

## DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS POR TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS EM AMOSTRAS DE CINZAS

EMANOELLI RESTANE LOPES<sup>1</sup>; CAMILA MIZETTE OLIZ<sup>1</sup>; ALINE LISBOA MEDINA<sup>1</sup>; ANDERSON SCHWINGEL RIBEIRO<sup>1</sup>; ADRIANE MEDEIROS NUNES<sup>2</sup>.

<sup>1,2</sup> Laboratório de Metrologia Química; Programa de Pós-Graduação em Química; Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e Alimentos; Universidade Federal de Pelotas, RS/Brasil.

<sup>\*1</sup>emanoellilopes@hotmail.com

<sup>\*2</sup>adriane.mn@hotmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, os resíduos de cinzas gerados no Brasil através da queima do carvão mineral por usinas termelétricas apresentam em parâmetros de volume um dos principais problemas ambientais do país (FURGARO E SILVA, 2002). Sendo que, as áreas de disposição desses resíduos ao sofrerem lixiviação apresentam grande probabilidade de conter partículas pequenas como metais pesados, o que conseqüentemente vai gerar a contaminação do solo, das águas subterrâneas e superficiais. Este fato mobiliza pesquisas referentes à presença de metais em amostras de carvão e cinzas (FURGARO et al., 2005).

É importante ressaltar que, as propriedades das cinzas estão diretamente relacionadas às características dos carvões que lhe dão origem, tornando de suma relevância a determinação de metais em cinzas, tendo em vista que essas são consideradas resíduos, sua devida classificação, obedecendo aos limites máximos de alguns metais como Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Na, Zn; atendendo a legislação vigente (ABNT NBR 10004:2004), se faz necessário.

Entretanto, a etapa de preparo deste tipo de matriz é considerada um grande desafio, tendo em vista a complexidade dessas amostras. Segundo LACHAS et. al. (1999), essas amostras geralmente são dissolvidas para forma líquida através de etapas sucessivas de digestão ácida envolvendo vários ácidos minerais, os quais são necessários para dissolver e decompor os minerais e materiais carbonáceos, obtendo uma completa extração dos elementos contidos nessa matriz.

Desta forma, a busca por novos métodos alternativos de preparo de amostras, que tenham como principal objetivo a minimização de possíveis inconvenientes relacionados a esta etapa, se torna importante. Sendo assim, este trabalho descreve resultados preliminares de um estudo utilizando uma nova metodologia que está sendo desenvolvida e aplicada em amostras de cinzas para a determinação de metais totais por técnicas espectrométricas.

## 2. METODOLOGIA

Os estudos de preparo das amostras de cinzas foram realizados em um sistema que funciona sob refluxo. De acordo com a Figura 1, o sistema consiste de um tubo de vidro fechado, o qual contém em seu interior um tubo de vidro pequeno, onde a água é continuamente circulada com temperatura controlada através de um banho termostatizado, o que permite promover o resfriamento da parte superior do tubo digestor, a fim de ajudar a recirculação dos ácidos dentro do tubo maior.

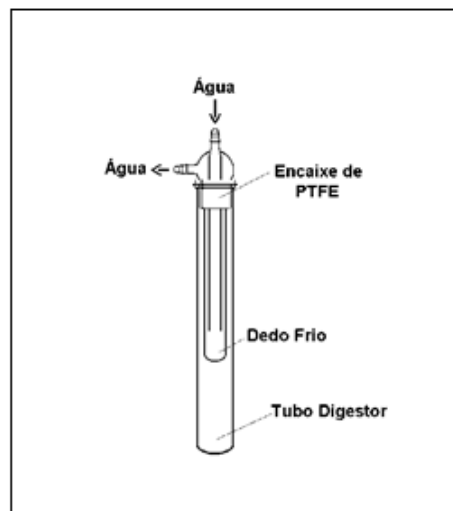


Figura 1. Esquema representativo do sistema de dedo frio com circulação de água. (adaptado de ORESTE et al. 2012).

