

AVALIAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DE CÁDMIO E DE CHUMBO EM CHORUME¹

Letícia Reis de Oliveira²; Evaldo Messias Junior³; Hélcio José Izário Filho⁴; Marco Aurélio Kondracki de Alcântara⁵.

Resumo - Se o chorume originado no lixo movimentar pelo perfil do solo, os diversos constituintes poderão atingir aquíferos subterrâneos e outros compartimentos do ecossistema. Dentre os vários materiais que podem estar presentes no lixo (e no chorume) encontram-se as pilhas e baterias, que contêm cádmio (Cd) e chumbo (Pb). Há uma grande dificuldade em quantificar metais pesados em matrizes complexas. Um dos parâmetros utilizados para validação de uma metodologia de análise química é a exatidão, medida como o erro relativo (RE) de recuperação do analito. Este trabalho verificou a exatidão na determinação de Cd e de Pb em chorume por espectrofotometria de absorção atômica. O RE para o Cd variou de -15,5% a 17,3%, e, para o Pb, de -19,8% a -4,7%. O RE para o Cd foi aceitável para concentrações entre 100 e 500 mg L⁻¹. O RE para o Pb foi aceitável até 300 mg L⁻¹.

Abstract - If the leachate originated in the trash move through the soil profile, the various constituents may reach underground aquifers and other compartments of the ecosystem. Among the various materials which may be present in the trash (and in the leachate) are the batteries, which have cadmium (Cd) and lead (Pb). There is great difficulty in quantifying heavy metals in complex matrices. One of the parameters used for validation of a method of chemical analysis accuracy is measured as the relative error of the recovery (RE). This study examined the accuracy in the determination of Cd and Pb in leachate by atomic absorption spectrophotometry. RE for cadmium ranged from 15.5% to 17.3%, and lead from -4.7% to -19.8%. RE was acceptable for Cd for concentrations between 100 and 500 mg L⁻¹. For Pb, RE was acceptable up to 300 mg L⁻¹.

Palavras-Chave – Chorume; Cádmio, Chumbo.

1 Auxílio à Pesquisa Fapesp (processo 2011/06710-4) e bolsa de Iniciação Científica CNPq

2 Escola de Engenharia de Lorena, EEL - USP. Faculdade de Engenharia Bioquímica. Estrada Municipal do Campinho, s/n. Lorena, SP. Cep 12.602-810. E-mail: letsloquete@hotmail.com

3 EEL - USP. Faculdade de Engenharia Química. E-mail: evaldojunior02@hotmail.com

4 EEL - USP. Departamento de Química. E-mail: helcio@dequi.eel.usp.br

5 EEL - USP. Departamento de Biotecnologia. Fone: (12) 31595165, e-mail: marko.abu@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Uma das preocupações ambientais em relação ao chorume gerado no lixo, refere-se à sua movimentação pelo perfil do solo, situação em que os diversos constituintes orgânicos e inorgânicos poderão atingir aquíferos subterrâneos, e serem introduzidos em diversos compartimentos do ecossistema. Dentre os metais pesados que podem estar presentes em baterias e pilhas (e conseqüentemente, no chorume gerado no lixo), o cádmio (Cd) e o chumbo (Pb) certamente merecem atenção. No entanto, há uma grande dificuldade em quantificar metais pesados em matrizes complexas. Este trabalho verificou a exatidão na determinação de Cd e de Pb em chorume.

2 – MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de chorume de um aterro sanitário localizado na região de Garatinguetá - SP. Na [Tabela 1](#) encontram-se alguns atributos do chorume utilizado neste estudo.

[Tabela 1](#). Caracterização do chorume utilizado neste estudo (S.D.: desvio padrão).

Atributo (unidade)	Valor médio ± S.D.	Atributo (unidade)	Valor médio ± S.D.
DQO	1013,09 ± 50,94	Condutividade	7,074 ± 0,552
COT	286,49 ± 26,86	Cd (µg L ⁻¹)	6,26 ± 3,66
pH	8,05 ± 0,21	Pb (µg L ⁻¹)	9,51 ± 2,89

No teste de adição/recuperação do analito a concentração inicial de um determinado elemento na matriz é quantificada. Em seguida, faz-se a adição de uma concentração conhecida do elemento e determina-se a concentração obtida experimentalmente. Avaliou-se a exatidão da metodologia quanto à recuperação do analito, calculando-se o erro relativo (RE) pela [equação \(1\)](#):

$$RE = \frac{\text{concentração obtida} - \text{concentração esperada}}{\text{concentração esperada}} \times 100 \quad (1)$$

A *concentração obtida* é a concentração determinada experimentalmente na amostra de sangue após a adição do elemento (dopagem), já descontando os teores de Cd e de Pb inicialmente presentes no chorume ([Tabela 1](#)). A *concentração esperada* corresponde a concentração teórica (soma da concentração do elemento antes da dopagem e a concentração conhecida adicionada).

