas, cumprindo com o critério de aceitação com relação ao valor do erro relativo, exceto o caso do CRM 4 que apresentou um valor de 27,98%.

Comparando os valores de percentagem de recuperação obtida (95%-113%) e o fornecido pelo GBA (96%), para o CRM 3, pode-se concluir que são semelhantes, reforçando assim a eficiência das condições de digestão utilizadas.

❖ Cobre

No gráfico da Figura 26 encontram-se as concentrações obtidas dos ensaios realizados com o CRM 1.

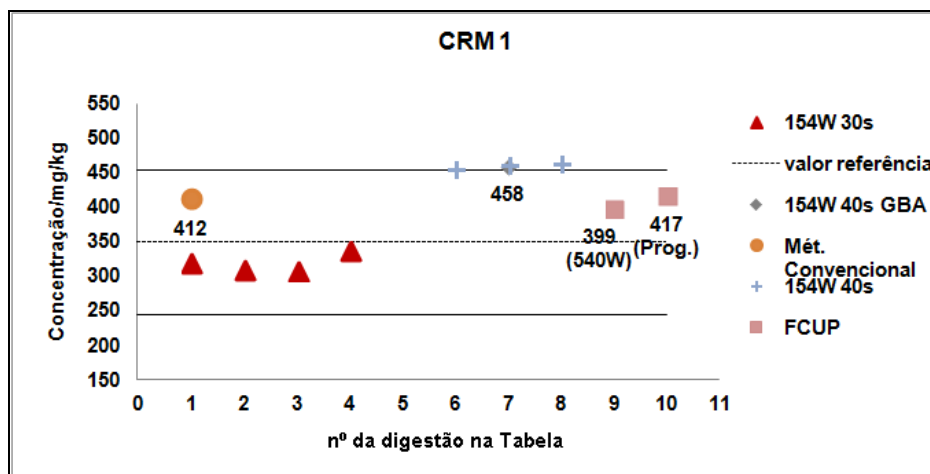


Figura 26. Gráfico das concentrações obtidas no CRM1 para o Cu.

Verifica-se que de todas as condições estudadas, apenas as de 154 W a 40 segundos não conseguiram valores dentro do limite determinado pelo z-score do material, sendo confirmado pelo valor fornecido pelo GBA. Estes valores elevados podem ter sido causados por algum tipo de contaminação.

Na Tabela 24 apresentam-se os resultados obtidos da análise efetuada para o CRM 1.

Tabela 24. Resultados do CRM1 para o Cu.

	Valor de referência / (mg/kg)	C _{obtida} / (mg/kg) 154 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1	349	320	319	13	8,60	4,07
2		310				
3		309				
4		337				

Das condições estudadas, as acima referidas apresentam os melhores resultados, com valores de erro relativo e de CV abaixo dos 10%, cumprindo assim com os critérios de aceitação determinados. Pode-se assim concluir que estas condições são ótimas para a digestão deste material conseguindo quantificar cobre.

No gráfico da Figura 27 encontram-se as concentrações obtidas dos ensaios realizados com o CRM 3.

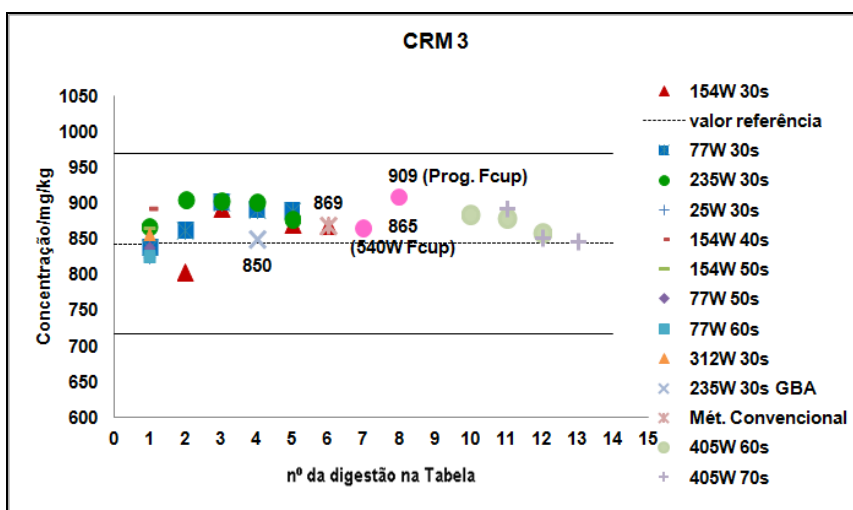


Figura 27. Gráfico das concentrações obtidas no CRM3 para o Cu.

Das várias condições estudadas na (ver Tabela 25) para o CRM 3, que conseguiram cumprir o limite imposto em torno do seu valor de referência, como se pode verificar na Figura 27, todas obtiveram bons resultados e conseguiram valores de erro relativo e de CV abaixo dos 10%, cumprindo com os critérios de aceitação. Contudo, as

condições a 154 W e 30 segundos obtiveram os melhores resultados já que são as que apresentam um menor valor de erro relativo (1,90%), sendo então as condições ótimas de digestão para este material de modo a conseguir determinar o elemento metálico cobre.

Tabela 25. Resultados do CRM3 para o Cu.

	Valor de referência / (mg/kg)	C_{obtida} / (mg/kg) 77 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1	843	839	876,8	25,8	4,01	2,94
2		862				
3		902				
4		891				
5		890				
		C_{obtida} / (mg/kg) 154 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		804	859	38	1,90	4,46
2		893				
3		870				
4		869				
		C_{obtida} / (mg/kg) 235 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		869	892	17	5,81	1,93
2		906				
3		905				
4		902				
5		878				
		C_{obtida} / (mg/kg) 405 W 60 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
10		885	875	14	3,80	1,60
11		880				
12		859				
	C_{obtida} / (mg/kg) 405 W 70 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV	
11	893	864	25	2,49	2,89	
12	852					
13	847					

No gráfico da Figura 28 encontram-se as concentrações obtidas dos ensaios realizados com o CRM 4.

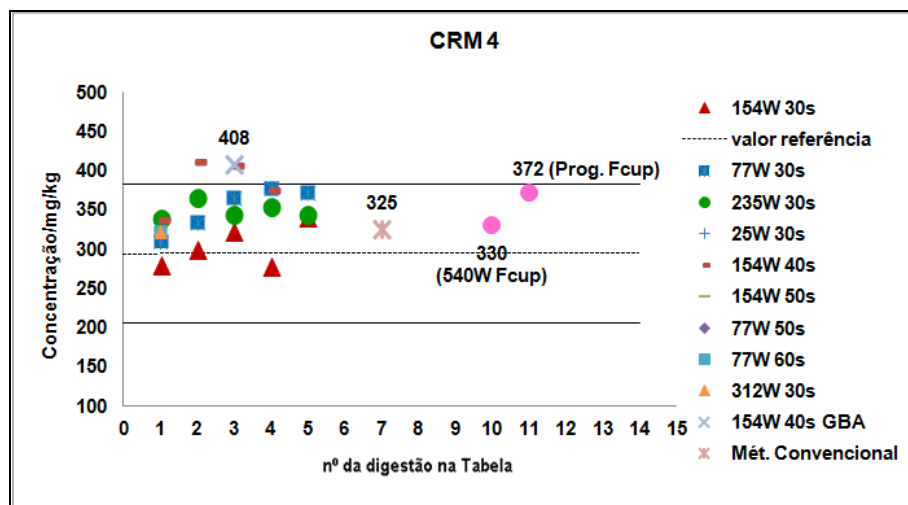


Figura 28. Gráfico das concentrações obtidas no CRM4 para o Cu.

Verifica-se que existe uma tendência dos resultados estarem, na sua maioria, acima do valor de referência, chegando mesmo alguns ultrapassarem o limite superior imposto, como também é verificado pelo valor fornecido pelo GBA.

Das várias condições testadas (ver Tabela 26) as de 154 W e 30 segundos são as que apresentam melhores resultados, com valores de erro relativo de 3,20%, apesar de apresentar o valor mais alto de CV (9,02%), mas conseguindo cumprir ainda assim com o critério de aceitação dos 10%.

Pode-se assim afirmar que estas condições são ótimas para proceder à digestão do CRM 4, conseguindo quantificar cobre.

Tabela 26. Resultados do CRM4 para o Cu.

	Valor de referência / (mg/kg)	C_{obtida} / (mg/kg) 77 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1	294	310	352	29	19,73	8,23
2		334				
3		366				
4		378				
5		372				
		C_{obtida} / (mg/kg) 154 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		279	303,4	27,4	3,20	9,02
2		299				
3		322				
4		277				
5		340				
		C_{obtida} / (mg/kg) 235 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		340	349,8	10,6	18,98	3,04
2		366				
3		344				
4	355					
5	344					

No gráfico da Figura 29 encontram-se as concentrações obtidas dos ensaios realizados com o CRM 5.

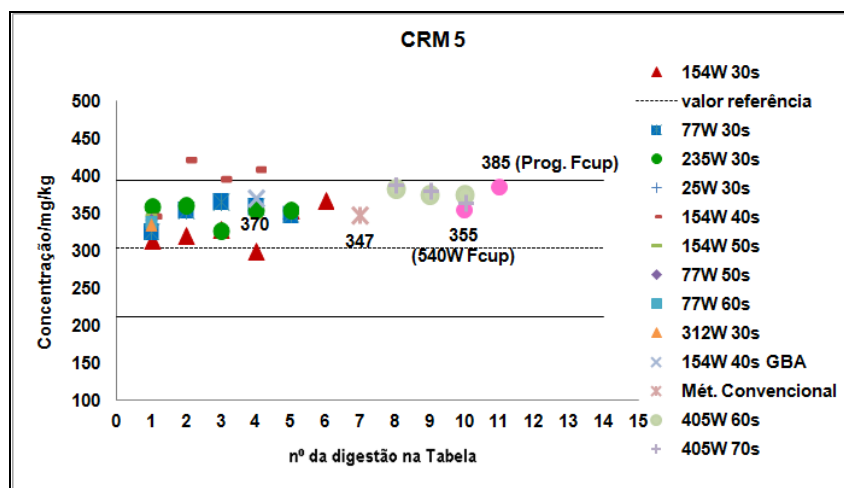


Figura 29. Gráfico das concentrações obtidas no CRM5 para o Cu.

Como se pode verificar, todos os ensaios realizados, independentemente das condições utilizadas, estão acima do valor de referência do material, sendo também confirmado pelo valor fornecido pelo GBA.

Na Tabela 27 apresentam-se os resultados obtidos da análise efetuada para o CRM 5.

Tabela 27. Resultados do CRM5 para o Cu.

	Valor de referência / (mg/kg)	C _{obtida} / (mg/kg) 77 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1	303	326	351,2	15,4	15,91	4,39
2		355				
3		366				
4		360				
5		349				
		C _{obtida} / (mg/kg) 154 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		314	330,5	25,5	9,08	7,73
2		320				
3		329				
4		299				
5		354				
6		367				
		C _{obtida} / (mg/kg) 235 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		359	351,2	13,8	15,91	3,94
2		361				
3		327				
4		355				
5		354				
		C _{obtida} / (mg/kg) 405 W 60 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
8		383	377,8	4,5	24,69	1,18
9	375					
10	375					
	C _{obtida} / (mg/kg) 405 W 70 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV	
8	388	377,9	12,1	24,72	3,21	
9	381					
10	364					

No caso do CRM 5 também se verifica que as condições testadas a 154 W e 30 segundos são as que apresentam melhores resultados, com valores de erro relativo de 9,08%, apesar de apresentar o valor mais alto de CV (7,73%). Sendo esta a única condição que cumpre com um dos critérios de aceitação, é a condição ótima de digestão que possibilita a quantificação do cobre dentro dos limites estabelecidos.

Na Figura 30 encontra-se o gráfico dos valores de percentagem de recuperação dos CRM obtidos para o cobre. Estes valores de recuperação baseiam-se na divisão do valor da concentração obtida no ensaio pelo valor de referência do CRM.

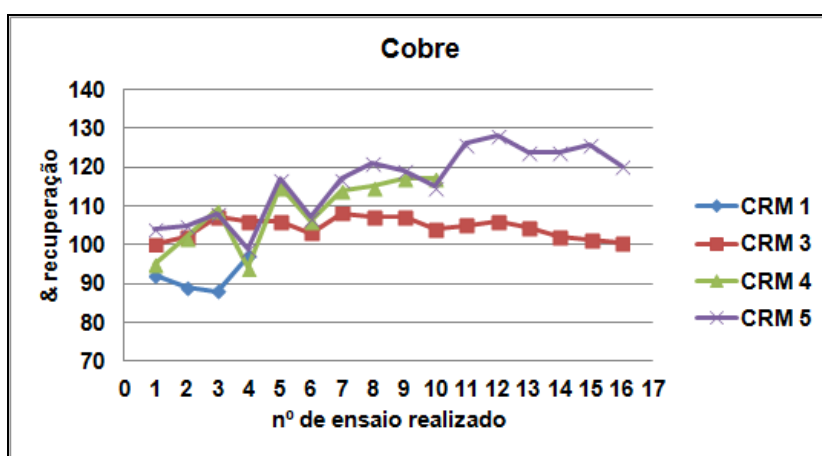


Figura 30. Valores de % de recuperação dos CRM no Cu.

Em termos de % de recuperação para o cobre obteve-se valores bastante bons. No caso do CRM 1 obteve-se valores entre os 88%-97%, no CRM 3 entre 100%-108%, no CRM 4 entre os 94%-117% e por fim no CRM 5 os valores rondaram entre os 99%-128%.

Como se pode atestar pelos valores obtidos, pode-se concluir que o uso do digestor de micro-ondas doméstico permite conseguir boas recuperações do cobre, que era o que se pretendia que acontecesse, por forma a validar o método em estudo para quantificação de cobre em lamas.

❖ **Chumbo**

No gráfico da Figura 31 encontram-se as concentrações obtidas dos ensaios realizados com o CRM 1.

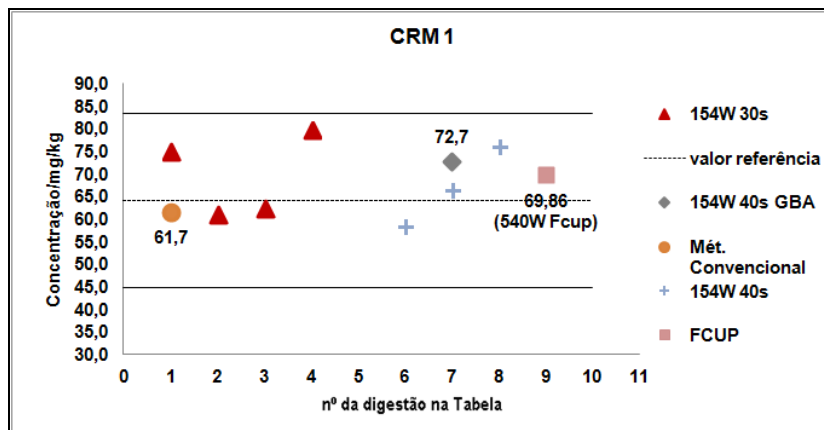


Figura 31. Gráfico das concentrações obtidas no CRM1 para o Pb.

Verifica-se que valores obtidos para as mesmas condições apresentam uma dispersão elevada.

Na Tabela 28 apresentam-se os resultados obtidos da análise efetuada para o CRM 1.

Tabela 28. Resultados do CRM1 para o Pb.

	Valor de referência / (mg/kg)	C_{obtida} / (mg/kg) 154 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV	
1	64,1	75,1	69,6	9,2	8,66	13,25	
2		61,1					
3		62,6					
4		79,8					
			C_{obtida} / (mg/kg) 154 W 40 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
6		58,6	67,2	8,9	4,87	13,20	
7		66,8					
8		76,3					

Das duas condições testadas no CRM 1, pelos resultados que se obtiveram pode-se referir que o uso de uma potência de 154 W e 40 segundos é melhor, pois apresenta o erro relativo mais baixo (4,87%) quando comparado com a dos 30 segundos (8,66%).

Apresenta também um valor de CV inferior, apesar de não cumprir com o critério de não ultrapassar os 10%.

No gráfico da Figura 32 encontram-se as concentrações obtidas dos ensaios realizados com o CRM 3.

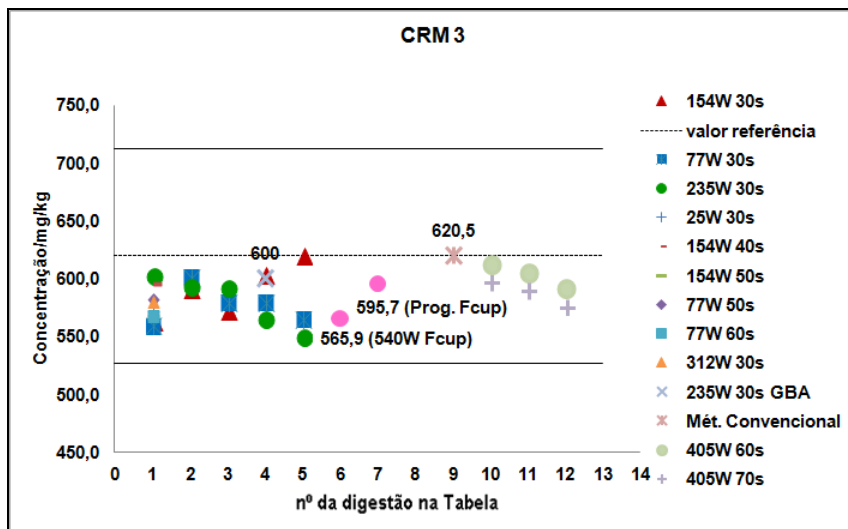


Figura 32. Gráfico das concentrações obtidas no CRM3 para o Pb.