Foi realizado um planejamento estatístico, através do software Statistica 7.0, buscando obter uma condição compromisso para as variáveis em estudo. Após avaliação dos resultados obtidos, foi possível avaliar e fixar as melhores condições de trabalho. Sendo assim, aproximadamente 50 mg de amostras foram pesadas, em triplicata, e adicionados 6 mL de  $\text{HNO}_3$  e levados ao aquecimento à  $145^\circ\text{C}$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  e retornaram 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 cinzas fortificadas (com concentrações conhecidas dos elementos de interesse), bem como para as amostras de cinzas não fortificadas, para que fosse possível a realização do estudo de adição e recuperação dos analitos.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma verificação da exatidão do método proposto foi realizada através do método de adição e recuperação dos analitos estudados em amostra de cinza. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1, foi possível verificar uma boa exatidão dos resultados obtidos através do método proposto para a determinação dos respectivos analitos em amostras de cinzas, com recuperações variando entre 102 a 106%. Além disso, foram encontrados valores baixos de desvio padrão relativos (RSD), sendo estes inferiores a 5% para ambos os analitos, o que evidencia uma boa precisão dos resultados.

Tabela 1. Concentrações obtidas de Cu e Zn, média  $\pm$  desvio (RSD) e % de recuperação.

Amostras de cinzas	Concentração obtida em mg L <sup>-1</sup> média $\pm$ desvio (RSD)	Recuperação (%)
<b>Cu</b>		
Amostra sem adição	0,23 $\pm$ 0,01 (4,3)	106
Amostra com adição de 1,5 ppm	1,82 $\pm$ 0,04 (2,2)	
<b>Zn</b>		
Amostra sem adição	0,26 $\pm$ 0,01 (3,8)	102
Amostra com adição de 0,5 ppm	0,67 $\pm$ 0,01 (1,3)	

Os parâmetros de mérito obtidos para a determinação de Cu e Zn em amostras de cinzas por F AAS a partir da metodologia de digestão das amostras sob refluxo desenvolvida, estão apresentados na Tabela 2. Como pode ser observado, as curvas de calibração para ambos os analitos estudados apresentaram bons coeficientes de correlação linear, com  $R > 0,99$ , bem como mostraram LDs, LQs e sensibilidades adequadas para atender ao objetivo que o trabalho se propõe.

Tabela 2. Parâmetros de Mérito para Cu e Zn.

Analito	Faixa Linear (mg L <sup>-1</sup> )	a (L <sup>-1</sup> mg)	LD (mg L <sup>-1</sup> )	LQ (mg L <sup>-1</sup> )	R
Cu	0,5 – 3,0	0,053	0,032	0,108	0,999
Zn	0,25 – 1,0	0,216	0,003	0,010	0,999

a: coeficiente angular da curva; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação; R: coeficiente da curva de calibração.

### 4. CONCLUSÕES

A metodologia apresentada para a digestão ácida de amostras de cinzas em um novo sistema sob refluxo, demonstrou ser um método eficiente de preparo de amostra, que utiliza poucas quantidades de amostras e reagentes. A eficiência do método proposto também pôde ser avaliada pelos resultados obtidos, com percentuais de recuperação entre 102 a 106% dos analitos em estudo, atestando

uma boa exatidão da metodologia, bem como mostrou ser um preparo de amostras rápido, simples e seguro.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FURGARO, D. A.; SILVA, M. G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6B, p. 1081-1085, 2002.

FUGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; ALMEIDA, R. S. Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. **Eclética Química**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 31-35, 2005.

LACHAS, H.; RICHAUD, R.; JARVIS, K. E.; HEROD, A. A.; DUGWELL, D. R.; KANDIYOTI, R. Determination of 17 trace elements in coal and ash reference materials by ICP-MS applied to milligram sample sizes. **The Analyst**, v. 124, p. 177-184, 1999.

ORESTE, E. Q.; JESUS, A.; OLIVEIRA, R. M.; SILVA, M. M.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. New design of cold finger for sample preparation in open system: Determination of Hg in biological samples by CV-AAS. **Microchemical Journal**, 109, p. 5-9, 2013.