

DETERMINAÇÃO DE SELÊNIO EM CARVÃO POR ICP-MS APÓS COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS

FILIPE SOARES RONDAN¹; GILBERTO DA SILVA COELHO JUNIOR¹;
ALESSANDRA SCHNEIDER HENN²; JULIA EISENHARDT DE MELLO¹; PAOLA
DE AZEVEDO MELLO²; MÁRCIA FOSTER MESKO¹

¹Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas

²Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria

fsrondan@gmail.com; marciamesko@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

O carvão mineral é um combustível fóssil resultante da decomposição de detritos vegetais em pântanos, sob a ação de alguns fatores como temperatura e pressão, por um longo período (SHREVE, 1977). O carvão pode ser empregado para diversos fins, como em indústrias, na produção de aço e de outros materiais, porém a sua principal aplicação está associada à produção de energia elétrica (THOMAS, 2012).

Tendo em vista que cerca de 39% da energia elétrica produzida em nível mundial é gerada a partir da combustão do carvão, o conhecimento da sua composição química é fundamental, principalmente no que diz respeito a presença de contaminantes. Dentre os contaminantes, destaca-se o selênio (Se), o qual se encontra, geralmente, associado a compostos contendo enxofre (S). Desta forma, quantidades significativas de Se podem ser liberadas durante a combustão do carvão (MUANGNOICHAROEN et al., 1988), liberando este elemento para o ambiente. Além disso, fontes hídricas no entorno de minerações, bem como a água proveniente da chuva podem incorporar este contaminante quando em contato com os resíduos gerados nas minas (ENVIROGEN, 2011).

Nesse contexto, existem métodos relatados na literatura para a determinação de Se em carvão. No entanto, geralmente, esses métodos utilizam grandes quantidades de ácidos concentrados (HNO₃, HF, HCl), além de necessitar de um longo período de tempo (2 - 20 h) para o preparo da amostra (AGTERDENBOS et al., 1986; LI et al., 2014). Assim, torna-se importante o desenvolvimento de métodos analíticos confiáveis, que possibilitem a determinação de Se com exatidão, utilizando pequenos volumes de reagentes e que apresente elevada frequência de análise.

Uma alternativa para o preparo de amostras de difícil decomposição, como o carvão, é a combustão iniciada por micro-ondas (MIC). Esse método foi anteriormente empregado para a decomposição de carvão (FLORES et al., 2008; ANTES et al., 2010), com objetivo de determinar halogênios e metais. Além disso, este método foi recentemente aplicado, como referência para o desenvolvimento de um material de referência certificado (CRM) de carvão pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST), demonstrando a potencialidade e importância deste método para o preparo de amostras (CHRISTOPHER; VETTER, 2016). Quanto à determinação de Se, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) destaca-se por apresentar vantagens como baixos limites de detecção (LODs), elevada sensibilidade e ampla faixa linear (LI et al., 2014). Dessa forma, considerando a importância da determinação de Se em carvão, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um método combinando a MIC com a técnica de ICP-MS.

2. METODOLOGIA

As amostras de carvão utilizadas neste trabalho foram provenientes de reservas de diversos países, incluindo a Irlanda, o Reino Unido e os Estados Unidos. Adicionalmente, para a avaliação da exatidão do método, foi utilizado um material de referência certificado (CRM) de carvão (SRM NIST 1632c - *Trace elements in coal - bituminous*), produzido pelo NIST.

Com exceção do CRM, as demais amostras foram submetidas a um processo de moagem, o qual ocorreu em duas etapas, devido à resistência mecânica. Primeiramente, cada amostra foi colocada em um envelope de polietileno de alta densidade (Tyvek®, Dupont) e fracionada com o auxílio de um martelo de metal. Posteriormente, as amostras foram moídas em moinho criogênico (modelo 6750, Spex CertiPrep Inc.). Após essas etapas, as amostras foram secas a 60 °C por 2 h e armazenadas em frascos de polipropileno.

Para o procedimento de decomposição por MIC, foi utilizado um forno micro-ondas (Multiwave 3000®, Anton Paar) equipado com 8 frascos de quartzo com volume de 80 mL (pressão e temperatura máximas de 80 bar e 280 °C, respectivamente). As amostras de carvão foram prensadas na forma de comprimidos com o auxílio de uma prensa hidráulica (SSP-10A, Shimadzu) e dispostas em suportes de quartzo, contendo um disco de papel filtro umedecido com 50 µL de NH_4NO_3 (6 mol L⁻¹). Os suportes foram introduzidos nos frascos de quartzo contendo 6 mL de solução absorvedora. Após, os frascos foram tampados, fixados no rotor e pressurizados com oxigênio (20 bar). O programa de irradiação utilizado foi: i) 1400 W/5 min (etapa de combustão e refluxo); ii) 0 W/20 min (etapa de resfriamento). Posteriormente, os digeridos foram coletados e avolumados a 25 mL. A determinação de Se foi feita em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (modelo NexION 300X®, Perkin Elmer), equipado com nebulizador concêntrico (Meinhard), câmara de nebulização do tipo ciclônica (Glass Expansion Inc.) e tocha com tubo injetor de quartzo com 2 mm de diâmetro interno.