Verificando os resultados obtidos para este material, pode-se dizer que todos eles, independentemente das condições que foram utilizadas, apresentam-se abaixo do valor de referência, confirmado também pelo valor fornecido pelo GBA.

Pelos resultados apresentados na Tabela 29, as melhores condições para digerir o CRM 3 são as de 405 W e 60 segundos, por apresentar um valor de erro relativo mais baixo (2,72%) bem como o de CV (1,79%), conseguindo assim cumprir com os critérios de aceitação.

Tabela 29. Resultados do CRM3 para o Pb.

	Valor de referência / (mg/kg)	C_{obtida} / (mg/kg) 77 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1	619,8	559,0	576,5	16,3	6,98	2,83
2		601,0				
3		579,1				
4		579,1				
5		564,4				
		C_{obtida} / (mg/kg) 154 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		562,1	589,1	23,1	4,95	3,91
2		590,5				
3		571,5				
4		602,3				
5		619,3				
		C_{obtida} / (mg/kg) 235 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		602,3	580,2	22,0	6,39	3,78
2		592,6				
3		591,4				
4		565,0				
5		549,8				
		C_{obtida} / (mg/kg) 405 W 60 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
10		612,4	602,9	10,8	2,72	1,79
11		605,3				
12	591,2					
	C_{obtida} / (mg/kg) 405 W 70 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV	
10	596,5	587,3	10,8	5,25	1,84	
11	590,0					
12	575,3					

No gráfico da Figura 33 encontram-se as concentrações obtidas dos ensaios realizados com o CRM 4.

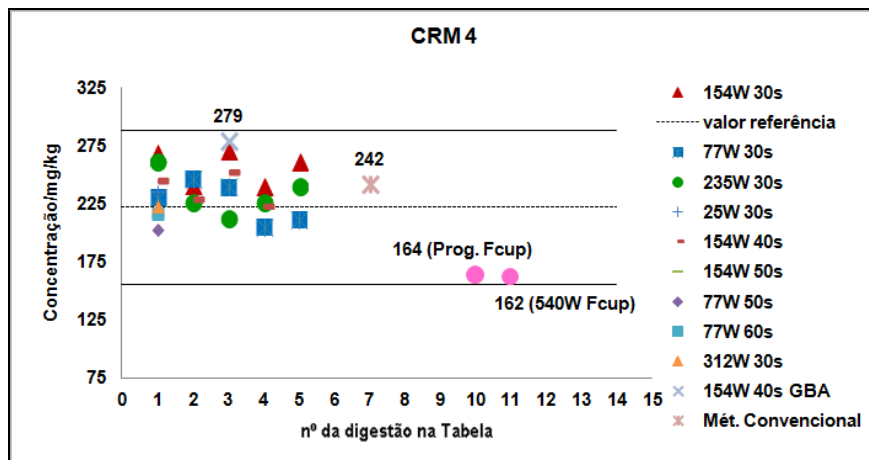


Figura 33. Gráfico das concentrações obtidas no CRM4 para o Pb.

Pelos resultados apresentados, verifica-se que todos eles são bastante similares, estando ligeiramente acima do valor de referência, confirmado também pelo valor fornecido pelo GBA. Os valores obtidos das digestões realizadas na FCUP devem-se a uma possível perda de analito.

Por análise dos resultados obtidos na Tabela 30, as melhores condições para proceder à digestão do CRM 4 são a 77 W e 30 segundos por apresentarem um erro relativo de apenas 2,28% quando comparado com as outras condições determinadas, mostrando cumprir com o critério de aceitação de não ultrapassar os 10%, assim como o seu valor de CV (7,87%).

Tabela 30. Resultados do CRM4 para o Pb.

	Valor de referência / (mg/kg)	C_{obtida} / (mg/kg) 77 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1	222	231	227	18	2,28	7,87
2		247				
3		240				
4		205				
5		212				
		C_{obtida} / (mg/kg) 154 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		269	256	15	15,50	5,85
2		241				
3		271				
4		240				
5		261				
		C_{obtida} / (mg/kg) 235 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		261	233	19	4,95	7,95
2		226				
3		212				
4	226					
5	240					

No gráfico da Figura 34 encontram-se as concentrações obtidas dos ensaios realizados com o CRM 5.

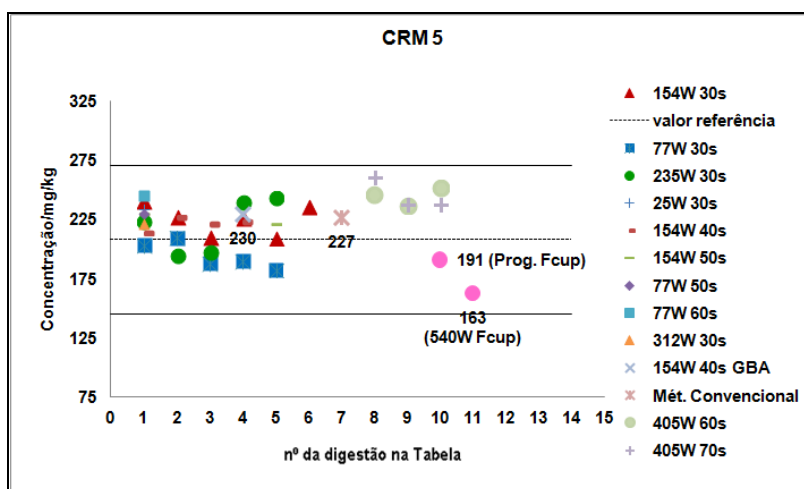


Figura 34. Gráfico das concentrações obtidas no CRM5 para o Pb.

Pela análise do gráfico, verifica-se que, na generalidade, os valores obtidos são próximos uns dos outros e do valor de referência, sendo também confirmado pelo valor fornecido pelo GBA.

Duas das condições de digestão referidas na Tabela 31 apresentam resultados semelhantes (77 W a 30 segundos e 235 W a 30 segundos) em termos do valor do erro relativo (5,99% e 5,90%, respetivamente). Contudo a condição dos 77 W a 30 segundos será melhor, pois apresenta também um melhor resultado para o CV (5,79% contra 10,37%), bem como o seu desvio padrão também é menor, sendo então uma melhor condição para proceder à digestão do CRM 5 para quantificar chumbo.

Tabela 31. Resultados do CRM5 para o Pb.

	Valor de referência / (mg/kg)	$C_{\text{obtida}} /$ (mg/kg) 77 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1	208	204	196	11	5,99	5,79
2		211				
3		189				
4		191				
5		183				
		$C_{\text{obtida}} /$ (mg/kg) 154 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		241	226	13	8,50	5,71
2		228				
3		211				
4		227				
5		210				
6		237				
		$C_{\text{obtida}} /$ (mg/kg) 154 W 40 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		215	223	5	6,97	2,45
2		228				
3		223				
4		224				
		$C_{\text{obtida}} /$ (mg/kg) 235 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		224	220	23	5,90	10,37
2		195				
3	198					
4	240					
5	244					
	$C_{\text{obtida}} /$ (mg/kg) 405 W 60 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV	
8	247	246	7	18,18	2,97	
9	238					
10	252					
	$C_{\text{obtida}} /$ (mg/kg) 405 W 70 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV	
8	261	246	13	18,15	5,37	
9	238					
10	238					

Na Figura 35 encontra-se o gráfico dos valores de percentagem de recuperação dos CRM obtidos para o chumbo. Estes valores de recuperação baseiam-se na divisão do valor da concentração obtida no ensaio pelo valor de referência do CRM.

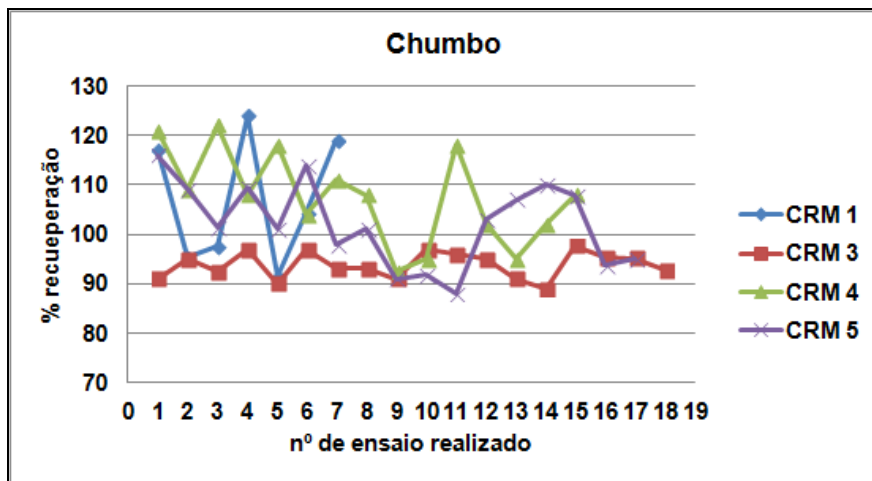


Figura 35. Valores de % de recuperação dos CRM no Pb.

Em termos de valores de % de recuperação, o CRM 1 apresenta valores entre os 91%-124%, para o CRM 3 tem-se valores entre os 89-98%, para o CRM 4 apresenta-se valores entre os 93%-122% e por fim para o CRM 5 obteve-se recuperações entre os 88%-116%.

Como se pode verificar pelos valores obtidos, pode-se concluir que o uso do digestor de micro-ondas doméstico permite conseguir boas recuperações do chumbo, que era o que se pretendia que acontecesse, por forma a validar o método em estudo para a quantificação deste elemento metálico em lamas.

❖ **Ferro**

No gráfico da Figura 36 encontram-se as concentrações obtidas dos ensaios realizados com o CRM 1.

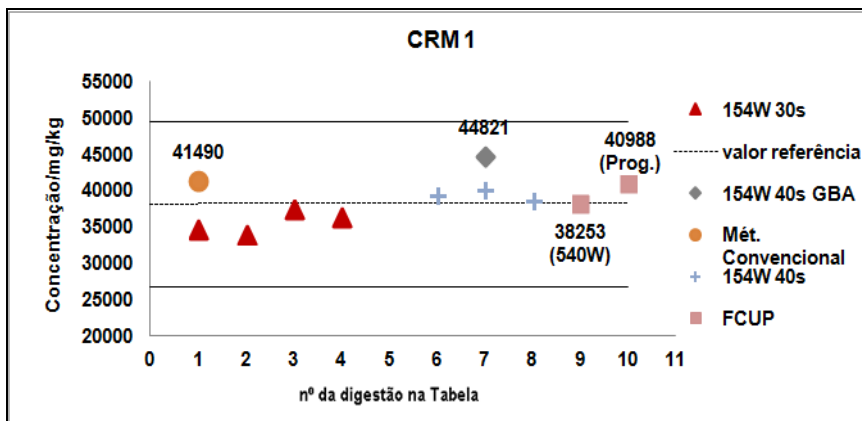


Figura 36. Gráfico das concentrações obtidas no CRM1 para o Fe.

Pelo gráfico apresentado, pode-se verificar que todos os resultados obtidos estão próximos do valor de referência. Contudo o valor fornecido pelo GBA encontra-se ligeiramente superior ao obtido.

Na Tabela 32 apresentam-se os resultados obtidos da análise efetuada para o CRM 1.

Tabela 32. Resultados do CRM1 para o Fe.

	Valor de referência / (mg/kg)	C_{obtida} / (mg/kg) 154 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1	38100	34819	35770	1540	6,11	4,30
2		34203				
3		37568				
4		36491				
		C_{obtida} / (mg/kg) 154 W 40 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
6		39450	39488	705	3,64	1,79
7		40212				
8		38803				

Das condições experimentais usadas no estudo, o uso da potência de 154 W durante 40 segundos apresenta os melhores resultados, pois apesar de ambas as condições cumprirem os critérios de aceitação, a de 40 segundos é a que demonstra os valores mais baixos de erro relativo e de CV, bem como de desvio padrão, sendo então uma melhor opção para a digestão do CRM 1.

No gráfico da Figura 37 encontram-se as concentrações obtidas dos ensaios realizados com o CRM 4.

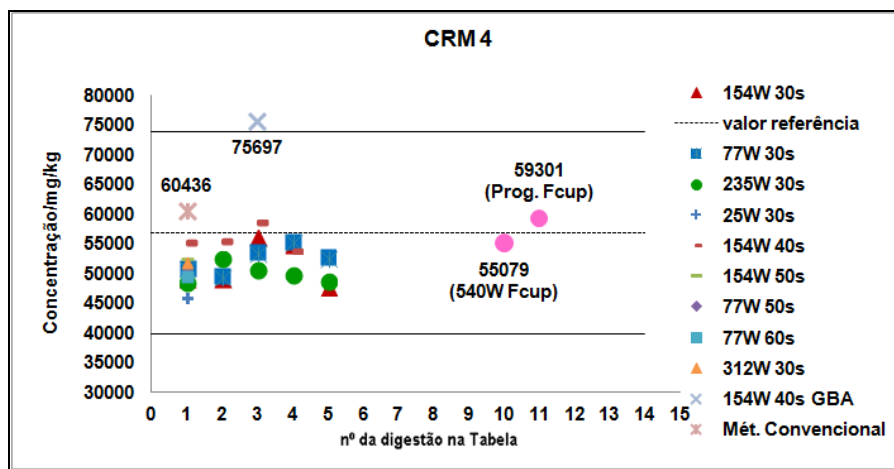


Figura 37. Gráfico das concentrações obtidas no CRM4 para o Fe.

De todos os ensaios realizados neste material, verifica-se que os resultados obtidos são, na sua grande maioria, inferiores ao valor tido com referência. Contudo, o valor fornecido pelo GBA é muito superior ao de referência, ultrapassando inclusive o limite superior determinado.

Para o caso do CRM 4, as condições ótimas apresentadas na Tabela 33 são as de 154 W a 40 segundos por apresentar o menor valor de erro relativo (1,53%) quando comparado com as outras condições estudadas. Apresenta também um valor de CV de 3,62%, conseguindo cumprir com os critérios de aceitação dos 10%.

Tabela 33. Resultados do CRM4 para o Fe.

	Valor de referência / (mg/kg)	C _{obtida} / (mg/kg) 77 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV	
1	56800	50840	52328	2279	7,87	4,35	
2		49457					
3		53439					
4		55331					
5		52574					
			C _{obtida} / (mg/kg) 154 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		49260	51451	3762	9,42	7,31	
2		49260					
3		56087					
4		54894					
5		47755					
			C _{obtida} / (mg/kg) 154 W 40 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		55478	55934	2026	1,53	3,62	
2		55584					
3		58750					
4		53922					
			C _{obtida} / (mg/kg) 235 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		48503	50065	1629	11,86	3,25	
2		52521					
3		50735					
4	49766						
5	48799						

No gráfico da Figura 38 encontram-se as concentrações obtidas dos ensaios realizados com o CRM 5.

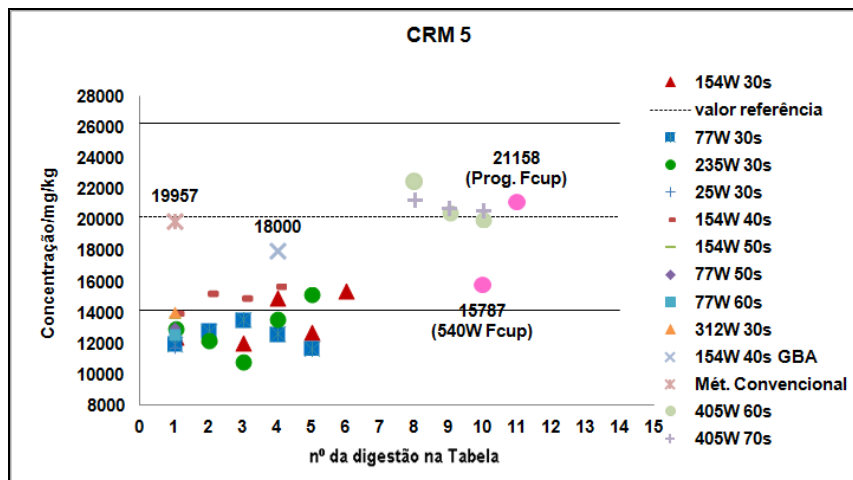


Figura 38. Gráfico das concentrações obtidas no CRM5 para o Fe.

Pela análise feita ao gráfico, verifica-se que a maioria das condições que foram estudadas não são apropriadas para a digestão deste material, ficando abaixo do limite inferior determinado. Contudo, o valor fornecido pelo GBA mostra ser superior ao valor obtido.

Na Tabela 34 apresentam-se os resultados obtidos da análise efetuada para o CRM 5.

Tabela 34. Resultados do CRM5 para o Fe.

	Valor de referência / (mg/kg)	C_{obtida} / (mg/kg) 405 W 60 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
8	20200	22517	21008	1322	4,00	6,29
9		20455				
10		20052				
		C_{obtida} / (mg/kg) 405 W 70 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
8	20200	21367	20957	370	3,75	1,77
9		20859				
10		20647				

No caso do CRM 5 houve alguma dificuldade em determinar as condições ótimas de digestão. Só a 405 W se conseguiu valores aceitáveis para a concentração de ferro.

Usando potências mais baixas que 405 W, só se obteve valores por defeito. Isto pode ter acontecido, provavelmente, devido a uma matriz que continham demasiados silicatos e que a potências e tempos de exposição mais baixos não conseguia quebrar essas ligações, por forma a libertar os iões ferro na solução. Apesar de ambas as condições estudadas serem ótimas, a melhor será a dos 70 segundos, visto apresentar valores de erro relativo e de CV inferiores, cumprindo com os critérios de aceitação.

