

## RECICLAGEM DE COBRE PROVENIENTE DE ANALISADOR AUTOMÁTICO DE CARBONO E NITROGÊNIO

José Albertino Bendassoli\*, Jefferson Mortatti, Paulo Cesar Ocheuze Trivelin, Raquel de Fátima Ignoto, José Aurélio Bonassi e Glauco Arnold Tavares

Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, CP 96, 13400-970 Piracicaba - SP

Recebido em 6/10/00; aceito em 4/7/01

RECYCLING OF COPPER FROM AN AUTOMATED ANALYZER OF CARBON AND NITROGEN. Isotopic and elemental analysis of N, C and S in liquid and solid samples has been simplified with the advent of automated systems. The simplest method of automation for this kind of analysis involves an elemental analyzer interfaced directly to the ion source of an IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry). In the analyzer reduction system, an expressive amount of oxidized copper is generated as solid residue. This material is normally imported and the price is very high. A methodology was proposed for the recovery of metallic copper in order to recycle this reagent in the reduction system of a GC-IRMS, using the hydrogen gas in the vacuum line. Results show that it is possible to obtain a recycle of about 95 % of the initial metallic copper used in the reduction system.

Keywords: residue; copper recycle; treatment.

## INTRODUÇÃO

As determinações isotópicas de N, C e S, por espectrometria de massas, em amostras orgânicas e inorgânicas têm sido facilitadas com o surgimento de sistemas de preparo de amostras automatizados. O método mais simples de automação na determinação desses isótopos, envolve um analisador automático de CNS interfaceado diretamente à fonte de íons de um espectrômetro de massas (CF-IRMS – “Continuous Flow Isotope Ratio Mass Spectrometry”). A técnica teve início no princípio da década de 80, em trabalhos que contaram com a colaboração da indústria<sup>1</sup>, produzindo equipamentos controlados por micro computadores, por meio de programas e rotinas especiais, que integrava o processo analítico elementar com a determinação da razão isotópica por espectrometria de massas (ANCA, Europa Scientific, Crewe, UK). Desde então, outros fabricantes têm produzido o instrumento ANCA-MS (“Automatic Nitrogen and Carbon Analyser – Mass Spectrometer”), fazendo uso de um analisador elementar (NA 1500, Carlo Erba, Itália) conectado ao espectrômetro de massas (Finnigam MAT). Os processos, assim automatizados, passaram a substituir com vantagens os métodos tradicionais, principalmente em relação à velocidade analítica e geração de resíduos químicos nas diversas etapas.

Uma das principais etapas do método automatizado envolve um sistema de redução, onde são consumidas consideráveis quantidades de cobre metálico (Cu<sup>0</sup>), que é oxidado à Cu<sup>+2</sup>(CuO) durante o processo analítico (espectrômetros ANCA-SL 20/20 da Europa Scientific da Inglaterra e Finnigam Mat Delta Plus com analisador elementar Carlo Erba 1110 de Bremmer Alemanha).

Os laboratórios de Isótopos Estáveis e Ecologia Isotópica do CENA/USP realizam cerca de 20.000 determinações elementares e isotópicas anualmente, consumindo aproximadamente 12 kg de cobre metálico, que é oxidado a CuO. O preço do produto importado é da ordem de US\$ 400.00 por kg de Cu<sup>0</sup>.

Como pode ser verificado, apenas com a utilização dos dois espectrômetros de massas (ANCA-SL 20/20 e Finnigam Mat Delta Plus) interfaceados com analisador elementar, pode-se consumir cerca

de US\$ 12.000.00 (considerando taxas de importação e outros) anuais somente com a importação do cobre metálico.

O tratamento de resíduos perigosos, principalmente nas universidades e institutos de pesquisas, torna-se de fundamental importância, considerando que os cursos profissionalizantes em química, de uma forma geral, objetivam o treinamento dos estudantes com o manuseio de produtos perigosos de uma maneira correta e responsável. Entretanto, a forma atual de ensino (tradicional) é um paradoxo, pois, enquanto são realizadas sínteses, determinações químicas, reações perigosas, purificação, separação, destilações, entre outras, são geradas quantidades significativas de resíduos químicos.

Desta maneira, no atual cenário onde vários segmentos da sociedade vêm cada vez mais se preocupando com a questão ambiental, as universidades não podem mais sustentar esta medida cômoda de simplesmente ignorar sua posição de geradora de resíduos<sup>2</sup>. Dentro deste contexto, a reciclagem, recuperação e o reuso devem ser exercidos na unidade geradora, e vários trabalhos são apresentados na literatura<sup>3-7</sup>.