Neste teste, amostras do chorume foram “dopadas” com adições de soluções contendo concentrações conhecidas de Cd ou de Pb, preparadas por diluições a partir de padrões *SpecSol*[®], rastreados por padrões NIST. As concentrações utilizadas para dopagem foram preparadas de modo a fornecer 5, 20, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600 e 800 mg L⁻¹ do metal. Embora tais concentrações normalmente não sejam encontradas em chorumes, é comum que estudos de adsorção de metais pesados e de outros elementos no solo utilizem concentrações em concentração similares [1].

A digestão do chorume (tanto das amostras com ou sem adição de analito) foi feita em tubos utilizados normalmente para determinação de DQO. Utilizou-se uma mistura de HNO₃ e HCl na proporção 1: 3 (v v⁻¹). Foram adicionados 5 mL de efluente, 2 mL da mistura de ácidos e 4 mL da solução contendo uma determinada concentração conhecida de modo a fornecer uma concentração conhecida analito. Cada concentração foi feita em duplicata. Os tubos foram fechados e submetidos à digestão por duas horas. A quantificação dos teores de metais foram feitas em um Espectrômetro de Absorção Atômica, marca *PerkinElmer*, modelo *Aanalyst 800*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na [Tabela 2](#), encontram-se os resultados obtidos nos teste de adição e recuperação de Cd e de Pb, bem como os respectivos erros relativos (RE). De acordo com os dados da [Tabela 2](#), o RE para o Cd variou de -15,5% a 17,3%, e para o Pb de -19,8% a -4,7%. Valores negativos de RE sugerem que o método, a princípio, não conseguiu recuperar todo o elemento existente na amostra. Valores positivos para RE, indicam uma recuperação acima de 100% do elemento, o que pode ser causado por falhas inerentes à metodologia utilizada. De acordo com o INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial, o RE para amostras complexas (como as aqui utilizadas) é aceitável até um valor de $\pm 10\%$ [2]. No caso do Cd, houve recuperação em índices aceitáveis para concentrações entre 100 e 500 mg L⁻¹, indicando que para os demais pontos de concentração inicial, eventualmente os efeitos das diluições e da *Lei de Beer* (para concentrações mais altas), podem ter levado a valores além dos esperados 10% (para menos). No caso do Pb, a recuperação ocorreu em índices razoavelmente aceitáveis até 300 mg L⁻¹. Para as concentrações acima de 300 mg L⁻¹, o RE deve ter sido elevado provavelmente devido ao efeito da diluição da amostra. Esse resultado serve para ilustrar o cuidado com diluições excessivas da amostra quando

se analisam matrizes como a do presente estudo. Nesse caso, uma diluição de 50 vezes, poderia ampliar exageradamente o erro na quantificação dos teores de elementos no efluente.

Tabela 2. Resultados dos testes de adição e recuperação de Cd e Pb e respectivos erros relativos.

Concentração Esperada	Elementos			
	Cd		Pb	
	Concentração Obtida	Erro Relativo	Concentração Obtida	Erro Relativo
(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(%)	(mg L ⁻¹)	(%)
5	4,2250	-15,5	4,6475	-7,1
20	23,460	17,3	19,0675	-4,7
50	53,410	6,8	44,185	-11,6
100	99,160	-0,8	88,095	-11,9
200	119,16	-0,4	187,645	-6,2
300	297,41	-0,9	269,345	-10,2
400	386,16	-3,5	320,97	-19,8
500	497,51	-0,5	441,22	-11,8
600	614,16	2,4	526,595	-12,2
800	809,66	1,2	671,345	-16,1

Erro Relativo = [(concentração obtida – concentração esperada) / concentração esperada] x 100

4 - CONCLUSÕES

1. O erro relativo para o Cd variou de -15,5% a 17,3%, e para o Pb de -19,8% a -4,7%.
2. O RE para o Cd foi aceitável (até 10%) para concentrações entre 100 e 500 mg L⁻¹.
3. O RE para o Pb foi aceitável até concentrações de 300 mg L⁻¹.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALLEONI, L.R.F., Iglesias, C.S.M., Mello, S.C., Camargo, O.A., Casagrande, J.C., Lavoreni, N.A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. *Revista Acta Scientiarum*, vol.27, n.4, p.729-737, 2005.
- [2] INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial. *Orientação sobre validação de métodos analíticos*. Coordenação Geral de Acreditação, DOQ-CGRE-008 (3rd review). 2010. 20p.