Na Figura 39 encontra-se o gráfico dos valores de percentagem de recuperação dos CRM obtidos para o ferro. Estes valores de recuperação baseiam-se na divisão do valor da concentração obtida no ensaio pelo valor de referência do CRM.

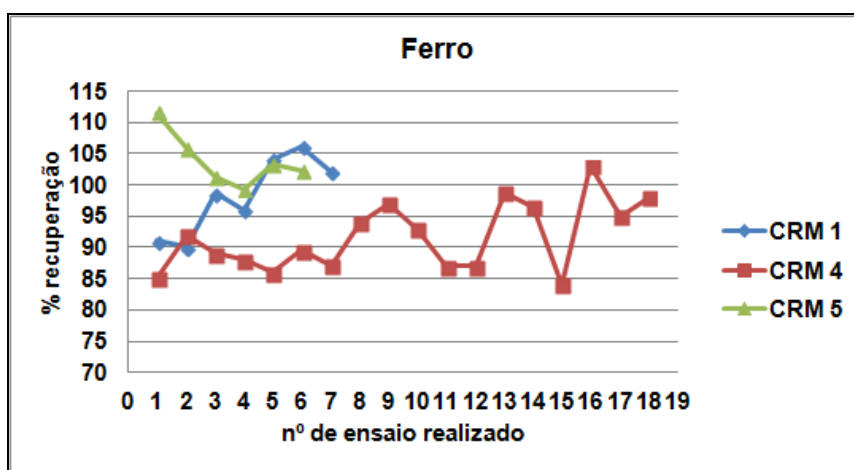


Figura 39. Valores de % de recuperação dos CRM no Fe.

Quanto aos valores de % recuperação obtidos para o ferro, temos o CRM1 com recuperações entre os 90%-106%, o CRM4 apresenta valores entre os 84%-103%, e o CRM5 com valores entre os 99%-111%.

Como se pode observar pelos valores obtidos, pode-se concluir que as digestões realizadas no micro-ondas doméstico foram bem sucedidas, conseguindo-se boas recuperações do ferro, que era o que se pretendia que acontecesse, por forma a validar o método em estudo para a quantificação de ferro em lamas.

❖ Zinco

No gráfico da Figura 40 encontram-se as concentrações obtidas dos ensaios realizados com o CRM 1.

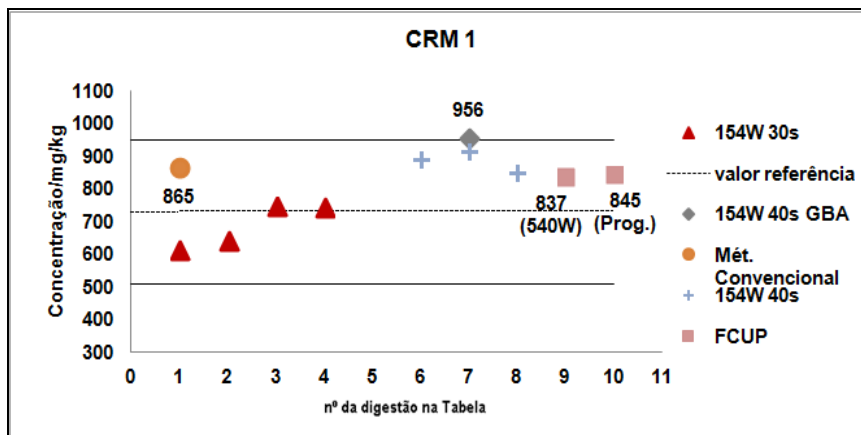


Figura 40. Gráfico das concentrações obtidas no CRM1 para o Zn.

Verifica-se que, dos resultados que se obteve, só a condição dos 154 W a 30 segundos apresenta valores próximos do de referência. As outras condições apresentam valores mais elevados.

Na Tabela 35 apresentam-se os resultados obtidos da análise efetuada para o CRM 1.

Tabela 35. Resultados do CRM1 para o Zn.

	Valor de referência / (mg/kg)	C_{obtida} / (mg/kg) 154 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1	729	612	686	69	5,90	10,02
2		643				
3		746				
4		743				
		C_{obtida} / (mg/kg) 154 W 40 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
6		892	886	33	21,52	3,77
7		916				
8		850				

No caso do CRM 1, a melhor condição a usar na digestão será a dos 30 segundos por apresentar um valor de erro relativo de 5,90% quando comparado com o dos 40 segundos, apesar de ter um valor de CV na ordem dos 10%, tendo assim uma precisão menor do que a condição dos 40 segundos (3,77%).

No gráfico da Figura 41 encontram-se as concentrações obtidas dos ensaios realizados com o CRM 3.

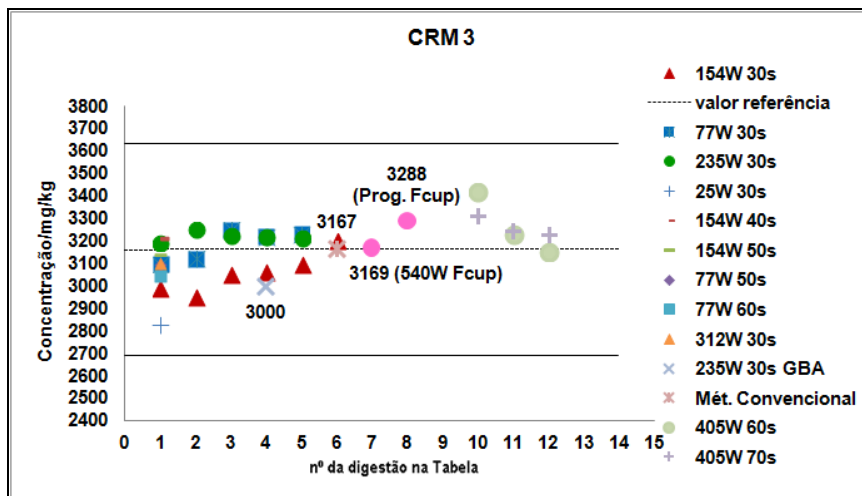


Figura 41. Gráfico das concentrações obtidas no CRM3 para o Zn.

Pela observação do gráfico, pode-se verificar que todos os ensaios apresentam resultados semelhantes e próximos do valor de referência, independentemente das condições utilizadas.

No caso do CRM 3, apesar de todas as condições de digestão estudadas e listadas na Tabela 36 permitirem bons resultados, a condição dos 77 W a 30 segundos apresenta os melhores resultados para o erro relativo, com um valor de apenas 0,78% e um valor de 2,19% para o CV, cumprindo com os critérios de aceitação, sendo então a condição que melhor se adequa à digestão do CRM 3 para a quantificação do zinco.

Tabela 36. Resultados do CRM3 para o Zn.

	Valor de referência / (mg/kg)	C_{obtida} / (mg/kg) 77 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1	3160	3097	3185	70	0,78	2,19
2		3123				
3		3252				
4		3219				
5		3232				
		C_{obtida} / (mg/kg) 154 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		2993	3060	87	3,16	2,84
2		2951				
3		3053				
4		3063				
5		3099				
6		3201				
		C_{obtida} / (mg/kg) 235 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		3192	3220	21	1,89	0,64
2		3249				
3		3226				
4		3219				
5		3213				
		C_{obtida} / (mg/kg) 405 W 60 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
10		3417	3268	135	3,40	4,14
11	3232					
12	3154					
	C_{obtida} / (mg/kg) 405 W 70 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV	
10	3312	3262	44	3,23	1,35	
11	3245					
12	3229					

No gráfico da Figura 42 encontram-se as concentrações obtidas dos ensaios realizados com o CRM 4.

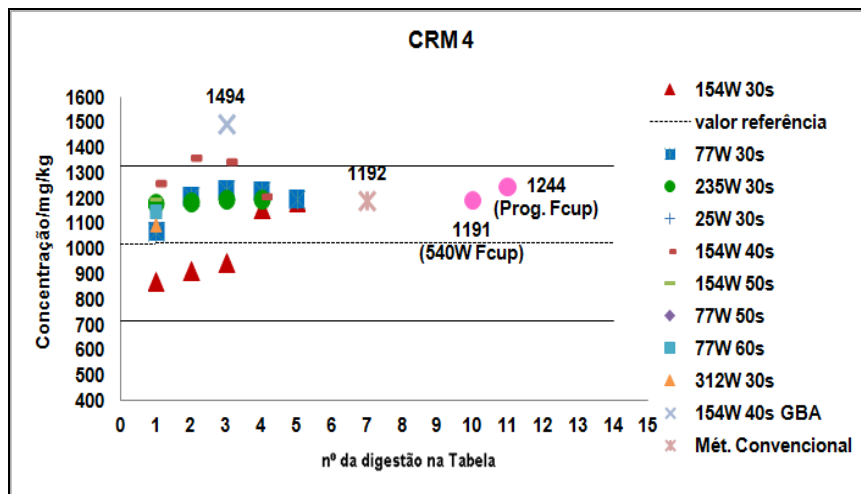


Figura 42. Gráfico das concentrações obtidas no CRM4 para o Zn.

Observando o gráfico com os resultados obtidos, verifica-se que a maioria dos valores concentra-se na faixa acima do valor tido como referência, chegando alguns a ultrapassar o limite superior, como confirma também o valor fornecido pelo GBA.

Para proceder à digestão do CRM 4, a condição que apresenta melhores resultados é a condição de 154 W a 30 segundos, como se verifica pela consulta à Tabela 37, tendo um erro relativo de apenas 0,54% sendo a única a cumprir com este critério de aceitação, apesar de apresentar um CV acima dos 10%. É a condição que apresenta valores mais próximos do de referência, sendo então a mais adequada para proceder à quantificação do zinco.

Tabela 37. Resultados do CRM4 para o Zn.

	Valor de referência / (mg/kg)	C _{obtida} / (mg/kg) 77 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1	1020	1067	1186	68	16,27	5,76
2		1207				
3		1234				
4		1227				
5		1195				
		C _{obtida} / (mg/kg) 154 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		869	1015	147	0,54	14,51
2		912				
3		947				
4		1160				
5		1185				
		C _{obtida} / (mg/kg) 235 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		1177	1188	8	16,42	0,69
2		1185				
3		1195				
4		1193				

No gráfico da Figura 43 encontram-se as concentrações obtidas dos ensaios realizados com o CRM 5.

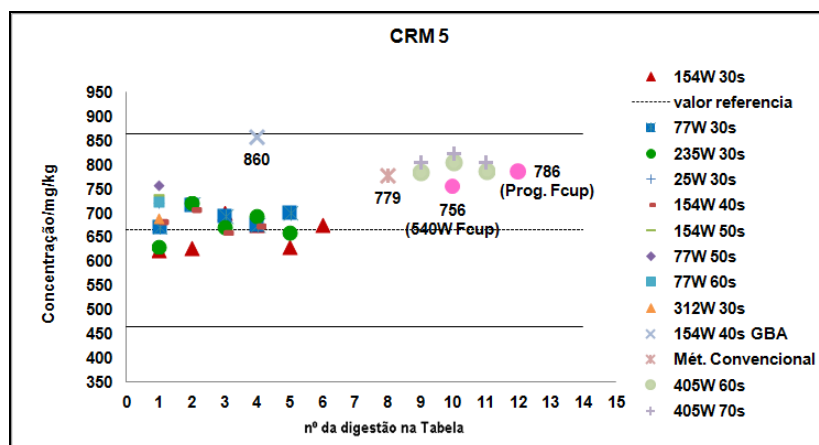


Figura 43. Gráfico das concentrações obtidas no CRM5 para o Zn.

Pela observação do gráfico acima representado, constata-se que os resultados obtidos, na sua maioria, encontram-se muito próximos do valor de referência. Contudo

o valor fornecido pelo GBA é muito elevado, quase ultrapassando o limite superior determinado, em relação ao mesmo ensaio obtido no laboratório.

Tabela 38. Resultados do CRM5 para o Zn.

	Valor de referência / (mg/kg)	C_{obtida} / (mg/kg) 77 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1	665	674	695	19	4,51	2,73
2		721				
3		696				
4		679				
5		704				
		C_{obtida} / (mg/kg) 154 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		624	656	32	1,30	4,94
2		629				
3		701				
4		676				
5		632				
6		677				
		C_{obtida} / (mg/kg) 154 W 40 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		684	683	19	2,71	2,84
2		709				
3		663				
4		677				
		C_{obtida} / (mg/kg) 235 W 30 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV
1		632	677	34	1,78	5,07
2		722				
3	673					
4	696					
5	661					
	C_{obtida} / (mg/kg) 405 W 60 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV	
9	788	796	11	19,64	1,36	
10	808					
11	791					
	C_{obtida} / (mg/kg) 405 W 70 s	Média / (mg/kg)	Desvio padrão / (mg/kg)	% Erro relativo	% CV	
9	807	813	10	22,31	1,25	
10	825					
11	808					

Também para o CRM 5 a melhor condição para a digestão da amostra apresentada na Tabela 38 é a do uso de uma potência de 154 W durante 30 segundos, pois tem um valor de erro relativo baixo (1,30%), bem como o seu valor de CV (4,94%) encontrando-se assim dentro dos critérios de aceitação. Visto ser a condição que mais se aproxima do valor tido como referência, é então a que melhor se adequa à digestão deste material, por forma a quantificar o zinco.

Na Figura 44 encontra-se o gráfico dos valores de percentagem de recuperação dos CRM obtidos para o zinco. Estes valores de recuperação baseiam-se na divisão do valor da concentração obtida no ensaio pelo valor de referência do CRM.

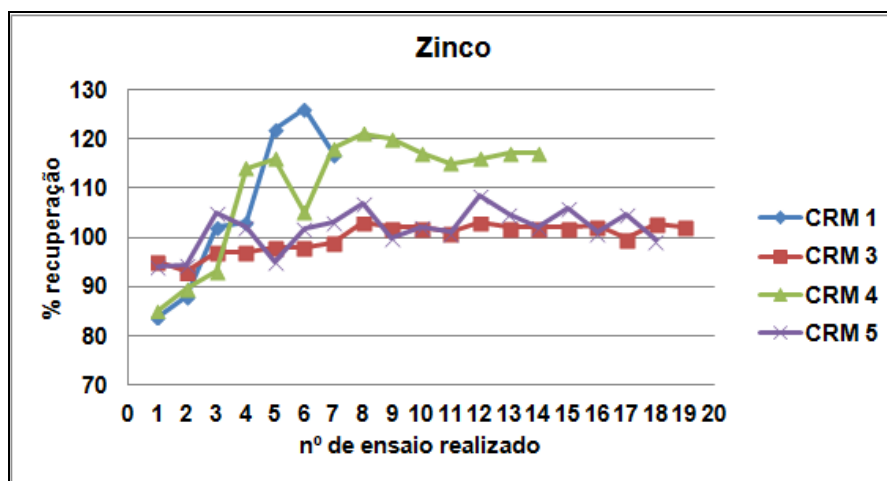


Figura 44. Valores de % de recuperação dos CRM no Zn.

Em termos de valores de recuperações temos para o CRM 1 uma gama de valores entre os 84%-126%, para o CRM 3 apresenta-se valores entre os 93%-103%, para o CRM 4 obteve-se valores entre os 85%-121% e, por fim, para o CRM 5 entre os 94%-108%.

Como se pode verificar pelos valores de recuperação obtidos, pode-se concluir que as condições usadas na digestão das amostras permitiram a obtenção de boas recuperações do zinco, que era o que se pretendia que acontecesse, por forma a poder validar o método em estudo para a quantificação de zinco em lamas.

4.4. Determinação de outros metais

Juntamente com a análise de cádmio, cobre, chumbo, ferro e zinco, o relatório de resultados proveniente do GBA continha resultados para outros metais, nomeadamente para o crómio e o níquel, os quais se apresentam nas Tabelas 39 e 40, respetivamente. Assim, pôde-se comprovar mais uma vez a eficiência do método de digestão das amostras também para estes elementos metálicos, apesar de algumas amostras apresentarem valores de recuperação baixos e erros relativos elevados, não cumprindo o critério de aceitação.

Tabela 39. Resultados do GBA dos CRM para o Cr.

Análise Amostras GBA	C _{obtida} / (mg/kg)	Massa / g	V amostra / mL	Valor referência Cr / (mg/kg)	% Erro relativo	% Recuperação
CRM 1 154W 40s	72,7	0,0502	50,00	89,1	18,41	82
CRM 4 154W 40s	209	0,0502		218	4,13	96
CRM 5 154W 40s	100	0,0500		128	21,88	78
CRM3 235W 30s	140	0,1000		209	33,01	67

Tabela 40. Resultados do GBA dos CRM para o Ni.

Análise Amostras GBA	C _{obtida} / (mg/kg)	Massa / g	V amostra / mL	Valor referência Ni / (mg/kg)	% Erro relativo	% Recuperação
CRM 1 154W 40s	29,9	0,0502	50,00	35,5	15,77	84
CRM 4 154W 40s	47,8	0,0502		41,3	15,74	116
CRM 5 154W 40s	130	0,0500		124	4,84	105
CRM3 235W 30s	49,0	0,1000		68,5	28,47	72

4.5. Determinação de metais em amostras de lamas

No decorrer do trabalho foram digeridas algumas amostras de lamas de ETAR, de modo a testar o método de digestão em estudo. Estas lamas são provenientes de empresas clientes do IDIT. Os seus valores de referência* foram retirados dos resultados das análises dessas amostras realizadas pelo GBA.

