

Determinação de Elementos em Cinzas Volantes de Carvão Utilizando Digestão Assistida por Ultrassom e Quantificação por ICP-OES

Bruna Azevedo de Oliveira Mendes

Bolsista de Iniciação Científica, Licenciatura em Química, UFRJ

Manuel C. Carneiro

Orientador, Químico, D. Sc.

Fernanda V. M. Pontes

Co-orientador, Química com atribuição tecnológica, M. Sc.

Resumo

É proposto um método para determinação de elementos, tais como Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V e Zn em cinzas volantes de carvão, utilizando digestão assistida por ultrassom seguida por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). O procedimento de digestão consistiu na sonicação da amostra, previamente seca, com ácido fluorídrico e água régia à temperatura de 80 °C por 30 min, eliminação do fluoreto da solução remanescente por aquecimento até a secura e dissolução do resíduo com solução de ácido nítrico. O método proposto apresenta muitas vantagens quando comparado com o método tradicional: utiliza menor massa de amostra, menos reagente e é mais rápido. Também é vantajoso quando comparado com um método proposto na literatura, que também utiliza digestão assistida por ultrassom: menores limites de detecção para os elementos Co, Cu, Ni, V e Zn, e não necessita de agitação durante a digestão.

1. Introdução

Nas últimas décadas, o aumento da combustão de materiais, tais como carvão, madeira, resíduos agrícolas e lixo urbano tem gerado grandes quantidades de cinza (Ilander & Väisänen, 2007). No Brasil são geradas cerca de $1,7 \times 10^6$ toneladas de cinzas por ano (80 % de cinzas volantes e 20 % de cinzas pesadas). As usinas termelétricas são responsáveis por 90 % desta geração, enquanto que o restante é produzido por empresas de pequeno e grande porte (indústria de celulose e petroquímica). Deste total, apenas 30 % das cinzas são comercializadas principalmente na produção do clínquer, utilizado para a fabricação do cimento Portland, sendo o restante disposto em bacias ou utilizado para recompor minas de carvão desativadas. Em virtude da pequena parcela de cinzas reaproveitada no país, o desenvolvimento de tecnologias inovadoras para o reaproveitamento de uma maior quantidade deste resíduo está sendo constantemente investigado (Paprocki et al, 2008). A determinação das características composicionais e estruturais das cinzas são muito importantes, pois vão determinar suas propriedades tecnológicas (Da Silva et al, 1999).

As cinzas de carvão compõem-se basicamente de óxidos de silício e de alumínio, baixos teores de ferro e menores quantidades de Mg, Ca, Ti, P, S, Na e K. Silício e alumínio são oriundos de argilominerais (caulinita, montmorilonita e illita), óxidos (quartzo etc.) e de outros silicatos (cloritas etc.) Ferro é oriundo principalmente de

sulfetos como pirita e outros, ao passo que cálcio e magnésio, dos seus correspondentes carbonatos, sulfatos etc (Da silva et al, 1999). As cinzas também contêm quantidades significantes de elementos tóxicos, tais como As, Ba, Cd, Cu, Co, Cr, Ni, Pb, V e Zn (Ilander & Väisänen, 2007). Além das condicionantes geológicas, a composição das cinzas está relacionada com as características do processo industrial de combustão do carvão (Da silva et al, 1999).

Os métodos analíticos por via úmida utilizados para a determinação elementar em cinzas volantes de carvão (CVC) envolvem duas etapas: (i) extração dos analitos e (ii) determinação por uma técnica instrumental, sendo as mais comuns a espectrometria de absorção atômica (AAS) e a emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP - OES). A técnica de ICP - OES apresenta a vantagem de ser uma análise multielementar e de abranger uma faixa ampla de trabalho. Os efeitos de matriz no plasma podem ser reduzidos pela otimização dos processos de atomização e ionização (Ilander & Väisänen, 2007).

Dentre todas as etapas analíticas, a digestão é uma das mais críticas. Em geral, esta etapa é a mais demorada, mais dispendiosa e onde se cometem mais erros. O método clássico de digestão de CVC envolve a utilização de uma mistura de ácidos concentrados (10 mL de ácido clorídrico + 10 mL de ácido nítrico + 20 mL de ácido fluorídrico) e aquecimento a aproximadamente 200 °C, em chapa elétrica, durante cerca de 6 h. A adição de ácido fluorídrico é necessária devido à presença de silicatos nas amostras de cinza (Ilander & Väisänen, 2007). Uma alternativa para diminuir o tempo de análise é a utilização de banhos ou ponteiras ultra-sônicas (Nascentes et al., 2001; Caballo - López & De Castro, 2006).