O cobre apesar de ser um elemento traço essencial à vida em todos os níveis, fazendo parte da construção de enzimas como a citocromooxidase, e interface na síntese de proteínas, pode causar grandes danos à biota quando seus níveis naturais são excedidos<sup>8-11</sup>. Nos ambientes aquáticos o cobre (formas dissolvidas e particuladas) são transportadas pelos rios, chuva, vento, entre outros, tendo como origem a erosão dos solos e depósitos minerais, assim como os rejeitos industriais e esgoto doméstico<sup>12</sup>. O cobre torna-se extremamente tóxico quando sua concentração ultrapassa certos valores, que dependem da espécie estudada, tornando-se cada vez mais críticos à medida que se caminha para a base da cadeia alimentar<sup>9</sup>. A toxidez efetiva do cobre está diretamente interrelacionada com a distribuição de suas formas físico-químicas individuais que, juntas, contribuem para a concentração total<sup>13</sup>. Com relação aos sedimentos, a taxa de incorporação de cobre é rápida e dependente do tipo de argila/sedimento, pH, cátions competitivos e presença de ligantes e de óxidos de ferro e manganês<sup>9</sup>.

O presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento metodológico para reciclagem e posterior reutilização do cobre metálico utilizado nos analisadores elementar interfaceado a um espectrômetro de massas (ANCA-SL 20/20 e Finnigam Mat Delta

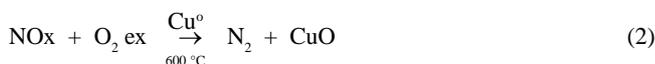
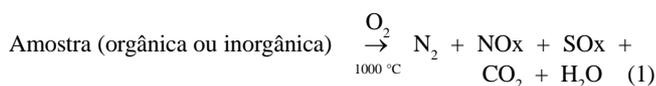
\*e-mail: jab@cena.usp.br

Plus), reduzindo o descarte em depósitos provisórios, bem como o risco de contaminações.

## DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO

### Analizador Elementar

No sistema automatizado, o processo analítico elementar é intermediado por um sistema de combustão e um de redução. O sistema de combustão é composto por um tubo de quartzo preenchido, em um forno à 1000 °C, com um catalisador Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CuO em fios cortados em pequenos pedaços, que tem por objetivo oxidar hidrocarbonetos e lã de prata, que tem a função de reter o enxofre (SO<sub>2</sub>) e ainda halogênios<sup>1</sup>. Os produtos da combustão, auxiliados por um pulso de O<sub>2</sub>, tanto para amostras sólidas como líquidas, constituídos principalmente de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NOx e H<sub>2</sub>O são conduzidos (com fluxo de He) para o sistema de redução, também composto por um tubo de quartzo, num forno à 600 °C, contendo cobre metálico (Cu<sup>0</sup>). Nesse sistema, os óxidos de nitrogênio são reduzidos à N<sub>2</sub>, sendo também retido o excesso de O<sub>2</sub> utilizado na combustão da amostra. Nesse processo ocorre a oxidação do cobre (Cu<sup>+2</sup>), formando óxido de cobre (CuO) no forno de redução. A reação de combustão da amostra e oxidação do cobre metálico podem ser verificadas nas equações (1) e (2).



onde: O<sub>2</sub> ex = Oxigênio em excesso na reação de combustão da amostra; SOx (óxidos de enxofre) são retidos no forno de combustão contendo Ag; H<sub>2</sub>O retida em coluna de Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> retido (nas determinações isotópicas de nitrogênio) em coluna de carbosorb (base).

### Oxidação do Cobre Metálico

O cobre metálico utilizado no sistema de redução do ANCA-SL 20/20 (Europa Scientific, UK) foi o de referência B1083, com dimensões de 4 x 0,5 mm, acondicionado em ampolas contendo 152 g de Cu<sup>0</sup>.

O óxido de cobre residual, foi obtido do forno de redução do analisador elementar, após oxidação de aproximadamente 90 % da massa de cobre reduzido adicionado inicialmente. O momento da retirada do cobre oxidado do tubo de redução é dado pelo aparecimento do pico de massa 30, referente ao NO, no espectro de massas apresentado na programação do reprocessador ou por avaliação visual da coluna de redução. Com a saturação da coluna de cobre reduzido, os óxidos de nitrogênio (principalmente NO) não são mais convertidos a N<sub>2</sub> (equação 2) no forno de redução. Dessa maneira, os gases N<sub>2</sub> e NO são separados no cromatógrafo gasoso (GC), interferindo na mesma massa 30 do espectro. Esse fato causa um fracionamento isotópico, assim como diferenças no teor de N das amostras, resultando em erros analíticos.

