

**APLICAÇÃO DE MÉTODOS EXTRATIVOS-ESPECTROFOTOMÉTRICOS NA
DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS DE RELEVÂNCIA AMBIENTAL NO CARVÃO
TERMOELÉTRICO DE CANDIOTA, RS**

Ayrton Figueiredo Martins, Anaelena Bragança de Moraes e Geisa Maria Baron

Departamento de Química. Centro de Ciências Naturais e Exatas. UFSM. Santa Maria, RS.

RESUMO

Foram determinadas as concentrações de Zn e Cu em amostras de carvão termoeletrico de Candiota (RS), através dos métodos extrativos-espectrofotométricos Ditizona-Zincon e Ditizona-Batocuproina, respectivamente. A prévia decomposição ácida das amostras foi efetuada em um equipamento de vidro, aperfeiçoado. Os resultados obtidos (em base seca) variaram entre 13,2 e 35,9 ppm de Zn, e entre 3,4 e 16,2 ppm de Cu, respectivamente.

SUMMARY

MARTINS, A.F.; MORAES, A.B. de and BARON, G.M., 1984. Application of extractive spectrophotometric methods for determination of trace elements of ambiental relevance in the thermoelectric coal from Candiota, RS. Ciência e Natura, 6:75-82, 1984.

The Zn and Cu concentrations of thermoelectric coal samples from Candiota (RS, Brazil) were determined through extractive spectrophotometric methods of Dithizone-Zincon and Dithizone-Bathocuproine, respectively. The acid decomposition of samples was performed in a modified glass equipment. The final results (dry basis) varied between 13.2 and 35.9 ppm of Zn and between 3.4 and 16.2 ppm of Cu, respectively.

INTRODUÇÃO

Este trabalho faz parte de projeto de pesquisa da composição do carvão termoeletrico de Candiota e foi complemento experimental do Curso de Introdução à Engenharia Nuclear (Convênio CNEN/PRO NUCLEAR/UFSM, 1982).

As reservas carboníferas brasileiras são cerca de vinte vezes maiores que as petrolíferas, sendo que o RS detém 84% da reserva brasileira de carvão (1). Somente na jazida de Candiota (Bagé, RS) estima-se um total de 8 bilhões de toneladas (cerca de 36 % do total nacional). Tido por muito tempo como um péssimo combustível, o carvão de Candiota não mereceu aproveitamento adequado nos últimos tempos (elevado teor de cinzas, inexistência de tecnologia apropriada). A partir de 1962 a CEEE vem tentando um aproveitamento termoeletrico, que culminou com a Usina Presidente Médici (1974). Em im

plantação encontram-se duas unidades de 160 MW, cada uma, existindo planos, também, para futura instalação de Unidades de Gaseificação (Projeto CEEE-CIENTEC) (2).

O grande problema na queima de combustíveis fósseis está na repercussão ambiental (3,4,5). Além da destruição da paisagem e da repentina dilapidação de recursos, soma-se ainda a poluição do trinômio solo-água-ar. O Carvão de Candiota, de relativamente alto teor de enxofre e cinzas, provoca uma forte emissão de dióxido de enxofre e de metais pesados por meio das chaminés termoeletricas, repletando o fenômeno conhecido como "Chuva Ácida" na Europa. O SO_2 emitido pode ser transportado pelos ventos a longas distâncias, sofrendo oxidação catalítica e transformando-se literalmente em ácido sulfúrico, que, abaixando o pH da água das chuvas, traz consequências danosas para o meio ambiente e atividades agropecuárias da região.

Um problema muito sério e menos perceptível é o da precipitação de poeiras (*fly ash*), que, além de provocar poluição visual e desconforto físico, gera danos irreversíveis nos seres vivos, uma vez que contém elevadas concentrações de metais pesados, altamente tóxicos (Pb, Cd, Hg, Cu, Zn, As, e muitos outros) (6,7,8).

É notório o fato da poeira em suspensão provocar problemas respiratórios, com efeito tóxico e/ou cancerígeno. Muito mais perigosa, porém, é a presença de metais traços poluentes nesta poeira, sendo espalhados por todo o meio ambiente, contaminando seres vivos, solo, água, ar e alimentos. Metais como Zn, Cu, Cd, Pb, Cr, Hg e tantos outros, além de altamente tóxicos, não podem ser degradados, tanto biologicamente como quimicamente, concentrando-se quase irreversivelmente no solo e nos organismos vivos (8). A maioria dos países da Europa, o Japão e os EE.UU, por exemplo, mantêm programas de controle de poluição ambiental por metais traços, atribuindo-lhes grande importância.