Recentemente (2007), Ilander e Väisänen publicaram um método para determinação de As, Ba, Co, Cu, Ni, Pb, Sr, V e Zn em amostras de cinzas pesadas coletadas em plantas de incineração de resíduos sólidos urbanos e de CVC. O método consistiu em se adicionar à amostra (250 mg), 10 mL de água régia e 0,5 mL de ácido fluorídrico. Para determinação de As foram utilizados 5 mL de água régia e 5 mL de água. Em seguida, o frasco contendo amostra e mistura ácida foi inserido num banho ultrassônico de 650 W e 35 kHz durante 18 min. Em intervalos de 3 min o frasco foi retirado do banho e agitado manualmente para prevenir sedimentação. Foram digeridas simultaneamente trinta amostras. A mistura foi filtrada e a solução analisada por ICP-OES. A robustez do plasma foi obtida com uma vazão de 0,6 L min⁻¹ dos gases de nebulização e potência de 1400 W, utilizando vista de observação radial do plasma. Os limites de detecção foram: 6,8; 12,4; 0,9; 5,8; 1,6; 3,7; 17,3; 7,7 e 14,6 mg kg⁻¹ para As, Ba, Co, Cu, Ni, Pb, Sr, V e Zn, respectivamente.

Este trabalho teve como objetivo substituir o método clássico de digestão de amostras de CVC por um procedimento assistido por ultrassom para a determinação dos elementos Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V e Zn por ICP-OES. As condições experimentais foram otimizadas, e uma amostra de referência NIST 1633b, Trace Elements in Coal Fly Ash foi utilizada para a validação do método.

2. Materiais e Métodos

2.1. Equipamentos

A digestão das amostras foi realizada em um banho ultrassônico com aquecimento, potência de 264 W e frequência de 25 kHz, Unique (Indaiatuba, SP, Brasil). A separação das fases líquida e sólida foi realizada na centrífuga CELM, modelo LS-3 plus (BH, Minas Gerais). As determinações dos elementos foram realizadas no ICP-OES Jobin Yvon com vista de observação radial do plasma, modelo Ultima 2 (Longjumeau, França). As condições otimizadas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições Otimizadas de Operação do ICP-OES

Potência incidente (kW)	1,1
Gerador de rádio frequência (MHz)	40
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	12
Vazão de nebulização (L min ⁻¹)	0,02
Pressão de nebulização (Bar)	1,5
Vazão do gás de revestimento (L min ⁻¹)	Co, Cr, Cu, Mn, Ni, V (0,4); Fe, Ti, Zn (0,2)
Tipo de câmara de aerosol	ciclônica
Tipo de nebulizador	concêntrico de vidro
Tempo de estabilização (s)	10
Tempo de integração (s)	Co (8); Cr (4); Cu (4); Fe (0,8); Mn (4); Ni (4); Ti (0,8); V (1); Zn (0,8)
Tempo de transferência da amostra (s)	15
Velocidade da bomba (rpm)	24
Tempo de lavagem (s)	30
Replicatas	3
Linhas de emissão (nm)	Co II (228,616); Cr II (205,552); Cu I (324,750); Fe II (259,940); Mn II (260,569); Ni II (231,604); Ti II (336,121); V II (311,071); Zn II (206,200)
BEC (mg L ⁻¹)	Co (2,96); Cr (4,51); Cu (8,25); Fe (515); Mn (6,68); Ni (3,42); Ti (1150); V (7,8); Zn (47,5)
Modo de análise	Co, Cr, Cu, Mn, Ni, V (máximo); Fe, Ti, Zn (Gaussiano)

2.2. Reagentes Padrões e Amostra

Todas as soluções analíticas foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico e água ultrapura obtida com um sistema de purificação de água Milli-Q Gradiente acoplado a um sistema Elix (Millipore). Toda a vidraria e os frascos de polietileno foram deixados em banho de HNO₃ 12% (v/v) por 24 h e enxaguados completamente com água destilada e finalmente com água ultrapura. Foram utilizados os ácidos: fluorídrico, clorídrico e nítrico, todos procedentes da Vetec. Foi utilizado um material de referência certificado NIST 1633b Trace Elements in Coal Fly Ash para validação do método, e foram analisadas duas amostras de CVC de fornos de usinas termelétricas situadas no sul do Brasil.