### Linha de Recuperação do Cobre Metálico (Cu<sup>0</sup>)

Após o processo de oxidação do cobre metálico, o tubo de quartzo é retirado do interior do forno de redução e o óxido de cobre

pesado e posteriormente peneirado com 0,5 e 0,149 mm de crivo, respectivamente. A massa de óxido de cobre que passa pelas duas peneiras (MP) é descartada (depósito de resíduos sólidos) devido à reduzida granulometria. O óxido de cobre que fica retido nas peneiras (MR) é levado à linha de alto vácuo para recuperação do cobre metálico reduzido (Cu<sup>0</sup>), sob fluxo de H<sub>2</sub> à temperatura de 450 °C, conforme observado na Figura 1.

Inicialmente, o óxido de cobre (CuO) é transferido para um tubo de vidro (borossilicato – diâmetro de 18mm) em formato de U, como pode ser observado na Figura 2A. Na seqüência, o tubo em U é introduzido no interior do forno (F1), por um orifício central medindo 25 mm de diâmetro. Após a evacuação do sistema (0,1 mmHg) e a temperatura no interior do forno atingir cerca de 450 °C, é iniciada a passagem de H<sub>2</sub> pelo sistema de vácuo. O H<sub>2</sub>, obtido de um cilindro de 9m<sup>3</sup> (gás comercial), é transferido para um balão especial de latex (aproximadamente 2 L).

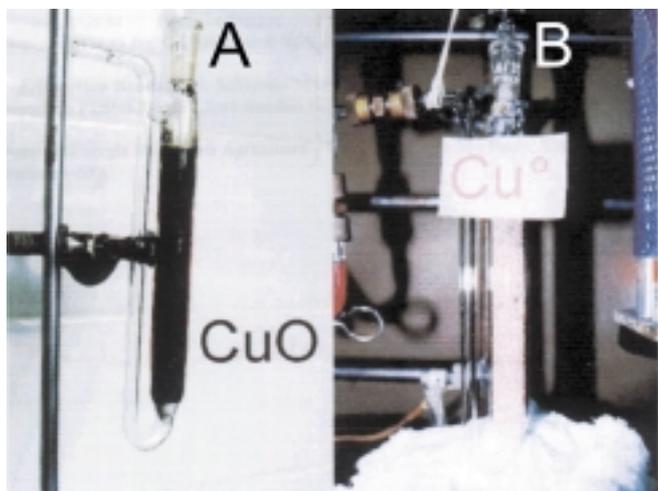
O H<sub>2</sub>, em contato com o óxido de cobre à temperatura de 450 °C, dá origem à formação de água, reduzindo o cobre à forma metálica (Cu<sup>0</sup>). O volume de H<sub>2</sub> utilizado em cada batelada é função da quantidade de óxido de cobre utilizado, bem como do estado oxidativo do mesmo (mistura de CuO + Cu<sup>0</sup>).



**Figura 1.** Linha de vácuo utilizada para recuperação de cobre metálico a partir do óxido de cobre. A- Forno à 450 °C; B- Armadilha de gelo seco e etanol à -73 °C; C- Armadilha de nitrogênio líquido à -196 °C; D- Balão de hidrogênio gasoso

A água produzida na reação (MH<sub>2</sub>O) é retida em uma armadilha de gelo seco e etanol (CO<sub>2</sub>(s) + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), à temperatura de aproximadamente -73 °C, conforme observado na linha de alto vácuo. Por segurança, uma segunda armadilha criogênica contendo nitrogênio líquido (-196 °C) é conectada na seqüência da linha de vácuo. A reação é realizada com bombeamento constante utilizando-se uma bomba mecânica de vácuo, protegida por uma armadilha de nitrogênio líquido.

Ao término do processo de redução do cobre, o sistema de aquecimento do forno é desligado e após atingir a temperatura ambiente, é introduzida uma atmosfera inerte de nitrogênio ou argônio no interior do tubo contendo cobre metálico (Figura 2B). Tal procedimento é realizado com o objetivo de evitar uma possível oxidação do cobre metálico. A seguir, o cobre metálico é transferido para um tubo de vidro de borossilicato (280 x 26 mm), previamente pesado, sendo na seqüência determinada a massa do metal (MCu<sup>0</sup>). Finalmente, o tubo contendo o cobre metálico é levado à linha de vácuo, onde procede-se a evacuação da atmosfera contendo O<sub>2</sub> e é introduzido nitrogênio



**Figura 2.** Tubo em U contendo cobre oxidado proveniente do analisador elementar (A) e cobre metálico após processo de óxido-redução (B)

gasoso no interior do tubo, sendo lacrado com maçarico, completando o 1º ciclo de recuperação do cobre.