Na Tabela 41 encontram-se os resultados obtidos da digestão às lamas, durante 30 segundos, na determinação do cobre.

Tabela 41. Resultados das amostras de lamas para o Cu.

Análise amostras	C _{obtida} / (mg/kg)	Massa / g	V amostra / mL	Valor referência* Cu / (mg/kg)	% Erro relativo	% Recuperação
2310IND01 (154 W) diluído 100x	71263	0,1000	50,00	59470	19,83	120
2310IND02 (77 W) diluído 40x	20274	0,1001		17880	13,39	113
2310IND02 (312 W) diluído 40x	21712	0,1002		21,43	121	
2310IND02 (154 W) diluído 40x	21143	0,1000		18,25	118	

Como se pode constatar pelos resultados obtidos, foi possível quantificar cobre nas lamas que foram digeridas, obtendo-se valores de recuperação superiores a 100%, dando origem a erros relativos muito altos, podendo dever-se a algum tipo de contaminação, fazendo com que não cumpram o critério de aceitação. O estudo teria de ser efetuado com outras condições que conseguissem obter resultados com um erro relativo que não ultrapassasse os 10%, por forma a serem validadas as condições.

Na Tabela 42 encontram-se os resultados obtidos da digestão às lamas, durante 30 segundos, na determinação do zinco.

Tabela 42. Resultados das amostras de lamas para o Zn.

Análise amostras	C _{obtida} / (mg/kg)	Massa / g	V amostra / mL	Valor referência * Zn / (mg/kg)	% Erro relativo	% Recuperação
2706VEO01 (154 W)	265	0,1001	50,00	222	19,37	119
2706VEO02 (154 W)	280	0,1005		248	12,90	113
1311EQI03 (154 W)	336	0,1002		330	1,82	102
2310IND02 (77 W) diluído 100x	25212	0,1001		24230	4,05	104
2310IND02 (312 W) diluído 100x	27726	0,1002			14,43	114
2310IND02 (154 W) diluído 100x	27049	0,1000			11,63	112

Como se pode constatar pelos resultados obtidos, conseguiu-se determinar zinco nas lamas que foram digeridas, obtendo-se em alguns casos valores elevados de recuperação, dando origem a erros relativos altos, fazendo com que não cumpram o critério de aceitação.

Contudo, a lama 1311EQI03 digerida usando uma potência de micro-ondas de 154 W e a lama 2310IND02 digerida usando uma potência de micro-ondas de 77 W apresentam ótimos resultados em termos de recuperação, conseguindo cumprir com o critério de aceitação, como se verifica pelos valores de erro relativo obtidos (1,82% e 4,05%, respetivamente), sendo então as condições adequadas à sua digestão.

Na Tabela 43 encontram-se os resultados obtidos da digestão às lamas, durante 30 segundos, na determinação do ferro.

Tabela 43. Resultados das amostras de lamas para o Fe.

Análise amostras	C_{obtida} / (mg/kg)	Massa / g	V amostra / mL	Valor referência* Fe / (mg/kg)	% Erro relativo	% Recuperação
1311EQI02 (154 W) diluído 4x	1463	0,1004	50,00	1500	2,47	98
1311EQI02 (270 W) diluído 4x	1681	0,1001			12,07	112

Como se pode observar pela análise dos resultados obtidos, conseguiu-se quantificar ferro na lama que foi digerida, obtendo-se valores muito bons em termos de recuperação. Verifica-se que o uso de uma potência de micro-ondas de 154 W foi a que melhor resultado apresentou, por cumprir com o critério de aceitação com apenas um erro relativo de 2,47%, sendo então a escolha adequada para digerir este tipo de lama. Por forma a verificar estes resultados, teria que se ter continuado com o estudo para outras condições de digestão.

4.6. Ensaio interlaboratorial RELACRE

Foi realizado um Ensaio Interlaboratorial de Aptidão de Águas Residuais (Novembro de 2013) na análise de metais da RELACRE como avaliação da exatidão do método de digestão em microondas doméstico, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 44. Foi digerida uma amostra de 5,00 mL de água residual à qual foi adicionado 3,0 mL de HNO₃ concentrado e diluído a 50,00 mL, a uma potência de 154 W durante 30 segundos.

Tabela 44. Resultados obtidos do ensaio interlaboratorial RELACRE.

Metal	Data	Z-score	U resultado / (mg/L)	Incerteza / (mg/L)	Valor referência / (mg/L)
Ferro total (Fe)	03/Dez/13	1,5	0,73	0,11	0,67
Níquel total (Ni)	03/Dez/13	-1,0	1,5	0,2	1,6
Chumbo total (Pb)	20/Nov/13	-0,7	0,46	0,05	0,48

Pelos resultados apresentados pode-se verificar que se conseguiu obter valores muito satisfatórios, visto que os valores de Z-score são inferiores a 2, cumprindo com o critério de aceitação, o que comprova a exatidão do método de digestão em microondas doméstico, além de apresentar também valores de concentração muito próximos dos valores de referência.

5. Conclusão

A digestão por micro-ondas doméstico demonstrou ser um procedimento bastante rápido e eficiente na análise de vários elementos metálicos, podendo demorar no máximo 70 segundos para digerir as amostras, podendo obter também bons resultados a tempos de exposição inferiores, como o demonstrado pelos resultados apresentados ao longo deste trabalho, quando comparado com os procedimentos de digestão ácida convencionais que são mais morosos e podem acarretar uma maior probabilidade de contaminações ou mesmo perdas de analito.

Este método de digestão em micro-ondas doméstico demonstrou também ser bastante eficiente a potências muito mais baixas, entre 25 W e 405 W, que as potências que normalmente são usadas em equipamentos utilizados na digestão.

Através dos resultados obtidos pôde-se determinar quais as condições ótimas de digestão para cada CRM na determinação dos elementos metálicos em estudo.

Para o cádmio e, devido à baixa sensibilidade do espectrofotómetro usado, só o CRM 3 obteve bons resultados para 154 W a 30 segundos com recuperações entre os 95%-113%.

Na determinação do cobre os resultados obtidos determinaram que as condições ótimas de digestão para o CRM 1, CRM 3, CRM 4 e CRM 5 são a 154 W a 30 segundos, conseguindo assim obter valores de recuperação, em termos gerais, entre os 88%-128%.

No caso da determinação do chumbo, obteve-se diferentes condições para os diferentes CRM's; no CRM 1 concluiu-se ser os 154 W a 40 segundos a condição ótima de digestão; para o CRM 3 foi a 405 W a 60 segundos e, nos casos dos CRM 4 e CRM 5 foi a 77 W a 30 segundos que se obteve o melhor desempenho. Conseguiu-se assim obter valores de recuperação para o chumbo, em termos gerais, entre os 88%-124%.

No que diz respeito à determinação do ferro, para o CRM 1 a condição dos 154 W a 30 segundos foi a que apresentou melhores resultados, no caso do CRM 4 foi a de 154 W a 40 segundos a mostrar melhor desempenho e com relação ao CRM 5, após os vários ensaios falhados, só no último a 405 W a 70 segundos é que se conseguiu obter ótimos resultados. Assim, conseguiu-se obter uma recuperação geral entre os 84%-111%.

Por fim, na determinação do zinco, que para os CRM 1, CRM 4 e CRM 5, partilham a mesma condição que apresentou os melhores resultados, a dos 154 W a 30 segundos. Com o CRM 3 pôde-se concluir que a condição que melhor desempenho apresentou foi a de 77 W a 30 segundos. No geral, as recuperações obtidas para este elemento metálico rondaram entre os 84%-126%.

Com todos estes resultados pode-se concluir que para a maioria dos metais determinados, conseguiu-se que a digestão dos materiais de referência certificados, bem como das amostras de lamas aqui apresentadas neste trabalho, fosse conseguida com ótimos resultados nas condições mais baixas de potência e de tempo de exposição, provando assim que é perfeitamente aceitável a utilização do micro-ondas doméstico na digestão de amostras, desde com os devidos cuidados de segurança, assim como em qualquer outro equipamento. Também as amostras que foram analisadas pelo GBA apresentaram resultados semelhantes aos obtidos no laboratório, exceto no caso do CRM 4 na quantificação do ferro, cobre e zinco e no caso do CRM 5 na quantificação do zinco, terem apresentado valores superiores. Isto deveu-se, possivelmente, à maior sensibilidade do método de análise usado (ICP).

De um modo geral, será possível quantificar os metais em estudo em todas as amostras digeridas usando uma potência de micro-ondas de apenas 154 W durante 30 segundos, exceto talvez em amostras como o CRM 5 para casos de metais como o ferro, em que aí necessita de uma potência de 405 W durante 70 segundos.

Resumindo, o método de digestão por micro-ondas doméstico demonstrou ser rápido, seguro e eficiente na digestão de amostras, sendo também de aquisição mais barata para laboratórios que não consigam adquirir um equipamento próprio para a função.

6. Referências

- [1] Garcia-Delgado, M.; Rodriguez-Cruz, M. S.; Lorenzo, L. F.; Arienzo, M.; Sánchez-Martin, M. J.; *Seasonal and time variability of heavy metal content and of its chemical forms in sewage sludges from different wastewater treatment plants*, Science of the Total Environment 382 (2007) 82-92.
- [2] Chander, K.; Hartmann, G.; Joergensen, R. G.; Khan, K. S.; Lamersdorf, N.; *Comparison of methods for measuring heavy metals and total phosphorus in soils contaminated by different sources*, Archives of Agronomy and Soil Science, Vol.54 (2008) 413-422.
- [3] Gestão Ambiental de Lamas de ETAR: <http://naturlink.sapo.pt/Natureza-e-Ambiente/Gestao-Ambiental/content/Gestao-e-valorizacao-de-lamas-de-ETAR?bl=1> (consultado a 01/08/2014).
- [4] Thomaidis, N. S.; Piperaki, E. A.; Siskos, P. A.; *Comparison of three digestion methods for the determination of the Aqua Regia soluble content of Lead, Cadmium and Chromium in sewage sludges by ETAAS*, Mikrochimica Acta 119 (1995) 233-241.
- [5] Biswas, S.; Prabhu, R. K.; Hussain, K. J.; Selvanayagam, M.; Satpathy, K. K.; *Heavy metals concentration in edible fishes from coastal region of Kalpakkam, southeastern part of India*, Environ Monit Assess 184 (2012) 5097-5104.
- [6] Melaku, S.; Dams, R.; Moens, L.; *Determination of trace elements in agricultural soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: microwave acid digestion versus aqua regia extraction*, Analytica Chimica Acta 543 (2005) 117-123.
- [7] Sastre, J.; Sahuquillo, A.; Vidal, M.; Rauret, G.; *Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction*, Analytica Chimica Acta 462 (2002) 59-72.
- [8] Bettinelli, M.; Beone, G. M.; Spezia, S.; Baffi, C.; *Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis*, Analytica Chimica Acta 424 (2000) 289-296.
- [9] Garcia-Delgado, C.; Cala, V.; Eymar, E.; *Influence of chemical and mineralogical properties of organic amendments on the selection of an adequate analytical procedure for trace elements determination*, Talanta 88 (2012) 375-384.

- [10] Sucharová, J.; Suchara, I.; *Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures*, Analytica Chimica Acta 576 (2006) 163-176.
- [11] Nemati, K.; Bakar, N. K. A.; Abas, M. R. B.; Sobhanzadeh, E.; Low, K. H.; *Comparative study on open system digestion and microwave assisted digestion methods for metal determination in shrimp sludge compost*, Journal of Hazardous Materials 182 (2010) 453-459.
- [12] Smith, F. E.; Arsenault, E. A.; *Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry*, Talanta 43 (1996) 1207-1268.
- [13] Trabalhos Laboratoriais de Análise Química, *Aplicação da digestão assistida por microondas na determinação de Magnésio numa amostra de Tabaco por Absorção Atômica*, Mestrado em Química, Departamento de Química e Bioquímica da FCUP (2013) 1-4.
- [14] Parr Instrument Company, *Operating Instructions for Parr Microwave Acid Digestion Bombs*, No. 243M, 1-8.
- [15] Bermejo-Barrera, P.; Moreda-Piñeiro, A.; Muñiz-Naveiro, O.; Gómez-Fernández, A.M.J.; Bermejo-Barrera, A.; *Optimization of a microwave-pseudo-digestion procedure by experimental designs for the determination of trace elements in seafood products by atomic absorption spectrometry*, Spectrochimica Acta Part B 55 (2000) 1351-1371.
- [16] Xu, H.; Wu, Y.; Wang, J.; Shang, X.; Jiang, X.; *Simultaneous preconcentration of cadmium and lead in water samples with silica gel and determination by flame atomic absorption spectrometry*, Journal of Environmental Sciences 25 (2013) 45-49.
- [17] Carasek, E.; *A low-cost flame atomic absorption spectrometry method for determination of trace metals in aqueous samples*, Talanta 51 (2000) 173-178.
- [18] Morales, A.; Pomares, F.; De la Guardia, M.; Salvador, A.; *Determination of Cadmium, Copper, Iron, Manganese, Lead and Zinc in sewage sludges with prior acid digestion in a microwave oven and slurry introduction*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Vol.4 (1989) 329-332.
- [19] Análise Instrumental, *Capítulo 6: Espectroscopia Atômica*, Licenciatura em Química, Departamento de Química e Bioquímica da FCUP (2012) 1-45.

[20] *Análise Instrumental, Capítulo 5: Módulo sobre Espectroscopia Molecular*, Licenciatura em Química, Departamento de Química e Bioquímica da FCUP (2012) 1-86.

[21] Beaty, R. D.; Kerber, J. D.; *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*, PerkinElmer, AA-914B, 993-9533.

[22] European Food Safety Authority, *Cadmium dietary exposure in the European population*, EFSA Journal 10:2551 (2012) 1-37.

[23] Grant, C. A.; Sheppard, S. C.; *Fertilizer impacts on cadmium availability in agricultural soils and crops*, Human and Ecological Risk Assessment 14 (2008) 210–228.

[24] Gunduz, S.; Akman, S.; Kahraman, M.; *Slurry analysis of cadmium and copper collected on 11-mercaptopundecanoic acid modified TiO₂ core-Au shell nanoparticles by flame atomic absorption spectrometry*, Journal of Hazardous Materials 186 (2011) 212-217.

[25] Legislação Portuguesa, *Diário da República 1ª série*, No.192 (2009) 7154-7165.

[26] Barańkiewicz, D.; Siepak, J.; *Slurry sampling for electrothermal atomic absorption spectrometric determination of chromium, nickel, lead and cadmium in sewage sludge*, Analytica Chimica Acta 437 (2001) 11–16.

[27] Caraterização do elemento metálico Zinco: <http://www.scientificlib.com/en/Chemistry/Elements/Zinc.html> (consultado a 01/08/2014).

[28] Standard Methods for Examination of Water & Wastewater, *Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry*, Section 3111, 22nd Edition (2012) 1-10.

[29] Horizontal Standard, *Determination of elements in aqua regia and nitric acid digests by flame atomic absorption spectrometry*, 1-17.

[30] Carvalho, C. M. L.; Matos, A. I. N. M.; Mateus, M. L.; Santos, A. P. M.; Batoréu, M. C. C.; *High-Fish consumption and risk prevention: assessment of exposure to Methylmercury in Portugal*, Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A 71 (2008) 1279-1288.

[31] Nicholson, J. R. P.; Savory, M. G.; Savory, J.; Wills, M. R.; *Micro-quantity tissue digestion for metal measurements by use of a microwave acid-digestion bomb*, Clinical Chemistry, Vol.35 (1989) 488-490.

[32] European Standard, *Characterization of sludges – Determination of trace elements and phosphorus – Aqua regia extraction methods*, EN 13346 (2000) 1-28.

[33] Standard Methods for Examination of Water & Wastewater, *Preliminary treatment of samples*, Section 3030, 21st Edition (2005) 1-9.

[34] Procedimento da Qualidade, *Procedimento para Validação de Métodos Analíticos*, PQ016a, IDIT-LAE (2012) 1-6.

[35] Hund, E.; Massart, D. L.; Smeyers-Verbeke, J.; *Inter-laboratory studies in analytical chemistry*, Analytica Chimica Acta 423 (2000) 145–165.

[36] Estudo da potência de um microondas: <http://www.microtechfactoryservice.com/output.html> (consultado a 24/02/2014).

[37] Estudo da potência de um microondas: <http://www.celtek-electronics.com/microwave-leakage/microwave-oven-power-test> (consultado a 24/02/2014).

[38] Barros, J. M.; Bezerra, M. A.; Valasques, G. S.; Júnior, B. B. N.; Souza, A. S.; Aragão, N. M.; *Multivariate optimization of an ultrasound-assisted extraction procedure for Cu, Mn, Ni and Zn determination in ratio to chickens*, Annals of the Brazilian Academy of Sciences 85 (2013) 891-902.

[39] Lemos, V. A.; Vieira, E. V. S.; Silva, E. S.; Santos, L. O.; *Dispersive liquid-liquid microextraction for preconcentration and determination of Nickel in water*, Clean – Soil, Air, Water 40 (2012) 268-271.

[40] Wagner, A.; Boman, J.; *Biomonitoring of trace elements in muscle and liver tissue of freshwater fish*, Spectrochimica Acta Part B 58 (2003) 2215-2226.

[41] Santos, Q. O.; Novaes, C. G.; Bezerra, M. A.; Lemos, V. A.; Moreno, I.; Silva, D. G.; Santos, L.; *Application of simplex optimization in the development of an automated online preconcentration system for Manganese determination*, J. Braz. Chem. Soc. 21, (2010) 2340-2346.