2.3. Métodos de Digestão

Proposto: o método de digestão proposto neste trabalho consistiu na adição de 2 mL de ácido fluorídrico e 10 mL de água régia a um frasco de centrífuga de polipropileno de 50 mL contendo 0,4 g de amostra. Em seguida, o frasco foi fechado e inserido no banho ultrassônico à temperatura de 80 °C, por 30 min. A distribuição dos frascos foi feita nas zonas de maior potência do banho. Após arrefecimento à temperatura ambiente, as fases foram separadas por centrifugação (3200 rpm). O sobrenadante foi transferido para um bécher de Teflon de 100

mL. Foi adicionada uma alíquota de 5 mL de ácido nítrico 10 % v/v ao resíduo, o frasco foi agitado manualmente e centrifugado por 1 min. O sobrenadante foi transferido para o bécher de Teflon. O bécher contendo o sobrenadante foi aquecido em placa de aquecimento até a secura, para eliminação do fluoreto (cerca de 1h). Foram adicionados 5 mL de ácido nítrico e 5 mL de água, e a solução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL. O volume foi completado com água.

Comparativo: o método de digestão comparativo consistiu na adição de 10 mL de ácido clorídrico, 10 mL de ácido nítrico e 20 mL de ácido fluorídrico a um bécher de Teflon de 100 mL contendo 1 g de amostra. Em seguida, o bécher contendo a mistura foi aquecido em placa de aquecimento até a secura, para eliminação do fluoreto (cerca de 6 h). Foram adicionados 5 mL de ácido nítrico e 5 mL de água, e a solução foi filtrada em papel de malha média. O filtrado foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL, e o volume foi completado com água.

3. Resultados e Discussão

3.1. Estudo do tempo de digestão assistido por ultrassom

O tempo de digestão assistido por ultrassom foi otimizado utilizando uma amostra NIST 1633b e o procedimento proposto e descrito no item 2.3. Os tempos estudados foram 10, 20, 30, 60, 120, 180 e 240 min, exceto para Zn, cujos tempos foram até 30 min. Foram realizadas três replicatas. Foram consideradas satisfatórias recuperações ≥ 90 %. A Figura 1 apresenta os resultados de recuperação para cada elemento. Observamos que o tempo de digestão de 10 min foi suficiente para extrair da matriz os elementos Co, Fe, Mn, Ti e V. Níquel foi extraído a partir de 20 min, enquanto que Cu e Zn a partir de 30 min. Cromo foi o elemento mais difícil de extrair. Nos tempos entre 30 e 240 min foram obtidas recuperações entre 85 a 89 %. A partir dos resultados obtidos, o tempo selecionado foi de 30 min.

3.2. Estudo do efeito da agitação manual durante a digestão assistida por ultrassom

Segundo Ilander & Väisänen (2007), agitações manuais durante a digestão assistida por ultrassom evita a sedimentação das amostras, aumentando a eficiência do processo de digestão. Sendo assim, foram realizados experimentos com uma amostra NIST 1633b, utilizando tempo de digestão de 30 min com dez agitações em intervalos de tempos iguais e o procedimento proposto e descrito no item 2.3. Foram realizadas três replicatas. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos sem agitação, aplicando-se o teste F e o teste t para variâncias homogêneas e heterogêneas, para um nível de confiança de 95%. Os testes revelaram que ambos os métodos apresentaram precisões semelhantes, exceto para Ni e Zn, cujos desvios-padrão na ausência de agitação (0,9 e 5 %) foram 9 e 10 vezes maiores que aqueles obtidos com agitação (0,1 e 0,5 %), mas satisfatórios, respectivamente. Também, os métodos apresentaram recuperações semelhantes, exceto para Ni, que apresentou uma recuperação de 98 ± 1 % na ausência de agitação e de $93,0 \pm 0,1$ % com agitação. Os

resultados indicaram que a agitação não melhorou significativamente a extração dos analitos nas condições utilizadas neste trabalho.