Com exceção do trabalho de LEWGOY (3), a literatura especializada nada registra a respeito da composição dos carvões sulinos e não faz referência à relevância ambiental dos metais traços no carvão e na cinza volante.

Aproveitando experiência anterior (9,10), foram desenvolvidos dois métodos extrativos-espectrofotométricos seletivos, aperfeiçoando-os e adequando-os à determinação de Zn e de Cu em amostras de carvão.

METODOLOGIA

O grande problema da Análise de Traços são os erros sistemáticos, de difícil detecção, que se distribuem desde a tomada de amostras até a avaliação dos resultados. Aqui, para a decomposição

das amostras de carvão, foi empregado método de abertura ácida, oxidante, que permite tomada de alíquotas relativamente grandes. O equipamento utilizado (Figura 1) permite, também, o uso de ácido perclórico como agente oxidante, desde que se adote algumas medidas de segurança no seu manuseio.

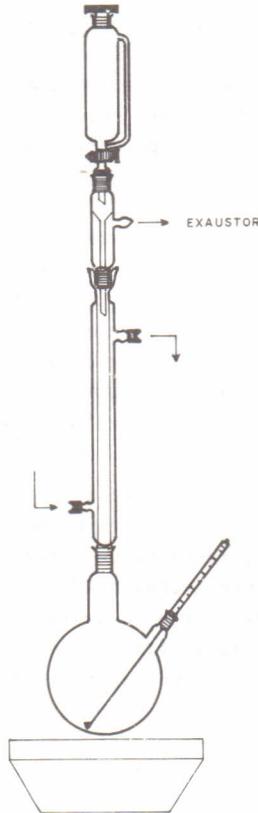


Figura 1. Equipamento para abertura ácida, oxidante, de amostras de carvão.

A opção pela Ditizona como reagente de extração justifica-se pela sua propriedade de complexar metais em faixas específicas de pH (12,13) e pela fácil destruição dos ditizonados formados com auxílio de soluções ácidas convenientes. Como reagentes espectrofotométricos específicos para o Zn e para o Cu, respectivamente, foram utilizados Zincon e Batocuproina, cujos desempenhos, altamente satisfatórios, haviam sido comprovados anteriormente (9,10,11,14).

Tratamento das Amostras

As amostras de carvão foram coletadas aleatoriamente "in

loco", das camadas 1 e 2 de exploração na mina de Candiota, constituindo blocos individuais de 1 a 5 Kg, sendo então convenientemente catalogadas e armazenadas. De um total de 10 amostras foram tomadas alíquotas de cerca de 100-250 g e trituradas em gral de ágata. Feito isto, passou-se através de tamis inox (200 mesh) e levou-se a peso constante em estufa (110°C, 1 h).

A abertura ácida de alíquotas de 20 g do material seco em estufa foi feito após transferência para balão de fundo redondo de 500 ml, adição de 50 ml de H₂SO₄ a 98% e montagem no equipamento representado na Figura 1. A mistura reacional foi aquecida em refluxo (t < 100°C) e, por meio de funil dosador, montado na parte superior do sistema refrigerante, foi adicionado, então, HNO₃ a 65%, lentamente, a uma temperatura em torno de 160°C. Tão logo a mistura não mais revelou partículas sólidas remanescentes, adicionou-se ácido perclórico a 60%, por meio de um outro funil dosador, cuidadosamente (t < 200°C), até que a mistura tornou-se completamente transparente. Aqueceu-se algum tempo em refluxo (t ~ 170°C), deixou-se arrefecer, filtrou-se transferindo-se para balão volumétrico de 1 litro, adicionou-se 2 g de citrato de sódio dihidratado e completou-se à marca com água acidulada (H₂SO₄ a 5%). Destas soluções estoques, assim obtidas, foram tomadas alíquotas para as análises posteriores.