Após a utilização do cobre (obtido no 1º ciclo) no analisador elementar e posterior oxidação, o mesmo procedimento de redução é efetuado (2º ciclo). No presente trabalho foram efetuados testes de recuperação até o 3º ciclo de reutilização.

O número de determinações isotópicas de  $^{15}\text{N}$  ou  $^{13}\text{C}$  em amostras sólidas (plantas, solos, celulose, entre outros) ou líquidas (soluções padrão, fertilizantes marcados isotopicamente, vinagre, vinho e derivados, entre outros), possíveis de serem realizados em cada ciclo (carga de cobre metálico utilizado no tubo de quartzo), foram quantificados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente trabalho procurou-se avaliar a recuperação do cobre metálico oxidado originado no processo analítico da determinação elementar e isotópica de C e N usando o ANCA-SL 20/20, durante três ciclos (redução-oxidação). A massa de cobre metálico utilizada

inicialmente foi de 767,98 g. Essa quantidade de cobre reduzido foi dividida em 5 parcelas no tubo de redução do analisador elementar. A Tabela 1 mostra a quantidade de cobre metálico utilizado em cada teste no 1º, 2º e 3º ciclo, bem como a massa de cobre oxidada (MR), a quantidade de cobre descartado (MP) e o cobre metálico recuperado. A partir desses dados foi possível obter o percentual de recuperação em cada ciclo das análises. A massa de óxido de cobre, denominada de CuO (MR), representa a massa total obtida após saturação de 90% da superfície do cobre. A massa MR representa o cobre oxidado principalmente na superfície do metal, bem como a massa de cobre metálico que permanece sem oxidação na parte interna dos fios de cobre. A massa MP corresponde à massa de cobre (CuO e Cu°) descartada no processo, devido a sua granulometria (partículas finas, que passam na peneira de 0,149 mm).

No processo de redução do cobre, relacionados com o 1º ciclo, foi obtido cerca de 26 g de água decorrente da reação de oxidação-redução ( $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^\circ + \text{H}_2\text{O}$ ), em todo o ciclo. Esses dados mostram que cerca de 92 gramas do cobre metálico inicialmente empregado foram oxidados a CuO (oxidação superficial), que representou aproximadamente 12% da massa total do cobre inicialmente utilizado.

Avaliando os resultados apresentados na Tabela 1, observou-se que o rendimento do processo de recuperação de cobre Cu°, após completado o 1º ciclo, foi em média de 92,46%. Em tal etapa, foram realizadas determinações isotópicas de nitrogênio e carbono em cerca de 1300 amostras de solo e planta (1,7 amostra por grama de Cu°). A perda de cobre com relação à massa utilizada inicialmente foi da ordem de 58 g, representando 7,54 % da massa empregada inicialmente (767,98 g). Tal perda está principalmente associada com o processo de separação nas peneiras.

Na Tabela 1, pode-se ainda observar os dados com relação ao 2º ciclo do processo de oxidação-redução do cobre, onde foi utilizado 709,89 g de cobre metálico, recuperado no 1º ciclo, sendo essa massa dividida em 4 tubos de quartzo para posterior emprego no processo analítico. No último teste dessa etapa (4/2), ocorreu um problema no espectrômetro de massas (vazamento) e o tubo de redução contendo 142,41 g de cobre foi retirado muito antes da saturação, sendo a perda de cobre insignificante nessa etapa do ciclo. No 2º ciclo foram realizadas determinações isotópicas de nitrogênio e carbono em aproximadamente 900 amostras (1,6 amostra por grama de Cu°), não considerando a última etapa do teste.

**Tabela 1.** Recuperação de cobre metálico utilizado em forno de redução de analisador elementar, em 3 ciclos analíticos

Tubo de redução (teste/ciclo)	Massa de Cu° inicial (g)	Massa de CuO (MR) * (g)	Massa de CuO (MP)** (g)	Massa de Cu° Recuperada (g)	Rendimento do processo (%)
1/1	152,31	148,91	6,10	144,46	94,85
2/1	154,45	146,81	10,33	142,42	92,21
3/1	154,44	144,72	11,06	139,91	90,59
4/1	153,98	147,00	9,52	142,12	92,30
5/1	152,80	146,04	9,25	141,19	92,40
Balanco do 1º ciclo	767,98	733,48	46,26	710,10	92,46
1/2	180,61	177,37	5,81	173,44	96,03
2/2	180,31	174,50	7,27	170,64	94,64
3/2	206,56	199,91	4,52	196,62	95,19
4/2	142,41	142,30	0,40	139,95	98,35
Balanco do 2º ciclo	709,89	694,08	18,00	680,65	95,88
1/3	200,52	194,29	8,51	189,28	94,39
2/3	198,17	189,20	12,46	184,32	93,01
3/3	230,49	220,24	13,66	216,00	93,71
Balanco do 3º ciclo	629,18	603,73	34,63	589,60	93,71