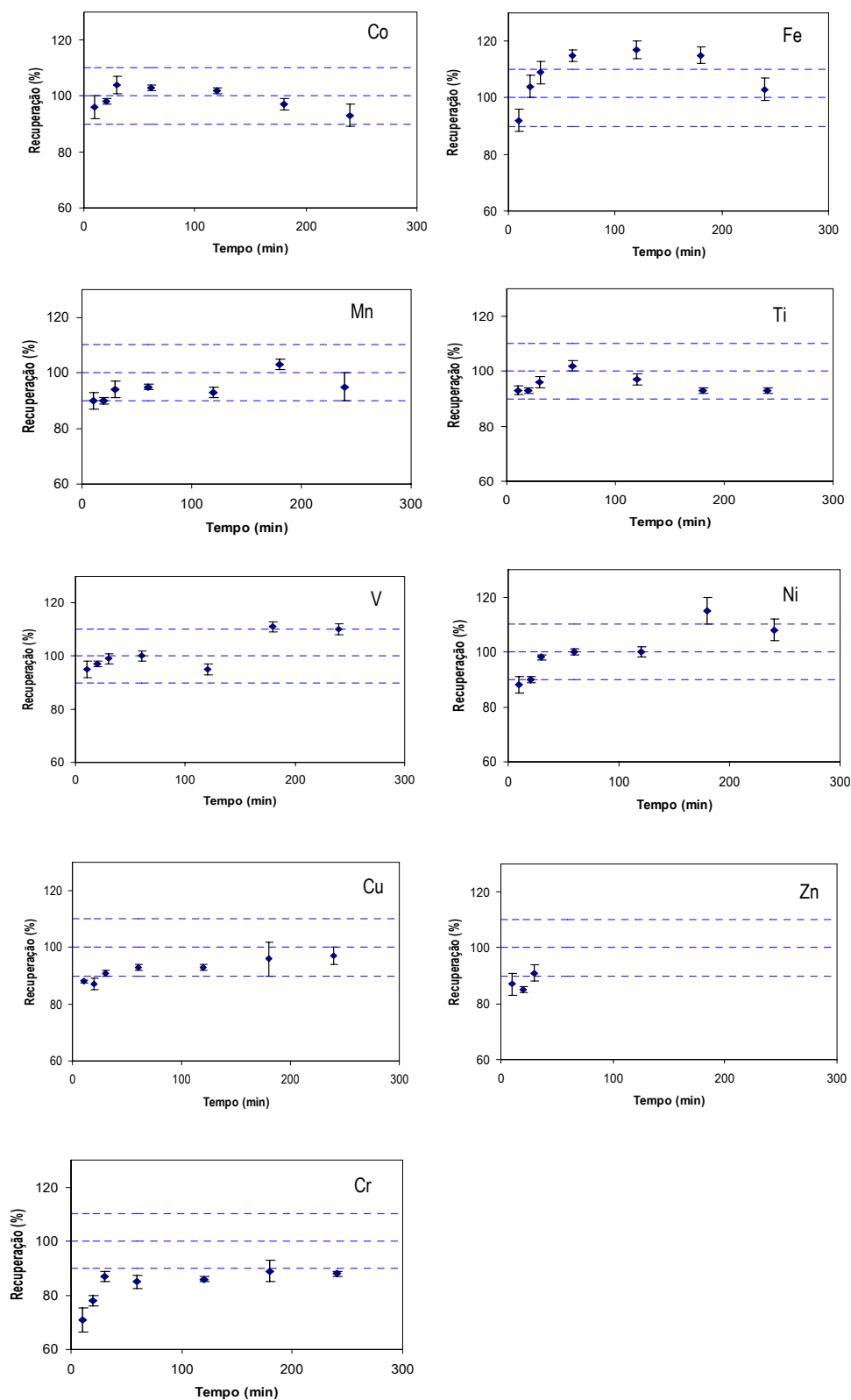


Figura1. Estudo do tempo de digestão assistido por ultra-som de uma amostra NIST 1633b para determinação dos analitos: Co, Fe, Mn, Ti, V, Ni, Cu, Zn e Cr.

3.3. Resultados analíticos

A Tabela 2 apresenta as características analíticas do método proposto. Os coeficientes de correlação das curvas de calibração foram excelentes (0,9999) para todos os elementos. Os limites de detecção obtidos para Co, Cu, Ni, V e Zn foram cerca de 15, 6, 4, 5 e 3 vezes menores que aqueles encontrados por Llander e Väisänen (2007). Os desvios-padrão relativos (RSD) foram inferiores a 6% (n = 3) para todos os elementos.

Tabela 2. Características analíticas do método proposto

Elemento	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Ti	V	Zn
Sensibilidade de calibração (cps mg ⁻¹ L)	268286	335837	292250	355644	815860	175814	929231	5934	715498
Coeficiente de correlação	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
Limite de detecção (mg L ⁻¹)	0,48	3,0	8,1	200	7,4	3,6	32	13,3	34
Limite de detecção (mg g ⁻¹)	0,06	0,37	1,0	25	0,93	0,45	4,0	1,7	4,3
Desvio-padrão relativo (%) (n = 3)	≤ 4,2	≤ 5,9	≤ 3,7	≤ 4,7	≤ 3,2	≤ 1,7	≤ 2,6	≤ 2,0	≤ 5,3

Os resultados analíticos são apresentados na Tabela 3. Observa-se boa concordância (test t, para um nível de confiança de 95 %) entre a maioria dos resultados obtidos pelos métodos proposto e tradicional com os valores certificados e de referência, com exceção daqueles obtidos para Cr, que apresentou baixas recuperações nos dois métodos (87 ± 2 % e 83 ± 0,4 %, respectivamente), devido provavelmente à grande dificuldade de extração do analito da matriz. Também, a concentração de Cu obtida pelo método proposto apresentou diferença significativa do valor certificado, apesar da recuperação ser satisfatória (91 ± 1 %). As análises das amostras de CVC indicaram que os resultados obtidos pelos métodos proposto e comparativo foram concordantes (test t, para um nível de confiança de 95 %).