Determinação Espectrofotométrica do Zinco

A extração do Zn foi feita em pH 6,0, com auxílio de solução de Ditizona em CCl₄; forma-se um Ditizonato de Zn de coloração púrpura. Neste pH, somente Zn, Pb, Co, Cd e Ni reagem com HCl diluído (1:500), podendo-se reextrair o Zn da fase orgânica (9). Para tanto, tomou-se 100 ml de solução amostra (neutra ou levemente alcalina) e transferiu-se para funil de separação de 250 ml; adicionou-se 5 ml de solução tampão pH 6,0, 5 ml de solução de Ditizona 0,05% em CCl₄ e agitou-se por 3 minutos. Transferiu-se a fase orgânica para um segundo funil de decantação e repetiu-se o processo de extração até que a coloração verde característica da Ditizona permaneceu inalterada.

A destruição do Ditizonato de Zn foi feita no funil de decantação que reuniu todos os extratos orgânicos, adicionando-se 10 ml de solução clorídrica (1:500) e agitando-se por 2 minutos. A fase orgânica foi transferida para uma terceira ampola de decantação e repetiu-se a extração com mais 10 ml de solução clorídrica. Após a separação, os extratos ácidos foram reunidos na segunda ampola e lavados com 1 ml de CCl₄.

A complexação do Zn com o reagente seletivo Zincon (2-carboxi-2'-hidroxi-5-sulfoformazil-benzeno) ocorre entre pH 8,5 e 9,5, gerando complexo solúvel em água, de coloração azulada. A Lei de

Lambert-Beer é obedecida na faixa de concentrações de 0,1 a 2,4 ppm de Zn e o máximo de absorbância situa-se em 625nm (12,13,15). A formação de Zinconato de Zn é feita ajustando-se o extrato ácido a um pH neutro ou levemente alcalino, adicionando-se 10 ml de solução tampão pH 9,0 e 3 ml de Solução Reagente, transferindo-se para balão volumétrico de 100 ml e completando-se à marca. A medida da absorção foi feita a 625 nm contra amostra em branco.

Solução Reagente: 0,130 g de Zincon foram dissolvidos em 2 ml de NaOH 1 M e o volume foi completado a 100 ml com água desmineralizada.

Construção da Reta de Calibração: Aplicou-se o método extrativo-espectrofotométrico Ditizona-Zincon às soluções padrões de Zn (0,25; 0,50; 1,00; 1,50 e 2,00 $\mu\text{g Zn/ml}$), preparadas convenientemente, obtendo-se a reta da Figura 2.

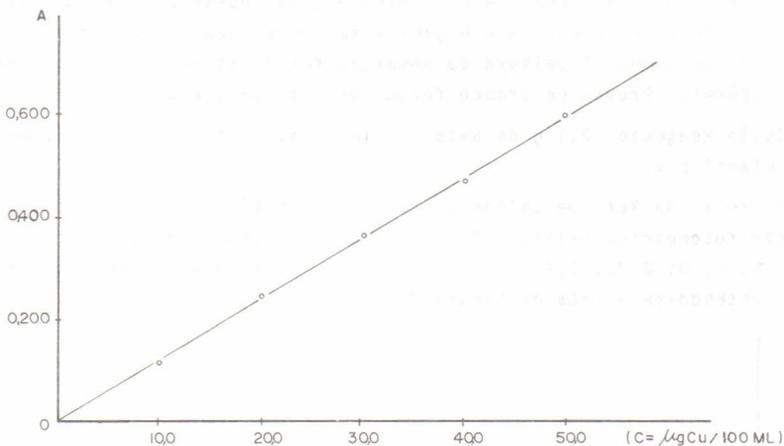


Figura 2. Reta de Calibração do Método Espectrofotométrico Ditizona-Zincon.

Determinação Espectrofotométrica do Cobre

A extração do Cu foi feita em pH 4,5, com auxílio de solução de Ditizona em CCl_4 , semelhantemente à extração do Zn. Neste pH obtém-se uma maior formação de Ditizonato de Cobre e uma extração máxima. Tomou-se 100 ml de solução amostra, ajustou-se a pH 4,5 e transferiu-se para funil de decantação de 250 ml; adicionou-se, então, 5 ml de solução de Ditizona 0,05% em CCl_4 e agitou-se por 3 minutos. Transferiu-se a fase orgânica para um segundo funil de separação e repetiu-se o processo até que a coloração verde característica da so

lução de Ditizona permaneceu inalterada.