- [42] Sandroni, V.; Smith, C. M. M.; *Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry*, *Analytica Chimica Acta* 468 (2002) 335-344.
- [43] Krachler, M.; Mohl, C.; Emons, H.; Shotyk, W.; *Analytical procedures for the determination of selected trace elements in peat and plant samples by inductively coupled plasma mass spectrometry*, *Spectrochimica Acta Part B* 57 (2002) 1277-1289.
- [44] Wong, M. K.; Gu, W.; Ng, T. L.; *Sample preparation using microwave assisted digestion or extraction techniques*, *Analytical Sciences*, Vol.13 (1997) 97-102.
- [45] Environmental Protection Agency, *Acid digestion of sediments, sludges and soils*, Method 3050B, Rev. 2 (1996) 1-12.
- [46] Karadjova, I.; Izgi, B.; Gucer, S.; *Fractionation and speciation of Cu, Zn and Fe in wine samples by atomic absorption spectrometry*, *Spectrochimica Acta Part B* 57 (2002) 581-590.
- [47] Pereira, M.G.; Pereira-Filho, E.R.; Berndt, H.; Arruda, M.A.Z.; *Determination of cadmium and lead at low levels by using preconcentration at fullerene coupled to thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry*, *Spectrochimica Acta Part B* 59 (2004) 515-521.
- [48] Soylak, M.; Aydin, A.; *Determination of some heavy metals in food and environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation*, *Food and Chemical Toxicology* 49 (2011) 1242-1248.
- [49] Schrijver, I.; Aramendia, M.; Vincze, L.; Resano, M.; Dumoulin, A.; Vanhaecke, F.; *Comparison of atomic absorption, mass and X-ray spectrometry techniques using dissolution-based and solid sampling methods for the determination of silver in polymeric samples*, *Spectrochimica Acta Part B* 62 (2007) 1185-1194.
- [50] International standard, *Soil quality – extraction of trace elements soluble in aqua regia*, ISO11466, 1st Edition (1995) 1-6.
- [51] Rosinska, A.; Dabrowska, L.; *Sewage sludge digestion at increased micropollutant content*, *Chemical Engineering Research and Design* 92 (2014) 752-757.
- [52] Baird, C.; *Química Ambiental*, 2^o Edição, Editora Bookman, 432-433.

7. Anexos

A. Compilação das tabelas dos padrões de controlo

❖ Cádmio

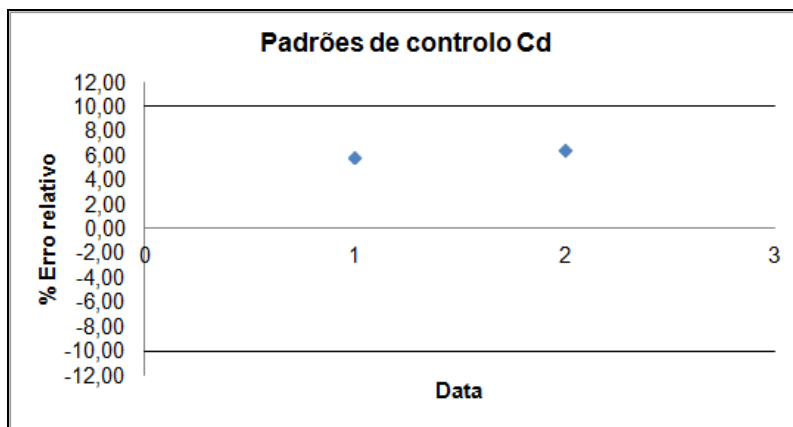


Figura A.1. Gráfico do % erro relativo dos padrões de controlo do Cd.

Tabela A.1. Dados relativos ao cálculo do erro relativo dos padrões de controlo do Cd.

Nº	Data	Conc. Esperada / (mg/L)	Conc. Obtida / (mg/L)	% Erro relativo
0				
1	05-11-2013	0,200	0,212	6,00
2	13-11-2013		0,213	6,50

❖ **Cobre**

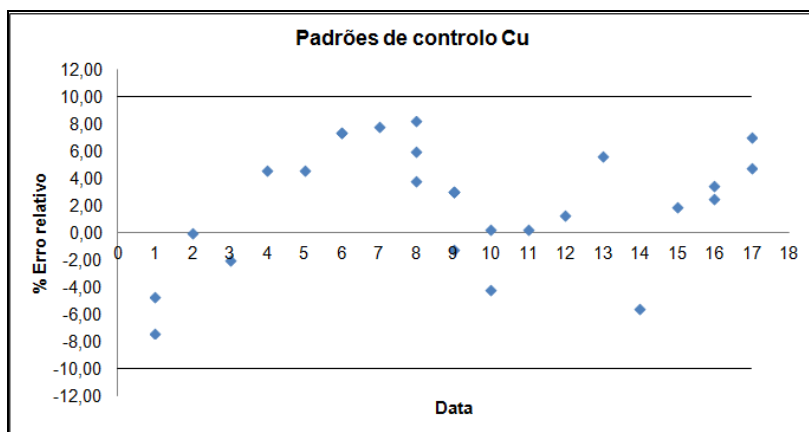


Figura A.2. Gráfico do % erro relativo dos padrões de controlo do Cu.

Tabela A.2. Dados relativos ao cálculo do erro relativo dos padrões de controlo do Cu.

Nº	Data	Conc. Esperada / (mg/L)	Conc. Obtida / (mg/L)	% Erro relativo
0				
1	16-10-2013	1,000	0,953	-4,70
1			0,926	-7,40
2	18-10-2013		1,000	0,00
3	11-11-2013		0,980	-2,00
4	26-11-2013		1,046	4,63
5	28-11-2013		1,046	4,55
6	10-12-2013		0,537	7,40
6			0,537	7,40
7	12-12-2013		0,539	7,80
8	03-01-2014		0,519	3,80
8			0,530	6,00
8			0,541	8,20
9			0,515	3,00
9	10-01-2014		0,515	3,00
9			0,494	-1,20
9			0,515	3,00
10	03-02-2014		0,479	-4,19
10			0,501	0,22
11	17-02-2014	0,501	0,22	
12	24-02-2014	1,000	1,013	1,32
13	07-03-2014		1,056	5,60
14	11-04-2014		0,944	-5,60
15	30-04-2014		1,019	1,90
16	26-05-2014		1,025	2,50
16			1,035	3,50
17	02-06-2014		1,048	4,80
17			1,070	7,00

❖ **Chumbo**

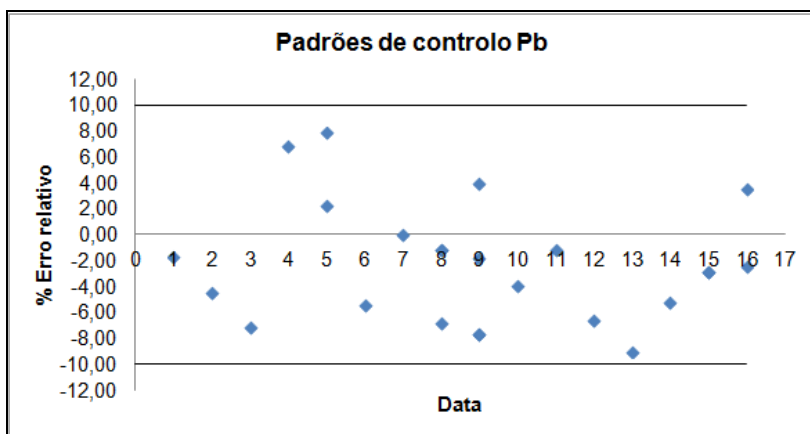


Figura A.3. Gráfico do % erro relativo dos padrões de controlo do Pb.

Tabela A.3. Dados relativos ao cálculo do erro relativo dos padrões de controlo do Pb.

Nº	Data	Conc. Esperada / (mg/L)	Conc. Obtida / (mg/L)	% Erro relativo
0				
1	20-11-2013	1,000	0,983	-1,70
2	28-11-2013		0,956	-4,40
3	29-11-2013		0,929	-7,10
4	02-12-2013		1,069	6,90
5	10-12-2013	0,500	0,511	2,25
5			0,539	7,87
6	12-12-2013		0,473	-5,40
7	23-12-2013		0,500	0,00
8	03-01-2014		0,494	-1,14
8			0,466	-6,82
8			0,494	-1,14
9			0,491	-1,80
9	10-01-2014		0,520	4,00
9			0,462	-7,60
9		0,462	-7,60	
10	03-02-2014	1,000	0,480	-3,95
11	24-02-2014		0,988	-1,18
12	07-03-2014		0,934	-6,60
13	11-04-2014		0,910	-9,00
14	30-04-2014		0,948	-5,20
15	26-05-2014		0,972	-2,80
15			0,972	-2,80
16	02-06-2014		1,035	3,50
16		0,976	-2,40	

❖ Ferro

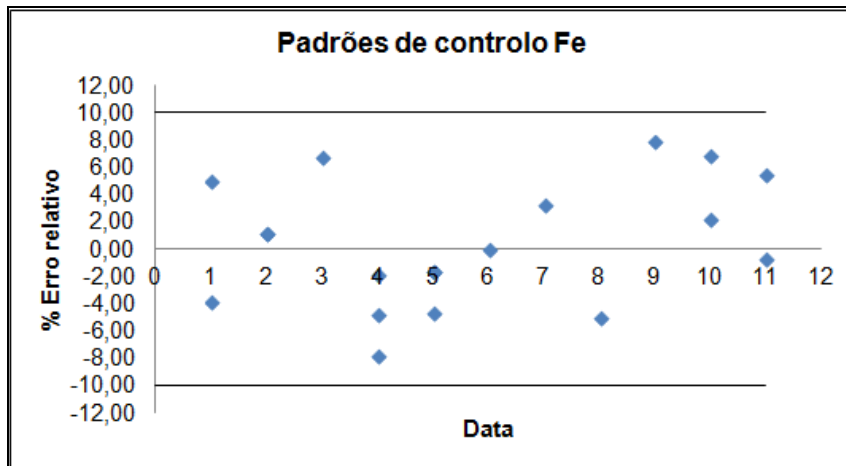


Figura A.4. Gráfico do % erro relativo dos padrões de controlo do Fe.

Tabela A.4. Dados relativos ao cálculo do erro relativo dos padrões de controlo do Fe.

Nº	Data	Conc. Esperada / (mg/L)	Conc. Obtida / (mg/L)	% Erro relativo
0				
1	10-12-2013	0,500	0,525	5,00
1			0,481	-3,80
2	13-12-2013		0,506	1,20
2			0,506	1,20
3	23-12-2013		0,534	6,80
4	03-01-2014		0,476	-4,79
4			0,461	-7,78
4			0,491	-1,80
5			0,492	-1,60
5	10-01-2014		0,492	-1,60
5			0,492	-1,60
5		0,477	-4,60	
6	05-02-2014	0,500	0,00	
7	24-02-2014	1,000	1,033	3,30
8	07-03-2014		0,950	-5,00
9	30-04-2014		1,079	7,90
10	26-05-2014		1,069	6,90
10			1,022	2,20
11	02-06-2014		1,055	5,50
11			0,994	-0,60

❖ Zinco

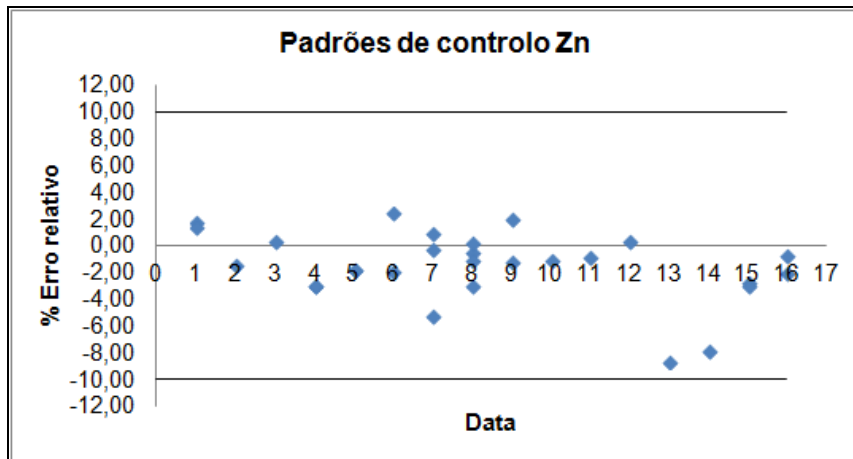


Figura A.5. Gráfico do % erro relativo dos padrões de controlo do Zn.

Tabela A.5. Dados relativos ao cálculo do erro relativo dos padrões de controlo do Zn.

Nº	Data	Conc. Esperada / (mg/L)	Conc. Obtida / (mg/L)	% Erro relativo
0				
1	21-11-2013	0,500	0,509	1,80
1			0,507	1,40
2	26-11-2013		0,493	-1,40
3	28-11-2013		0,502	0,34
4	10-12-2013		0,485	-3,00
4			0,485	-3,00
5	12-12-2013		0,491	-1,80
5			0,491	-1,80
6	23-12-2013		0,491	-1,84
6			0,512	2,45
7			0,474	-5,22
7	03-01-2014		0,499	-0,24
7			0,505	1,00
8			0,498	-0,40
8	10-01-2014		0,495	-1,00
8			0,485	-3,00
8			0,501	0,20
9	03-02-2014	0,510	2,08	
9		0,494	-1,17	
10	17-02-2014	0,495	-1,08	
11	24-02-2014	1,000	0,992	-0,81
12	07-03-2014		1,004	0,40
13	11-04-2014		0,914	-8,60
14	30-04-2014		0,922	-7,80
15	26-05-2014		0,973	-2,70
15			0,970	-3,00
16	02-06-2014		0,980	-2,00
16			0,993	-0,70

B. Retas de Calibração

Nas tabelas seguintes apresentam-se as retas de calibração obtidas ao longo das análises efetuadas.

Tabela B.1. Retas de calibração obtidas para o Cd.

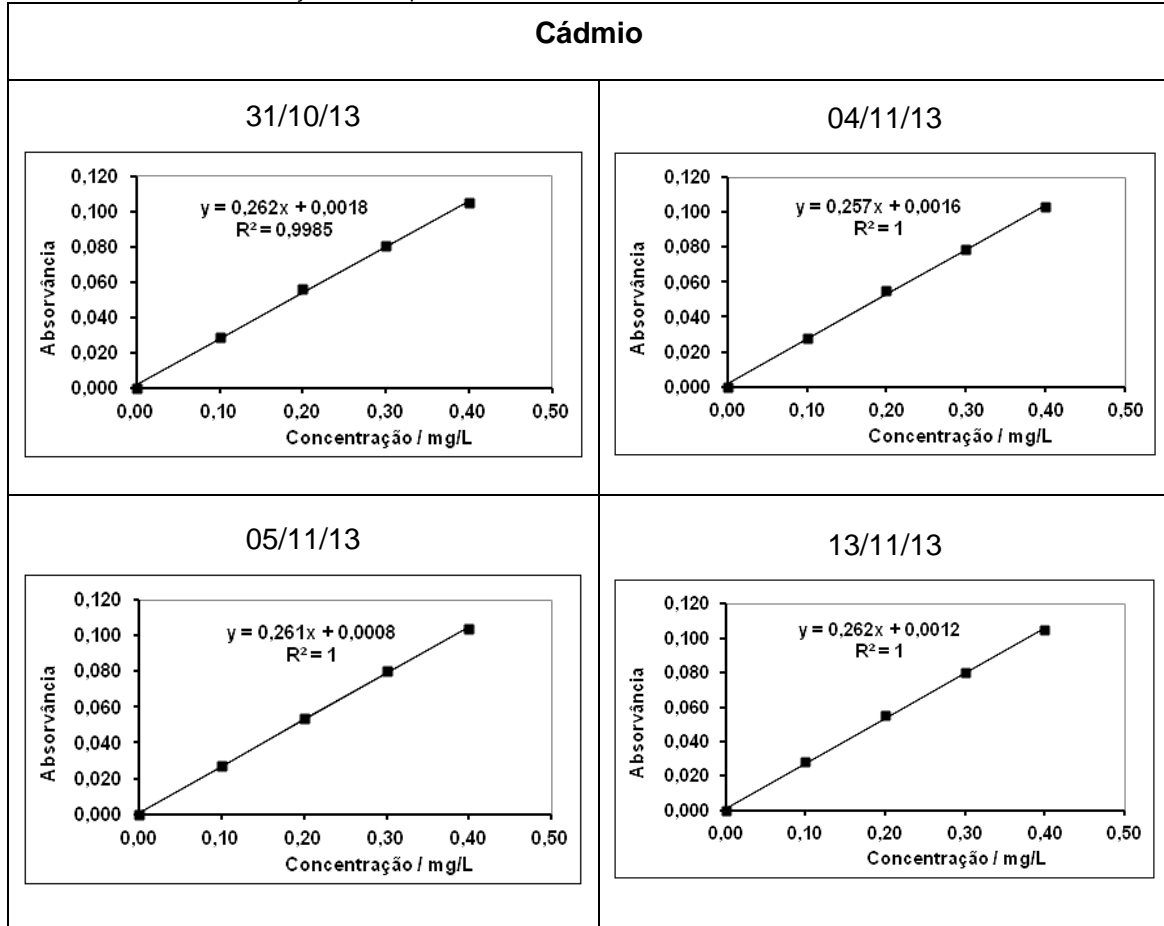
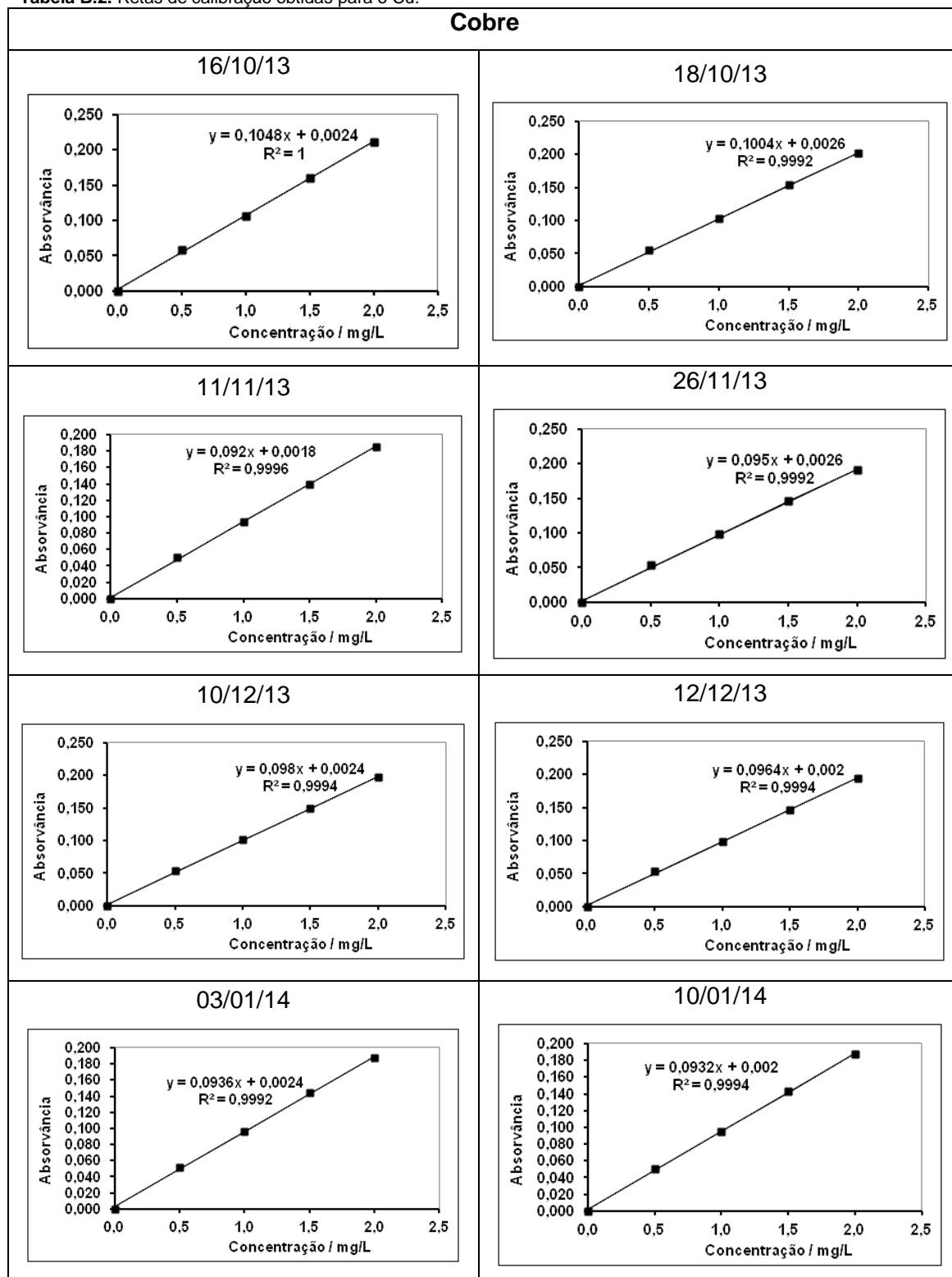