\* massa de CuO (superfície) e Cu° (interior dos fios) que foi retida nas peneiras de 0,5 e 0,149mm

\*\* massa de CuO (superficial) e Cu° (interior dos fios) que não ficou retida nas peneiras de 0,5 e 0,149mm

Os resultados observados na Tabela 1, mostram que o rendimento médio no processo de recuperação do cobre Cu<sup>0</sup>, no 2º ciclo, foi da ordem de 95,88%. Nesse ciclo a perda total de cobre foi de aproximadamente 29,24 g, correspondendo a 4,12% da massa inicial (709,89 g) utilizada.

Do total de cobre metálico recuperado no 2º ciclo (709,89 g), foi utilizado 629,18 g para a realização do 3º ciclo. A Tabela 1 apresenta os resultados referentes ao processo de oxidação-redução, empregando três tubos de redução para os testes (1/3, 2/3 e 3/3). No 3º ciclo foi possível recuperar, em média, aproximadamente 93,71% do cobre utilizado no tubo de redução e as perdas totalizaram cerca de 39,58 g ou 6,3% do total inicial empregado. No 3º ciclo, dessa forma, foi possível a determinação isotópica de 860 amostras de planta e solo, correspondendo a 1,4 amostra por grama de Cu<sup>0</sup>.

Com os resultados obtidos, foi possível calcular as perdas de cobre em cada ciclo como sendo de  $5,98 \pm 0,99\%$  em relação ao montante inicial utilizado em cada um dos ciclos. Os resultados obtidos após a realização dos três ciclos de recuperação do cobre metálico mostram que, partindo de uma massa de cobre de aproximadamente 760 g, é possível completar cerca de 25 ciclos de oxidação-redução, restando ainda massa suficiente para completar um tubo de redução (150 – 180 g), indicando assim uma projeção analítica em cerca de 8000 amostras para as espécies nitrogênio e carbono.

## CONCLUSÃO

O sistema de recuperação de cobre em sua forma metálica Cu<sup>0</sup> empregando hidrogênio como redutor em linha de alto vácuo mostrou ser de elevada eficiência e baixo custo, considerando que o cobre é um dos itens que eleva o preço das determinações elementares e isotópicas (preço internacional de US\$ 35,00 por determinação isotópica).

Com a utilização do sistema proposto é possível analisar cerca de 8000 amostras, a partir de um lote inicial de 760 g de cobre metálico Cu<sup>0</sup>, enquanto que, sem o processo de recuperação, somente cerca de 1200 amostras poderiam ser analisadas. Outro fator importante é a significativa diminuição do rejeito de cobre para disposição final.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. Barrie, A.; Prosser, S.J. Em *Mass Spectrometry of Soils*; Boutton, T.W.; Yamsahi, S., ed.; Marcel Dekker: New York, 1996, p. 1.
2. Jardim, W.F.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 671.
3. Tuono, V.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1999.
4. Lau, L.D.; Rodrigues, R. Henery, S.; Manuel, D.; Schwendiaman, L.; *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *32*, 670.
5. Brasil, R.B.; Batista, D.; Cardoso, A.J.; Nogami, E.M.; Nozaki, J.; *Resumos da 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 1997.
6. Martin, S.B.; Dougherty, D.J.; Allen, H.E.; *Emerging Technol. Hazard. Waste Manage.* 1996, p.159.
7. Fleet, B.; Small, C.E.; Jorge, J.; Cazares, S. D.; Asher, R.K.; *Bull. Electrochem.* **1993**, 539.
8. Cantarow, A.; Schepartz, B. Em *Bioquímica*; Ateneu, A. Ed.: Rio de Janeiro, 1969, p.12.
9. Bragança, M.J.C.S.; *Dissertação de Mestrado*, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, 1992.
10. Sunda, W.; Guillard, R.R.L.; *J. Marine Res.* **1976**, *34*, 511.
11. Jardim, W.F.; Koning, A.; Pearson, H.W.; *Quim. Nova* **1984**, *7*, 138.
12. Schmidt, R.L.; *Environ. Control.* **1978**, *8*, 247.
13. Florence, T.M.; *Talanta Review* **1982**, *29*, 345.