A destruição do Ditizonato de Cobre foi feita no funil de separação que reuniu todos os extratos orgânicos, adicionando-se 10 ml de solução 6 N de HCl e agitando-se por 2 minutos. A fase orgânica foi transferida para uma terceira ampola de decantação e repetiu-se a extração com 10 ml de solução clorídrica. Após a separação, os extratos ácidos foram reunidos na segunda ampola e lavados com 1 ml de CCl_4 .

A complexação do Cu com o reagente específico Batocuproína (2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina) ocorre em pH levemente ácido, formando complexo alaranjado solúvel em solventes orgânicos (14). A formação do Batocuproinato de Cobre foi feita ajustando-se o extrato ácido a pH 5,5, transferindo-se para ampola de decantação de 250 ml, adicionando-se 1 ml de solução de ácido ascórbico a 10%, 2 ml de solução de acetato de sódio a 40% e 0,5 ml de Solução Reagente, na ordem. Após 3 minutos, agitou-se com 5 ml de $CHCl_3$ durante 10 minutos e a fase orgânica foi recolhida em tubo de ensaio provido de tampa. A leitura da absorção foi feita em 475 nm contra clorofórmio. Provas em branco foram corridas paralelamente.

Solução Reagente: 0,1 g de Batocuproína p.a. é dissolvido em 100ml de etanol p.a.

Construção da Reta de Calibração: Aplicou-se o método extrativo-espectrofotométrico Ditizona-Batocuproína a soluções padrões de cobre (0,10; 0,20; 0,30; 0,40 e 0,50 $\mu\text{g Cu/ml}$), preparadas convenientemente, obtendo-se a reta da Figura 3.

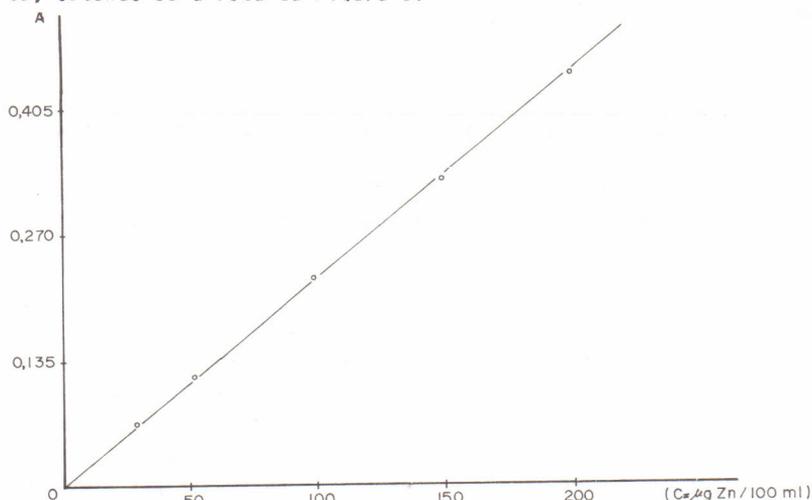


Figura 3. Reta de Calibração do Método Espectrofotométrico Ditizona-Batocuproína.

RESULTADOS

As retas de Calibração (Figuras 2 e 3) são resultantes de médias de quatro leituras para cada ponto, nas faixas de concentração de 0,25 a 2,00 $\mu\text{g Zn/ml}$ e de 0,10 a 0,55 $\mu\text{g Cu/ml}$, respectivamente.

Os resultados correspondentes à média de três leituras das respectivas absorvâncias de 10 soluções amostras, para a determinação do teor de Zinco, e de 6 soluções amostras, para a determinação de Cobre, respectivamente, podem ser vistos na Tabela I. Todos os dados foram tratados estatisticamente com auxílio do Teste Q para a eliminação de valores marginais (16).

TABELA I. RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DE ZINCO E DE COBRE EM AMOSTRAS DE CARVÃO TERMOELÉTRICO DE CANDIOTA POR MEIO DOS MÉTODOS EXTRATIVOS-ESPECTROFOTOMÉTRICOS DITIZONA-ZINCON E DITIZONA-BATOCUPROINA, RESPECTIVAMENTE.