Tabela B.2. Retas de calibração obtidas para o Cu.



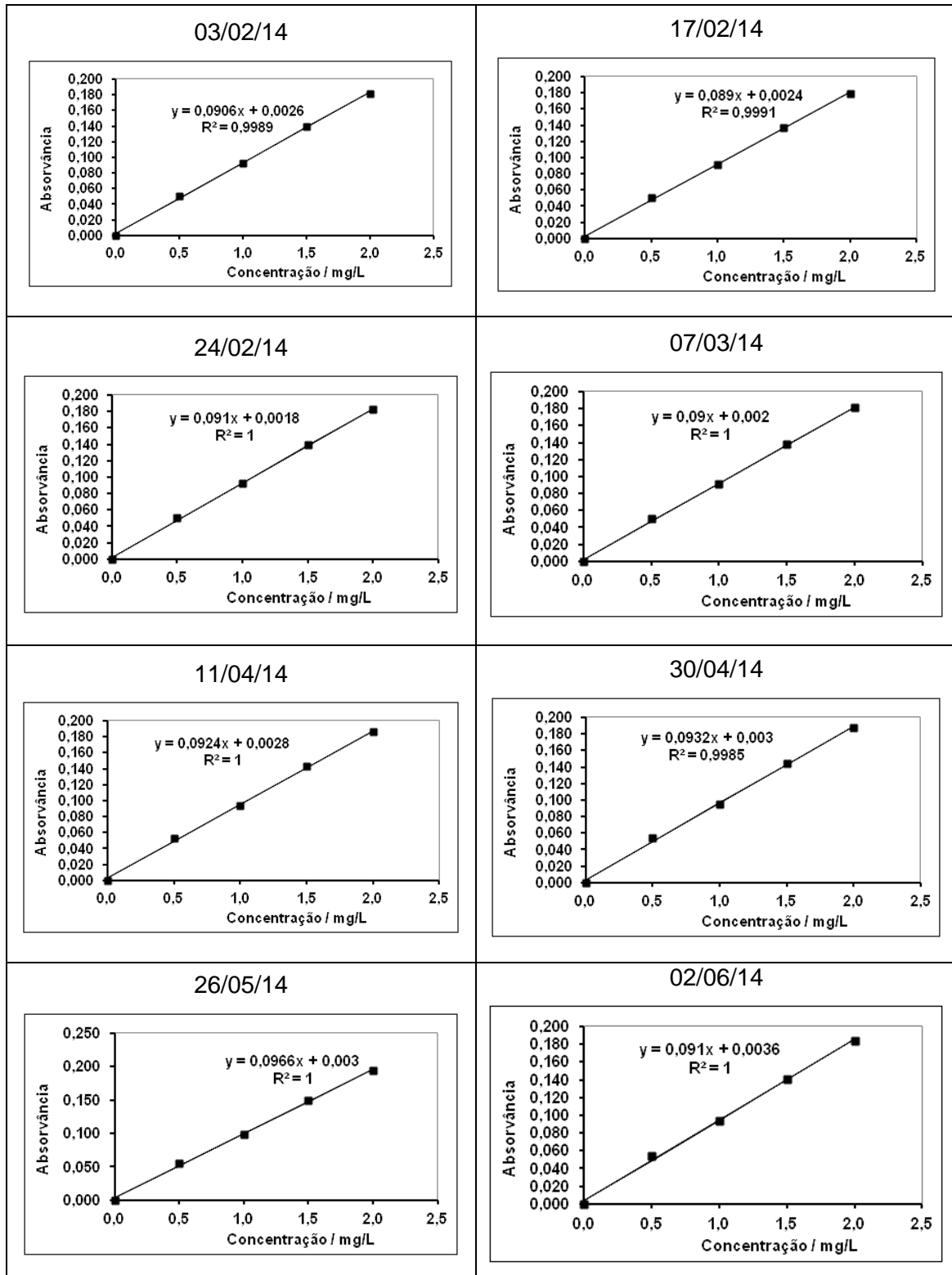


Tabela B.3. Retas de calibração obtidas para o Pb.

Chumbo	
20/11/13	29/11/13
<p>$y = 0.0358x + 0.0008$ $R^2 = 0.9984$</p>	<p>$y = 0.0366x + 2E-17$ $R^2 = 0.9999$</p>
02/12/13	10/12/13
<p>$y = 0.0346x$ $R^2 = 0.9999$</p>	<p>$y = 0.0356x - 0.0002$ $R^2 = 0.9997$</p>
12/12/13	23/12/13
<p>$y = 0.0376x + 0.0002$ $R^2 = 0.9999$</p>	<p>$y = 0.034x + 0.001$ $R^2 = 1$</p>
03/01/14	10/01/14
<p>$y = 0.0352x + 0.0006$ $R^2 = 0.999$</p>	<p>$y = 0.0342x + 0.0002$ $R^2 = 0.9996$</p>

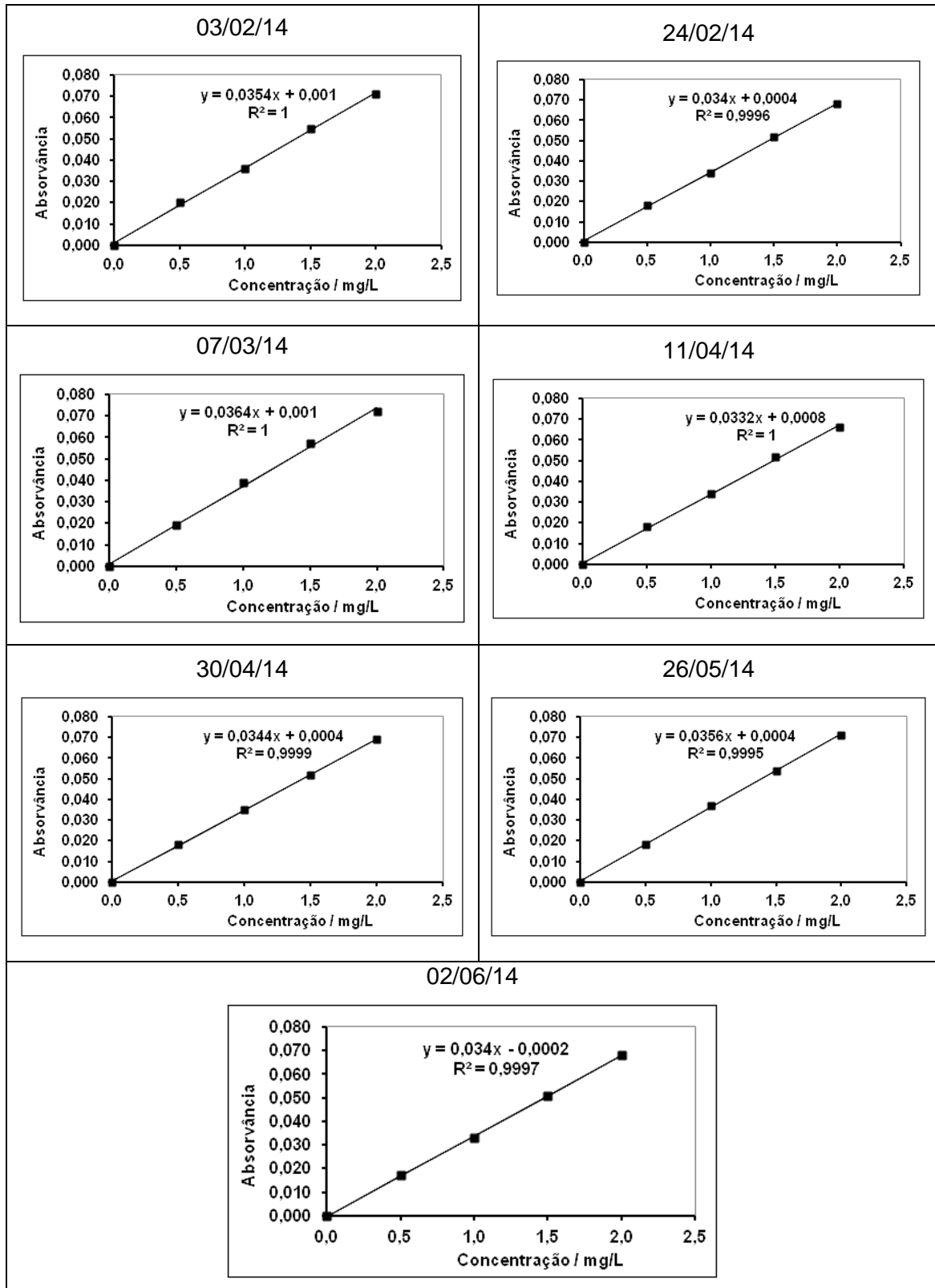


Tabela B.4. Retas de calibração obtidas para o Fe.

Ferro	
10/12/13	13/12/13
<p style="text-align: center;">$y = 0,0694x + 0,0006$ $R^2 = 0,9996$</p>	<p style="text-align: center;">$y = 0,0704x + 0,0014$ $R^2 = 0,9993$</p>
03/01/14	10/01/14
<p style="text-align: center;">$y = 0,0668x + 0,0012$ $R^2 = 0,9994$</p>	<p style="text-align: center;">$y = 0,0662x + 0,0014$ $R^2 = 0,9992$</p>
05/02/14	24/02/14
<p style="text-align: center;">$y = 0,0544x + 0,0008$ $R^2 = 0,9997$</p>	<p style="text-align: center;">$y = 0,067x + 0,0018$ $R^2 = 0,9993$</p>
07/03/14	30/04/14
<p style="text-align: center;">$y = 0,0634x + 0,0018$ $R^2 = 0,999$</p>	<p style="text-align: center;">$y = 0,0636x + 0,0024$ $R^2 = 0,9985$</p>

