

OTIMIZAÇÃO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ESPECTROMETRIA ATÔMICA EM CARVÃO MINERAL E CINZAS UTILIZANDO METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

CAMILA MIZETTE OLIZ¹; EMANOELLI RESTANE LOPES²; ALINE LISBOA MEDINA²; ANDERSON SCHWINGEL RIBEIRO²; ADRIANE MEDEIROS NUNES³.

^{1,2,3} *Laboratório de Metrologia Química; Programa de Pós-Graduação em Química; Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e Alimentos; Universidade Federal de Pelotas, RS/Brasil.*

^{*1} *camilaoliz@yahoo.com.br*

^{*3} *adriane.mn@hotmail.com*

1. INTRODUÇÃO

A produção térmica têm se apresentado como a principal alternativa para a expansão do sistema elétrico nacional (BAIRD, 2002). Porém, para a geração de energia elétrica através deste combustível fóssil (carvão), são necessárias grandes quantidades de carvão mineral, o que resulta na produção de elevadas porções de resíduos, como as cinzas, as quais são provenientes da sua queima. Consequentemente, muitos problemas ambientais podem ser atribuídos à combustão do carvão, principalmente os que estão relacionados à mobilização de constituintes orgânicos e inorgânicos potencialmente tóxicos decorrentes destes sub-produtos, podendo causar sérios impactos ambientais, resultando na contaminação do solo, da água e do ar (SAGER, 1999).

No entanto, considerando a complexidade da composição das amostras de carvão, as quais, além de apresentarem um elevado teor de matéria orgânica, e uma fração inorgânica considerável, a etapa de preparo da amostra para posterior análise torna-se um grande desafio (ANTES et al., 2010). Isto se dá, principalmente, pela dificuldade de usar e garantir um método que seja eficiente para decompor as diferentes matérias que as constituem (MAIA et al., 2003).

Tendo como base que os métodos convencionais de análise são em sua maioria morosos, e mais propensos a contaminações, bem como carecem de quantidades relativamente elevadas de amostras e reagentes, o que acaba influenciando diretamente nos custos de análise, a busca constante por métodos alternativos de preparo de amostras é o foco de muitos trabalhos, os quais têm como principal objetivo a minimização de possíveis inconvenientes relacionados a esta etapa. (KORN et. al., 2008).

Sendo assim, este trabalho visa o desenvolvimento de um método analítico simples e prático aplicado a amostras de carvão e cinzas para a determinação de metais totais por técnicas espectrométricas.

2. METODOLOGIA

Os estudos de preparo das amostras de carvão foram realizados a partir da digestão ácida das amostras em um sistema que funciona sob refluxo. O sistema consiste de um tubo de vidro fechado, o qual contém em seu interior um tubo de vidro pequeno, onde água é continuamente circulada com temperatura controlada através de um banho termostatzado, o que promove o resfriamento da parte superior do tubo digestor, proporcionando a condensação dos vapores gerados, aproveitando ao máximo a capacidade de decomposição e minimizando também possíveis perdas de analito e/ou ácidos utilizados no processo.

Para uma otimização completa da etapa de digestão foi realizado um planejamento estatístico através do software Statistica 7.0, o qual busca relacionar as influências de cada parâmetro estudado em relação ao sinal analítico de cada elemento, possibilitando uma melhor otimização das condições de trabalho, o que possibilita obter uma condição compromisso para as variáveis em estudo. Neste planejamento, foram realizados 27 ensaios, em triplicata, sendo possível a avaliação de quatro variáveis (Volume de ácido nítrico e peróxido; Temperatura e tempo de digestão no bloco digestor). Assim, as 81 amostras foram levadas a análise e as determinações de Cu, Fe, Na e Zn foram realizadas.