Tabela 3. Resultados analíticos obtidos pelos métodos proposto e comparativo (n = 3)

Elemento	Método proposto		Método comparativo		Valor certificado	
	Concentração (mg kg ⁻¹)	(%)	Concentração (mg kg ⁻¹)	(%)	Concentração (mg kg ⁻¹)	%
NIST 1633b						
Co	52 ± 2		48 ± 2		50*	
Cr	172 ± 4		164 ± 1		198,2 ± 4,7	
Cu	102 ± 1		107 ± 2		112,8 ± 2,6	
Fe		8,5 ± 0,4		7,3 ± 0,1		7,78 ± 0,23
Mn	124 ± 5		117 ± 1		131,8 ± 1,7	
Ni	118 ± 2		125 ± 1		120,6 ± 1,8	
Ti		0,76 ± 0,02		0,79 ± 0,04		0,791 ± 0,014
V	293 ± 6		293 ± 9		295,7 ± 3,6	
Zn	190 ± 10		190 ± 4		210*	
CVC 1						
Co	24 ± 1		22,3 ± 0,9			
Cr	133 ± 2		139 ± 4			
Cu	40,5 ± 0,1		43 ± 4			
Fe		4,33 ± 0,06		4,4 ± 0,2		
Mn	232 ± 6		206 ± 21			
Ni	40,9 ± 0,7		42 ± 1			
Ti		0,723 ± 0,003		0,66 ± 0,03		
V	253 ± 4		257 ± 13			
Zn	181 ± 5		167 ± 6			
CVC 2						
Co	16,3 ± 0,3		16,1 ± 0,2			
Cr	48,8 ± 0,2		47,8 ± 0,6			
Cu	24,0 ± 1		25 ± 1			
Fe		4,27 ± 0,08		4,14 ± 0,08		
Mn	358 ± 9		355 ± 8			
Ni	17,7 ± 0,3		18,3 ± 0,3			
Ti		0,450 ± 0,005		0,42 ± 0,01		
V	103 ± 1		104 ± 2			
Zn	73 ± 2		70 ± 2			

*valor de referência

4. Conclusões

O método proposto apresenta muitas vantagens quando comparado com o método tradicional: utiliza menor massa de amostra, menos reagente e é mais rápido. Também é vantajoso quando comparado com um método proposto na literatura, que também utiliza digestão assistida por ultrassom: menores limites de detecção para os elementos Co, Cu, Ni, V e Zn, e não necessita de agitação durante a digestão.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro dado através de bolsas de iniciação científica, à pesquisadora DSc. Maria Inês C. Monteiro e às químicas Nelma Nogueira Domingues e Fernanda Nunes pelo apoio analítico.

6. Referências Bibliográficas

CABALLO - LÓPEZ, A., DE CASTRO, M.D.L. Continuous ultrasound-assisted extraction coupled to flow injection-pervaporation, derivatization, and spectrophotometric detection for the determination of ammonia in cigarettes. **Analytical Chemistry**, v. 78, n. 7, p. 2297, 2006.

LLANDER, A. & VÄISÄNEN, A. An ultrasound-assisted digestion method for the determination of toxic element concentrations in ash samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 602, p. 195, 2007.

NASCENTES, C.C., KORN, M., SOUZA, C.S., ARRUDA, M.A.Z. Use ultrasonic baths for analytical applications: A new approach for optimization conditions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, n. 1, p. 57, 2001.

PAPROCKI, A., CARDOSO, A.M., LIGAVUE, R.A., AZEVEDO, C.M.N., VILLWOCK, J.A., PIRES, M.J.R. Caracterização de cinzas leves oriundas da combustão de carvão pulverizado visando sua aplicação na síntese de zeólitas. In: XVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIAS DOS MATERIAIS, Porto de Galinhas/PE. **XVI CBECiMat**, p.676, 2008.

DA SILVA W.; N.I.; CALARGE, L.M.; CHIES, F.; MALLMANN, J.E.; ZWONOK, O. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. **Cerâmica** v. 45, n.296, p.1, 1999.