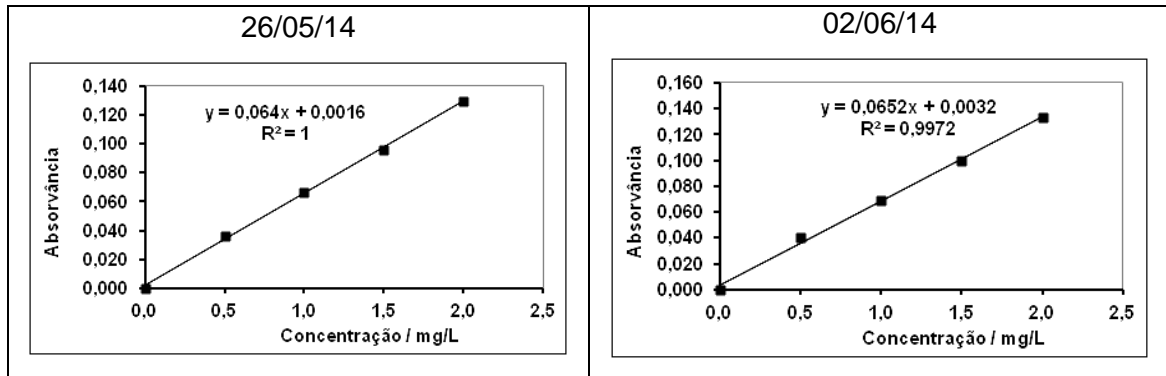
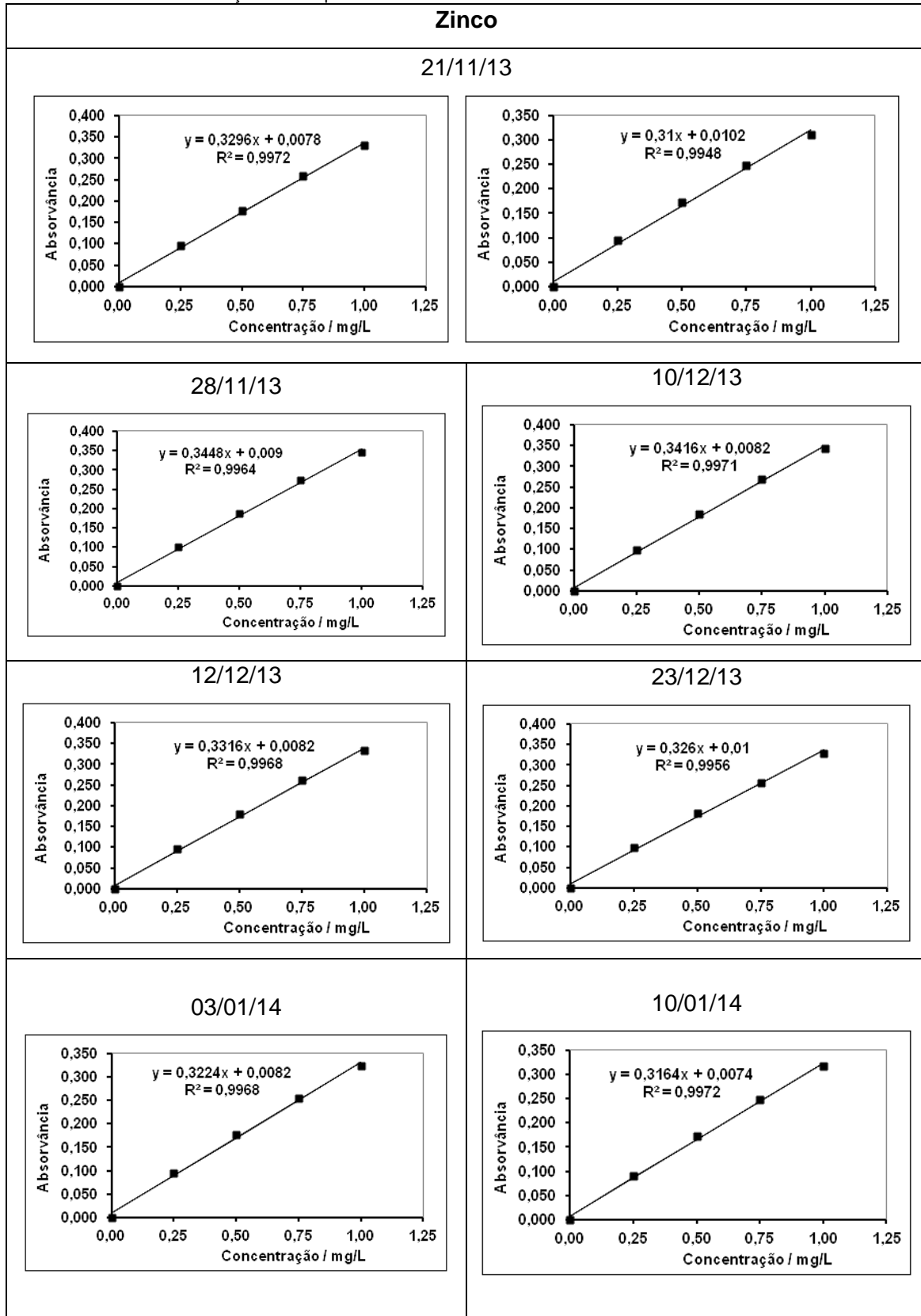
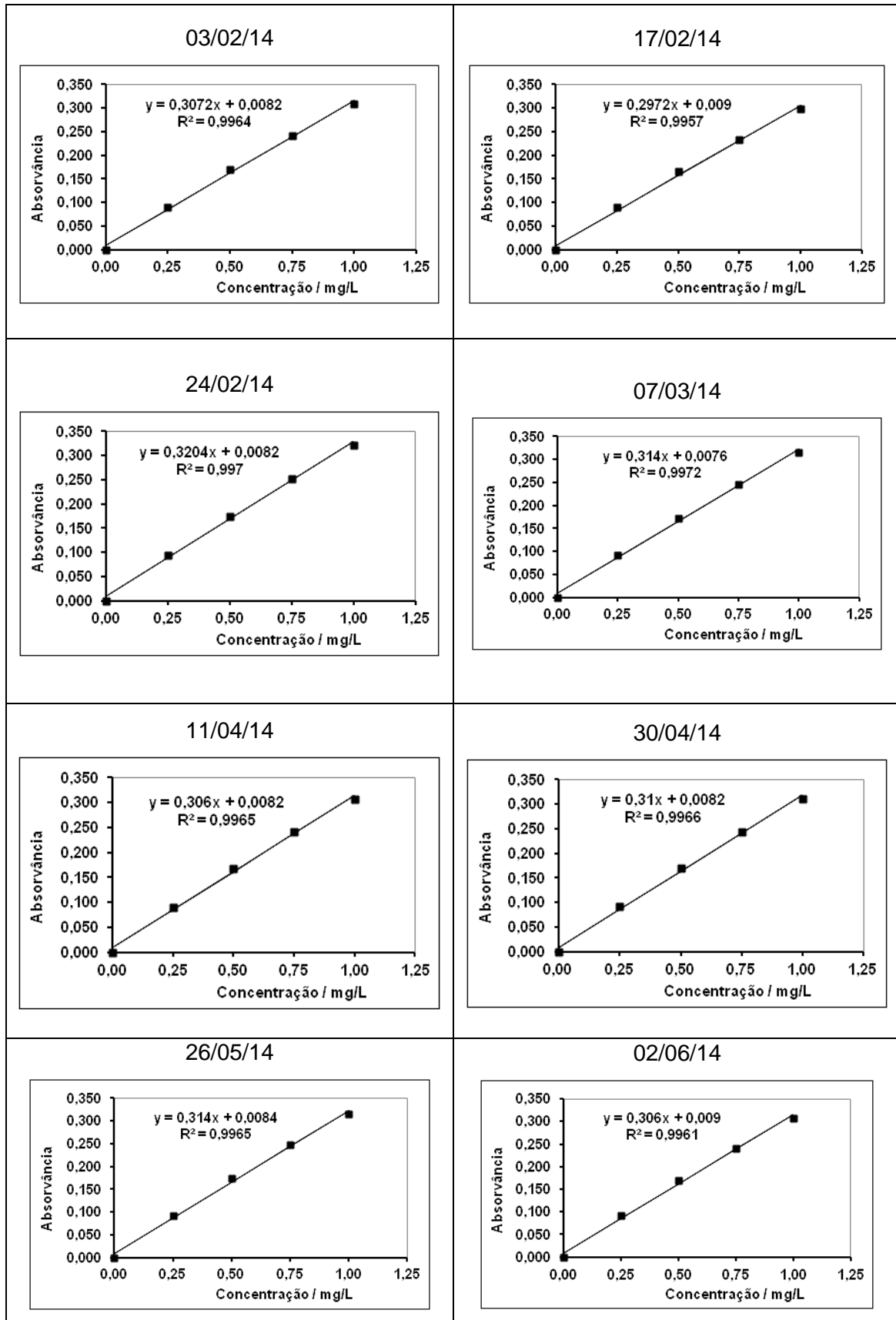


Tabela B.5. Retas de calibração obtidas para o Zn.





C. Cartas de controlo do coeficiente de correlação e do declive

❖ Cádmio

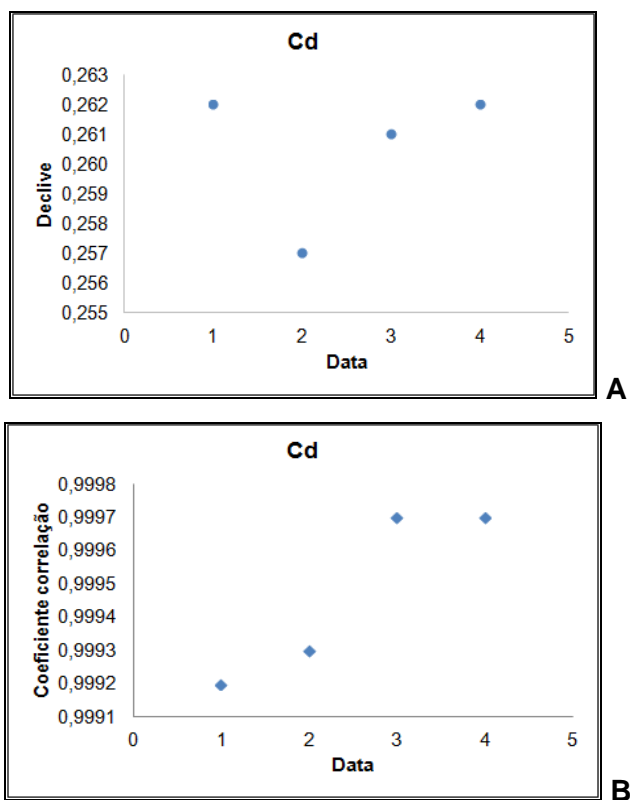


Figura C.1. Gráficos de controlo do declive (A) e do coeficiente de correlação (B) do Cd.

Tabela C.1. Dados relativos ao controlo do declive e do coeficiente de correlação do Cd.

Cádmio									
nº	Data	Conc./mg/L	Coeficiente de Correlação	Declive	Ord. Origem	Média Declive	Desv. Pad. Declive	L.D.	L.Q.
1	31-10-2013	0,1-0,4	0,9992	0,262	0,0018	0,261	0,002	0,027	0,082
2	04-11-2013		0,9993	0,257	0,0016				
3	05-11-2013		0,9997	0,261	0,0008				
4	13-11-2013		0,9997	0,262	0,0012				

❖ **Cobre**

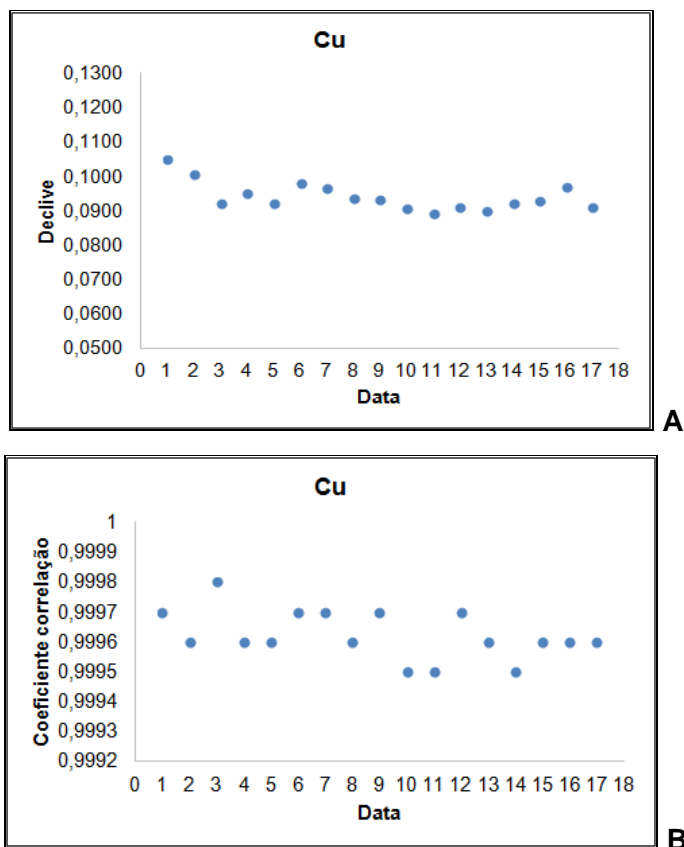


Figura C.2. Gráficos de controlo do declive (A) e do coeficiente de correlação (B) do Cu.

Tabela C.2. Dados relativos ao controlo do declive e do coeficiente de correlação do Cu.

Cobre									
nº	Data	Conc./mg/L	Coeficiente de Correlação	Declive	Ord. Origem	Média Declive	Desv. Pad. Declive	L.D.	L.Q.
1	16-10-2013	0,5-2,0	0,9997	0,1048	0,0024	0,0941	0,0041	0,1317	0,3951
2	18-10-2013		0,9996	0,1004	0,0026				
3	11-11-2013		0,9998	0,0920	0,0018				
4	26-11-2013		0,9996	0,0950	0,0026				
5	28-11-2013		0,9996	0,0922	0,0026				
6	10-12-2013		0,9997	0,0980	0,0024				
7	12-12-2013		0,9997	0,0964	0,002				
8	03-01-2014		0,9996	0,0936	0,0024				
9	10-01-2014		0,9997	0,0932	0,002				
10	03-02-2014		0,9995	0,0906	0,0026				
11	17-02-2014		0,9995	0,0890	0,0024				
12	24-02-2014		0,9997	0,0910	0,0018				
13	07-03-2014		0,9996	0,0900	0,002				
14	11-04-2014		0,9995	0,0920	0,0028				
15	30-04-2014		0,9996	0,0930	0,003				
16	26-05-2014		0,9996	0,0970	0,003				
17	02-06-2014		0,9996	0,0910	0,0036				

❖ **Chumbo**

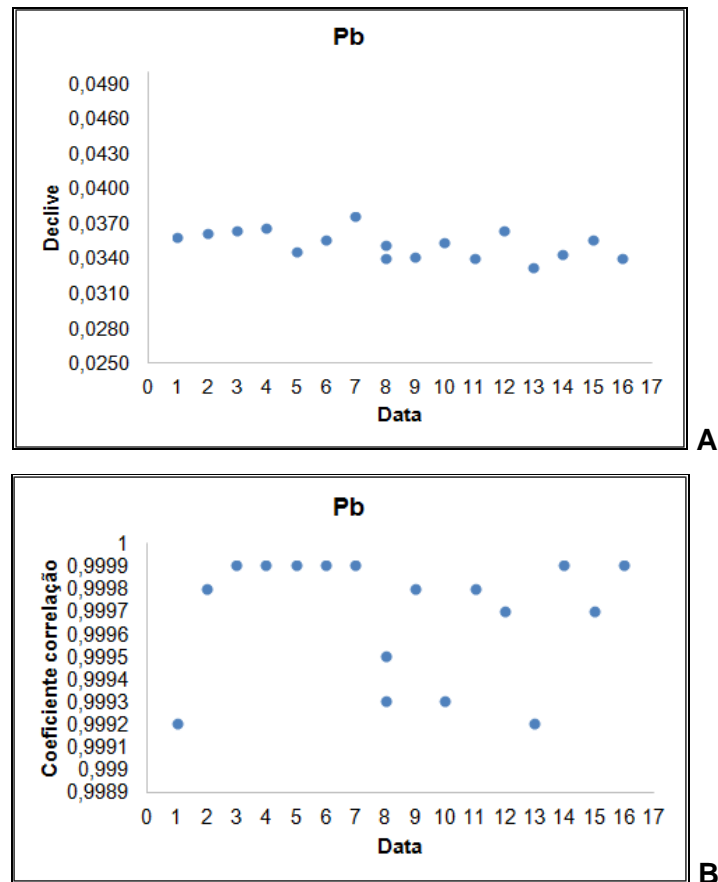


Figura C.3. Gráficos de controlo do declive (A) e do coeficiente de correlação (B) do Pb.

Tabela C.3. Dados relativos ao controlo do declive e do coeficiente de correlação do Pb.

Chumbo									
nº	Data	Conc./mg/L	Coeficiente de Correlação	Declive	Ord. Origem	Média Declive	Desv. Pad. Declive	L.D.	L.Q.
1	20-11-2013	0,5-2,0	0,9992	0,0358	0,0008	0,0352	0,0012	0,1012	0,3035
2	28-11-2013		0,9998	0,0362	0,0002				
3			0,9999	0,0364	0,0002				
4	29-11-2013		0,9999	0,0366	0				
5	02-12-2013		0,9999	0,0346	0				
6	10-12-2013		0,9999	0,0356	-0,0002				
7	12-12-2013		0,9999	0,0376	0,0002				
8	23-12-2013		0,9993	0,0340	0,001				
8	03-01-2014		0,9995	0,0352	0,0006				
9	10-01-2014		0,9998	0,0342	0,0002				
10	03-02-2014		0,9993	0,0354	0,001				
11	24-02-2014		0,9998	0,0340	0,0004				
12	07-03-2014		0,9997	0,0364	0,001				
13	11-04-2014		0,9992	0,0332	0,0008				
14	30-04-2014		0,9999	0,0344	0,0004				
15	26-05-2014		0,9997	0,0356	0,0004				
16	02-06-2014	0,9999	0,0340	-0,0002					

❖ Ferro

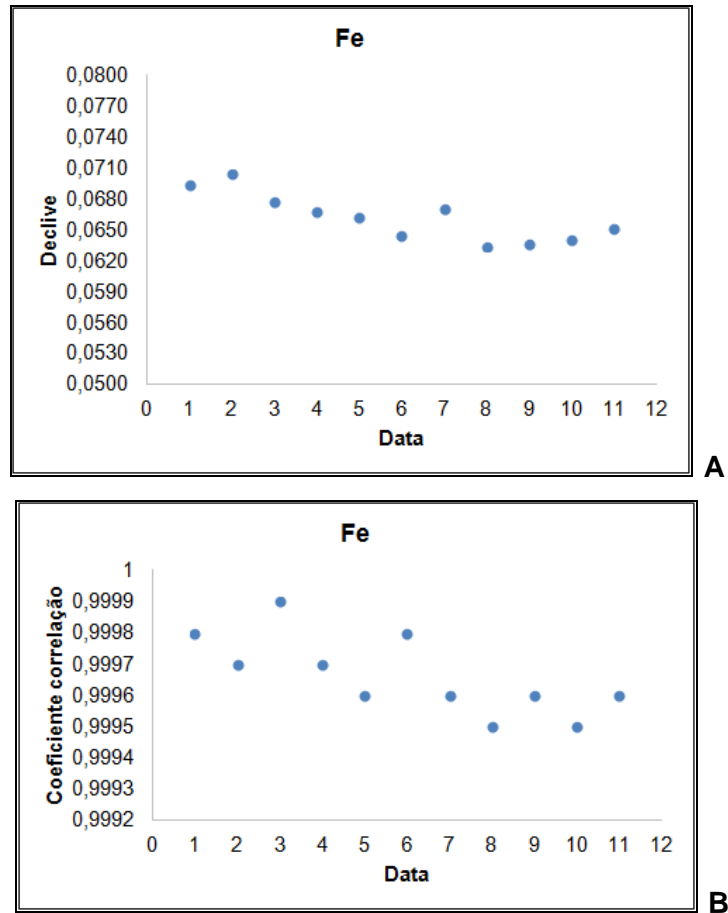


Figura C.4. Gráficos de controlo do declive (A) e do coeficiente de correlação (B) do Fe.

Tabela C.4. Dados relativos ao controlo do declive e do coeficiente de correlação do Fe.