Em seguida foi realizada a interpretação dos dados gerados pelos gráficos de superfície obtidos para os elementos estudados, o que possibilitou fixar as melhores condições de trabalho relacionadas à etapa de digestão e aplicar as amostras de carvão e cinzas. Desta forma, aproximadamente 50 mg de amostras foram pesadas, em triplicata, e adicionados 6 mL de HNO_3 e levados ao aquecimento à 145°C em bloco digestor, com o sistema de dedo frio acoplado aos tubos. Depois de passados 45 minutos, os tubos foram resfriados e adicionados 2,5 mL de H_2O_2 retornando ao aquecimento por mais 15 minutos, totalizando um tempo de digestão final de 1 hora. Este procedimento de preparo de amostras foi realizado para as amostras de carvão e cinza fortificadas (com concentrações conhecidas dos elementos de interesse), bem como para as amostras não fortificadas, para que fosse possível verificar a exatidão do método proposto.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme mencionado anteriormente, a otimização das melhores condições de trabalho para realizar a decomposição ácida das amostras de carvão no sistema sob refluxo foi realizada através de um delineamento composto central rotacional (DCCR), onde as seguintes variáveis independentes foram avaliadas: volume de HNO_3 (Vac), volume de H_2O_2 (Vp), tempo de digestão (t) e temperatura do bloco (T), o que está apresentado na Tabela 1, onde as respostas selecionadas (variáveis dependentes) foram os sinais analíticos obtidos para cada elemento em estudo (Cu, Fe, Na e Zn).

Tabela 1. Variáveis e valores utilizados no DCCR

Variáveis	Nível				
	-2	-1	0	+1	+2
Volume de HNO_3 (mL)	5	6	7	8	9
Volume de H_2O_2 (mL)	0,5	1	1,5	2	2,5
Tempo de digestão (min)	30	60	90	120	150
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	120	145	170	195	220

Após a avaliação dos gráficos de superfície gerados para os elementos estudados, pode-se buscar uma condição compromisso para uma tentativa de determinação dos quatro analitos em um único preparo de amostras. Assim, foi fixado um volume maior de H_2O_2 (2,5 mL), visto que foi uma condição fundamental para a determinação de Na. As outras condições (Temperatura, tempo e volume de HNO_3) foram escolhidas levando em consideração os resultados para a determinação de Zn, as quais foram fixadas em 6 mL HNO_3 , à uma temperatura de 145°C por 60 minutos sob aquecimento.

Uma verificação da exatidão do método proposto utilizando a condição compromisso otimizada foi realizada em amostras de carvão fortificadas e não fortificadas. A Tabela 2 apresenta as concentrações dos analitos adicionados,

bem como as concentrações obtidas dos elementos estudados nas amostras de carvão sem adição de analito.

Tabela 2. Valores de concentração adicionados em carvão, média \pm desvio (RSD) e % de recuperação.

Amostras de carvão	Concentração obtida em mg L ⁻¹ média ± desvio (RSD)	Recuperação (%)
Cu		
Amostra sem adição	0,092 ± 0,0014 (1,52)	104,7
Amostra com adição de 1,5 ppm	1,663 ± 0,0262 (1,58)	
Fe		
Amostra sem adição	37,11 ± 0,7572 (2,04)	93,6
Amostra com adição de 3,0 ppm	39,92 ± 0,3959 (0,99)	
Zn		
Amostra sem adição	0,288 ± 0,0021 (0,73)	96,0
Amostra com adição de 0,5 ppm	0,768 ± 0,0256 (3,33)	
Na		
Amostra sem adição	0,696 ± 0,0127 (1,82)	92,7
Amostra com adição de 3,0 ppm	3,477 ± 0,1824 (5,25)	

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2, foi possível verificar uma boa exatidão dos resultados obtidos através do método proposto para a determinação dos respectivos analitos em amostras de carvão, com recuperações variando entre 92 a 105%. Além disso, foram encontrados valores baixos de desvio padrão relativos (RSD), sendo estes inferiores a 6% para todos os analitos, o que evidencia uma boa precisão dos resultados através da aplicação da metodologia proposta.