Alguns parâmetros relacionados ao procedimento de decomposição por MIC foram avaliados. A capacidade máxima de amostra passível de ser decomposta no sistema foi avaliada. Para tanto, massas entre 100 e 550 mg foram decompostas, e durante esta avaliação foi feita uma correlação entre a massa de amostra e a pressão máxima atingida no momento da combustão. A solução absorvedora mais adequada para a absorção de selênio também foi avaliada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O primeiro estudo realizado para a avaliação dos parâmetros do método proposto foi a verificação da massa de amostra máxima que poderia ser decomposta no sistema. Foi possível observar que para massas de amostra de até 500 mg foram obtidos digeridos com aspecto límpido, sem a presença de resíduos. Entretanto, quando foi avaliada a massa de 550 mg, foi possível verificar, ao final da combustão, a presença de uma grande quantidade de resíduo no suporte. Além disso, cabe mencionar que as pressões máximas atingidas durante esta avaliação, representaram menos de 40% da pressão máxima de trabalho recomendada pelo fabricante do equipamento (80 bar). Desta forma, a massa de 500 mg foi selecionada para procedimentos posteriores.

Uma vez estabelecida a massa de amostra, foi avaliado o uso de HNO_3 concentrado e uma mistura de HNO_3 e HCl (1:1) como solução absorvedora. Para esta avaliação, foi realizada a decomposição de 350 mg de CRM de carvão, o qual apresenta um teor de cinzas (7%) semelhante ao contido nas amostras (2 – 10%).

Após as decomposições, os digeridos foram analisados por ICP-MS e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Concentração de Se obtida por ICP-MS após decomposição do CRM NIST 1632c por MIC utilizando diferentes soluções absorvedoras (média \pm desvio padrão; n=3).

Amostra	Concentração de Se (mg kg ⁻¹)		Valor certificado
	Solução absorvedora		
	HNO ₃	HNO ₃ : HCl	
NIST 1632c	0,92 ± 0,11	1,34 ± 0,10	1,32 ± 0,07

Com base nos resultados obtidos, pode-se verificar que quando foi utilizado HNO_3 concentrado como solução absorvedora, foi obtida uma concordância de 69% com o valor certificado para o CRM, com desvio padrão relativo (RSD) de 12%. Por outro lado, quando foi empregada a mistura de ácidos ($\text{HNO}_3 : \text{HCl}$), foi obtida concordância de 101% com o valor certificado e o RSD foi menor que 8%. Os melhores resultados obtidos quando utilizada a mistura de ácidos, pode ser explicada devido ao HCl ser um ácido complexante e, assim, ter proporcionado a solubilização do Se presente na parcela inorgânica da amostra.

Desta forma, a mistura de HNO_3 e HCl (1:1) foi escolhida como solução absorvedora, visto que esta apresentou melhor concordância e menor RSD. Ainda, cabe salientar que o LOD do método foi de $0,026 \text{ mg kg}^{-1}$. Adicionalmente, vale mencionar que, apesar do método utilizar ácidos concentrados, estes são utilizados em menores volumes (6 mL), quando comparado aos métodos descritos na literatura, os quais utilizam um volume de reagentes de 4 a 6,5 vezes maior do que o utilizado no presente trabalho.

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos até o momento, pode-se verificar que o método proposto apresentou bons resultados. No que diz respeito a avaliação da exatidão do método, o valor obtido para a concentração de Se a partir da decomposição do material de referência apresentou boa concordância com o valor certificado. Além disso, o método apresentou baixos RSD e LOD para o CRM, quando utilizada a mistura de HNO_3 e HCl (1:1).

Cabe salientar que este trabalho ainda está em desenvolvimento e que este método, posteriormente, será aplicado para carvões provenientes de diferentes países.

Os autores agradecem à CAPES e FAPERGS pelas bolsas de estudo e apoio financeiro na execução do projeto.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGTERDENBOS, J.; VAN ELTEREN, J. T.; BAX, D.; TER HEEGE, J. P. The determination of selenium with hydride generation AAS-IV. Application to coal analysis. **Spectrochimica Acta**, v.41B, p. 303 – 316, 1986.

ANTES, F. G.; DUARTE, F. A.; MESKO, M. F.; NUNES, M. A. G.; PEREIRA, V. A.; MÜLLER, 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, p. 364 – 369, 2010.

CHRISTOPHER, S. J.; VETTER, T. W. Application of microwave-induced combustion and isotope dilution strategies for quantification of sulfur in coals via sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v.88, p. 4635 – 4643, 2016.

ENVIROGEN. **Treatment of selenium-containing coal mining wastewater with fluidized bed reactor technology**. Envirogen Technologies, Agosto 2011. Acessado em 25 jul. 2016. Online. Disponível em: http://www.envirogen.com/files/files/ETI_Selenium_GrayPaper_V_FINAL.pdf

FLORES, E. M. M.; MESKO, M. F.; MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; KNAPP, G. Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique. **Analytical Chemistry**, v.80, p. 1865 – 1870, 2008.

LI, X.; DAI, S.; ZHANG, W.; LI, T.; ZHENG, X.; CHEN, W. Determination of As and Se in coal and coal combustion products using closed vessel microwave digestion and collision/reaction cell technology (CCT) of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **International Journal of Coal Geology**, v.124, p. 1 – 4, 2014.

MUANGNOICHAROEN, S.; CHIOU, K.; MANUEL, O. K. Determination of selenium and tellurium in air by atomic-absorption spectrometry. **Talanta**, v.35, p. 679 – 683, 1988.

SHREVE, R. N.; BRINK, J. A. Jr. **Indústrias de processos químicos**. 4ª ed. LTC, 1977.

THOMAS, L. J. **Coal Geology**. 2ª ed. Willey-Blackwell, 2012.