Ferro									
nº	Data	Conc./mg/L	Coeficiente de Correlação	Declive	Ord. Origem	Média Declive	Desv. Pad. Declive	L.D.	L.Q.
1	10-12-2013	0,5-2,0	0,9998	0,0694	0,0006	0,0662	0,0023	0,1064	0,3192
2	13-12-2013		0,9997	0,0704	0,0014				
3	23-12-2013		0,9999	0,0678	0,0008				
4	03-01-2014		0,9997	0,0668	0,0012				
5	10-01-2014		0,9996	0,0662	0,0014				
6	05-02-2014		0,9998	0,0644	0,0008				
7	24-02-2014		0,9996	0,0670	0,0018				
8	07-03-2014		0,9995	0,0634	0,0018				
9	30-04-2014		0,9996	0,0636	0,0024				
10	26-05-2014		0,9995	0,0640	0,0016				
11	02-06-2014		0,9996	0,0652	0,0032				

❖ Zinco

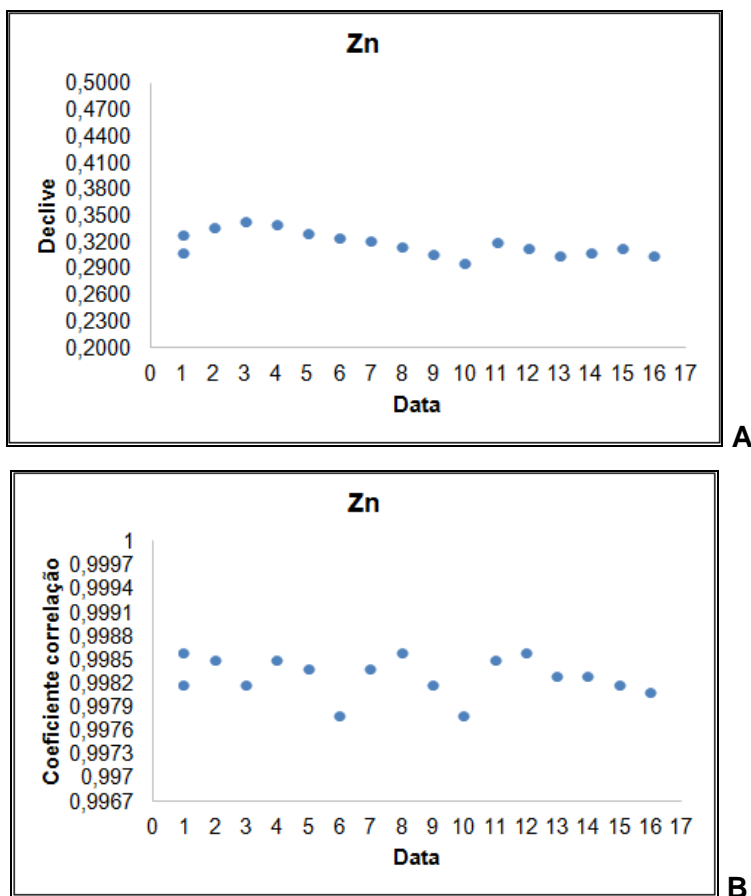


Figura C.5. Gráficos de controlo do declive (A) e do coeficiente de correlação (B) do Zn.

Tabela C.5. Dados relativos ao controlo do declive e do coeficiente de correlação do Zn.

Zinco									
nº	Data	Conc./mg/L	Coeficiente de Correlação	Declive	Ord. Origem	Média Declive	Desv. Pad. Declive	L.D.	L.Q.
1	21-11-2013	0,25-1,0	0,9982	0,3100	0,0102	0,3197	0,0137	0,1287	0,3860
1			0,9986	0,3296	0,0078				
2	26-11-2013		0,9985	0,3372	0,0068				
3	28-11-2013		0,9982	0,3448	0,009				
4	10-12-2013		0,9985	0,3416	0,0082				
5	12-12-2013		0,9984	0,3316	0,0082				
6	23-12-2013		0,9978	0,3260	0,01				
7	03-01-2014		0,9984	0,3224	0,0082				
8	10-01-2014		0,9986	0,3164	0,0074				
9	03-02-2014		0,9982	0,3071	0,0082				
10	17-02-2014		0,9978	0,2972	0,009				
11	24-02-2014		0,9985	0,3204	0,0082				
12	07-03-2014		0,9986	0,3140	0,0076				
13	11-04-2014		0,9983	0,3060	0,0082				
14	30-04-2014		0,9983	0,3100	0,0082				
15	26-05-2014		0,9982	0,3140	0,0084				
16	02-06-2014	0,9981	0,3060	0,009					

D. Amostras digeridas

Nas figuras abaixo são mostrados alguns exemplos de amostras digeridas, em várias condições de potência efetiva e de tempo de exposição, antes e depois da decantação.

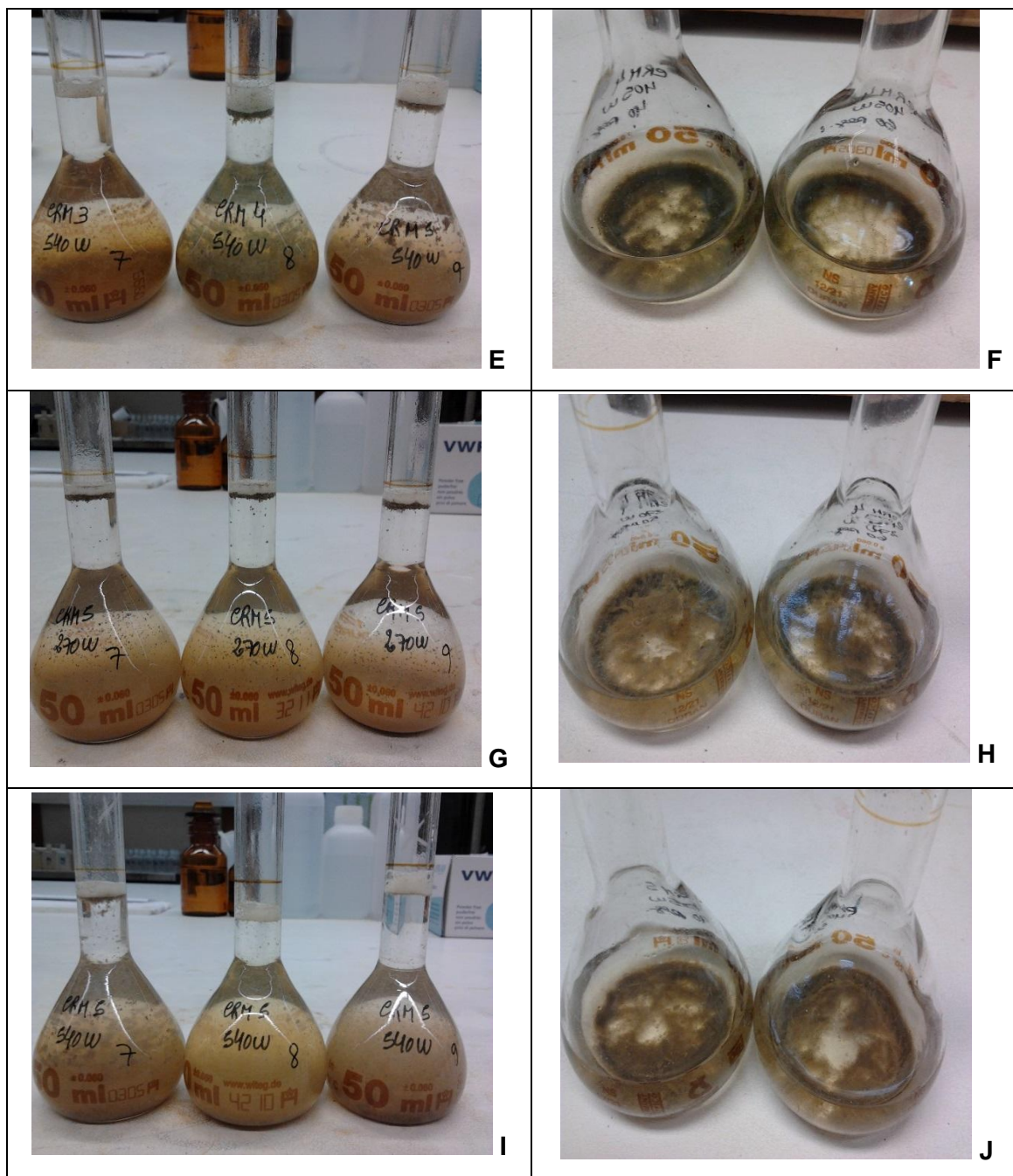


Figura D.1. Amostras digeridas em micro-ondas doméstico: **E** - amostras dos CRM3, 4 e 5 a 235W e 30s; **F** - amostras do CRM4 a 154W e 40s (esq.) e a 50s (dir.); **G** - amostras do CRM5 a 77W e 30s; **H** - amostras do CRM4 a 77W e 50s (esq.) e a 60s (dir.); **I** - amostras do CRM5 a 235W e 30s; **J** - amostras do CRM5 a 154W e 40s (esq.) e a 50s (dir.).

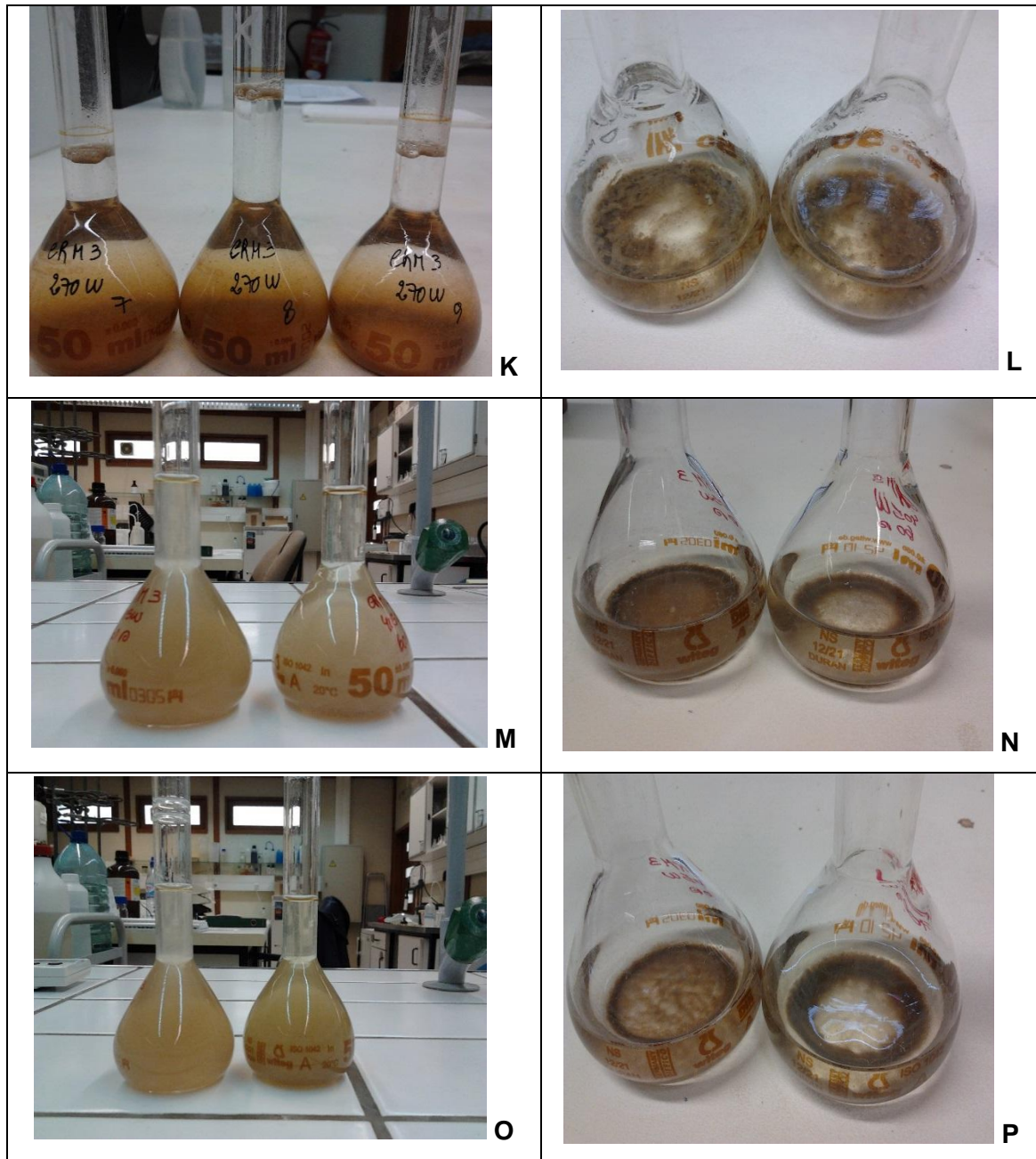


Figura D.2. Amostras digeridas em micro-ondas doméstico: **K** – amostras do CRM3 a 77W e 30s; **L** - amostras do CRM5 a 77W e 50s (esq.) e a 60s (dir.); **M** - amostras dos CRM3 (esq.) e CRM5 (dir.) a 405W e 60s; **N** - amostras dos CRM3 (esq.) e CRM5 (dir.) a 405W e 60s; **O** - amostras dos CRM3 (esq.) e CRM5 (dir.) a 405W e 70s; **P** - amostras dos CRM3 (esq.) e CRM5 (dir.) a 405W e 70s.

E. Lista de frases R (risco) e S (segurança)

○ Frases R

R8: Contato com material combustível pode causar incêndio

R15: Contato com a água liberta gases extremamente inflamáveis

R17: Espontaneamente inflamável ao ar

R20: Nocivo por inalação

R22: Nocivo por ingestão

R23: Tóxico por inalação

R24: Tóxico em contato com a pele

R25: Tóxico por ingestão

R26: Muito tóxico por inalação

R27: Muito tóxico em contato com a pele

R28: Muito tóxico por ingestão

R29: Contato com a água liberta gases tóxicos

R30: Pode tornar-se facilmente inflamável durante o uso

R31: Em contato com ácidos liberta gases tóxicos

R32: Em contato com ácidos liberta gases muito tóxicos

R33: Perigo de efeitos cumulativos

R34: Provoca queimaduras

R35: Provoca queimaduras graves

R36: Irritante para os olhos

R37: Irritante para as vias respiratórias

R38: Irritante para a pele

R50: Muito tóxico para os organismos aquáticos

R52: Nocivo para os organismos aquáticos

R53: Pode causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático

R61: Pode causar danos ao feto

R62: Possíveis riscos de comprometer a fertilidade

○ **Frases S**

S1: Manter fechado

S2: Manter fora do alcance das crianças

S3: Manter em local fresco

S9: Manter o recipiente em local bem ventilado

S14: Manter longe de..... (material incompatível a ser indicado pelo fabricante)

1 ... agentes redutores, compostos de metais pesados, ácidos, alcalinos

2 ... substâncias oxidantes e ácidos e compostos de metais pesados

3 ... ferro

4 ... água e alcalinos

5 ... ácidos

6 ... alcalinos

7 ... metais

8 ... substâncias oxidantes e ácidas

9 ... substâncias orgânicas inflamáveis

10... ácidos, agentes redutores e materiais inflamáveis

11... substâncias inflamáveis

S23: Não respirar os gases / vapores / fumos / aerossóis (formulação adequada a ser especificada pelo fabricante)

S26: Em caso de contato com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista

S27: Retirar imediatamente todo o vestuário contaminado

S28: Após contato com a pele, lave imediatamente com muita..... (a especificar pelo fabricante)

1 ... água

2 ... água e sabão

3 ... água, sabão, e polietileno glicol 400, se disponíveis

4 ... polietileno-glicol 300 e etanol (2:1), depois com água e sabão

5 ... polietileno-glicol 400

6 ... polietileno-glicol 400, em seguida, limpar com água

7 ... água e sabão ácido

S29: Não deitar os resíduos no esgoto

S30: Nunca adicionar água a este produto

S33: Tomar medidas de precaução contra descargas estáticas

S34: Evitar o choque e a fricção

S35: Este produto e o seu recipiente devem ser eliminados de uma maneira segura

1 ... através de tratamento com hidróxido de sódio a 2%

S36: Usar vestuário de proteção adequado

S45: Em caso de acidente ou de indisposição, procurar assistência médica imediatamente (mostrar o rótulo sempre que possível)

S49: Conservar unicamente no recipiente de origem

S53: Evitar a exposição - obter instruções específicas antes da utilização

S60: Este material e / ou o seu recipiente devem ser eliminados como resíduos perigosos

S61: Evitar a libertação para o ambiente. Obter instruções específicas / folha de dados de segurança dos materiais

F. Protocolo de utilização do espectrofotómetro

Como utilizar o Espectrofotómetro?

- Ligar o aparelho AAnalyst 300 da PerkinElmer (no lado direito do aparelho junto ao cabo de alimentação);
- Abrir as válvulas dos gases: 4 bar para o Ar e 1 bar para o Acetileno (a válvula do Acetileno abre no sentido contrário ao das outras válvulas, ou seja, abre no sentido dos ponteiros do relógio);
- Ligar o computador (clique em ESC para passar os testes e no fim clique em F1);
- Introduzir a password: AA300;
- Abrir o programa “Winlab Analyst”;
- Clicar na figura do balão de Erlenmeyer verde;
- Escolher um método de análise (se não abrir esta janela clique-se em “file open method”);
- Clicar em “lamps” para fazer o ajustamento das lâmpadas;
- Selecionar a lâmpada, o lugar e o elemento a analisar;
- Ligar o exaustor (colocar na posição “on” no interruptor que se encontra junto aos tubos dos gases e, no colocar na posição de velocidade 1);
- Clicar em “set up” para acender a lâmpada;
- Esperar a lâmpada estabilizar clicando em “repeak” para verificar (a energia da lâmpada tem de permanecer igual quando se faz o “repeak” e ser de valor superior a 50);
- Fechar a janela “lamps”;
- Verificar que o capilar de aspiração tem líquido para aspirar (cerca de 10mL de HNO₃ a 10% e água desionizada);
- Clicar em “tools → continuous graphics”);
- Clicar em “autozero” (clique até o valor ficar estável perto de zero);
- Clicar em “flame” e “on”;
- Fechar a janela do “continuous graphics”.

Proceder à análise:

- Clicar em “calib” e depois em “manual”;
- Fazer a curva de calibração:
 - Analisar o branco → clique em “analyse blank”

 - Analisar os padrões → clique em “analyse sample”

 - Analisar uma amostra: preencher o sample ID e depois clicar em “analyse sample”
- Para desligar:
 - Janela “flame” clicar em “off”;
 - Desligar a exaustão;
 - Fechar o programa “Winlab”;
 - Desligar o espectrómetro;
 - E por fim fechar as válvulas dos gases.