Soluções Amostras	Absorbância Média		Alíquota ($\mu\text{g/ml}$)		Amostra (ppm, b.s.*)	
	Zn Dtz/Zincon	Cu Dtz/Bat.	Zn	Cu	Zn	Cu
3	0,217	0,121	96,7	10,2	29,9	5,1
4	0,145	-	64,3	-	13,2	-
5	0,218	0,141	97,2	11,8	29,6	5,9
6	0,172	-	75,2	-	18,6	-
7	0,219	-	98,0	-	30,0	-
8	0,164	0,080	72,7	6,8	17,4	3,4
9	0,247	0,099	109,8	8,5	35,9	4,2
14	0,173	0,388	77,5	32,5	19,8	16,2
16	0,233	-	103,4	-	32,7	-
20	0,150	0,109	66,3	9,2	14,2	4,6

* b.s. = base seca.

CONCLUSÕES

As amostras de carvão termoeletrico de Candiota apresentam teores de Zinco compreendidos entre 13,2 e 35,9 ppm, e teores de Cobre entre 3,4 e 16,2 ppm, respectivamente, calculados ambos em base seca. Os valores médios obtidos, tanto para o teor de Zinco ($\bar{x} = 24,1 \pm 8,3$ ppm Zn), como para o teor de Cobre ($\bar{x} = 6,6 \pm 4,8$ ppm Cu), são condizentes com os valores encontrados na literatura especializada para outras ocorrências.

O processo adotado para abertura das amostras revelou-se

bastante rápido e eficiente na decomposição de uma quantidade inicial de amostras relativamente grande.

Os métodos extrativos-espectrofotométricos Ditizona-Zinco e Ditizona-Batocuproína, respectivamente, demonstraram ser altamente satisfatórios para a determinação de microquantidades de Zinco e de Cobre em amostras de carvão e de materiais similares, podendo ser adotados como métodos analíticos alternativos à Espectroscopia de Absorção Atômica. É indispensável, entretanto, o uso de reagentes do mais alto grau analítico, o emprego de recipientes e materiais de laboratório livres de contaminação, e a corrida paralela de amostras em branco.

BIBLIOGRAFIA CITADA

1. MARTINS, A.F., O Quero-Quero (UFSM) 28, 32 (1980).
2. MARTINS, A.F., O Quero-Quero (UFSM) 29, 30 (1980).
3. LEWGOY, F., "O Carvão Sulino como Risco Ambiental e Humano", Trabalho apresentado no XXI Congr. Bras. Química, P. Alegre, 29.10.1980, Manuscrito.
4. RAMEH, C.S., Eng. Sanitária, Cad. Técnico 19 (2), 206 (1980).
5. BRAILE, V.V., Eng. Sanitária, Cad. Técnico 19 (2), 205 (1980).
6. URDINEA, J.S.A., PINTAÚDE, D.A., Mineração e Metalurgia (RJ) 331, 10 (1972)
7. LINTON, R.W. et al., Science 191, 852 (1976).
8. HEINRICHS, H., Naturwissenschaften 64, 479 (1977).
9. MARTINS, A.F., "Ueber die Bestimmung von Spurenelementen in Humanplazenten", Tese de Doutorado, Univ. Livre de Berlim, 1978.
10. RIEMSCHEIDER, R., MARTINS, A.F., Geburtsh. u. Frauenheilk. 38, 643 (1978).
11. RIEMSCHEIDER, R., MARTINS, A.F., Geburtsh. u. Frauenheilk. 38, 371 (1978).
12. RUSH, R.M. YOE, J.H., Anal. Chem. 26, 1345 (1954).
13. BURGER, K., "Organic Reagents in Metal Analysis", Int. Series of monographs in Anal. Chemistry, V. 24 Pergamon Press, Braunschweig, 1973.
14. MARTINS, A.F., "Comparação de Métodos Espectroscópicos na Determinação de Traços de Cobre em Amostras de Solo", Tese de Mestrado, PUCRJ, 1974.
15. MARGERUM, D.W., SANTACANA, F., Anal. Chem. 32, 1157 (1960).
16. ECKSCHLAGER, K., "Errors Measurement & Results in Chemical Analysis", Van Nostrand Reinhold Co., London, 1969, p. 124-7.

Recebido em março, 1984; aceito em agosto, 1984.