Tendo em vista a similaridade entre as amostras de carvão e cinzas, as mesmas condições otimizadas para a decomposição das amostras de carvão também foram aplicadas para as amostras de cinzas. Na Tabela 3, estão apresentados os resultados obtidos para os quatro analitos estudados, com a fortificação das amostras e sem adição dos analitos. Como pode ser observado, os resultados encontrados para todos os elementos estudados em amostras de cinzas foram satisfatórios, apresentando uma boa exatidão, com recuperações que variaram entre 98 e 115%.

Tabela 3. Concentrações obtidas de Cu, Fe, Zn e Na em cinzas, média \pm desvio (RSD) e % de recuperação.

Amostras de cinzas	Concentração obtida em mg L ⁻¹ média ± desvio (RSD)	Recuperação (%)
Cu		
Amostra sem adição	0,148 ± 0,004 (2,7)	115,3
Amostra com adição de 1,5 ppm	1,877 ± 0,022 (1,2)	
Fe		
Amostra sem adição	23,79 ± 0,856 (3,6)	113,7
Amostra com adição de 3,0 ppm	27,20 ± 0,390 (1,4)	
Zn		
Amostra sem adição	0,128 ± 0,004 (3,1)	114,8
Amostra com adição de 0,5 ppm	0,702 ± 0,012 (1,7)	
Na		
Amostra sem adição	5,930 ± 0,085 (1,4)	98,7
Amostra com adição de 3,0 ppm	8,890 ± 0,028 (0,3)	

Cabe salientar que, os parâmetros de mérito obtidos para a determinação de Cu, Fe, Na e Zn para ambas amostras (carvão e cinzas) por F AAS a partir da

metodologia desenvolvida foram considerados adequados para atender ao objetivo que o trabalho se propõe.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos a partir da digestão ácida sob refluxo, foi possível concluir que o método proposto apresentou-se de forma adequada para o preparo das amostras e posterior determinação de Cu, Fe, Na e Zn. Cabe salientar que o método proposto utiliza poucas quantidades de amostras e reagentes, quando comparado aos métodos convencionais de análise. Além disso, mostrou-se como um método rápido, simples e seguro, tendo em vista que a maioria dos procedimentos adotados para essas amostras são considerados de alto grau de periculosidade e difícil manipulação. A exatidão do método proposto para posterior determinação dos respectivos analitos também pôde ser avaliada pelos resultados obtidos, apresentando percentuais de recuperação adequados tanto nas amostras de carvão quanto em amostras de cinzas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAIRD, C. Química Ambiental. 2 ed. Porto Alegre. Bookman. 2002, p 403.

SAGER, M. Environmental aspects of trace elements in coal combustion. **Tox. Environ. Chem.**, 71, 159–183, 1999.

ANTES, F.G.; DUARTE, F.A.; MESKO, M.F.; NUNES, M.A.G.; PEREIRA, V.A.; MUELLER, E.I.; DRESSLER, V.L.; FLORES, E.M.M. Determination of toxic elements in coal by ICP-MS after digestion using microwave-induced combustion. **Talanta**, v. 83, 364–369, 2010.

MAIA, S.M.; POZEBON, D.; CURTIUS, A.J. Determination of Cd, Hg, Pb and Tl in coal and coal fly ash slurries using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution, **J. Anal. At. Spectrom.** v.18, 330–337, 2003.

KORN, M. G. A.; BOA MORTE, E. S.; SANTOS, D. C. M. B.; CASTRO, J. T.; BARBOSA, J. T. P.; TEIXEIRA, A. P.; FERNANDES, A. P.; WELZ, B.; SANTOS, W. P. C.; SANTOS, E. B. G. N.; Sample Preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods- A Review; **App. Spectrosc.**, Rev. 43, 67, 2008.